

N° D'ORDRE: 7697

**UNIVERSITE DE PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THESE

Présentée

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES

DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

PAR

Ana HELMAN

Sujet: Puits et boîtes quantiques de GaN/AlN pour les applications en optoélectronique à $\lambda \approx 1,55 \mu\text{m}$

Soutenue le 23 novembre 2004 devant la Commission d'examen:

M. BOVE Philippe

M. DAUDIN Bruno

M. DUBOZ Jean-Yves - Rapporteur

M. GULDNER Yves

M. JULIEN François - Directeur de thèse

M. SIRTORI Carlo - Rapporteur

Remerciements

Je voudrais remercier Jean-Michel Lourtioz pour m'avoir accueilli à l'Institut d'Electronique Fondamentale pour effectuer ce travail.

Le plus grand merci à François Julien pour m'avoir proposé ce nouveau sujet, pour avoir suivi de très près tout mon travail avec enthousiasme et beaucoup de compréhension tout au long de ces années.

Merci à Jean-Yves Duboz et Carlo Sirtori pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et pour tous les commentaires et remarques qui m'ont permis d'améliorer le manuscrit final.

Je voudrais remercier Yves Guldner qui a présidé le jury et m'a donné la possibilité, à travers le DEA, d'étudier et faire de la recherche en France.

Je remercie Philippe Bove pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement Bruno Daudin, pour l'honneur d'être présent dans le jury, mais aussi pour cette magnifique collaboration avec le CEA de Grenoble, pendant laquelle j'ai beaucoup appris sur l'importance du travail d'équipe.

Very special thanks to Eva Monroy for many, many discussions, interest in my work and for always being there to find out the answer to all of my epitaxy-related questions.

Merci à Le Si Dang, D.Jalabert et E.Bellet-Amalric pour les discussions et leur contribution à ce travail.

Un très grand merci à N.Grandjean, B.Damilano et J.Massies pour la collaboration avec le CRHEA et les échantillons qui ont donné les premiers résultats et qui ont ouvert la voie pour ce travail.

I would like to express my gratitude to Prof.H.P.Strunk for providing me the opportunity to come at the University of Erlangen and M.Albrecht for the thrilling work on electron microscopy which allowed me to "see" what was really inside our samples.

Un grand merci à tous les chercheurs de LPSC de Meudon, pour m'avoir donné la possibilité de travailler chez eux, pour leur disponibilité et pour leur aide.

Avec le temps, j'ai pu suivre la création et l'expansion de l'action OptoGAN qui est maintenant une "grande famille": merci à Khalid pour tout le travail qu'on a fait ensemble et sa grande humanité qui va continuer à m'inspirer; à Alain pour m'avoir beaucoup appris sur la démarche expérimentale et pour le fait que "ça a marché a Meudon"; à Maria pour son envie de comprendre et de "modéliser" tout ce que l'on peut; à Elias, Laetitia et Laurent pour l'échange des connaissances. Grazie a Raffaele per i consigli, un punto di vista diverso e l'incoraggiamento durante il mio lavoro.

Un merci spécial pour Frédéric, qui a suivi tout mon travail dès le début jusqu'à la fin sous différents angles: d'abord comme maître, puis comme épitaxieur et à la fin comme chercheur *multitask*, toujours avec beaucoup de sérénité, patience et expérience.

Mes heures de travail au labo ont été agréablement interrompues par les nombreux cafés grâce à Anne-Lise, Navy, Fred et autres, et je les remercie pour ça. Grazie a Anna per le lunghe discussioni in RER e altrove sulla condizione dei "thèsards".

Hvala Ani P koja je prošla sve skupa sa mnom i zna točno o čemu je riječ.

Hvala mojoj obitelji za sve što su mi pružili.

Grazie a Adriano.

Introduction	1
Chapitre I: Les matériaux nitrures et l'optoélectronique unipolaire	5
I.1 Généralités sur les matériaux nitrures d'éléments III	5
I.1.a La structure cristallographique	6
I.1.c Les substrats	8
I.1.d Les techniques de croissance	9
I.2 Structure de bande et propriétés optiques	12
I.2.a La structure de bande	12
I.2.b La bande interdite dans les nitrures	13
I.2.c La constante diélectrique et l'indice de réfraction	14
I.3 Applications actuelles des nitrures d'éléments III	16
I.3.a Diodes électroluminescentes	16
I.3.b Diodes lasers	17
I.3.c Les photodétecteurs dans l'ultraviolet	19
I.3.d Les transistors	20
I.3.e Autres dispositifs	21
I.4 Confinement électronique et transitions optiques dans les nanostructures semiconductrices	22
I.4.a Energies et fonctions d'onde dans un puits quantique	22
I.4.b Effets du champ interne dans les hétérostructures	23
I.4.c Transitions optiques	25
I.4.d Transitions interbandes et inter-sous-bandes en présence du champ interne	27
I.4.e Dispositifs unipolaires	30
I.4.f Discontinuité de bande dans les matériaux semiconducteurs	33
I.4.g Etat de l'art pour les transitions inter-sous-bandes aux longueurs d'ondes 1.3-1.55 μm	34
Références bibliographiques du chapitre I	37
Chapitre II: Croissance et caractérisation structurale des puits GaN/AlN	49
II.1 Croissance par épitaxie par jets moléculaires des puits GaN/AlN	49
II.1.a La croissance par EJM avec plasma d'azote	50
II.1.b Structure des échantillons	51
II.1.c Puits quantiques GaN/AlN et GaN/AlGaN par EJM avec source ammoniac	54
II.1.d Récapitulatif des échantillons	56
II.2 Caractérisation structurale des puits GaN/AlN sur substrat saphir (0001)	57
II.2.a Détermination de la période des superreseaux GaN/AlN par diffraction des rayons-X	57
II.2.b Rétrodiffusion de Rutherford	57
II.2.c Microscopie à force atomique des échantillons photodétecteurs	61
II.3 Microscopie électronique à transmission	64
II.3.a La technique	64
II.3.b Les puits multiples de GaN/AlN sur substrat saphir: la structure	67
II.3.c Analyse des dislocations dans les puits multiples de GaN/AlN	71
II.3.d Synthèse des caractéristiques structurales des échantillons E189-E190	74
II.3.e Analyse structurale des échantillon photodétecteurs E370-E373	75
Références bibliographiques du chapitre II	80
Chapitre III: Les techniques expérimentales	83
III.1 Les techniques spectroscopiques	83
III.1.a Spectromètre à transformée de Fourier: mesures d'absorption	83
III.1.b Spectroscopie de réflexion totale atténuée	85
III.1.c Absorption photo-induite	86
III.1.d Photoluminescence	90
III.2 Analyse des substrats	91
III.2.a AlN/saphir (0001)	91
III.2.b 6H-SiC (0001)	92
III.2.c Silicium (111)	94
Références bibliographiques du chapitre III	95

Chapitre IV: Spectroscopie des puits quantiques GaN/Al(Ga)N _____ 97

IV.1 Puits GaN/AlN sur substrat saphir et 6H-SiC élaborés par EJM avec source azote.....	97
IV.1.a Spectroscopie interbande (E189-E193).....	97
IV.1.b Spectroscopie intrabande (E189-E193).....	99
IV.1.c Échantillons sur substrat 6H-SiC (E192a-E193a):.....	105
IV.1.d Calcul des énergies e_1-h_1	106
IV.1.e Effets de localisation dans les puits GaN/AlN.....	107
IV.1.f L'écrantage dans les puits GaN/AlN.....	108
IV.1.g Calcul auto-cohérent de l'énergie e_1-e_2 : effets du dopage.....	110
IV.1.h Conclusions.....	115
IV.2 Puits GaN/Al(Ga)N contraints sur AlN élaborés par EJM source ammoniac.....	116
IV.2.a Photoluminescence.....	116
IV.2.b Absorption inter-sous-bandes.....	118
IV.2.c Conclusions.....	121
IV.3 Etude spectroscopique des échantillons pour la photodétection.....	122
IV.3.a Photoluminescence.....	122
IV.3.b Absorption inter-sous-bande.....	123
IV.3.c Elargissement de la raie d'absorption.....	125
IV.3.d L'élaboration du dispositif de photodétection.....	128
IV.3.e Conclusions des résultats préliminaires sur les échantillons pour la photodétection.....	130
Références bibliographiques du chapitre IV.....	131

Chapitre V: Spectroscopie des boîtes quantiques auto-organisées de GaN/AlN _____ 135

V.1 Généralités sur les boîtes quantiques semiconductrices.....	135
V.1.a Les boîtes quantiques pour les application en optoélectronique.....	135
V.1.b Croissance Stranski-Krastanov et S-K modifiée des boîtes GaN/AlN.....	136
V.1.c Contrôle de la taille et de l'énergie d'émission interbande: état de l'art.....	138
V.1.d Modélisation de la structure électronique.....	139
V.2 Spectroscopie des grosses boîtes (h~4-6 nm) sur substrat saphir et Si (111).....	141
V.2.a Structure des échantillons.....	141
V.2.b Résultats de photoluminescence.....	143
V.2.c Discussion: excitation sélective et effets d'écrantage.....	151
V.2.d Absorption photo-induite.....	155
V.2.e Confinement électronique dans la bande de conduction.....	158
V.2.f Comparaison entre le confinement dans les puits et les boîtes quantiques.....	161
V.2.g Conclusions.....	163
V.3 Spectroscopie des petites boîtes (h~2 nm) sur substrat saphir et 6H-SiC.....	164
V.3.a Structure des échantillons.....	164
V.3.b Photoluminescence et cathodoluminescence.....	166
V.3.c Transitions intrabandes à 1.55 μm	168
V.3.d Transitions dans le moyen infrarouge: confinement dans le plan.....	169
V.3.e Vers les composants à boîtes GaN/AlN: résultats préliminaires sur les structures QDIP.....	171
V.4 Conclusions du chapitre.....	173
Références bibliographiques du chapitre V.....	174
Conclusions.....	177
Liste des publications.....	179

Introduction

Les nanostructures se trouvent aujourd'hui au centre d'intérêt de plusieurs domaines scientifiques allant de la physique, chimie, en passant par la science des matériaux jusqu'aux nouvelles applications en biologie. Dans toutes ces disciplines on a réussi à produire et à manipuler des objets de taille nanométrique. L'étude de leurs propriétés a ouvert une vaste branche de la recherche interdisciplinaire, communément appelée *les nanotechnologies*.

Les nanostructures à base de matériaux semiconducteurs en sont un exemple remarquable. Il s'agit de systèmes fabriqués par des techniques de croissance qui permettent de réaliser des empilements de couches (puits quantiques) ou des îlots tridimensionnels (boîtes quantiques) en combinant plusieurs matériaux cristallins, toujours à l'échelle du nanomètre. Le but est d'obtenir et d'étudier des propriétés nouvelles liées au confinement quantique. En particulier, en ajustant la composition des matériaux constituants et la dimension des objets nous pouvons en contrôler la structure électronique.

Le confinement électronique donne lieu à des niveaux discrets dans les boîtes quantiques et aux sous-bandes dans les puits quantiques. Les transitions entre ces niveaux d'énergies sont appelées *intrabandes* ou, plus spécifiquement, *inter-sous-bandes* dans le cas des puits quantiques. Dans leurs travaux pionniers, *West et Eglash* ^[1] ont mis en évidence des transitions entre les sous-bandes dans des puits quantiques de GaAs/AlGaAs dans le moyen infrarouge (10 μm). Depuis, les transitions intrabandes ont été démontrées dans de nombreux systèmes de matériaux couvrant les longueurs d'onde du proche infrarouge jusqu'au domaine des fréquences THz*. Les dispositifs tels que les lasers à cascade quantique ^[2], les photodétecteurs infrarouges à puits ^[3] et à boîtes quantiques ont été fabriqués et certains d'entre eux sont aujourd'hui commercialement disponibles. Les longueurs d'ondes couvertes par les dispositifs actuels se situent dans le proche et le moyen infrarouge. Pour atteindre les courtes longueurs d'onde, il faut de nouveaux systèmes de matériaux avec une grande discontinuité en bande de conduction. Les hétérostructures à base de nitrures d'éléments III (AlN, GaN, InN), avec une discontinuité de potentiel en bande de conduction de ~ 1.8 eV pour GaN/AlN, se sont imposées vers la fin des années '90 comme candidats prometteurs pour le développement de dispositifs unipolaires fonctionnant aux longueurs d'onde des télécommunications par fibre optique (1.55-1.3 μm).

* 1 THz \approx 300 μm

De plus, on attend avec des dispositifs unipolaires à base de nitrures, un fonctionnement ultrarapide (Tb/s). La durée de vie des électrons dans les sous-bandes excitées et le temps de retour à l'équilibre de l'absorption par l'interaction électron-phonon est de l'ordre de la centaine de femtosecondes. Les bonnes propriétés thermiques de ces matériaux et l'énergie de transition élevée par rapport à l'énergie thermique devrait rendre possible le fonctionnement à température ambiante et même aux températures plus élevées.

Ce travail de thèse concerne l'étude structurale et optique des nanostructures composées de puits et des boîtes quantiques de GaN/AlN dans la phase wurtzite. En particulier, nous nous concentrons sur l'étude des transitions intrabandes et nous proposons d'explorer les potentialités de ce système pour les applications aux dispositifs unipolaires dans la gamme 1.3-1.55 μm .

Les transitions inter-sous-bandes dans les nitrures ont été observées vers la fin des années '90, d'abord dans des échantillons à puits quantiques de GaN/Al(Ga)N fabriqués par épitaxie en phase vapeur des organométalliques^[4], puits par épitaxie par jets moléculaires^[5-8]. Les transitions inter-sous-bandes à 1.55 μm sont obtenus dans les puits de GaN/Al(Ga)N de faible épaisseur, de l'ordre de 5 à 7 monocouches (1.3-1.8 nm). La croissance par épitaxie par jets moléculaires (EJM) de matériaux nitrures a fait d'énormes progrès au cours de ces dernières années pour permettre la fabrication des hétérostructures avec un contrôle d'épaisseur à l'échelle de la monocouche.

Les boîtes quantiques de GaN/AlN montrent un intérêt particulier grâce au confinement dans les trois directions de l'espace. Il est ainsi possible d'observer des transitions dans le proche infrarouge et dans le moyen infrarouge avec une dépendance de la polarisation qui reflète la distribution spatiale des fonctions d'onde. C'est au cours de ce travail de thèse qu'ont été démontrées les premières absorptions intrabandes dans les boîtes de GaN/AlN. Les outils de spectroscopie mis en oeuvre au laboratoire ont permis de mesurer les transition entre les niveaux confinés et de les corrélés avec la structure électronique des boîtes^[9].

La croissance des nanostructures a été effectuée dans les laboratoires du CEA de Grenoble et ceux du CRHEA à Valbonne, je me suis intéressée à l'étude par différentes méthodes spectroscopiques des transitions interbandes et intrabandes. J'ai également eu la possibilité, à travers le programme de collaborations franco-allemand PROCOPE, de mener une partie de la caractérisation structurale par microscopie électronique à transmission à l'université d'Erlangen en Allemagne.

Ce mémoire est structuré en cinq chapitres. Le premier chapitre fournit une introduction aux propriétés structurales et optiques des matériaux nitrures dans la phase wurtzite. Les principales applications sont brièvement illustrées. La deuxième partie de ce chapitre donne les éléments nécessaires à la compréhension des transitions optiques dans les nanostructures semiconductrices. La troisième partie rassemble les données disponibles dans la littérature sur les transitions inter-sous-bandes pour les applications aux longueurs d'ondes des télécommunications.

Le deuxième chapitre présente les méthodes de croissance par épitaxies par jets moléculaires utilisées pour la fabrication des échantillons de puits quantiques de GaN/AlN avec les résultats de caractérisation structurale. Des analyses en microscopie électronique à transmission, rétrodiffusion de Rutherford, AFM et diffraction de rayons X ont été effectuées pour déterminer les épaisseurs des puits et la qualité des hétérostructures.

Pour l'étude optique, nous avons utilisé plusieurs techniques de spectroscopie dont les principes sont décrits dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est dédié aux résultats de spectroscopie interbande et inter-sous-bandes des échantillons à puits quantiques GaN/AlN. Une première partie concerne l'étude d'une série de puits dopés et non intentionnellement dopés épitaxiés par EJM avec source azote. Nous présentons les résultats des simulations et discutons des effets qui déterminent le confinement électronique dans ce système. Nous comparons ensuite les résultats obtenus sur une série d'échantillons fabriqués par EJM avec source ammonia. La dernière partie de ce chapitre présente la caractérisation des échantillons conçus pour des mesures de photo-conduction.

Le cinquième chapitre aborde la spectroscopie des boîtes quantiques auto-organisées de GaN/AlN. Les transitions intrabandes dans les "grosses boîtes", puis dans les "petites" boîtes de GaN/AlN sont présentées. Nous étudions le confinement électronique en bande de conduction et construisons un diagramme d'énergie pour ce système.

Les conclusions de ce travail et les perspectives sont données à la fin du manuscrit.

Références bibliographiques

- [1] L. C. West et S. J. Eglash, *First observation of an extremely large-dipole infrared transition within the conduction band of a GaAs quantum well*, Appl. Phys. Lett. **46**, 1156-8 (1985).
- [2] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, et A. Y. Cho, *Quantum cascade laser*, Science **264**, 553 (1994).
- [3] B. F. Levine, *Quantum-well infrared photodetectors*, J. Appl. Phys. **74**, R1-81 (1993).
- [4] N. Suzuki et N. Iizuka, *Effect of polarization field on intersubband transition in AlGaIn/GaN quantum wells*, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L363-5 (1999).
- [5] C. Gmachl, H. M. Ng, et A. Y. Cho, *Intersubband absorption in GaN/AlGaIn multiple quantum wells in the wavelength range of $\lambda \sim 1.75$ - $4.2 \mu\text{m}$* , Appl. Phys. Lett. **77**, 334-6 (2000).
- [6] C. Gmachl, H. M. Ng, S. N. G. Chu, et A. Y. Cho, *Intersubband absorption at $\lambda \sim 1.55 \mu\text{m}$ in well- and modulation-doped GaN/AlGaIn multiple quantum wells with superlattice barriers*, Appl. Phys. Lett. **77**, 3722-4 (2000).
- [7] K. Kishino, A. Kikuchi, H. Kanazawa, et T. Tachibana, *Intersubband transition in $(\text{GaIn})_m/(\text{AlIn})_n$ superlattices in the wavelength range from 1.08 to 1.61 μm* , Appl. Phys. Lett. **81**, 1234-6 (2002).
- [8] A. Helman, M. Tchernycheva, A. Lusson, E. Warde, F. H. Julien, K. Moumanis, G. Fishman, E. Monroy, B. Daudin, D. L. S. Dang, E. Bellet-Amalric, et D. Jalabert, *Intersubband spectroscopy of doped and undoped GaN/AlIn quantum wells grown by molecular-beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **83**, 5196-8 (2003).
- [9] K. Moumanis, A. Helman, F. Fossard, M. Tchernycheva, A. Lusson, F. H. Julien, B. Damilano, N. Grandjean, et J. Massies, *Intraband absorptions in GaN/AlIn quantum dots in the wavelength range of 1.27- $2.4 \mu\text{m}$* , Appl. Phys. Lett. **82**, 868-70 (2003).

Chapitre I: Les matériaux nitrures et l'optoélectronique unipolaire

Dans ce premier chapitre, nous allons tout d'abord présenter les propriétés générales des nitrures d'éléments III et retracer les principales étapes dans l'évolution des techniques de croissance qui ont permis la fabrication des matériaux massifs ainsi que des hétérostructures. Les paramètres structuraux et optiques des nitrures sont résumés dans la partie I.2.

Les concepts de base liés aux nombreuses applications et dispositifs actuellement étudiés et commercialisés sont décrits dans la suite (I.3).

La dernière partie de ce chapitre présente les fondements théoriques sur les transitions intrabandes nécessaires à la compréhension de la suite du manuscrit. L'état de l'art pour les transitions intrabandes dans les nitrures est repris dans la dernière section du chapitre.

I.1 Généralités sur les matériaux nitrures d'éléments III

I.1.a La structure cristallographique

La phase stable pour les nitrures d'éléments III est la phase wurtzite avec une symétrie hexagonale appartenant au groupe d'espace $C_{6v}^4 (P6_3mc)$. Les atomes d'azote forment un réseau hexagonal compact. Les atomes de gallium (indium ou aluminium) occupent la moitié des sites tétraédriques disponibles. On obtient ainsi deux sous-réseaux hexagonaux compacts, un pour les atomes de Ga et l'autre pour l'azote, décalés selon l'axe c . Les paramètres utilisés pour décrire la structure sont le côté a de l'hexagone dans le plan (0001), et le paramètre c correspondant à la hauteur de la maille selon l'axe [0001]. Le paramètre c correspond à deux monocouches (MC) atomiques. Le paramètre u est la distance de liaison entre les atomes d'azote et de l'élément III (Al, Ga, In) selon l'axe c . Sa valeur pour la structure wurtzite idéale est $3/8c$. Dans les structures réelles, sa valeur donne une indication de l'écart par rapport à la structure wurtzite idéale.

Paramètre	AlN	GaN	InN
a	3.112 Å	3.189 Å	3.545 Å
c	4.982 Å	5.185 Å	5.703 Å
c/a (1.663)	1.601	1.626	1.608
u/c (0.375)	0.382	0.377	0.375

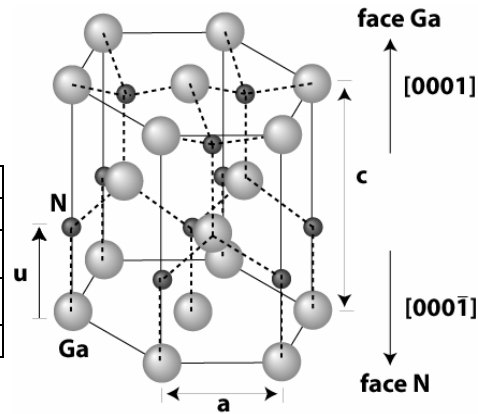


Tableau I-1. Paramètres cristallographiques des nitrures d'éléments III^[1]. Les valeurs en gras correspondent à la structure wurtzite idéale

Figure I-1. Maille hexagonale de la structure wurtzite. La dimension des atomes sur la figure correspondent au rayon covalent^[2].

L'axe c de la structure est un axe polaire ce qui implique deux orientations possibles de la maille (voir figure I-1). L'orientation face gallium, ou $[0001]$ est la plus commune et les échantillons étudiés dans ce travail ont tous cette polarité^[2].

I.1.b Polarisation spontanée et effet piézoélectrique

L'absence de centre d'inversion et l'ionicté de la liaison métal-azote dans la phase wurtzite ont des conséquences majeures sur les propriétés physiques. Dans leur état d'équilibre, ces matériaux possèdent une *polarisation spontanée* qui a été calculée par *Bernardini et al.*^[3]. Elle provient du fait que les barycentres des charges positives (les atomes de Ga, In, Al) et des charges négatives (les atomes d'azote) ne coïncident pas dans l'espace. On a ainsi la création d'un dipôle dans chaque maille. Ces dipôles s'ajoutent alors à travers la structure pour donner lieu à une polarisation macroscopique. On pourrait, en théorie, observer cette polarisation dans un cristal massif idéal. Dans la réalité, les charges en surface sont écrantées et on ne peut pas observer directement les effets de polarisation. En revanche, dans les hétérostructures composées des couches de matériaux différents, on a une discontinuité de polarisation à chaque interface.

D'autre part, la croissance épitaxiale de couches de matériaux avec des paramètres de maille différents implique une contrainte biaxiale dans le plan. Dans le cas de la wurtzite les éléments non-nuls du tenseur de contrainte sont:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} &= \frac{a_s - a_e}{a_s} \\ \varepsilon_{zz} &= -\frac{2c_{13}}{c_{33}} \cdot \varepsilon_{xx} \end{aligned} \tag{I-1}$$

où a_s est le paramètre de maille dans le plan du substrat, a_e celui du matériau de la couche épitaxiée à l'équilibre et c_{13} , c_{33} les coefficients élastiques. La polarisation \mathbf{P} induite par la contrainte est alors calculée à partir du produit tensoriel:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{I-2})$$

où e_{ij} sont les coefficients piézoélectriques en C/m^2 . On voit immédiatement que seule la composante P_z selon l'axe c est non nulle. Les valeurs des coefficients élastiques et piézoélectriques sont récapitulées dans le tableau I-2.

	AlN	GaN	InN
$P_{sp} (C/m^2)$	-0.081	-0.029	-0.032
$c_{13} (GPa)$	108	106	92
$c_{33} (GPa)$	373	398	224
$e_{31}(C/m^2)$	-0.50	-0.35	-0.57
$e_{33}(C/m^2)$	1.79	1.27	1.97

Tableau I-2. Constantes élastiques, coefficients piézo-électriques et polarisation spontanée d'après [1].

On peut maintenant calculer la polarisation à l'interface dans les deux cas extrêmes qui vont nous intéresser par la suite.

Le premier est celui d'une couche d'AlN pseudomorphe, complètement contrainte sur un substrat de GaN relaxé. La discontinuité de polarisation à l'interface est donnée par [4]:

$$\Delta P^{AlN/GaN} = P_{sp}^{AlN} + P_{pz}^{AlN} - P_{sp}^{GaN} \approx -0.093 C/m^2 \quad (\text{I-3})$$

Dans le cas de GaN contraint sur de l'AlN relaxé nous avons:

$$\Delta P^{GaN/AlN} = P_{sp}^{GaN} + P_{pz}^{GaN} - P_{sp}^{AlN} \approx 0.083 C/m^2 \quad (\text{I-4})$$

Néanmoins, il faut considérer ces valeurs théoriques comme une limite supérieure par rapport aux valeurs réelles. La relaxation des couches entraîne la réduction du champ piézoélectrique. L'interdiffusion aux interfaces diminue localement la discontinuité de polarisation sans modifier la discontinuité totale^[5]. Les effets de polarisation peuvent complètement disparaître dans le cas de la présence de domaines d'inversion^[6].

I.1.c Les substrats

Le développement plus récent des nitrures d'éléments III par rapport aux autres semiconducteurs des filières IV-IV, III-V et II-VI est lié en grande partie à l'absence de substrats adéquats pour la croissance épitaxiale. Les caractéristiques de la croissance de GaN sur différents substrats sont largement traitées dans la littérature^[7] et nous n'allons donner dans la suite que quelques considérations générales.

Le saphir est le substrat le plus couramment utilisé pour l'épitaxie des nitrures. La croissance s'effectue généralement sur le plan *c* avec une rotation de 30° de la maille de GaN par rapport à celle du saphir. Le désaccord de maille est alors de 14%. Les principaux inconvénients sont la faible conductivité thermique du saphir et le caractère isolant. Les couches de GaN et d'AlN épitaxiées directement sur le saphir ont une densité de dislocations très élevée, typiquement entre 10^9 et $10^{10}/\text{cm}^2$. Ceci est dû aux effets combinés du désaccord de maille et de la différence de coefficient de dilatation thermique (-25% en compression pour le GaN)^[8].

Le deuxième substrat est le carbure de silicium dont le polytype hexagonal le plus couramment utilisé est le 6H-SiC. Il a une bonne conductivité thermique ce qui est particulièrement important pour les applications aux dispositifs de puissance. Le désaccord de maille est de 3.5% avec le GaN. La densité de dislocations des couches de GaN épitaxiées est de l'ordre de 10^9 - $10^{10}/\text{cm}^2$, comparable à celle sur substrat saphir. La contrainte résiduelle est généralement une contrainte en tension, due à la différence de coefficient thermique^[7]. L'épitaxie effectuée sur la face Si (C) détermine la polarité Ga (N) de la couche déposée^[2].

Le silicium (111) est très avantageux du point de vue du coût, de la qualité cristalline et de disponibilité en grandes surfaces. Le problème majeur est la différence entre son coefficient de dilatation thermique et celui de GaN, qui peut entraîner l'apparition de fissures dues à la contrainte en extension lors du refroidissement des échantillons de la température de croissance à la température ambiante. Le désaccord de maille par rapport au GaN est de -17% et l'état de l'art pour la densité de dislocations de l'ordre de $5 \cdot 10^9/\text{cm}^2$ ^[9,10].

Le GaN massif est *a priori* le meilleur substrat, mais sa fabrication reste difficile et coûteuse. Des substrats de haute qualité d'épaisseur de $\sim 60 \mu\text{m}$ et de 1 cm^2 de surface sont produits par dissolution d'azote sous haute température ($\sim 1500 \text{ }^\circ\text{C}$) et haute pression (1.5 GPa) dans le gallium fondu^[11]. Néanmoins, ces substrats sont fortement dopés n par la présence d'impuretés d'oxygène avec des concentrations qui peuvent atteindre $10^{20}/\text{cm}^3$.

L'AlN est aussi très prometteur comme substrat pour les nitrures. Ses avantages sont une bonne conductivité thermique, une bonne résistivité électrique et un coefficient de dilatation

thermique adapté au GaN. Plusieurs techniques basées sur la sublimation, l'évaporation ou les réactions en solution sont utilisées pour la fabrication des cristaux massifs. Un des problèmes majeurs reste la contamination par l'oxygène, qui est présent à des concentrations supérieures à $4.3 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ et dégrade les propriétés structurales et thermiques [7].

Une alternative à l'utilisation des cristaux massifs de GaN sont les pseudo-substrats de GaN fabriqués en utilisant la technique de croissance par épitaxie latérale (ELO)* qui permet d'obtenir des zones de GaN avec une densité de dislocations de 10^6 - $10^7/\text{cm}^2$ [12,13].

L'amélioration de la qualité cristalline en introduisant une couche tampon d'AlN [14] ou de GaN [15] déposée sur le saphir a été observée. Cette approche a été perfectionnée depuis et adaptée aux différents types de substrats et techniques de croissance [16]. Les couches tampon ont pour rôle de réduire la densité de défauts dus au fort désaccord de maille et de promouvoir la croissance bidimensionnelle [17].

Dans ce travail nous avons utilisé les substrat de saphir (0001), 6H-SiC (0001) et Si (111). La partie active, contenant les puits ou les boîtes quantiques, est épitaxiée sur des couches tampon de GaN et/ou d'AlN. La densité de dislocations pour les substrats fabriqués par NGK contenant une couche de $1 \mu\text{m}$ d'AlN déposée par MOCVD est de $5 \cdot 10^{10}/\text{cm}^2$. Les substrats Lumilog de $10 \mu\text{m}$ de GaN sur saphir ont une densité de dislocations de $5 \cdot 10^8/\text{cm}^2$.

Nous allons voir dans la suite que des contraintes supplémentaires liées à la transparence dans une vaste région spectrale, s'imposent lors du choix des substrats pour les échantillons traités dans ce travail.

I.1.d Les techniques de croissance

Les principales techniques actuellement utilisées pour la fabrication des nitrures sont l'épitaxie en phase vapeur par la méthode des halogénures (EPVH)†, l'épitaxie en phase vapeur par pyrolyse d'organo-métalliques (EPVOM)‡ et l'épitaxie par jets moléculaires (EJM)§.

L'EPVH a été historiquement la première technique de croissance de GaN. En 1969 *Maruska et al.*, ont fabriqué les premiers monocristaux de GaN [18]. La qualité cristalline de ces premières couches était mauvaise et la concentration résiduelle d'électrons élevée. Aujourd'hui cette technique permet la réalisation des couches de GaN de bonne qualité avec une vitesse de

* Epitaxial Lateral Overgrowth (ELOG)

† Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE)

‡ Metallorganic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE)

§ Molecular Beam Epitaxy (MBE)

croissance de l'ordre de 100 $\mu\text{m/h}$ ^[19]. On l'utilise en combinaison avec le ELO pour la croissance des quasi-substrats de GaN ^[20].

À l'heure actuelle la principale technique industrielle utilisée pour la croissance des hétérostructures des nitrures est l'EPVOM. Cette technique permet la réalisation des couches d'AlN, GaN, InN ainsi que les alliages ternaires (AlGaIn et InGaIn) avec des bonnes caractéristiques en termes de qualité cristalline, dopage résiduel et mobilité électronique ^[8]. En ce qui concerne les hétérostructures, le système le plus largement étudié sont les puits quantiques InGaIn/GaN qui sont à la base des diodes électroluminescentes bleues actuellement commercialisées ^[21].

En raison du fort désaccord de maille entre GaN et AlN (2.5%), initialement, beaucoup de travaux ont porté sur les hétérostructures de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ à faible concentration d'Al. La croissance des hétérostructures et des puits quantiques à haute concentration d'aluminium de bonne qualité a été réalisée récemment par EPVOM ^[22-27].

La croissance par MOCVD des quaternaires AlGaInN a aussi été rapportée ^[28]. Cet alliage présente la possibilité d'ajuster à la fois la bande interdite et le paramètre de maille pour minimiser la contrainte ou obtenir la croissance accordée en maille sur le GaN.

La technique utilisée pour la fabrication des échantillons de ce mémoire est l'EJM. Les vitesses de croissance sont généralement plus faibles qu'en EPVOM ^[8]. Ceci peut se révéler avantageux pour obtenir des interfaces abruptes et pour contrôler l'épaisseur à l'échelle de la monocouche ^[29]. Cette technique offre en outre la possibilité du contrôle *in situ* grâce à l'environnement ultra-vide dans l'enceinte de croissance. La diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante*, par exemple, permet d'obtenir des informations en temps réel sur la reconstruction de surface, le paramètre de maille dans le plan, la rugosité des couches et la vitesse de croissance ^[30]. La réflectométrie laser permet également d'obtenir des informations sur la vitesse de croissance et la rugosité de la surface mais avec une précision plus faible que le RHEED ^[31].

On peut distinguer, selon la source d'azote utilisée, l'EJM par craquage d'ammoniac ^[32,33] et l'EJM sous plasma d'azote ^[34], les deux méthodes étant utilisées pour la fabrication de nos échantillons. La qualité des couches est comparable, mais les conditions de croissance telles que le rapport des éléments N/III et la température varient ^[35,36]. Comme pour l'EPVOM, une grande partie des études de croissance EJM est consacrée aux hétérostructures de InGaIn/GaN et de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ avec $x < 30\%$ ^[37].

* Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)

L'EJM a permis récemment la fabrication des hétérostructures d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ avec une forte teneur en Al de bonne qualité. Le problème principal reste l'apparition des "cracks" dus à la contrainte en tension des couches d'AlGaN sur GaN. La croissance de puits isolés et de superréseaux $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ avec $x=0.45-0.85$ [38,39], ainsi que d'AlN/GaN a été rapportée [40-43]

Les hétérostructures de GaN/AlN ont été aussi fabriquées par *Atomic Layer Epitaxy* [44,45]. Cette technique consiste à déposer en alternance une couche de gallium (aluminium) puis de l'azote pour former le composé binaire. Les précurseurs réagissent à la surface de croissance en formant une couche atomique de GaN (AlN) par cycle. On peut obtenir ainsi des couches ultraminces avec un excellent contrôle des épaisseurs. Les superréseaux de GaN/AlN ont été aussi préparés par la technique *Hot Wall Epitaxy* [46].

L'étape décisive nécessaire à la fabrication de dispositifs, était le contrôle du dopage. Le dopage résiduel dans GaN est de type n. Son origine et sa concentration (de l'ordre de 10^{16} - $10^{17}/\text{cm}^3$) dépendent fortement de la technique de croissance utilisée [47]. Le dopage contrôlé de type-n est le plus souvent réalisé par le silicium qui, en se positionnant en sites substitutionnels de Ga, est un donneur. La concentration de $10^{19}/\text{cm}^3$ est facilement atteinte avec les différentes techniques de croissance [48].

Le dopage de type-n d'AlN et des alliages AlGaN à haute concentration d'Al est plus difficile à maîtriser [49-52]. À cause de l'augmentation du gap avec la teneur d'Al, les niveaux de donneur se trouvent de plus en plus en profondeur dans la bande interdite. De plus, les mécanismes de compensation entrent en jeu pour des concentration du silicium à $3-6 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$, ce qui donne des concentration de porteurs maximales de l'ordre de $4.5 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$ dans $\text{Al}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{N}$, et seulement $9.5 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$ dans l'AlN [53].

Le dopage de type-p du GaN a été réalisé pour la première fois en 1988, en utilisant du magnésium [54]. Le magnésium est aussi utilisé comme accepteur pour les alliages d'AlGaN et d'InGaN [47,55].

En parallèle avec le développement de la croissance des couches épaisses, des hétérointerfaces et des puits quantiques, les systèmes des boîtes quantiques InGaN/GaN et GaN/AlN ont été largement étudiées [56-59]. À l'heure actuelle, un excellent contrôle de la taille et de la densité des nanostructures a été obtenu aussi bien par MOCVD [60] que par EJM [61,62]. Nous verrons plus en détail les caractéristiques de la croissance de ces nanostructures dans le dernier chapitre.

1.2 Structure de bande et propriétés optiques

Pour une mesure fiable des paramètres optiques il est indispensable de disposer d'échantillons de bonne qualité. Dans le cas des nitrures, et particulièrement d'AlN et d'InN, la synthèse de cristaux massifs reste encore un défi. Pour cette raison on trouve dans la littérature une grande dispersion dans les valeurs proposées. Souvent seulement des estimations théoriques sont disponibles. Un nombre important d'articles de revue a été publié au cours des dernières années [1,17,47,63]. Dans la suite nous allons nous baser, sauf quelques exceptions, sur les valeurs données dans *Vurgaftman et al.*[63]. L'approche suivie dans cet article est de considérer les valeurs moyennes des données expérimentales et théoriques les plus pertinentes. Cette référence contient également une discussion approfondie et une vaste bibliographie sur les résultats obtenus par les différents auteurs.

1.2.a La structure de bande

AlN, GaN et InN dans la phase wurtzite sont des semi-conducteurs à gap direct en $k=0$. La bande de conduction résulte des orbitales anti-liantes de type s . Sous l'effet du couplage spin-orbite et du champ cristallin, la bande de valence est éclatée en trois bandes, usuellement appelées A, B et C. La figure I-2 montre la position des bandes pour une contrainte faible.

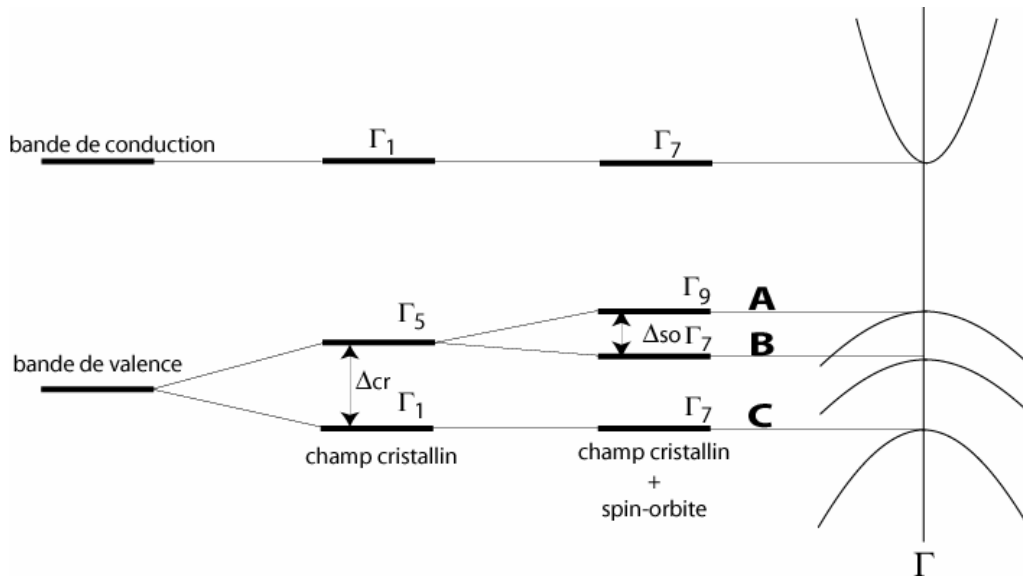


Figure I-2. Structure de bande en $k=0$ de GaN en phase wurtzite.

Les transitions entre la bande de conduction et la bande A sont permises seulement pour les photons polarisés perpendiculairement à l'axe c (polarisation s), alors que les transitions entre la bande de conduction et les bandes B et C sont permises pour toutes les polarisations (s et p) [64]. Les transitions excitoniques correspondantes sont appelées excitons A, B et C avec une énergie

de liaison de ~ 25 meV pour l'exciton A dans GaN [63]. Leur énergie est estimée à partir des mesures de réflectivité et photoluminescence et dépend fortement de la contrainte résiduelle [65].

Les deux paramètres qui décrivent la structure en $\mathbf{k}=\mathbf{0}$ sont l'éclatement dû au champ cristallin (Δ_{cr}) et le couplage spin-orbite (Δ_{so}), qui, dans le GaN, sont de l'ordre de 10 et 17 meV, respectivement [63]. Il se trouve que dans AlN Δ_{cr} est négatif ce qui implique que la bande de valence la plus haute en énergie est la bande de spin-orbite [66].

L'effet de la contrainte sur l'énergie et la force d'oscillateur des d'excitons dans le GaN et les hétérostructures d'AlGaN/AlN a fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales [67-71]. Le résultat important à retenir est que pour une contrainte biaxiale en compression, on observe un décalage vers les hautes énergies du gap, qui peut être de l'ordre de 100 meV pour un désaccord de maille de 2.5% dans le plan [72].

La structure de bande des nitrures en phase wurtzite a été calculée par un modèle $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ incluant la contrainte [73].

I.2.b La bande interdite dans les nitrures

Les nitrures d'éléments III sont communément désignés comme " matériaux à large bande interdite ". Ceci est justifié pour l'AlN et le GaN dont le gap correspond aux longueurs d'onde dans l'ultraviolet profond (6.2 eV ou 200 nm) et ultraviolet proche (3.5 eV ou 354 nm), respectivement. Dans le cas d'InN, les mesures expérimentales récentes montrent une valeur de la bande interdite proche de 0.7-0.8 eV qui est significativement inférieure à la valeur de 1.89 eV communément acceptée auparavant [74].

La dépendance en température de l'énergie de la bande interdite est décrite par la loi de Varshni:

$$E_g(T) = E_g(T=0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (I-5)$$

où α et β sont des paramètres expérimentaux.

Les masses effectives ont été mesurées expérimentalement [1] et calculées [75,76]. Les valeurs de la masse effective électronique de GaN convergent vers la valeur de 0.2 (± 0.01) m_0 . Plusieurs auteurs rapportent une masse anisotrope mais cet effet reste inférieur à l'incertitude de l'ordre 5-10% [77]. La masse effective d'AlN semble montrer une anisotropie plus forte comme le prévoient les prédictions théoriques [78].

Paramètre	AlN	GaN	InN
E_g (eV)	6.25 ^[63]	3.510 ^[63]	~0.8
α (meV/K)	1.799 ^[63]	0.909 ^[63]	0.245 ^[63]
β (K)	1462 ^[63]	830 ^[63]	624 ^[63]
Δ_{cr} (eV)	-0.169 ^[63]	0.010 ^[63]	0.040 ^[63]
Δ_{so} (eV)	0.019 ^[63]	0.017 ^[63]	0.005 ^[63]
$m_{e }^*$; $m_{e\perp}^*$ (m_0)	0.32 ; 0.30 ^[63]	0.20 ; 0.20 ^[63]	0.07 ; 0.07 ^[63]
$m_{hh }^*$; $m_{hh\perp}^*$ (m_0)	3.57 ; 0.64 ^[79]	2.0 ; 0.34 ^[79]	1.67 ; 1.61 ^[64]
$m_{lh }^*$; $m_{lh\perp}^*$ (m_0)	3.51 ; 0.64 ^[79]	1.19 ; 0.35 ^[79]	1.67 ; 0.11 ^[64]
$m_{sh }^*$; $m_{sh\perp}^*$ (m_0)	0.26 ; 4.03 ^[79]	0.17 ; 1.27 ^[79]	0.10 ; 1.67 ^[64]

Tableau I-3. Paramètres de bande et masses effectives de AlN, GaN et InN dans la phase wurtzite. Les symboles || et \perp indiquent respectivement la direction parallèle et perpendiculaire à k_z .

Pour les ternaires, la valeur de la bande interdite en fonction de la composition est approximée par l'expression:

$$E_g(A_{1-x}B_x) = (1-x)E_g(A) + xE_g(B) - x(1-x)C \quad (I-6)$$

où C est le paramètre de courbure* qui est de l'ordre de 3 eV pour InGaN et de 1 eV pour AlGaN. La bande interdite de l'alliage AlInN semble avoir un comportement plus complexe où le paramètre C dépend lui même de la composition ^[1].

I.2.c La constante diélectrique et l'indice de réfraction

Pour le GaN, la fonction diélectrique, ϵ et l'indice de réfraction $n(E)$, ont été déterminés à l'aide de plusieurs techniques spectroscopiques (ellipsométrie, réflectivité, transmission et photoluminescence) mais aussi calculés théoriquement ^[80]. Les valeurs rapportées pour InN et AlN (tableau I-4) sont pour la plupart des estimations théoriques. Pour la structure wurtzite on fait la distinction entre la constante diélectrique (ou l'indice de réfraction) *ordinaire* dans la direction perpendiculaire à l'axe c, et *extraordinaire* parallèle à c. La différence entre les indices ordinaire et extraordinaire (ou biréfringence) à 1.55 μm est de l'ordre de 0.042 dans GaN ^[81].

* bowing parameter

	$\epsilon_{\infty}^{\parallel}$	$\epsilon_{\infty}^{\perp}$	ϵ_0^{\parallel}	ϵ_0^{\perp}	$n(0.8\text{eV})$
AlN	$4.27 \pm 0.05^{[82]}$	$4.13 \pm 0.02^{[82]}$	$8.5^{[83]}$	$8.5^{[83]}$	$2.03^{[84]}$
	<i>$4.61^{[85,86]}$</i>	<i>$4.38^{[85,86]}$</i>	<i>$4.19^{[87]}$</i>	<i>$4.05^{[87]}$</i>	
GaN	$5.31 \pm 0.06^{[82]}$	$5.18 \pm 0.02^{[82]}$	$10.4^{[88]}$	$9.5^{[88]}$	$2.33^{[84]}$
	<i>$5.41^{[85,86]}$</i>	<i>$5.21^{[85,86]}$</i>	<i>$5.89^{[87]}$</i>	<i>$5.87^{[87]}$</i>	
InN	$8.4^{[85,86,89]}$	$8.4^{[85,86,89]}$	$15.3^{[90]}$	$15.3^{[90]}$	
	<i>$7.96^{[89]}$</i>	<i>$7.61^{[89]}$</i>	<i>$7.25^{[87]}$</i>	<i>$7.37^{[87]}$</i>	

Tableau I-4. Constantes diélectriques à haute fréquence (ϵ_{∞}) et statique (ϵ_0) dans les directions parallèle (\parallel) et perpendiculaire à l'axe c . La première ligne correspond aux valeurs expérimentales, la deuxième, en italique, aux calculs. La dernière colonne montre la valeur de l'indice de réfraction à 0.8 eV (1.55 μm).

À gauche sur la figure I-3 nous montrons l'indice de réfraction de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour différentes compositions. Le contraste d'indice entre GaN et AlN est utilisé pour la fabrication de miroirs de Bragg ^[91], de microcavités ^[92] et des guides d'onde avec, en particulier la possibilité de réalisation de guides d'onde à 1.55 μm ^[84].

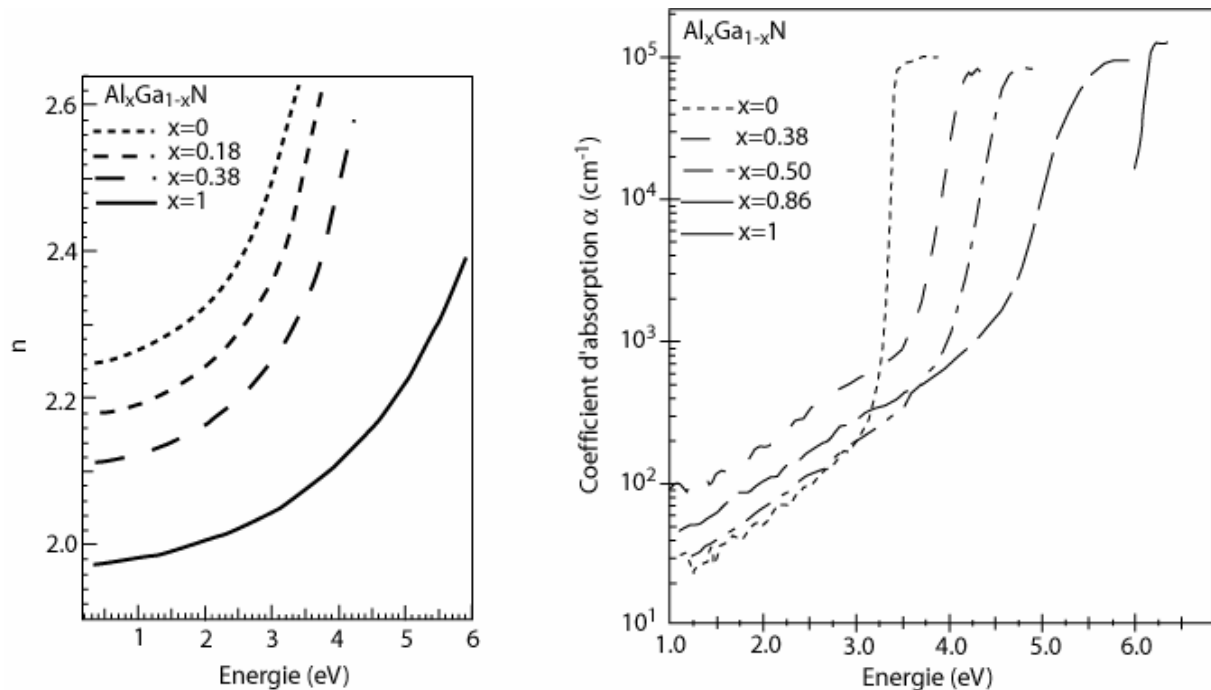


Figure I-3. Indice de réfraction (gauche) ^[93] et coefficient d'absorption (droite) ^[94] d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour différentes compositions de l'alliage.

Le coefficient d'absorption pour l'alliage AlGaN est de l'ordre de 10^5cm^{-1} au-dessus de la bande interdite (figure I-3 à droite). La dépendance de l'absorption avec la composition est utilisée pour la fabrication de photodétecteurs ultraviolets décrits dans la partie suivante.

I.3 Applications actuelles des nitrures d'éléments III

I.3.a Diodes électroluminescentes:

Les diodes électroluminescentes (DELs) sont sans doute l'une des applications majeures du point de vue commercial pour cette famille des matériaux. Le principe de fonctionnement des DEL repose sur la recombinaison radiative interbande des porteurs sous injection de courant électrique [95]. Les premiers dispositifs luminescents à base de GaN sont apparus dans les années '70 [96,97]. Néanmoins les développements majeurs ont été obtenus par le groupe de S. Nakamura au sein de la compagnie Nichia à partir de 1993 [21]. La structure active, initialement constituée d'une couche épaisse de GaN, a évolué très rapidement vers une hétérostructure à base de puits quantiques en InGaN [21].

Les longueurs d'ondes couvertes, en faisant varier l'épaisseur et la composition des puits InGaN, s'étendent du proche ultraviolet (350 nm) jusqu'au jaune et vert (520 nm). L'efficacité quantique externe est typiquement de l'ordre de 10% (voir la figure I-4), mais peut atteindre 20-30% avec des conceptions qui optimisent l'extraction de la lumière [98,99]. L'efficacité quantique est très élevée si l'on considère que la densité de dislocations pour les dispositifs sur saphir est de l'ordre de $10^8-10^{10}/\text{cm}^3$ [100]. L'explication communément acceptée aujourd'hui est que les porteurs se trouvent localisés sur les fluctuations de composition riches en indium et sont ainsi moins sensibles à la recombinaison non radiative due aux dislocations [101-105].

Pour atteindre les longueur d'ondes plus courtes dans l'ultraviolet (<340 nm), on utilise les puits d'AlGaIn et d'AlGaInN avec des efficacités quantiques, qui sont actuellement inférieures au 1% [106,107].

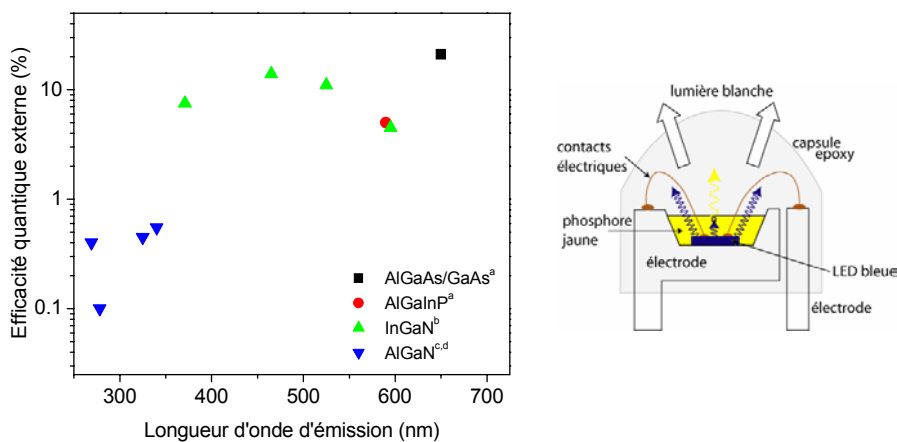


Figure I-4. Rendement lumineux (sans extraction de lumière) pour les diodes à base de semiconducteurs III-V (gauche), d'après: a: [108], b: [109], c: [110], d: [111]. Schéma d'une diode blanche à deux couleurs (droite) [112].

Pour les applications liées à l'affichage, le paramètre important est le rendement lumineux. Il est mesuré en lm/W et tient compte de la réponse de l'oeil humain qui a un maximum vers 555 nm. Les valeurs typiques du rendement lumineux des DEL à base d'InGaN sont de 10 lm/W dans le bleu et 60 lm/W dans le vert ^[64].

Un gros effort industriel est consacré au développement des diodes blanches qui pourraient, à terme, remplacer les ampoules à incandescence et les lampes fluorescentes. La lumière blanche peut être obtenue par combinaison des couleurs fondamentales dans des proportions adéquates. Le rôle des hétérostructures des nitrures est de fournir la lumière bleue ou ultraviolette qui sert à pomper optiquement des phosphores ou des molécules organiques avec une luminescence large bande ^[113]. Le système le plus simple utilise la combinaison de deux couleurs (bleu et jaune). Sur la figure I-4, on illustre le schéma simplifié du fonctionnement d'une DEL émettant dans le bleu qui pompe optiquement un phosphore jaune. Une approche alternative consiste à utiliser des empilements de puits quantiques d'InGaN avec des épaisseurs différentes émettant dans le bleu et le jaune ^[114]. Un système à trois couleurs donne une meilleure température de couleur mais nécessite la présence soit d'une diode bleue et deux phosphores, soit de trois DELs à des longueurs d'onde différentes ^[108].

I.3.b Diodes lasers

Comme pour les diodes électroluminescentes, la première démonstration des diodes lasers (DL) à base des nitrures a été donnée en 1996 par le groupe de Nakamura ^[21]. Les DL fonctionnant en régime continu à température ambiante avec des durées des vie de l'ordre de 10000 heures trouvent une application immédiate dans le stockage de données sur les CDs. L'utilisation de longueurs d'onde dans le bleu (405 nm pour la technologie Blu-ray) permet d'augmenter la densité d'information d'un facteur 4 par rapport aux diodes lasers à base d'AlGaAs fonctionnant à 780 nm.

À titre d'illustration de la complexité et de la maîtrise des techniques de croissance nécessaires au développement des DLs nitrures, on montre sur la figure I-5 une structure typique élaborée en 1997 par l'équipe de Nakamura. La partie active est constituée des puits InGaN et de superréseaux de AlGaIn/GaN dont la fonction est d'éviter la formation de "cracks", dus à la contrainte ainsi que de confiner les porteurs injectés et la lumière émise.

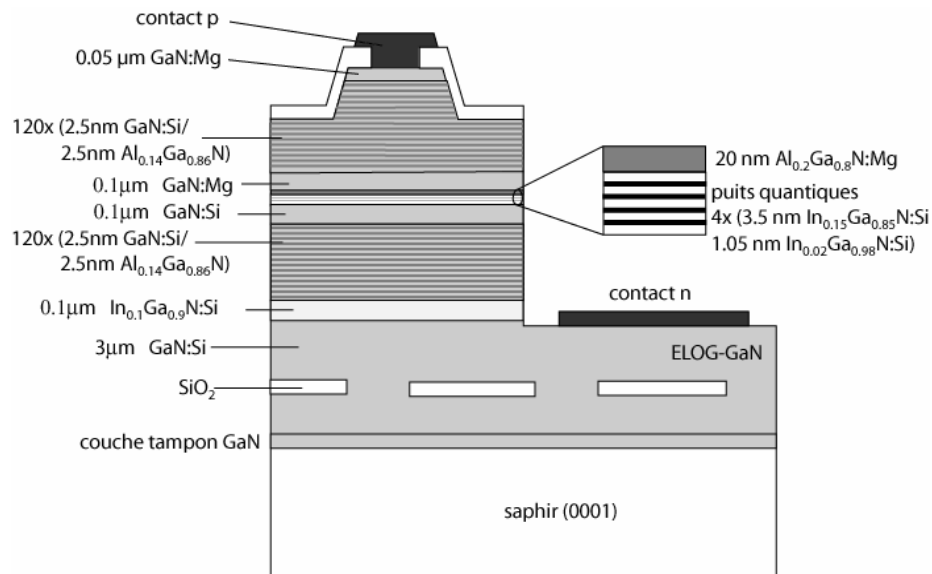


Figure I-5. Structure d'une diode électroluminescente [115].

Pour augmenter la durée de vie et réduire le courant de seuil, il est nécessaire de réduire la densité des dislocations de plusieurs ordres de grandeur par rapport au LEDs. Pour cela, on utilise pour les DLs, les pseudo-substrats ELO ou le GaN massif (voir tableau I-5).

$\lambda_{\text{émission}}$ (nm)	Substrat	Disloc. (cm^{-2})	I_{seuil} (mA)	V_{seuil} (V)	Pente (W/A)	Durée de vie (heures)	P (mW)	I;V	Producteur
405	ELO GaN	$1-2 \times 10^6$	33.4	4.25	1.53	10000 235	30 60	53mA;4.67V 84mA	Samsung
405	GaN massif	7×10^6	30.7	4.22	0.85	1000	3	64mA;4.88V	Samsung
405	GaN massif	$<5 \times 10^6$	31		1.5	7000	60 (pulsé)	-	Toyoda Gosei
365	ELO GaN	4×10^7	50	4.8		2000	3	-	Nichia
415	GaN massif	10^5	500		0.3	1000	200	1150/12	TopGaN

Tableau I-5. Caractéristiques des diodes lasers à base d'InGaN [116,117].

I.3.c Les photodétecteurs dans l'ultraviolet

Dans un photodétecteur, les photons absorbés dans la couche active génèrent des paires électrons-trous. Le potentiel interne, dans le cas d'une jonction $p-n$, ou la tension appliquée donne lieu à un courant électrique proportionnel au flux de photons ^[118]. Les différents types de détecteurs utilisés sont: les photoconducteurs, les photodiodes Schottky, les photodiodes M-S-M (métal-semiconducteur-métal), les photodiodes M-I-S (métal-isolant-semiconducteur), les photodiodes $p-i-n$, etc.^[119].

Grâce à leur grande bande interdite, les nitrures présentent un grand intérêt pour la réalisation de dispositifs de détection dans l'UV avec des application dans l'analyse chimique et biologique, la détection des flammes et les communications intersatellites à $\lambda < 280$ nm. En particulier, les hétérostructures à base d'alliage AlGa_xN sont étudiées pour la réalisation de photodétecteurs UV aveugles à la lumière visible ("solar-blind"). Dans ce système, la réponse (mesurée en A/W) varie de trois à quatre ordres de grandeur autour de l'énergie de la bande interdite de l'alliage (figure I-6) ^[120].

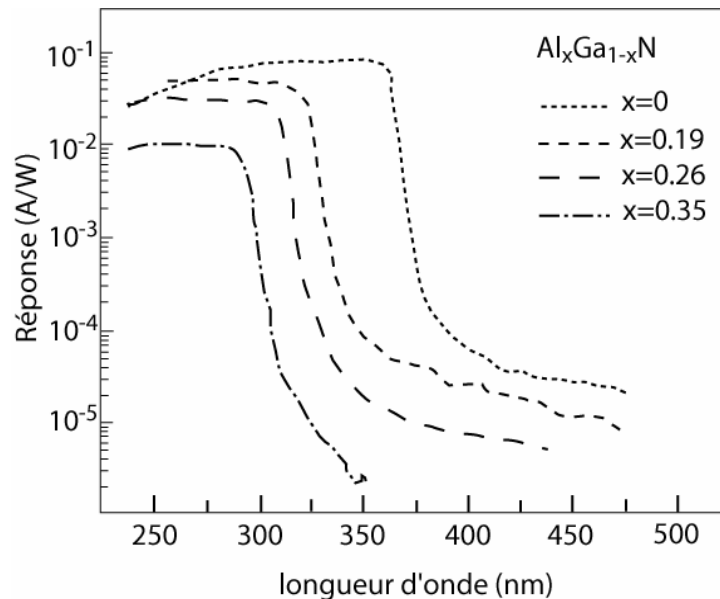


Figure I-6. Réponse en fonction de la longueur d'onde pour une diode Schottky en AlGa_xN avec différentes concentrations d'Al ^[120].

L'utilisation des nitrures pour les photodétecteurs présente des avantages liés à la bonne stabilité chimique, la résistance aux effets des radiations et à la bonne conductivité thermique. Les aspects qui nécessitent l'amélioration sont la qualité cristalline, la mobilité des porteurs ainsi que la mise au point de procédés technologiques fiables et reproductibles pour l'élaboration des dispositifs.

I.3.d Les transistors

Les caractéristiques des nitrures déjà évoquées dans les paragraphes précédents (stabilité et conductivité thermique, haute vitesse de saturation pour les électrons, large bande interdite, énergie du phonon, etc.), font des nitrures de bons candidats pour la réalisation de composants électroniques de puissance [121-123]. Différentes structures de transistors à effet de champ (MESFET, MISFET, JFET, MODFET etc.) ont été proposées et caractérisées [124]. Dans les transistors à hétérojonction, le gaz bidimensionnel est réalisé à l'interface AlGaN/GaN (figure I-7). Une forte densité surfacique d'électrons ($\sim 10^{13}/\text{cm}^2$) peut être atteinte grâce à la grande discontinuité en bande de conduction d'une part, et aux effets de polarisation d'autre part. Le champ interne entraîne une accumulation de charges à l'interface, qui est à l'origine d'une densité d'électrons de l'ordre de $10^{13}/\text{cm}^2$, même en absence de dopage intentionnel [125].

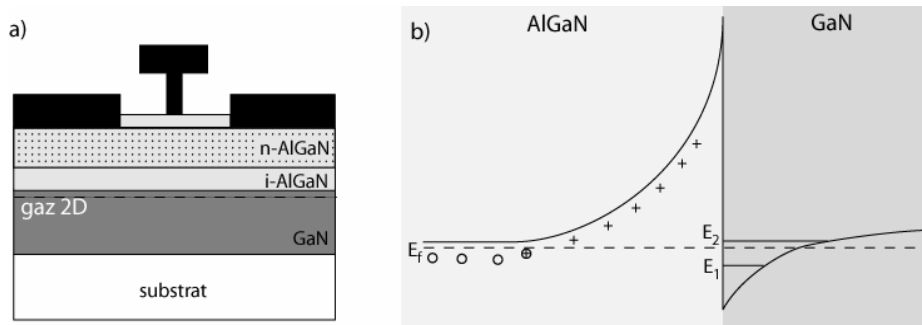


Figure I-7. a) Représentation schématique d'un transistor à effet du champ à modulation du dopage (MODFET) à base de GaN [124] et b) profil de la bande de conduction de l'hétérostructure AlGaN/GaN pour le même système.

La mobilité électronique dans les nitrures est généralement plus faible que dans les matériaux AlGaAs/GaAs. Toutefois, des valeurs de $2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ à 300K et $60000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ à 4K ont été rapportées pour les hétérostructures AlGaN/GaN sur substrat de SiC ou GaN [126,127]. Quelques caractéristiques des transistors dans les différents systèmes de matériaux sont données pour comparaison dans le tableau I-6.

	AlGaAs/GaAs	4H-SiC	AlGaN/GaN
Densité max. d'électrons (cm^{-2})	$2-3 \cdot 10^{12}$	/	$1-5 \cdot 10^{13}$
Champ de claquage ($\text{V}/\text{cm} \times 10^5$)	4	20	33
Mobilité électronique 2D (cm^2/Vs)	8500		2000
Vitesse de saturation ($\times 10^5 \text{ cm/s}$)	1	2	2.2
Conductivité thermique ($\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	0.53	4.9	1.3

Tableau I-6. Caractéristiques de transistors à base de différents semiconducteurs [121].

I.3.e Autres dispositifs

Les propriétés piézoélectriques des nitrures, en particulier des couches d'épaisseur micrométriques d'AlN, sont utilisées pour l'étude et la fabrication de dispositifs à onde de surface*. Un signal électrique radiofréquence est appliqué à travers une électrode interdigitée provoquant dans le matériau actif une déformation mécanique (*effet piézoélectrique inverse*). Cette onde de déformation se propage avec une certaine vitesse vers une électrode réceptrice, qui commute la déformation en signal électrique (*effet piézoélectrique*). En utilisant l'alliage AlGaIn, il est possible de varier la vitesse et la fréquence maximale de la fonction de transfert en changeant la concentration en aluminium^[8].

Les hétérostructures AlGaIn/GaN à base de diodes Schottky ou des transistors à haute mobilité d'électrons peuvent être appliquées à la détection des gaz. La structure est rendue sensible par l'introduction d'un contact actif (en platine ou palladium). L'adsorption des gaz (H₂, CO, NO₂) sur l'électrode active modifie les caractéristiques du dispositif tels que la hauteur de la barrière Schottky, le courant ou la densité du gaz 2D. On détecte alors ces variations en fonction de la nature et de la concentration du gaz^[128].

* Surface acoustic wave (SAW)

1.4 Confinement électronique et transitions optiques dans les nanostructures semiconductrices

Dans cette partie nous allons introduire les concepts fondamentaux sur les transitions optiques dans les semiconducteurs. Les applications aux dispositifs unipolaires de détection et d'émission dans le moyen et lointain infrarouge sont aussi présentées. Les matériaux nitrures se sont imposés récemment comme candidats pour étendre la longueur d'onde des dispositifs unipolaires vers le proche infrarouge. Nous présentons, dans la partie "état de l'art", les données disponibles actuellement dans la littérature sur ce sujet.

1.4.a Energies et fonctions d'onde dans un puits quantique

Pour introduire les transitions optiques dans les nanostructures semiconductrices nous considérons le cas d'un puits quantique. Il est constitué d'une couche d'épaisseur nanométrique comprise entre deux couches de matériau barrière. Pour obtenir le confinement des porteurs, le matériau constituant le puits (GaN) a une bande interdite inférieure à celle du matériau barrière (AlN).

Dans une approche de masse effective ^[129], on décrit la fonction d'onde électronique comme le produit de la fonction enveloppe f_i et de la fonction de Bloch u_ν , qui a la périodicité du réseau ^[130].

$$\psi_i(\mathbf{r}) = f_i(\mathbf{r})u_\nu(\mathbf{r}) \quad (\text{I-7})$$

où, i est l'indice relatif à la fonction enveloppe et ν celui de la bande considérée.

Le hamiltonien pour la fonction enveloppe comprend le terme cinétique et le potentiel du puits $V(\mathbf{r})$.

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 f_i(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})f_i(\mathbf{r}) = E_i f_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I-8})$$

On rappelle que si l'on suppose une masse effective m^* constante et indépendante de z , on peut effectuer la substitution $m_0 \rightarrow m^*$ dans l'équation de Schrödinger ^[131].

Dans un puits quantique le potentiel $V(\mathbf{r}) = V(z)$, vu que le confinement a lieu uniquement dans la direction de croissance. Les fonctions enveloppes sont, dans ce cas, séparées en produit d'ondes planes $e^{ik(x,y) \cdot \mathbf{r}}$ et d'une fonction $\chi(z)$, dépendante uniquement de la coordonnée z .

Le calcul analytique des fonctions d'onde dans un puits est possible seulement dans le cas simple d'un puits quantique avec des barrières de potentiel infini. Les solutions pour $\chi(z)$ sont alors des fonctions proportionnelles à $\sin(k_z z)$ qui s'annulent à l'interface du puits avec les barrières. L'étape suivante consiste à introduire des barrières finies avec une discontinuité ΔE_c

(ΔE_v) en bande de conduction (valence). Une solution numérique ou graphique est alors possible et les solutions des fonctions d'onde dans le puits sont de type sinus (cosinus) pour les états pairs (impairs) avec une décroissance exponentielle dans les barrières ^[132].

Ces deux cas ne sont pas suffisants pour décrire correctement les états dans un puits quantique des nitrures où les énergies et les fonctions d'onde sont fortement perturbées par le champ interne. En présence d'un champ électrique le hamiltonien pour la fonction $\chi(z)$ devient :

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 \chi_n(z)}{dz^2} + (V(z) + eFz) \chi_n(z) = E_n \chi_n(z) \quad (\text{I-9})$$

avec e la charge de l'électron et F le champ (considéré constant) dans le puits. Si on pose $V(z)=0$ et les barrières de potentiel infinies, on obtient pour solutions les fonctions d'Airy :

$$\chi(z) \propto Ai\left(\frac{2m^*}{\hbar^2 e^2 F^2}\right)^{1/3} (EFz - E_n) \quad (\text{I-10})$$

où on peut utiliser une expression simplifiée des valeurs propres, valable pour les petites valeurs de n :

$$E_n \approx \left(\frac{\hbar^2}{2m^*}\right)^{1/3} \left(\frac{3\pi e F}{2} \left(n + \frac{3}{4}\right)\right)^{3/2} \quad (\text{I-11})$$

Malgré l'analyticité des solutions, les fonctions d'Airy sont très peu utilisées en pratique. La raison évidente est que l'approximation des barrières infinies est très rarement justifiée dans les cas réels.

Parmi les méthodes les plus utilisées pour le calcul des énergies et des fonctions d'onde dans les hétérostructures on citera: les différences finies, les matrices de transfert, les éléments finis ou la théorie $k \cdot p$. Une description des différents modèles de calcul peut être trouvée dans ^[1] et dans les références citées dans cet article.

I.4.b Effets du champ interne dans les hétérostructures

Nous nous concentrons dans ce paragraphe sur les effets du champ interne sur les énergies et les fonctions d'onde des états en bande de conduction dans les hétérostructures de GaN/AlN.

Dans le cas d'un puits quantique isolé de GaN avec des barrières infinies d'AlN, le champ à l'intérieur du puits F_p est égal à ^[133]:

$$F_p = \frac{P_b - P_p}{\varepsilon_p \varepsilon_0} \quad (\text{I-12})$$

où P_p (P_b) est la polarisation totale, spontanée et piézoélectrique, dans le puits GaN (barrière AlN), ε_p est la constante diélectrique du GaN et ε_0 la permittivité du vide. En utilisant les valeurs

de discontinuité de polarisation calculées dans le paragraphe I.1.b, on obtient un champ théorique de l'ordre de 10 MV/cm. Notons que si la polarisation $|P_b| > |P_p|$ totale dans la barrière est supérieure à celle du matériau puits, le signe du champ est négatif par rapport à la direction de croissance "face gallium". Les directions des polarisations spontanées et piézoélectriques pour une hétérostructure AlN/GaN/AlN sont montrées en figure I-8 en supposant les couches de GaN en compression et les couches d'AlN en tension. La discontinuité de polarisation aux interfaces induit l'apparition de charges fixes indiquées par σ^+ et σ^- , qui créent le champ interne F . Les charges mobiles présentes dans le GaN ou l'AlN à cause du dopage résiduel par exemple, sont attirées vers l'interface σ^+ et peuvent former un gaz bidimensionnel d'électrons ^[134].

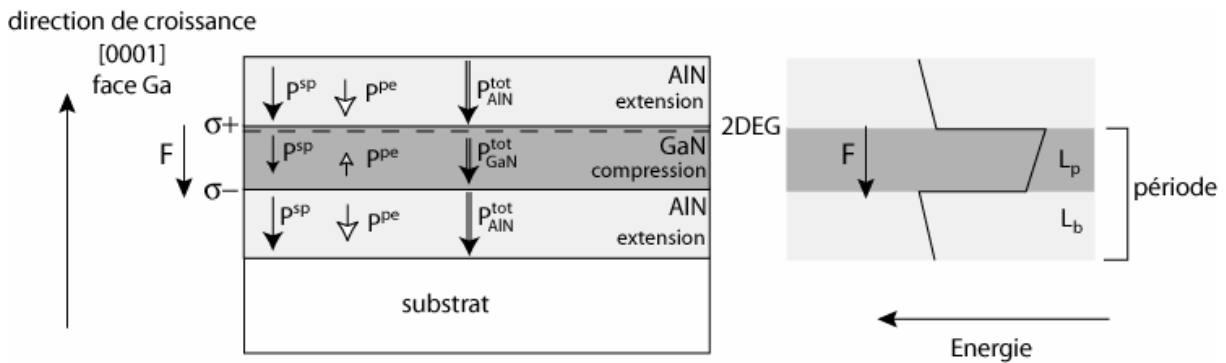


Figure I-8. Polarisation spontanée et piézoélectrique dans une hétérostructure de GaN/AlN contrainte (gauche) avec le profil de potentiel en bande de conduction correspondant (droite).

Dans une hétérostructure périodique, si l'on peut supposer une chute de potentiel nulle aux bornes de chaque période, on a alors la relation suivante ^[135]:

$$-e(L_b F_b + L_p F_p) = 0 \quad (\text{I-13})$$

où L_p (L_b) est l'épaisseur du puits (de la barrière) et F_p (F_b) le champ dans le GaN (AlN).

D'autre part, la continuité de la composante normale du vecteur de déplacement à travers l'interface puits/barrière impose que:

$$\varepsilon_0 \varepsilon_p F_p + P_p = \varepsilon_0 \varepsilon_b F_b + P_b \quad (\text{I-14})$$

Avec ces deux conditions le champ dans les puits est donné par:

$$F_p = \frac{P_b - P_p}{\varepsilon_0} \frac{L_b}{\varepsilon_p L_b + \varepsilon_b L_p} \quad (\text{I-15})$$

Pour le champ dans la barrière on a la relation suivante:

$$F_b = -\frac{P_b - P_p}{\varepsilon_0} \frac{L_p}{\varepsilon_p L_b + \varepsilon_b L_p} \quad (\text{I-16})$$

Le champ dans le puits et dans la barrière dépend ainsi de la discontinuité de polarisation à l'interface et des épaisseurs relatives du puits de la barrière. Par la suite, nous utiliserons l'approximation $\varepsilon_p \approx \varepsilon_b$ qui simplifie ultérieurement ces expressions.

I.4.c Transitions optiques

On considère maintenant l'interaction avec une onde dont le champ électromagnétique est décrit par:

$$\mathbf{E} = E_0 \mathbf{e} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (\text{I-17})$$

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

Le hamiltonien d'interaction dans l'approximation dipolaire H' est donné par ^[136]:

$$H' = \left(\frac{e}{m^* c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \right) \quad (\text{I-18})$$

avec e la charge de l'électron, c la vitesse de la lumière, \mathbf{A} le potentiel vecteur et \mathbf{p} la quantité de mouvement de l'électron. En utilisant la règle d'or de Fermi, la probabilité de transition, par unité de temps, d'un état initial i (d'énergie E_i) vers un état final j (d'énergie E_j) s'écrit:

$$W_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 E_0^2}{4m_0 \omega^2} \left| \langle i | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | j \rangle \right|^2 \delta(E_j - E_i - \hbar\omega) \quad (\text{I-19})$$

On peut expliciter l'élément de matrice de l'équation précédente en utilisant l'équation I-7:

$$\langle i | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | j \rangle = e \cdot \langle u_\nu | \mathbf{p} | u_{\nu'} \rangle \langle f_n | f_{n'} \rangle + e \cdot \langle u_\nu | u_{\nu'} \rangle \langle f_n | \mathbf{p} | f_{n'} \rangle \quad (\text{I-20})$$

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

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

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

transition intrabandes. En premier lieu, les transitions sont interdites entre les états de même parité. Les transitions permises sont e_1-e_2 , e_2-e_3 etc., mais pas e_1-e_3 , e_2-e_4 , etc. Ceci est strictement vrai seulement dans un puits de potentiel symétrique. Dans le puits de GaN/AlN en phase wurtzite avec une croissance selon l'axe c , le potentiel est asymétrique à cause de la présence du champ interne. Cette règle de sélection n'est plus valable et toutes les transitions deviennent permises.

La deuxième règle de sélection impose qu'une transition inter-sous-bande est polarisée selon l'axe du confinement quantique (l'axe de croissance pour un puits) ^[129]. Cette condition reste vraie pour un puits de potentiel de forme quelconque. Elle est souvent invoquée comme critère pour distinguer une transition inter-sous-bande d'autres types de transition possibles dans une hétérostructure et est d'autant plus vraie que les couplages entre bandes sont faibles.

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

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

$$\mu_{nn'} = e \langle n | z | n' \rangle \mathbf{e} \cdot \mathbf{z} \quad (\text{I-21})$$

où e est la charge de l'électron et \mathbf{e} le vecteur de polarisation. La longueur équivalente du dipôle pour la transition e_1-e_2 dans un puits infini est de l'ordre de 18% de la largeur du puits ^[137].

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

$$f_{nn'} = \frac{2}{m_0 \hbar \omega_{nn'}} \left| \langle n | p_z | n' \rangle \right|^2 = \frac{2m_0 \omega_{nn'}}{\hbar} \left| \langle n | z | n' \rangle \right|^2 \quad (\text{I-22})$$

Comme pour les fonctions d'onde, il est possible d'évaluer analytiquement la force d'oscillateur pour une transition intrabande seulement dans le cas d'un puits quantique carré avec des barrières de potentiel infinies. Dans ce cas, f_{12} vaut $\approx 0.96m_0/m^*$ ^[137]. Dans tous les autres cas, on doit utiliser une méthode numérique et disposer d'une bonne description des fonctions d'onde du système.

La force d'oscillateur f est une grandeur universelle qui permet de comparer l'intensité des transitions optiques dans des systèmes différents. À l'aide de cette grandeur, nous pouvons estimer l'intensité des transitions dans les semiconducteurs. Pour un matériau massif, la transition interbande, comme nous avons vu auparavant, est proportionnelle à l'extension des fonctions de Bloch.

Dans le cas d'une transition excitonique, f est plus élevée à cause de la localisation des fonctions d'ondes des électrons et des trous. On peut estimer que le facteur multiplicatif est de l'ordre de N/n , où N est le nombre des cellules unitaires dans le cristal et n le nombre des cellules unitaires dans le volume excitonique*. Pour un exciton en 2D on s'attend à une exaltation supplémentaire d'environ un facteur 16 par rapport au cas de l'exciton 3D, due à la réduction du rayon de Bohr^[132].

I.4.d Transitions interbandes et inter-sous-bandes en présence du champ interne.

Dans cette partie nous analysons l'influence du champ interne sur les transitions optiques interbandes et inter-sous-bandes dans les puits GaN/Al(Ga)N.

L'effet du champ interne sur l'énergie des transitions interbandes des puits quantiques est connu sous le nom d'*effet Stark quantique confiné*^[132]. Comme l'illustre schématiquement la figure I-9, l'énergie de la transition e_1-h_1 subit un décalage vers le rouge avec le champ interne. Pour des puits larges, l'énergie de la transition e_1-e_2 , peut ainsi descendre au-dessous de l'énergie de la bande interdite du GaN massif^[138].

Les fonctions d'ondes des états fondamentaux des électrons et des trous sont spatialement séparées par le champ interne avec une réduction de l'intégrale de recouvrement et une augmentation du temps de recombinaison radiative.

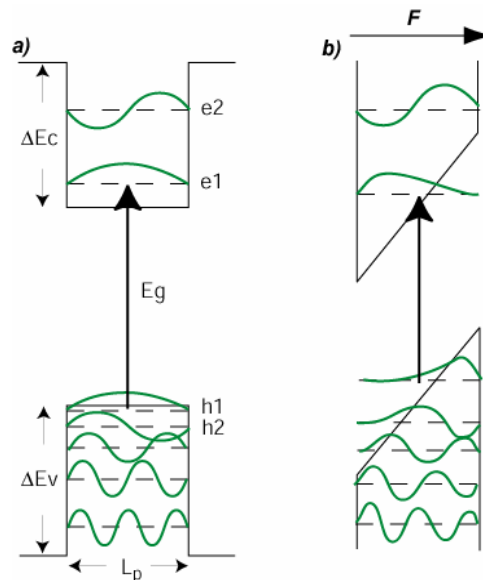


Figure I-9. Etats en bande de conduction et en bande de valence pour un puits quantique sans champ (a) et avec un champ dans la direction de croissance (b).

* Le volume "occupé" par un exciton est $\sim (a_B)^3$ où a_B est le rayon de Bohr de l'exciton.

En ce qui concerne les niveaux de la bande de conduction, le comportement en fonction du champ est plus complexe. La figure I-10 illustre l'évolution des énergies et des fonctions d'onde dans un puits quantique en fonction de la discontinuité de polarisation aux interfaces GaN/AlN.

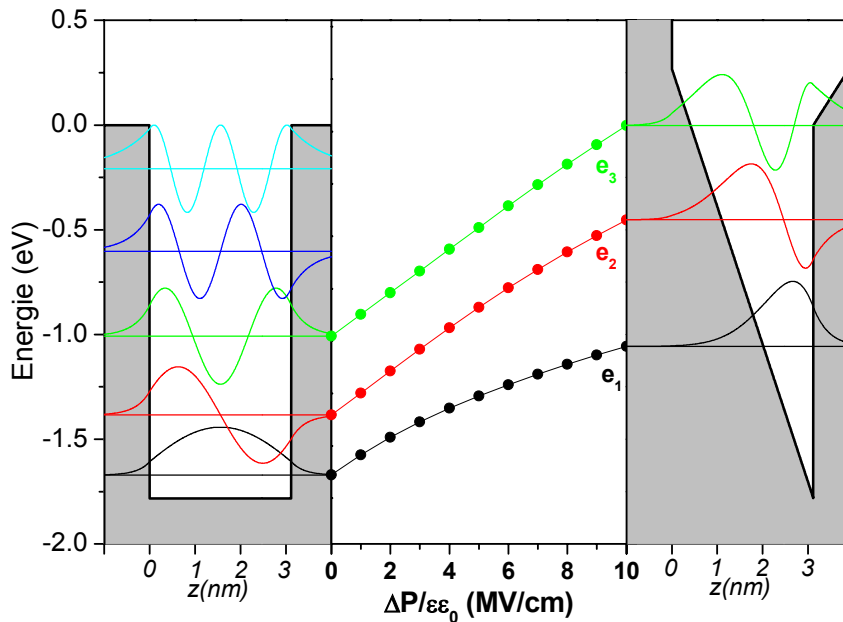


Figure I-10. Profil de bande de conduction d'un puits de GaN/AlN avec les énergies du confinement et les fonctions enveloppes (gauche). Évolution des niveaux d'énergie en fonction de la discontinuité de polarisation (centre). Profil de la bande de conduction correspondant à une discontinuité de polarisation de 10 MV/cm (droite). Ce calcul est obtenu par une résolution auto-cohérente des équations de Schrödinger et Poisson dans l'approximation de la masse effective. Les champs dans le puits et dans les barrières ont été calculés selon les relations I-15 et I-16.

À gauche en figure I-10, nous trouvons la situation de "bande plate" sans champ interne. Pour le puits de 3 nm d'épaisseur, on trouve cinq niveaux confinés. En augmentant la discontinuité de polarisation (et ainsi le champ dans les puits et les barrières), les niveaux se trouvent de plus en plus haut en énergie par rapport au bas du potentiel du puits. L'écart entre les niveaux e_1 - e_2 augmente fortement avec le champ. Les niveaux supérieurs se rapprochent progressivement à la barrière d'AlN et ne sont plus confinés dans les puits. À droite nous trouvons le cas limite correspondant à une discontinuité de polarisation $\Delta P/\epsilon_0\epsilon_p$ de 10 MV/cm. Les niveaux confinés sont seulement au nombre de trois et leur énergie est fortement affectée par la valeur du champ. Le potentiel de confinement est donné, d'une part par l'interface AlN/GaN de droite et d'autre part, par la valeur du champ interne. Autrement dit, la position des niveaux ne dépend plus beaucoup de la largeur du puits, mais principalement du champ interne.

Deuxièmement, notons que le potentiel de confinement n'est plus symétrique par rapport au centre du puits. La règle de sélection qui interdisait les transitions entre les niveaux de même parité est donc brisée. Les transitions e_1 - e_3 , e_2 - e_4 etc., deviennent ainsi permises.

L'influence du champ interne sur la position des niveaux d'énergie n'est pas la même pour les puits fins ($L_p < 1$ nm) et épais ($L_p > 2$ nm). Nous illustrons sur la figure I-11 le profil de la bande de conduction dans les deux cas. Pour le puits de 1 nm, il y a seulement deux niveaux confinés en bande de conduction, dont e_2 qui est très proche de la barrière. Le niveau fondamental e_1 se trouve en dehors du potentiel triangulaire et sa position est peu sensible à la valeur du champ interne. Le confinement est donc déterminé principalement par la largeur du puits. La position du deuxième niveau e_2 , va dépendre fortement de la discontinuité en bande de conduction. Nous voyons qu'en réduisant la largeur du puits le premier niveau va être de plus en plus confiné alors que e_2 est verrouillé dans la barrière. L'énergie e_1 - e_2 présente donc un maximum pour $L_p \approx 1$ nm et décroît pour des épaisseurs du puits plus fines.

Pour les puits de 2 nm, les deux premiers niveaux sont confinés par le potentiel triangulaire. La position et l'écart entre ces niveaux sont déterminés exclusivement par la valeur du champ.

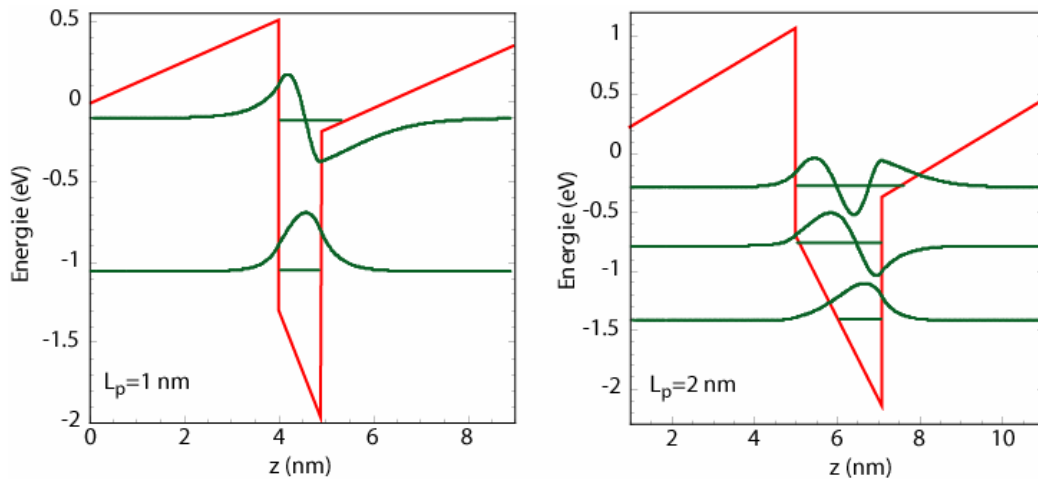


Figure I-11. Profil de la bande de conduction d'un puits GaN/AlN de 1 nm (gauche) et 2 nm (droite). La discontinuité de polarisation $\Delta P/\epsilon_0\epsilon_p$ est de 8 MV/cm dans les deux cas.

Pour les épaisseurs intermédiaires, avec $1 \text{ nm} < L_p < 2 \text{ nm}$, le premier niveau est situé dans la partie triangulaire du potentiel alors que le deuxième se trouve confiné par les interfaces. En augmentant la valeur du champ les deux niveaux montent simultanément par rapport au bas de bande. Il se trouve que l'écart entre e_1 - e_2 augmente légèrement avec le champ.

Nous concluons cette partie avec la remarque suivante: le champ interne joue un rôle très important sur les énergies des transitions interbandes (via l'effet Stark quantique confiné) et inter-sous-bandes dans les puits épais ($L_p > 2$ nm). Pour les puits plus fins, l'énergie de la transition e_1 - e_2 est moins sensible à la valeur du champ mais plus sensible à la discontinuité en bande de conduction car le deuxième niveau (e_2) est confiné à proximité de la barrière d'AlN.

I.4.e Dispositifs unipolaires

Les transitions inter-sous-bandes sont actuellement à la base du fonctionnement de plusieurs composants optiques dans le moyen et lointain infrarouge. Dans cette partie, nous allons donner quelques exemples de dispositifs de détection, de modulation et d'émission à base de puits quantiques.

Le dispositif le plus simple du point de vue du principe de fonctionnement est le photodétecteur infrarouge à puits quantiques*. La structure active est composée de plusieurs puits quantiques compris entre deux contacts ohmiques. Sous une différence de potentiel, les électrons (ou les trous) dans le niveau fondamental du puits absorbent la radiation infrarouge et transitent de l'état excité vers le continuum par effet tunnel, donnant lieu à un photo-courant. Ce principe est illustré en figure I-12 pour les puits GaAs/AlGaAs.

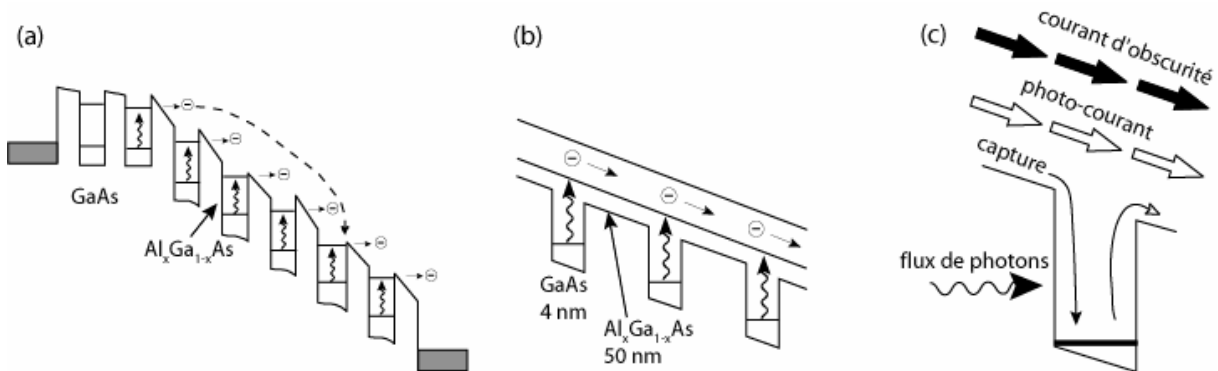


Figure I-12. Photodétecteurs à puits quantiques avec des transitions de type lié-lié (a) et lié-continuum (b). Les mécanismes d'émission et de capture des porteurs en l'absence de lumière (flèches noires) et sous illumination (flèches blanches), sont indiqués (c) ^[139].

Le premier photodétecteur de ce type basé sur les transition entre les états liés dans le système GaAs/Al_{0.25}Ga_{0.75}As a été démontré en 1987 par Levine ^[140]. Plusieurs conceptions de la zone active ont été proposées depuis, se basant sur les transitions de type liée-continuum, liée-quasi continuum ou encore des transitions entre des états de mini bandes dans les structures à superréseaux ^[141,142]. Les figures de mérite utilisées pour caractériser le fonctionnement des photodétecteurs infrarouges sont le NEP[†], la détectivité D*, la réponse, le courant d'obscurité et l'efficacité quantique ^[143]. Les valeurs typiques des ces grandeurs ainsi que la comparaison avec les autres types de détecteurs sont données dans la littérature ^[144].

* Quantum well infrared photo-detector (QWIP)

† Noise équivalent power

Les applications des QWIPs sont principalement liées à l'imagerie thermique dans les fenêtres de transparence de l'atmosphère entre 3-5 μm ou 8-12 μm . Les dispositifs à base de GaAs/AlGaAs permettent de couvrir les longueurs d'onde entre 8-12 μm alors que le système InGaAs/AlGaAs est utilisé à courte longueur d'onde.

Les modulateurs électrooptiques reposent sur la modulation de l'absorption inter-sous-bandes dans les puits quantiques en présence d'un champ électrique externe ^[145]. Les différents mécanismes à la base de l'effet de modulation sont: l'effet Stark ^[146,147], l'interférence quantique ^[148], ou le transfert de charge ^[149,150]. Des modulateurs inter-sous bandes de phase et d'amplitude tout-optiques ont aussi été démontrés ^[151].

Les lasers à cascade quantique (LCQ), ont été démontrés pour la première fois par J.Faist dans l'équipe de F. Capasso aux Bell Laboratories en 1994 ^[152]. Aujourd'hui ces dispositifs sont considérés comme l'état de l'art en termes de maîtrise des techniques de croissance et d'ingénierie de la structure des bandes. Les lasers à cascade quantique à base d'hétérostructures de AlInAs/ GaInAs accordées en maille à InP permettent de couvrir la gamme spectrale 4.3-24 μm ^[153]. En utilisant des couches AlInAs/ GaInAs contraintes on peut atteindre 3.4 μm ^[154]. Les LCQ ont aussi été démontrés et développés dans les hétérostructures AlGaAs/GaAs dans l'équipe de C.Sirtori à Thalès, avec des performances qui se rapprochent de celles des dispositifs sur InP ^[155]. Les systèmes InAs/AlSb ^[156] et $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{AlAs}_{0.56}\text{Sb}_{0.44}$ ^[157] sont également étudiés pour les applications à 3-5 μm . Contrairement aux diodes lasers interbandes, la lumière émise par les LCQ est polarisée TM ce qui *a priori* ne permet pas d'émission par la surface. Récemment, l'émission verticale a été obtenue en couplant un LCQ avec un cristal photonique ^[158]. Des articles de revue exhaustives sur la conception, les performances et les applications des lasers à cascade quantique sont disponibles dans la littérature ^[159,160].

Les lasers inter-sous-bandes pompés optiquement ont été proposée des 1995 ^[161] et démontrés en 1997 à l'Institut d'Electronique Fondamentale ^[162]. La structure de ce laser à fontaine quantique, illustrée sur la figure I-13, est constituée de deux puits couplés. Le pompage optique est effectué avec un laser CO₂ pour exciter les porteurs du niveau fondamental e_1 au niveau e_3 . L'émission laser a lieu entre le niveau e_3 et e_2 à 14-15.5 μm , suivie par une relaxation rapide vers le niveau e_1 assistée par un phonon optique. Les lasers à fontaine quantique, étant pompés optiquement, ne nécessitent pas de couches d'injection ni de contacts électriques, comme c'est le cas pour le LCQ. De ce point de vue, ce principe de fonctionnement de la structure du laser à fontaine est prometteur pour la réalisation de dispositifs d'émission inter-sous bandes dans les nitrures. La conception d'une telle structure dans le système GaN/AlN est en cours d'étude au laboratoire par M.Tchernycheva. Sa réalisation nécessite une bonne

connaissance des paramètres des matériaux, notamment le champ interne qui détermine la position ainsi que de l'alignement des niveaux dans les deux puits.

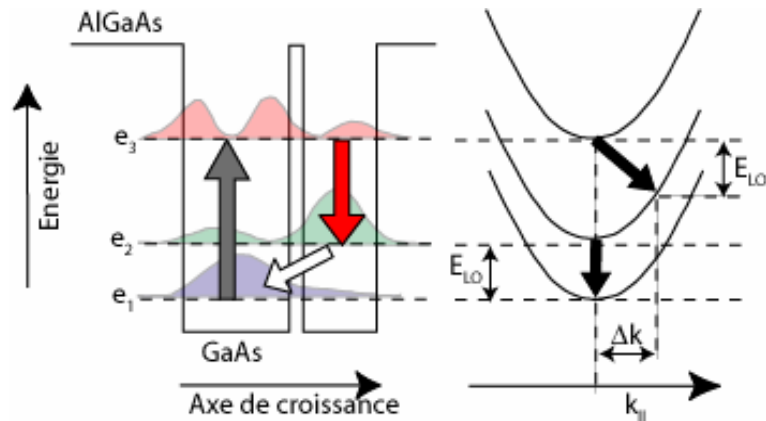


Figure I-13. Profil de potentiel avec les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde (gauche) et dispersion de l'énergie en fonction du vecteur d'onde dans le plan des couches (droite) pour un laser à fontaine quantique. Les flèches correspondent à l'absorption du faisceau pompe entre e_1 et e_3 , l'effet laser entre e_3 et e_2 et la relaxation assisté par le phonon LO entre e_2 et e_1 .

Citons enfin les effets non-linéaires géants dans les puits quantiques tels que la génération de la deuxième, troisième harmonique et de la différence de fréquence caractérisées par les coefficients $\chi^{(2)}(2\omega)$, $\chi^{(3)}(3\omega)$ et $\chi^{(2)}(\omega_1-\omega_2)$, respectivement ^[163]. Ces effets sont possibles dans les structures asymétriques tels que les puits sous champ électrique ^[164], les puits asymétriques ^[165] et les puits couplés. Dans les puits de nitrures, on peut s'attendre à des effets non-linéaires même dans les puits simples, car le potentiel est rendu asymétrique par le champ interne ^[166].

I.4.f Discontinuité de bande dans les matériaux semiconducteurs

La valeur de la discontinuité en bande de conduction (ou valence) impose la limite à courtes longueurs d'onde pour les transitions inter-sous-bandes. Pour couvrir les longueurs d'ondes du proche infrarouge, les matériaux à base d'arséniures et de phosphures ne sont plus suffisants et on doit se tourner vers de nouveaux systèmes. En figure I-14 (gauche), on montre la discontinuité en bande de conduction des matériaux nitrures d'éléments III en phase wurtzite et de l'interface AlN/6H-SiC. Le couple de matériaux le plus adapté pour obtenir des transitions ISB à courtes longueurs d'onde est GaN/Al(Ga)N avec les barrières d'Al(Ga)N à haute teneur en aluminium. Pour les hétérostructures à base de InN on indique sur la figure les valeurs estimées pour une bande interdite de 0.8 eV (traits pleins), et les anciennes valeurs correspondants à 1.95 eV (en pointillé). On trouve ainsi une discontinuité pour GaN/InN de l'ordre de 1.8 eV. La discontinuité entre InN et AlN est encore plus élevée mais le désaccord de maille devient très important (12%).

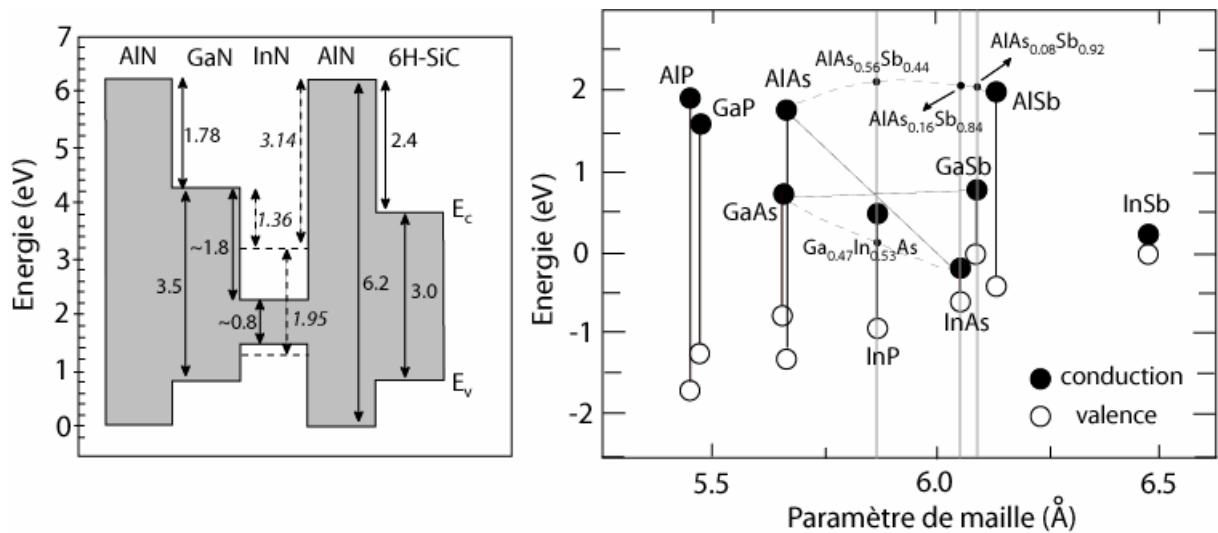


Figure I-14. Discontinuité des bandes pour les nitrures d'éléments III et le 6H-SiC (gauche)^[8]. Les lignes pointillées indiquent les paramètres correspondants à une bande interdite d'InN de 1.95 eV. À droite l'alignement des bandes pour les autres semiconducteurs III-V^[1].

L'alignement de bande dans les hétérostructures de Al(Ga)N/GaN et In(Ga)N/GaN a été déterminé expérimentalement à partir de mesures de spectroscopie de photoémission des rayons-X, photoluminescence et cathodoluminescence^[167]. Les valeurs rapportées par différents auteurs varient entre 0.5 et 1.4 eV pour la discontinuité en bande de valence (ΔE_v) à l'interface GaN/AlN dans la phase wurtzite. Une telle dispersion peut s'expliquer par les variations de la contrainte résiduelle dans les échantillons épitaxiés dans des conditions et sur des substrats différents. Les

valeurs théoriques calculées sont généralement comprises entre 0.7 et 0.8 eV [168-171]. Contrairement à la phase blende de zinc, dans la phase wurtzite, la discontinuité de bande pour l'interface GaN/AlN n'est pas équivalente à celle de AlN/GaN. Les calculs de [172] montrent une forte asymétrie avec une valeur de ΔE_v de 0.2 eV pour AlN/GaN due à l'effet piézoélectrique. La valeur généralement acceptée pour le système GaN/AlN est de 0.8 eV pour ΔE_v et une discontinuité en bande de conduction ΔE_c d'environ 1.8 eV.

D'autre part, une discontinuité de bande proche de 2 eV peut être obtenue en utilisant les ternaires In(Ga)As pour le matériau puits et Al(As)Sb pour les barrières (à droite en figure I-14). Citons les valeurs de $\Delta E_c \approx 2.1$ eV pour le système InAs/AlSb [173], ou $\Delta E_c \approx 1.6$ eV pour $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{AlAs}_{0.56}\text{Sb}_{0.44}$ accordé en maille à InP [174]. L'utilisation de matériaux à "petit gap" pour les transitions inter-sous-bandes à courte longueur d'onde nécessite la prise en compte de la forte non parabolicité en bande de conduction [175]. Du point de vue de la croissance, le contrôle des interfaces est un point crucial pour la réalisation d'hétérostructures et de dispositifs [176].

Les hétérostructures II-VI comme BeTe/ZnSe avec un alignement de type II montrent une discontinuité encore plus élevée, proche de 2.3 eV [177]. Les études sur l'état des interfaces et les phénomènes de diffusion dans les hétérostructures II-VI sont actuellement en cours [178].

1.4.g Etat de l'art pour les transitions inter-sous-bandes aux longueurs d'ondes 1.3-1.55 μm

Comme nous avons pu le voir précédemment, les transition inter-sous-bandes et leurs applications étaient jusqu'à récemment restreintes au domaine du moyen et lointain infrarouge. Les premiers travaux sur les hétérostructures inter-sous-bandes permettant de couvrir la gamme 1.3-1.55 μm ont démarré au milieu des années '90.

L'absorption inter-sous-bandes à 1.55 μm a été démontrée pour la première fois dans les puits quantiques de InGaAs/AlAs [179,180]. Les absorptions ajustables dans la bande 1.3-1.55 μm ont été ensuite observés dans les puits isolés ou couplés de $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{AlAs}_{0.56}\text{Sb}_{0.44}$, accordés en maille à InP [181-184]. Le temps de relaxation subpicoseconde des électrons entre sous-bandes a été estimé à partir du temps de retour à l'équilibre de l'absorption ISB. La commutation optique à 1.55 μm a été démontrée dans les puits couplés $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{AlAs}/\text{AlAs}_{0.56}\text{Sb}_{0.44}$ [185,186].

Récemment, des absorptions inter-sous-bandes à ~ 1.6 μm ont été rapportées dans les puits ZnSe/BeTe [187] et CdS/ZnSe/BeTe [188]. Ce dernier système présente une discontinuité de bande de conduction de 3.1 eV. Le temps de relaxation ISB mesuré à 1.82 μm est de 270 fs.

L'utilisation des matériaux nitrures pour les application à $\lambda=1.55$ μm a été évoquée pour la première fois en 1997 par Suzuki et Iizuka [189]. Le système des puits Al(Ga)N/GaN s'impose

alors naturellement grâce à la grande valeur de la discontinuité en bande de conduction. Les applications visées par cette équipe de Toshiba sont les commutateurs optiques ultrarapides. Ce travail théorique prévoit des transitions e_1-e_2 à 1.55 μm , pour des barrières à haute teneur en aluminium (70-80%) et des puits de GaN de 5 à 6 monocouches (1.3-1.5 nm) avec des temps de relaxation de 80 fs. Cette valeur va être révisée ^[190] où les auteurs calculent un temps de relaxation de 100 fs et un temps de déphasage de 10 fs à 1.55 μm .

La maîtrise de la croissance des hétérostructures de AlGaIn/GaN par MOCVD permet en 1999 la réalisation des puits quantiques multiples de $\text{Al}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{N}/\text{GaN}$ ^[191]. Les transitions inter-sous-bandes sont observées par spectroscopie en réflexion totale atténuée (ATR) aux énergies de 3 μm et 4 μm pour des puits de 3 nm et 6 nm d'épaisseur, respectivement. Le temps de relaxation ultrarapide (<150 fs à 4.5 μm) a été confirmé expérimentalement par les mêmes auteurs de l'équipe de Toshiba en 2000 sur un échantillon contenant 200 périodes de puits ^[192].

Au cours de l'année 2000, *C.Gmachl et al.* au Bell Laboratoires fabriquent par EJM des puits $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ multiples avec x entre 65 et 85% ^[193,194]. Les longueurs d'onde couvertes sont entre 4.15 μm et 1.41 μm pour les largeurs de puits entre 3 nm et 1.2 nm, respectivement. Le dopage est effectué soit directement dans les puits GaN, soit dans les puits des superréseaux de AlGaIn/GaN adjacents. Le temps de relaxation d'électrons mesuré à 1.7 μm est de 370 fs ^[195]. Des puits couplés sont également réalisés et caractérisés en termes d'absorption inter-sous-bande avec des temps de relaxation de ~ 160 fs à 1.55 μm ^[196,197].

Les premiers puits quantiques de GaN avec les barrières d'AlN sont réalisés par EJM par Iizuka et al. en 2002 ^[198]. Les longueurs d'onde couvertes sont 1.3-2.2 μm et le champ interne estimé à 4-6 MV/cm. Le temps de relaxation mesuré à 1.47 μm est de ~ 400 fs. Un seul résultat d'absorption ISB dans les puits de GaN/AlN épitaxiés sur le plan a a été rapporté par l'équipe de Bell Labs ^[199]. Dans ce cas on s'affranchit des effets de la polarisation spontanée.

La longueur d'onde inter-sous-bande la plus courte (1.08 μm) a été rapportée par *Kishino et al.* pour un puits de 3 monocouches de GaN ^[200]. Cette valeur est proche de la limite imposée par la discontinuité en bande de conduction pour le système GaN/AlN. La dynamique de relaxation (~ 140 fs) et la susceptibilité de troisième ordre ($\chi^{(3)}=5.5 \times 10^{-18} \text{m}^2/\text{V}^2$) ont été mesurées à 1.55 μm en configuration de Brewster pour un échantillon de 292 puits quantiques GaN/AlN épitaxiés par EJM ^[201].

En 2003 l'équipe de l'université de Tokyo fabrique des puits GaN/AlN avec 200 périodes par MOCVD ^[202]. La résonance à 1.68 μm initialement attribuée à une absorption ISB a ensuite été démentie par les auteurs ^[203].

Nous verrons dans ce manuscrit que dans les puits quantiques dopés et non dopés fabriqués par EJM, nous pouvons ajuster les transitions ISB dans la gamme 1.45-2 μm en faisant varier l'épaisseur des couches [204-206].

La figure suivante (I-15) récapitule les énergies de la transition $e_1 - e_2$ mesurées par les différentes équipes en fonction de l'épaisseur des puits.

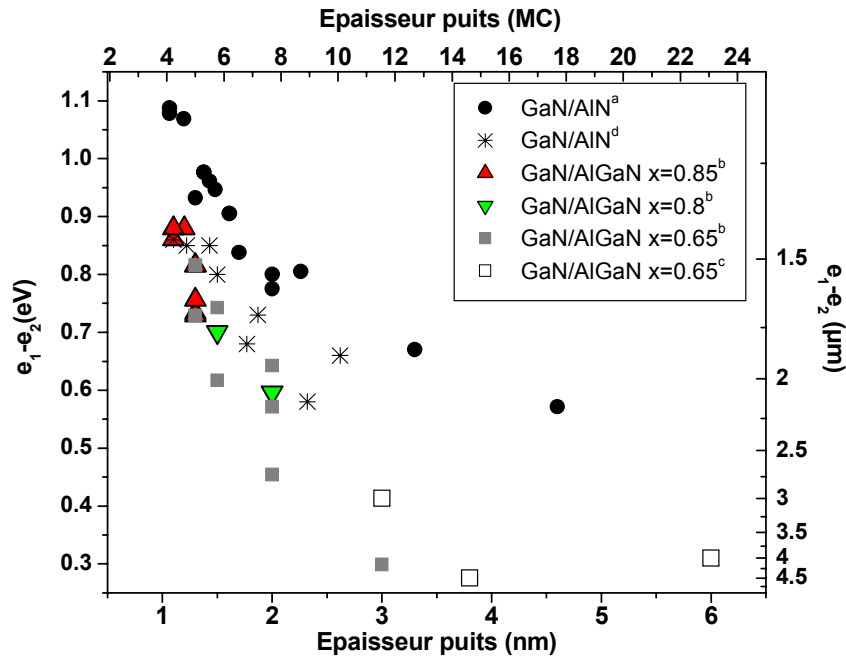


Figure I-15. Energies des transitions ISB en fonction de l'épaisseur des puits GaN/Al_xGa_{1-x}N d'après les données en littérature (a: [41,198,200], b: [193,194,197], c: [191,192] et d: ce travail. Les symboles pleins (vides) correspondent aux échantillons fabriqués par EJM (MOCVD).

Hoshino *et al.* ont observé l'absorption $e_1 - e_3$ dans des puits multiples MOCVD de Al_{0,56}Ga_{0,44}N/GaN [207]. Cette absorption est permise dans les puits de nitrures à cause du potentiel asymétrique.

Une diode tunnel résonante en GaN/AlN a été réalisée avec des performances controversées qui n'ont pas été reproduites jusqu'au présent [208-210].

D.Hofstetter *et al.* à l'université de Neuchâtel ont démontré le premier photodétecteur infrarouge à base des puits quantiques de GaN/AlN avec une réponse de 20 $\mu\text{A/W}$ à 1.55 μm [211].

Plusieurs groupes ont calculé le confinement électronique des puits quantiques et des superréseaux d'Al(Ga)N/GaN pour les applications dans le proche infrarouge [212-216].

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, et L. R. Ram-Mohan, *Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys*, J. Appl. Phys. **89**, 5815-75 (2001).
- [2] E. S. Hellman, *The polarity of GaN: a critical review*, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research **3**, 1-11 (1998).
- [3] F. Bernardini, V. Fiorentini, et D. Vanderbilt, *Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides*, Phys. Rev. B **56**, R10024-7 (1997).
- [4] O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger, et J. Hilsenbeck, *Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGaIn/GaN heterostructures*, J. Appl. Phys. **85**, 3222-33 (1999).
- [5] O. Ambacher, B. Foutz, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, A. J. Sierakowski, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, A. Mitchell, et M. Stutzmann, *Two dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization in undoped and doped AlGaIn/GaN heterostructures*, J. Appl. Phys. **87**, 334-44 (2000).
- [6] T. V. Shubina, A. A. Toropov, V. N. Jmerik, M. G. Tkachman, A. V. Lebedev, V. V. Ratnikov, A. A. Sitnikova, V. A. Vekshin, S. V. Ivanov, P. S. Kop'ev, P. Bigenwald, J. P. Bergman, P. O. Holtz, et B. Monemar, *Intrinsic electric fields in N-polarity GaN/Al_xGa_{1-x}N quantum wells with inversion domains*, Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics **67**, 195310-1-10 (2003).
- [7] L. Liu et J. H. Edgar, *Substrates for gallium nitride epitaxy*, Materials Science & Engineering R: Reports **R37**, 61-127 (2002).
- [8] O. Ambacher, *Growth and applications of group III-nitrides*, Journal of Physics D Applied Physics **31**, 2653-710 (1998).
- [9] F. Semond, Y. Cordier, N. Grandjean, F. Natali, B. Damilano, S. Veizian, et J. Massies, *Molecular beam epitaxy of group-III nitrides on silicon substrates: growth, properties and device applications*, Phys. stat. sol. A **188**, 501-10 (2001).
- [10] F. Semond, B. Damilano, S. Veizian, N. Grandjean, M. Leroux, et J. Massies, *GaN grown on Si(111) substrate: From two-dimensional growth to quantum well assessment*, Appl. Phys. Lett. **75**, 82-4 (1999).
- [11] I. Grzegory, *High pressure growth of bulk GaN from solutions in gallium*, Journal of Physics: Condensed Matter **13**, 6875-92 (2001).
- [12] K. Hiramatsu, *Epitaxial lateral overgrowth techniques used in group III nitride epitaxy*, Journal of Physics: Condensed Matter **13**, 6961-75 (2001).
- [13] Z. R. Zykiewicz, *Laterally overgrown structures as substrates for lattice mismatched epitaxy*, Thin Solid Films **412**, 64-75 (2002).
- [14] S. Yoshida, S. Misawa, et S. Gonda, *Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates*, Appl. Phys. Lett. **42**, 427-9 (1983).
- [15] S. Yamaguchi, M. Kosaki, Y. Watanabe, Y. Yukawa, S. Nitta, H. Amano, et I. Akasaki, *Metalorganic vapor phase epitaxy growth of crack-free AlN on GaN and its application to high-mobility AlN/GaN superlattices*, Appl. Phys. Lett. **79**, 3062-4 (2001).
- [16] N. Grandjean, B. Damilano, et J. Massies, *The growth of low-dimensional nitrides by molecular beam epitaxy*, dans *Low-Dimensional Nitride Semiconductors*, Ed. B. Gil (Oxford University Press, 2002), p. 121-150.
- [17] S. Strite et H. Morkoc, *GaN, AlN, and InN: a review*, Journal of Vacuum Science & Technology B Microelectronics Processing and Phenomena **10**, 1237-66 (1992).

- [18] H. P. Maruska et J. J. Tietjen, *The preparation and properties of vapour-deposited single-crystal-line GaN*, Appl. Phys. Lett. **15**, 327-9 (1969).
- [19] R. Cadoret, *Growth mechanisms of (001)GaN substrates in the hydride vapour-phase method: surface diffusion, spiral growth, H₂ and GaCl₃ mechanisms*, J. Cryst. Growth **205**, 123-35 (1999).
- [20] T. Paskova et B. Monemar, *HVPE-GaN quasisubstrates for nitride device structures*, dans *Low-Dimensional Nitride Semiconductors*, Ed. B. Gil (Oxford University Press, 2002), p. 79-104.
- [21] S. Nakamura et G. Fasol, *The Blue Laser Diode* (Springer, Berlin, 1997).
- [22] S. Yamaguchi, Y. Iwamura, Y. Watanabe, M. Kosaki, Y. Yukawa, S. Nitta, S. Kamiyama, H. Amano, et I. Akasaki, *Electrical properties of strained AlN/GaN superlattices on GaN grown by metalorganic vapor phase epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **80**, 802-4 (2002).
- [23] I. Waki, C. Kumtornkittikul, K. Sato, Y. Shimogaki, et Y. Nakano, *Characterization of crack-free AlN/GaN multiple quantum wells grown by metalorganic vapor phase epitaxy using H₂ as a carrier gas*, Phys. stat. sol. B **234**, 961-4 (2002).
- [24] K. Hoshino, T. Someya, K. Hirakawa, et Y. Arakawa, *Low-pressure MOCVD growth of GaN/AlGaIn multiple quantum wells for intersubband transitions*, J. Cryst. Growth **237-239**, 1163-6 (2002).
- [25] J. C. Harris, T. Someya, K. Hoshino, S. Kako, et Y. Arakawa, *Photoluminescence of GaN quantum wells with AlGaIn barriers of high aluminium content*, Phys. stat. sol. A **180**, 339-43 (2000).
- [26] S. Keller, S. Heikman, I. Ben-Yaacov, L. Shen, S. P. DenBaars, et U. K. Mishra, *Indium-surfactant-assisted growth of high-mobility AlN/GaN multilayer structures by metalorganic chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. **79**, 3449-51 (2001).
- [27] K. B. Nam, J. Li, K. H. Kim, J. Y. Lin, et H. X. Jiang, *Growth and deep ultraviolet picosecond time-resolved photoluminescence studies of AlN/GaN multiple quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **78**, 3690-2 (2001).
- [28] M. E. Aumer, S. F. LeBoeuf, F. G. McIntosh, et S. M. Bedair, *High optical quality AlInGaIn by metalorganic chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. **75**, 3315-17 (1999).
- [29] N. Grandjean et J. Massies, *GaN/Al_xGa_{1-x}N quantum wells grown by molecular beam epitaxy with thickness control at the monolayer scale*, Appl. Phys. Lett. **73**, 1260-2 (1998).
- [30] J. Massies et N. Grandjean, *Real-time control of the molecular beam epitaxy of nitrides*, J. Cryst. Growth **201-202**, 382-7 (1999).
- [31] B. Damilano, *Nanostructures (Ga,In,Al)N: croissance par épitaxie par jets moléculaires, propriétés optiques, application aux diodes électroluminescentes*, Thesis, Université de Nice-Sophia Antipolis, 2001.
- [32] Wook-Kim, O. Aktas, A. E. Botchkarev, A. Salvador, S. N. Mohammad, et H. Morkoc, *Reactive molecular beam epitaxy of wurtzite GaN: materials characteristics and growth kinetics*, J. Appl. Phys. **79**, 7657-66 (1996).
- [33] N. Grandjean et J. Massies, *Molecular beam epitaxy growth of nitride materials*, Materials Science & Engineering B Solid State Materials for Advanced Technology **59**, 39-46 (1999).
- [34] G. Popovici, H. Morkoc, et S. N. Mohammad, *Deposition and properties of group III nitrides by molecular beam epitaxy*, dans *Group III Nitride Semiconductor Compounds, Physics and Applications*, Ed. B. Gil (Clarendon Press, Oxford, 1998).
- [35] N. Grandjean, M. Leroux, J. Massies, M. Mesrine, et P. Lorenzini, in *Effect of V/III ratio on the properties of GaN layers grown by molecular beam epitaxy using NH₃*, 1998 (Mater. Res. Soc, Warrendale, PA, USA), p. xiii+565.
- [36] B. Daudin, G. Feuillet, G. Mula, H. Mariette, J. L. Rouviere, N. Pelekanos, G. Fishman, C. Adelman, et J. Simon, *Molecular beam epitaxy of GaN, AlN, InN and related alloys:*

- from two- to three-dimensional growth mode, *Diamond and Related Materials* **9**, 506-11 (2000).
- [37] H. Morkoc, *III-nitride semiconductor growth by MBE: recent issues*, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **12**, 677-95 (2001).
- [38] H. M. Ng, C. Gmachl, S. N. G. Chu, et A. Y. Cho, *Molecular beam epitaxy of GaN/Al_xGa_{1-x}N superlattices for 1.52-4.2 μm intersubband transitions*, *J. Cryst. Growth* **220**, 432-8 (2000).
- [39] H. M. Ng, C. Gmachl, J. D. Herber, J. W. P. Hsu, S. N. G. Chu, et A. Y. Cho, *Recent progress in GaN-based superlattices for near-infrared intersubband transitions*, *Phys. stat. sol. B* **234**, 817-21 (2002).
- [40] Z. Sitar, M. J. Paisley, B. Yan, J. Ruan, W. J. Choyke, et R. F. Davis, *Growth of AlN/GaN layered structures by gas source molecular-beam epitaxy*, *Journal of Vacuum Science & Technology B Microelectronics Processing and Phenomena* **8**, 316-22 (1990).
- [41] K. Kishino, A. Kikuchi, H. Kanazawa, et T. Tachibana, *Intersubband absorption at λ ~ 1.2-1.6 μm in GaN/AlN multiple quantum wells grown by rf-plasma molecular beam epitaxy*, *Phys. stat. sol. A* **192**, 124-8 (2002).
- [42] C. Adelmann, E. Sarigiannidou, D. Jalabert, Y. Hori, J. L. Rouviere, B. Daudin, S. Fanget, C. Bru-Chevallier, T. Shibata, et M. Tanaka, *Growth and optical properties of GaN/AlN quantum wells*, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4154-6 (2003).
- [43] M. Furis, A. N. Cartwright, Hong-Wu, et W. J. Schaff, *Room-temperature ultraviolet emission from GaN/AlN multiple-quantum-well heterostructures*, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3486-8 (2003).
- [44] C. Adelmann, E. Martinez-Guerrero, J. Barjon, J. Brault, Le-Si-Dang, H. Mariette, G. Mula, et B. Daudin, *Atomic layer epitaxy of hexagonal and cubic GaN nanostructures*, *Phys. stat. sol. A* **188**, 673-6 (2001).
- [45] M. Asif-Khan, J. N. Kuznia, D. T. Olson, T. George, et W. T. Pike, *GaN/AlN digital alloy short-period superlattices by switched atomic layer metalorganic chemical vapor deposition*, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3470-2 (1993).
- [46] A. Ishida, M. Kitano, T. Ose, H. Nagasawa, K. Ishino, Y. Inoue, H. Fujiyasu, H. Kan, H. Makino, et T. Yao, *AlN/GaN short-period superlattices with monolayer AlN for optical-device applications*, *Physica E* **13**, 1098-101 (2002).
- [47] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, et R. Van-Overstraeten, *III-nitrides: Growth, characterization, and properties*, *J. Appl. Phys.* **87**, 965-1006 (2000).
- [48] J. K. Sheu et G. C. Chi, *The doping process and dopant characteristics of GaN*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, R657-702 (2002).
- [49] K. B. Nam, J. Li, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, et H. X. Jiang, *Achieving highly conductive AlGaN alloys with high Al contents*, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1038-40 (2002).
- [50] M. C. Wagoner, G. R. James, et F. Omnes, *Intrinsic compensation of silicon-doped AlGa_N*, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4193-4195 (2003).
- [51] M. Pophristic, S. P. Guo, et B. Peres, *High-conductivity n-AlGa_N with high Al mole fraction grown by metalorganic vapor phase deposition*, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4289-91 (2003).
- [52] Y. Taniyasu, M. Kasu, K. Kumakura, T. Makimoto, et N. Kobayashi, *High electron concentrations in Si-doped AlN/AlGa_N superlattices with high average Al content of 80%*, *Phys. stat. sol. A* **200**, 40-3 (2003).
- [53] Y. Taniyasu, M. Kasu, et 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**, 1255-7 (2002).
- [54] H. Amano, I. Akasaki, T. Kozawa, K. Hiramatsu, N. Sawaki, K. Ikeda, et Y. Ishii, *Electron beam effects on blue luminescence of zinc-doped GaN*, *Journal of Luminescence* **40-41**, 121-2 (1988).

- [55] S. Yamasaki, S. Asami, N. Shibata, M. Koike, K. Manabe, T. Tanaka, H. Amano, et I. Akasaki, *P-type conduction in Mg-doped Ga_{0.9}In_{0.09}N grown by metalorganic vapor-phase epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **66**, 1112-13 (1995).
- [56] Y. Arakawa, *Progress in GaN-based quantum dots for optoelectronics applications*, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **8**, 823-32 (2002).
- [57] B. Damlano, N. Grandjean, J. Massies, S. Dalmaso, J. L. Reverchon, M. Calligaro, J. Y. Duboz, L. Siozade, et J. Leymarie, *Improved radiative efficiency using self-formed GaInN/GaN quantum dots grown by molecular beam epitaxy*, Phys. stat. sol. A **180**, 363-8 (2000).
- [58] B. Daudin, G. Feuillet, H. Mariette, G. Mula, N. Pelekanos, E. Molva, J. L. Rouviere, C. Adelman, E. Martinez-Guerrero, J. Barjon, F. Chabuel, B. Bataillou, et J. Simon, *Self-assembled GaN quantum dots grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy*, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 1892-5 (2001).
- [59] F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, Y. Samson, J. L. Rouviere, et N. Pelekanos, *Growth kinetics and optical properties of self-organized GaN quantum dots*, J. Appl. Phys. **83**, 7618-24 (1998).
- [60] M. Miyamura, K. Tachibana, T. Someya, et Y. Arakawa, *Stranski-Krastanow growth of GaN quantum dots by metalorganic chemical vapor deposition*, J. Cryst. Growth **237-239**, 1316-19 (2002).
- [61] J. Brown, F. Wu, P. M. Petroff, et J. S. Speck, *GaN quantum dot density control by rf-plasma molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **84**, 690-2 (2004).
- [62] N. Gogneau, D. Jalabert, E. Monroy, T. Shibata, M. Tanaka, et B. Daudin, *Structure of GaN quantum dots grown under "modified Stranski-Krastanow" conditions on AlN*, J. Appl. Phys. **94**, 2254-61 (2003).
- [63] I. Vurgaftman et J. R. Meyer, *Band parameters for nitrogen-containing semiconductors*, J. Appl. Phys. **94**, 3675-96 (2003).
- [64] M. Leroux, *Les nitrures d'éléments III*, dans *Matériaux semi-conducteurs III-V, II-V et nitrures pour l'optoélectronique*, Ed. G. Roosen (Hermès Publications, Paris, 2003).
- [65] B. Gil, O. Briot, et R. L. Aulombard, *Valence-band physics and the optical properties of GaN epilayers grown onto sapphire with wurtzite symmetry*, Phys. Rev. B **52**, R17028-31 (1995).
- [66] M. Leroux, S. Dalmaso, F. Natali, S. Helin, C. Touzi, S. Laugt, M. Passerel, F. Omnes, F. Semond, J. Massies, et P. Gibart, *Optical characterization of Al_xGa_{1-x}N alloys (x<0.7) grown on sapphire or silicon*, Phys. stat. sol. B **234**, 887-91 (2002).
- [67] P. P. Paskov, T. Paskova, P. O. Holtz, et B. Monemar, *Spin-exchange splitting of excitons in GaN*, Phys. Rev. B **64**, 115201/1-6 (2001).
- [68] M. Julier, J. Campo, B. Gil, J. P. Lascaray, et S. Nakamura, *Determination of the spin-exchange interaction constant in wurtzite GaN*, Phys. Rev. B **57**, R6791-4 (1998).
- [69] Z. X. Liu, S. Pau, K. Syassen, J. Kuhl, W. Kim, H. Morkoc, M. A. Khan, et C. J. Sun, *Photoluminescence and reflectance studies of exciton transitions in wurtzite GaN under pressure*, Phys. Rev. B **58**, 6696-9 (1998).
- [70] B. Gil et O. Briot, *Internal structure and oscillator strengths of excitons in strained alpha - GaN*, Phys. Rev. B **55**, 2530-4 (1997).
- [71] B. Gil, F. Hamdani, et H. Morkoc, *Oscillator strengths for optical band-to-band processes in GaN epilayers*, Phys. Rev. B **54**, 7678-81 (1996).
- [72] B. Jogai, *Effect of in-plane biaxial strains on the band structure of wurtzite GaN*, Phys. Rev. B **57**, 2382-6 (1998).
- [73] S. L. Chuang et C. S. Chang, *Effective-mass Hamiltonian for strained wurtzite GaN and analytical solutions*, Appl. Phys. Lett. **68**, 1657-9 (1996).

- [74] A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, et A. Yamamoto, *Indium nitride (InN): a review on growth, characterization, and properties*, J. Appl. Phys. **94**, 2779-808 (2003).
- [75] M. Goano, E. Bellotti, E. Ghillino, C. Garetto, G. Ghione, et K. F. Brennan, *Band structure nonlocal pseudopotential calculation of the III-nitride wurtzite phase materials system. Part II. Ternary alloys $Al_xGa_{1-x}N$, $In_xGa_{1-x}N$, and $In_xAl_{1-x}N$* , J. Appl. Phys. **88**, 6476-82 (2000).
- [76] M. Goano, E. Bellotti, E. Ghillino, G. Ghione, et K. F. Brennan, *Band structure nonlocal pseudopotential calculation of the III-nitride wurtzite phase materials system. Part I. Binary compounds GaN, AlN, and InN*, J. Appl. Phys. **88**, 6467-75 (2000).
- [77] M. Suzuki et T. Uenoyama, *Band structure of group III nitrides*, dans *Gallium nitride and related semiconductors*; Vol. 23, Ed. J. H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano, et C. Wetzel (IEE, London, 1999), p. 153.
- [78] M. Suzuki, T. Uenoyama, et A. Yanase, *First-principles calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN*, Phys. Rev. B **52**, 8132-9 (1995).
- [79] Kwiseon-Kim, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, et M. Van-Schilfgaarde, *Effective masses and valence-band splittings in GaN and AlN*, Phys. Rev. B **56**, 7363-75 (1997).
- [80] M. Leroux et B. Gil, *Bandedge and optical functions of GaN*, dans *Gallium nitride and related semiconductors*; Vol. 23, Ed. J. H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano, et C. Wetzel (IEE, London, 1999), p. 45.
- [81] R. Hui, Y. Wan, J. Li, S. X. Jin, J. Y. Lin, et H. X. Jiang, *Birefringence of GaN/AlGaN optical waveguides*, Appl. Phys. Lett. **83**, 1698-700 (2003).
- [82] S. Shokhovets, R. Goldhahn, G. Gobsch, S. Piekh, R. Lantier, A. Rizzi, V. Lebedev, et W. Richter, *Determination of the anisotropic dielectric function for wurtzite AlN and GaN by spectroscopic ellipsometry*, J. Appl. Phys. **94**, 307-12 (2003).
- [83] V. W. L. Chin, T. L. Tansley, et T. Osotchan, *Electron mobilities in gallium, indium, and aluminum nitrides*, J. Appl. Phys. **75**, 7365-72 (1994).
- [84] R. Hui, S. Taherion, Y. Wan, J. Li, S. X. Jin, J. Y. Lin, et H. X. Jiang, *GaN-based waveguide devices for long-wavelength optical communications*, Appl. Phys. Lett. **82**, 1326-8 (2003).
- [85] K. Karch et F. Bechstedt, *Ab initio lattice dynamics of BN and AlN: covalent versus ionic forces*, Phys. Rev. B **56**, 7404-15 (1997).
- [86] K. Karch, J. M. Wagner, H. Siegle, C. Thomsen, et F. Bechstedt, *Pressure-dependent dynamical and dielectric properties of GaN and AlN*, Materials Science Forum **264-268 pt. 1**, 303-6 (1998).
- [87] V. I. Gavrilenko et R. Q. Wu, *Linear and nonlinear optical properties of group-III nitrides*, Phys. Rev. B **61**, 2632-42 (2000).
- [88] A. S. Barker, Jr. et M. Ilegems, *Infrared lattice vibrations and free-electron dispersion in GaN*, Phys. Rev. B **7**, 743-50 (1973).
- [89] C. Bungaro, K. Rapcewicz, et J. Bernholc, *Ab initio phonon dispersions of wurtzite AlN, GaN, and InN*, Phys. Rev. B **61**, 6720-5 (2000).
- [90] M. Leroux et B. Gil, *Bandedge and optical functions of InN*, dans *Gallium nitride and related semiconductors*; Vol. 23, Ed. J. H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano, et C. Wetzel (IEE, London, 1999), p. 115.
- [91] F. Natali, D. Byrne, A. Dussaigne, N. Grandjean, J. Massies, et B. Damilano, *High-Al-content crack-free AlGaIn/GaN Bragg mirrors grown by molecular-beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **82**, 499-501 (2003).
- [92] A. Kavokin, G. Malpuech, et B. Gil, *Semiconductor microcavities: towards polariton lasers*, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research. 2003; 8S1: (2003).

- [93] J. F. Muth, J. D. Brown, M. A. L. Johnson, Z. Yu, R. M. Kolbas, J. W. Cook, Jr., et J. F. Schetzina, *Absorption coefficient and refractive index of GaN, AlN and AlGaIn alloys*, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research. 1999; 4S1: (1999).
- [94] O. Ambacher, M. Arzberger, D. Brunner, H. Angerer, F. Freudenberg, N. Esser, T. Wethkamp, K. Wilmers, W. Richter, et M. Stutzmann, *AlGaIn-based Bragg reflectors*, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research. 1997; 2: (1997).
- [95] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd edition ed. (J Wiley and Sons, 1981).
- [96] J. I. Pankove, *Luminescence in GaN*, Journal of Luminescence **7**, 114-26 (1973).
- [97] H. P. Maruska, D. A. Stevenson, et J. I. Pankove, *Violet luminescence of Mg-doped GaN [Light-emitting diode properties]*, Appl. Phys. Lett. **22**, 303-5 (1973).
- [98] J. Y. Duboz et J. C. Garcia, *GaN or the history of a scientific explosion driven by application and markets*, dans *Low-Dimensional Nitride Semiconductors*, Ed. B. Gil (Oxford University Press, 2002), p. 1-10.
- [99] Cree, <http://www.creelighting.com/>
- [100] S. Nakamura, *The roles of structural imperfections in InGaIn-based blue light-emitting diodes and laser diodes*, Science **281**, 956-61 (1998).
- [101] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, et S. Nakamura, *Spontaneous emission of localized excitons in InGaIn single and multiquantum well structures*, Appl. Phys. Lett. **69**, 4188-4190 (1996).
- [102] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, et S. Nakamura, *Luminescences from localized states in InGaIn epilayers*, Appl. Phys. Lett. **70**, 2822-2824 (1997).
- [103] S. Chichibu, K. Wada, et S. Nakamura, *Spatially resolved cathodoluminescence spectra of InGaIn quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **71**, 2346-2348 (1997).
- [104] Y. Narukawa, Y. Kawakami, S. Fujita, et S. Nakamura, *Recombination dynamics of localized excitons in $In_{0.20}Ga_{0.80}N-In_{0.05}Ga_{0.95}N$ multiple quantum wells*, Phys. Rev. B **55**, R1938-41 (1997).
- [105] Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, S. Fujita, S. Fujita, et S. Nakamura, *Role of self-formed InGaIn quantum dots for exciton localization in the purple laser diode emitting at 420 nm*, Appl. Phys. Lett. **70**, 981-983 (1997).
- [106] JianPing-Zhang, Shuai-Wu, S. Rai, V. Mandavilli, V. Adivarahan, A. Chitnis, M. Shatalov, et M. A. Khan, *AlGaIn multiple-quantum-well-based, deep ultraviolet light-emitting diodes with significantly reduced long-wave emission*, Appl. Phys. Lett. **83**, 3456-8 (2003).
- [107] G. Kipshidze, V. Kuryatkov, B. Borisov, M. Holtz, S. Nikishin, et H. Temkin, *AlGaInN-based ultraviolet light-emitting diodes grown on Si(111)*, Appl. Phys. Lett. **80**, 3682-4 (2002).
- [108] A. Zukauskas, M. S. Shur, et R. Gaska, *Light-emitting diodes: progress in solid-state lighting*, MRS Bulletin **26**, 764-9 (2001).
- [109] T. Mukai, M. Yamada, et S. Nakamura, *Characteristic of InGaIn-based UV/blue/green/amber/red light-emitting diodes*, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 3976-81 (1999).
- [110] A. Chitnis, V. Adivarahan, J. P. Zhang, M. Shatalov, S. Wu, J. Yang, G. Simin, M. Asif-Khan, X. Hu, Q. Fareed, R. Gaska, et M. S. Shur, *Milliwatt power AlGaIn quantum well deep ultraviolet light emitting diodes*, Phys. stat. sol. A **200**, 99-101 (2003).
- [111] T. Whitaker, *SUVOS pushes UV LEDs and lasers to shorter wavelengths*, Compound Semiconductor, 20-22 (2004).
- [112] LED, www.lightemittingdiodes.org
- [113] D. A. Steigerwald, J. C. Bhat, D. Collins, R. M. Fletcher, M. O. Holcomb, M. J. Ludowise, P. S. Martin, et S. L. Rudaz, *Illumination with solid state lighting technology*, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **8**, 310-20 (2002).

- [114] B. Damilano, N. Grandjean, C. Pernot, et J. Massies, *Monolithic white light emitting diodes based on InGaN/GaN multiple-quantum wells*, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L918-20 (2001).
- [115] S. Nakamura, M. Senoh, S. I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, et K. Chocho, *InGaN/GaN/AlGaIn-based laser diodes with modulation-doped strained-layer superlattices*, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 1568-71 (1997).
- [116] M. Shatalov, *Samsung and Toyoda Gosei unveil progress in violet lasers*, Compound Semiconductor, 27-29 (2004).
- [117] TopGaN, www.topgan.fr.pl
- [118] E. Rosencher, *Optoélectronique*, 2nd ed. (Dunod, Paris, 2002).
- [119] E. Monroy, F. Omnes, et F. Calle, *Wide-bandgap semiconductor ultraviolet photodetectors*, Semiconductor Science and Technology **18**, R33-51 (2003).
- [120] E. Monroy, F. Calle, J. L. Pau, F. J. Sanchez, E. Munoz, F. Omnes, B. Beaumont, et P. Gibart, *Analysis and modeling of Al_xGa_{1-x}N-based Schottky barrier photodiodes*, J. Appl. Phys. **88**, 2081-91 (2000).
- [121] S. J. Pearton, F. Ren, A. P. Zhang, et K. P. Lee, *Fabrication and performance of GaN electronic devices*, Materials Science & Engineering R: Reports **R30**, 55-212 (2000).
- [122] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul, et F. Ren, *GaN: processing, defects, and devices*, J. Appl. Phys. **86**, 1-78 (1999).
- [123] J. Y. Duboz et M. Asif Khan, *Transistors and detectors based on GaN-related materials*, dans *Group III Nitride Semiconductor Compounds, Physics and Applications*, Ed. B. Gil (Clarendon Press, Oxford, 1998).
- [124] J. Burm, *GaN-based transistors*, dans *Gallium nitride and related semiconductors*; Vol. 23, Ed. J. H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano, et C. Wetzel (IEE, London, 1999), p. 567.
- [125] O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eickhoff, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak, B. Schaff, et L. F. Eastman, *Pyroelectric properties of Al(In)GaIn/GaN hetero- and quantum well structures*, Journal of Physics: Condensed Matter **14**, 3399-434 (2002).
- [126] R. Gaska, J. W. Yang, A. Osinsky, Q. Chen, M. Asif-Khan, A. O. Orlov, G. L. Snider, et M. S. Shur, *Electron transport in AlGaIn-GaN heterostructures grown on 6H-SiC substrates*, Appl. Phys. Lett. **72**, 707-9 (1998).
- [127] E. Frayssinet, W. Knap, P. Lorenzini, N. Grandjean, J. Massies, C. Skierbiszewski, T. Suski, I. Grzegory, S. Porowski, G. Simin, X. Hu, M. A. Khan, M. S. Shur, R. Gaska, et D. Maude, *High electron mobility in AlGaIn/GaN heterostructures grown on bulk GaN substrates*, Appl. Phys. Lett. **77**, 2551-3 (2000).
- [128] J. Schalwig, G. Muller, M. Eickhoff, O. Ambacher, et M. Stutzmann, *Group III-nitride-based gas sensors for combustion monitoring*, Materials Science & Engineering B Solid State Materials for Advanced Technology **B93**, 207-14 (2002).
- [129] G. Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures* (Mes Editions de Physique, Les Ulis, 1996).
- [130] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Orlando, Florida, 1976).
- [131] M. Helm, *The basic physics of intersubband transitions*, dans *Intersubband transitions in quantum wells* (Academic Press, San Diego, 2000).
- [132] C. Weisbuch et B. Vinter, *Quantum Semiconductor structures: Fundamentals and applications* (Academic Press, Inc., San Diego, 1991).
- [133] M. Leroux, N. Grandjean, M. Laugt, J. Massies, B. Gil, P. Lefebvre, et P. Bigenwald, *Quantum confined Stark effect due to built-in internal polarization fields in (Al,Ga)N/GaN quantum wells*, Phys. Rev. B **58**, R13371-4 (1998).

- [134] J. Simon, R. Langer, A. Barski, M. Zervos, et N. T. Pelekanos, *Residual doping effects on the amplitude of polarization-induced electric fields in GaN/AlGaIn quantum wells*, Phys. stat. sol. A **188**, 867-70 (2001).
- [135] V. Fiorentini, F. Bernardini, F. Della-Sala, A. Di-Carlo, et P. Lugli, *Effects of macroscopic polarization in III-V nitride multiple quantum wells*, Phys. Rev. B **60**, 8849-58 (1999).
- [136] P. P. Yu et M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors* (Springer-Verlag, Berlin, 2001).
- [137] F. H. Julien et P. Boucaud, *Optical spectroscopy of low dimensional semiconductors*; Vol. 344 (Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1997), p. 41.
- [138] N. Grandjean, B. Damilano, S. Dalmaso, M. Leroux, M. Laugt, et J. Massies, *Built-in electric-field effects in wurtzite AlGaIn/GaN quantum wells*, J. Appl. Phys. **86**, 3714-20 (1999).
- [139] H. C. Liu, *Quantum Well Infrared Photodetector Physics and Novel Devices*, dans *Intersubband Transitions in Quantum Wells: Physics and Device Applications I*; Vol. 62, Ed. F. Capasso et H. C. Liu (Academic Press, San Diego, 2000).
- [140] B. F. Levine, K. K. Choi, C. G. Bethea, J. Walker, et R. J. Malik, *New 10 μm infrared detector using intersubband absorption in resonant tunneling GaAlAs superlattices*, Appl. Phys. Lett. **50**, 1092-1094 (1987).
- [141] B. F. Levine, *Quantum-well infrared photodetectors*, J. Appl. Phys. **74**, R1-R81 (1993).
- [142] S. D. Gunapala et S. V. Bandara, *Quantum Well Infrared Photodetector (QWIP) Focal Plane Arrays*, dans *Intersubband Transitions in Quantum Wells: Physics and Device Applications I*; Vol. 62, Ed. F. Capasso et H. C. Liu (Academic Press, San Diego, 2000).
- [143] J. L. Pan et C. G. Fonstad, *Theory, fabrication and characterization of quantum well infrared photodetectors*, Materials Science & Engineering R: Reports **R28**, 65-147 (2000).
- [144] A. Rogalski, *Infrared detectors: status and trends*, Progress in Quantum Electronics **27**, 59-210 (2003).
- [145] A. Harwit et J. S. Harris, Jr., *Observation of Stark shifts in quantum well intersubband transitions*, Appl. Phys. Lett. **50**, 685-7 (1987).
- [146] P. Holmstrom, *High-speed mid-IR modulator using Stark shift in step quantum wells*, IEEE J. Quantum. Electron. **37**, 1273-82 (2001).
- [147] H. C. Liu, C. Y. Song, A. J. SpringThorpe, et G. C. Aers, *Infrared quantum well intersubband modulator*, El. Lett. **39**, 1149-50 (2003).
- [148] P. Janes, P. Holmstrom, et U. Ekenberg, *A high-speed intersubband modulator based on quantum interference in double quantum wells*, IEEE J. Quantum. Electron. **38**, 178-84 (2002).
- [149] V. Berger, E. Dupont, D. Delacourt, B. Vinter, N. Vodjdani, et M. Papuchon, *Triple quantum well electron transfer infrared modulator*, Appl. Phys. Lett. **61**, 2072-4 (1992).
- [150] J. Y. Duboz, V. Berger, N. Laurent, D. Adam, et J. Nagle, *Grating coupled infrared modulator at normal incidence based on intersubband transitions*, Appl. Phys. Lett. **70**, 1569-71 (1997).
- [151] F. H. Julien, P. Vagos, J. M. Lourtioz, D. D. Yang, et R. Planel, *Novel all-optical 10 μm waveguide modulator based on intersubband absorption in GaAs/AlGaAs quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **59**, 2645-7 (1991).
- [152] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, et A. Y. Cho, *Quantum cascade laser*, Science **264**, 553 (1994).
- [153] J. Faist, F. Capasso, C. Sirtori, D. L. Sivco, et A. Y. Cho, *Quantum Cascade Lasers*, dans *Intersubband Transitions in Quantum Wells: Physics and Device Applications II*; Vol. 66 (Academic Press, San Diego, 2000).

- [154] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, A. L. Hutchinson, S. N. G. Chu, et A. Y. Cho, *Short wavelength ($\lambda \sim 3.4 \mu\text{m}$) quantum cascade laser based on strained compensated InGaAs/AlInAs*, Appl. Phys. Lett. **72**, 680-2 (1998).
- [155] C. Sirtori, H. Page, C. Becker, et V. Ortiz, *GaAs-AlGaAs quantum cascade lasers: physics, technology, and prospects*, IEEE J. Quantum. Electron. **38**, 547-58 (2002).
- [156] R. Teissier, D. Barate, A. Vicet, C. Alibert, A. N. Baranov, X. Marcadet, C. Renard, M. Garcia, C. Sirtori, D. Revin, et J. Cockburn, *Room temperature operation of InAs/AlSb quantum cascade lasers*, Appl. Phys. Lett. **85**, 167-9 (2004).
- [157] D. G. Revin, L. R. Wilson, E. A. Zibik, R. P. Green, J. W. Cockburn, M. J. Steer, R. J. Airey, et M. Hopkinson, *$\lambda \sim 4\text{-}5.3 \mu\text{m}$ intersubband emission from InGaAs-AlAsSb quantum cascade structures*, Appl. Phys. Lett. **84**, 1447-9 (2004).
- [158] R. Colombelli, K. Srinivasan, M. Troccoli, O. Painter, C. F. Gmachl, D. M. Tennant, A. M. Sergent, D. L. Sivco, A. Y. Cho, et F. Capasso, *Quantum cascade surface-emitting photonic crystal laser*, Science **302**, 1374-7 (2003).
- [159] F. Capasso, R. Paiella, R. Martini, R. Colombelli, C. Gmachl, T. L. Myers, M. S. Taubman, R. M. Williams, C. G. Bethea, K. Unterrainer, H. Y. Hwang, D. L. Sivco, A. Y. Cho, A. M. Sergent, H. C. Liu, et E. A. Whittaker, *Quantum cascade lasers: ultrahigh-speed operation, optical wireless communication, narrow linewidth, and far-infrared emission*, IEEE J. Quantum. Electron. **38**, 511-32 (2002).
- [160] C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, et A. Y. Cho, *Recent progress in quantum cascade lasers and applications*, Reports on Progress in Physics **64**, 1533-601 (2001).
- [161] F. H. Julien, J. Sa'ar, A. Wang, et J.-P. Leburton, *Optically pumped intersubband emission in quantum wells*, El. Lett. **31**, 838 (1995).
- [162] O. Gauthier-Lafaye, F. H. Julien, S. Cabaret, J. M. Lourtioz, G. Strasser, E. Gornik, M. Helm, et P. Bois, *High-power GaAs/AlGaAs quantum fountain unipolar laser emitting at $14.5 \mu\text{m}$ with 2.5% tunability*, Appl. Phys. Lett. **74**, 1537-9 (1999).
- [163] C. Sirtori, F. Capasso, D. L. Sivco, et A. Y. Cho, *Nonlinear Optics in Coupled Quantum-Well*, dans *Intersubband Transitions in Quantum Wells: Physics and Device Applications II*; Vol. 66 (Academic Press, San Diego, 2000), p. 85-126.
- [164] M. M. Fejer, S. J. B. Yoo, R. L. Byer, A. Harwit, et J. S. Harris, Jr., *Observation of extremely large quadratic susceptibility at $9.6\text{-}10.8 \mu\text{m}$ in electric-field-biased AlGaAs quantum wells*, Phys. Rev. Lett. **62**, 1041-4 (1989).
- [165] P. Boucaud, F. H. Julien, D. D. Yang, J. M. Lourtioz, E. Rosencher, P. Bois, et J. Nagle, *Detailed analysis of second-harmonic generation near $10.6 \mu\text{m}$ in GaAs/AlGaAs asymmetric quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **57**, 215-17 (1990).
- [166] A. Liu, S.-L. Chuang, et C. Z. Ning, *Piezoelectric field-enhanced second-order nonlinear optical susceptibilities in wurtzite GaN/AlGaN quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **76**, 333-335 (2000).
- [167] S. W. King, R. Nemanich, et R. Davis, *Band offsets at interfaces between AlN, GaN, InN*, dans *Gallium nitride and related semiconductors*; Vol. 23, Ed. J. H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano, et C. Wetzel (IEE, London, 1999), p. 500.
- [168] E. A. Albanesi, W. R. L. Lambrecht, et B. Segall, *Theoretical study of the band offsets at GaN/AlN interfaces*, Journal of Vacuum Science & Technology B Microelectronics and Nanometer Structures **12**, 2470-4 (1994).
- [169] F. Bernardini, V. Fiorentini, et D. Vanderbilt, in *Offsets and polarization at strained AlN/GaN polar interfaces*, 1997 (Mater. Res. Soc, Pittsburgh, PA, USA), p. xxv+1251.
- [170] M. Buogiorno-Nardelli, K. Rapcewicz, E. L. Briggs, C. Bungaro, et J. Bernholc, in *Theory of interfaces in widegap nitrides*, 1997 (Mater. Res. Soc, Pittsburgh, PA, USA), p. xxv+1251.

- [171] Nadia-Binggeli, P. Ferrara, et A. Baldereschi, *Band-offset trends in nitride heterojunctions*, Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics **63**, 245306/1-13 (2001).
- [172] F. Bernardini et V. Fiorentini, *Macroscopic polarization and band offsets at nitride heterojunctions*, Phys. Rev. B **57**, R9427-30 (1998).
- [173] C. Becker, I. Prevot, X. Marcadet, B. Vinter, et C. Sirtori, *InAs/AlSb quantum-cascade light-emitting devices in the 3-5 μm wavelength region*, Appl. Phys. Lett. **78**, 1029-31 (2001).
- [174] N. Georgiev et T. Mozume, *Photoluminescence study of InGaAs/AlAsSb heterostructure*, J. Appl. Phys. **89**, 1064-1069 (2001).
- [175] I. Prevot, B. Vinter, F. H. Julien, F. Fossard, et X. Marcadet, *Experimental and theoretical investigation of interband and intersubband transitions in type-II InAs/AlSb superlattices*, Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics **64**, 195318/1-6 (2001).
- [176] I. Prevot, *Croissance et caractérisations d'hétérostructures InAs/AlSb/GaSb pour la réalisation de lasers à cascade quantique*, Thesis, Université Paris 6, 2001.
- [177] U. Lunz, M. Keim, G. Reuscher, F. Fischer, K. Schull, A. Waag, et G. Landwehr, *Resonant electron tunneling in ZnSe/BeTe double-barrier, single-quantum-well heterostructures*, J. Appl. Phys. **80**, 6329-6332 (1996).
- [178] B. S. Li, R. Akimoto, K. Akita, et H. Hasama, *Structural study of (CdS/ZnSe)/BeTe superlattices for $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$ intersubband transition*, J. Appl. Phys. **95**, 5352-9 (2004).
- [179] B. Sung, H. C. Chui, M. M. Fejer, et J. S. Harris, Jr., *Near-infrared wavelength intersubband transitions in high indium content InGaAs/AlAs quantum wells grown on GaAs*, El. Lett. **33**, 818-20 (1997).
- [180] J. H. Smet, L. H. Peng, Y. Hirayama, et C. G. Fonstad, *Electron intersubband transitions to 0.8 eV (1.55 μm) in InGaAs/AlAs single quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **64**, 986-7 (1994).
- [181] T. Mozume, H. Yoshida, A. Neogi, et M. Kudo, *1.45 μm intersubband absorption in InGaAs/AlAsSb grown by molecular beam epitaxy*, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 1286-9 (1999).
- [182] A. Neogi, T. Mozume, H. Yoshida, et O. Wada, *Intersubband transitions at 1.3 and 1.55 μm in a novel coupled InGaAs-AlAsSb double-quantum-well structure*, IEEE Photon. Technol. Lett. **11**, 632-4 (1999).
- [183] N. Georgiev et T. Mozume, *Optical properties of InGaAs/AlAsSb type I single quantum wells lattice matched to InP*, Journal of Vacuum Science & Technology B Microelectronics and Nanometer Structures **19**, 1747-51 (2001).
- [184] A. V. Gopal, H. Yoshida, T. Simoyama, N. Georgiev, T. Mozume, et H. Ishikawa, *Well-width and doping-density dependence of 1.35 μm intersubband transition in InGaAs/AlAsSb quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **80**, 4696-4698 (2002).
- [185] T. Akiyama, N. Georgiev, T. Mozume, H. Yoshida, A. V. Gopal, et O. Wada, *1.55- μm picosecond all-optical switching by using intersubband absorption in InGaAs-AlAs-AlAsSb coupled quantum wells*, IEEE Photon. Technol. Lett. **14**, 495-7 (2002).
- [186] T. Akiyama, N. Georgiev, T. Mozume, H. Yoshida, A. Venu-Gopal, et O. Wada, *Nonlinearity and recovery time of 1.55 μm intersubband absorption in InGaAs-AlAs-AlAsSb coupled quantum wells*, El. Lett. **37**, 129-30 (2001).
- [187] R. Akimoto, Y. Kinpara, K. Akita, F. Sasaki, et S. Kobayashi, *Short-wavelength intersubband transitions down to 1.6 μm in ZnSe/BeTe type-II superlattices*, Appl. Phys. Lett. **78**, 580-2 (2001).
- [188] R. Akimoto, K. Akita, F. Sasaki, et T. Hasama, *Sub-picosecond electron relaxation of near-infrared intersubband transitions in n-doped (CdS/ZnSe)/BeTe quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **81**, 2998-3000 (2002).
- [189] N. Suzuki et N. Iizuka, *Feasibility study on ultrafast nonlinear optical properties of 1.55- μm intersubband transition in AlGaIn/GaN quantum wells*, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L1006-8 (1997).

- [190] N. Suzuki et N. Iizuka, *Electron scattering rates in AlGaN/GaN quantum wells for 1.55 μm inter-subband transition*, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L369-71 (1998).
- [191] N. Suzuki et N. Iizuka, *Effect of polarization field on intersubband transition in AlGaN/GaN quantum wells*, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L363-5 (1999).
- [192] N. Iizuka, K. Kaneko, N. Suzuki, T. Asano, S. Noda, et O. Wada, *Ultrafast intersubband relaxation (<150 fs) in AlGaN/GaN multiple quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **77**, 648-50 (2000).
- [193] C. Gmachl, H. M. Ng, et A. Y. Cho, *Intersubband absorption in GaN/AlGaN multiple quantum wells in the wavelength range of $\lambda \sim 1.75$ -4.2 μm* , Appl. Phys. Lett. **77**, 334-6 (2000).
- [194] C. Gmachl, H. M. Ng, S. N. G. Chu, et A. Y. Cho, *Intersubband absorption at $\lambda \sim 1.55$ μm in well- and modulation-doped GaN/AlGaN multiple quantum wells with superlattice barriers*, Appl. Phys. Lett. **77**, 3722-4 (2000).
- [195] C. Gmachl, S. V. Frolov, H. M. Ng, S. N. G. Chu, et A. Y. Cho, *Sub-picosecond electron scattering time for $\lambda=1.55$ μm intersubband transitions in GaN/AlGaN multiple quantum wells*, El. Lett. **37**, 378-80 (2001).
- [196] C. Gmachl, H. M. Ng, et A. Y. Cho, *Intersubband absorption in degenerately doped GaN/Al_xGa_{1-x}N coupled double quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **79**, 1590-2 (2001).
- [197] J. D. Heber, C. Gmachl, H. M. Ng, et A. Y. Cho, *Comparative study of ultrafast intersubband electron scattering times at ~ 1.55 μm wavelength in GaN/AlGaN heterostructures*, Appl. Phys. Lett. **81**, 1237-9 (2002).
- [198] N. Iizuka, K. Kaneko, et N. Suzuki, *Near-infrared intersubband absorption in GaN/AlN quantum wells grown by molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **81**, 1803-5 (2002).
- [199] C. Gmachl et H. M. Ng, *Intersubband absorption at $\lambda \sim 2.1$ μm in A-plane GaN/AlN multiple quantum wells*, El. Lett. **39**, 567-9 (2003).
- [200] K. Kishino, A. Kikuchi, H. Kanazawa, et T. Tachibana, *Intersubband transition in (GaN)_m/(AlN)_n superlattices in the wavelength range from 1.08 to 1.61 μm* , Appl. Phys. Lett. **81**, 1234-6 (2002).
- [201] J. Hamazaki, S. Matsui, H. Kunugita, K. Ema, H. Kanazawa, T. Tachibana, A. Kikuchi, et K. Kishino, *Ultrafast intersubband relaxation and nonlinear susceptibility at 1.55 μm in GaN/AlN multiple-quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **84**, 1102-4 (2004).
- [202] I. Waki, C. Kumtornkittikul, Y. Shimogaki, et Y. Nakano, *Shortest intersubband transition wavelength (1.68 μm) achieved in AlN/GaN multiple quantum wells by metalorganic vapor phase epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **82**, 4465-7 (2003).
- [203] I. Waki, C. Kumtornkittikul, Y. Shimogaki, et Y. Nakano, *Erratum: "Shortest intersubband transition wavelength (1.68 μm) achieved in AlN/GaN multiple quantum wells by metalorganic vapor phase epitaxy"*, Appl. Phys. Lett. **84**, 3703 (2003).
- [204] A. Helman, M. Tchernycheva, A. Lusson, E. Warde, F. H. Julien, K. Moumanis, G. Fishman, E. Monroy, B. Daudin, D. L. S. Dang, E. Bellet-Amalric, et D. Jalabert, *Intersubband spectroscopy of doped and undoped GaN/AlN quantum wells grown by molecular-beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **83**, 5196-8 (2003).
- [205] A. Helman, M. Tchernycheva, A. Lusson, E. Warde, F. H. Julien, E. Monroy, F. Fossard, D. Le Si Dang, et B. Daudin, *Intersubband absorptions in doped and undoped GaN/AlN quantum wells at telecommunication wavelengths*, Phys. stat. sol C **1**, 1454-1455 (2004).
- [206] A. Helman, M. Tchernycheva, K. Moumanis, A. Lusson, E. Warde, F. H. Julien, E. Monroy, F. Fossard, B. Daudin, et D. Le Si Dang, in *Intraband transitions in GaN/AlN quantum wells grown on sapphire (0001) and 6H-SiC substrates*, Lyon, France, 2003 (Materials Science Forum, Trans Tech Publications LTD), p. 1589-1592.

- [207] K. Hoshino, T. Someya, K. Hirakawa, et Y. Arakawa, *Observation of intersubband transition from the first to the third subband (e_1 - e_3) in GaN/AlGaN quantum wells*, Phys. stat. sol. A **192**, 27-32 (2002).
- [208] A. E. Belyaev, C. T. Foxon, S. V. Novikov, O. Makarovskiy, L. Eaves, M. J. Kappers, et C. J. Humphreys, *Comment on "AlN/GaN double-barrier resonant tunneling diodes grown by rf-plasma-assisted molecular-beam epitaxy" [Appl. Phys. Lett. 81, 1729 (2002)]*, Appl. Phys. Lett. **83**, 3626-7 (2003).
- [209] A. Kikuchi, R. Bannai, K. Kishino, Chia-Ming-Lee, et J. I. Chyi, *Response to "comment on 'AlN/GaN double-barrier resonant tunneling diodes grown by rf-plasma-assisted molecular-beam epitaxy' " [appl. Phys. Lett. 83, 3626 (2003)]*, Appl. Phys. Lett. **83**, 3628 (2003).
- [210] A. Kikuchi, R. Bannai, K. Kishino, Chia-Ming-Lee, et J. I. Chyi, *AlN/GaN double-barrier resonant tunneling diodes grown by rf-plasma-assisted molecular-beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **81**, 1729-31 (2002).
- [211] D. Hofstetter, Sven-Silvius-Schad, Hong-Wu, W. J. Schaff, et L. F. Eastman, *GaN/AlN-based quantum-well infrared photodetector for 1.55 μ m*, Appl. Phys. Lett. **83**, 572-4 (2003).
- [212] N. Suzuki, N. Iizuka, et K. Kaneko, *Calculation of near-infrared intersubband absorption spectra in GaN/AlN quantum wells*, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 132-9 (2003).
- [213] B. K. Ridley, W. J. Schaff, et L. F. Eastman, *Theoretical model for polarization superlattices: energy levels and intersubband transitions*, J. Appl. Phys. **94**, 3972-8 (2003).
- [214] A. Ishida, T. Ose, H. Nagasawa, K. Ishino, Y. Inoue, et H. Fujiyasu, *Quantum-cascade structure in AlN/GaN system assisted by piezo-electric effect*, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, L236-8 (2002).
- [215] V. Jovanovic, D. Indjin, Z. Ikonc, V. Milanovic, et J. Radovanovic, *Design of GaN/AlGaIn quantum wells for maximal intersubband absorption in $1.3 < \lambda < 2 \mu$ m wavelength range*, Solid State Communications **121**, 619-24 (2002).
- [216] V. D. Jovanovic, Z. Ikonc, D. Indjin, P. Harrison, V. Milanovic, et R. A. Soref, *Designing strain-balanced GaN/AlGaIn quantum well structures: application to intersubband devices at 1.3 and 1.55 μ m wavelengths*, J. Appl. Phys. **93**, 3194-7 (2003).

Chapitre II: Croissance et caractérisation structurale des puits GaN/AlN

Ce chapitre présente la croissance et la caractérisation structurale des échantillons à puits quantiques GaN/Al(Ga)N réalisés au cours de ce travail de thèse. Les échantillons ont été préparés par épitaxie par jets moléculaires (EJM) dans deux équipes de croissance: l'équipe CEA/CNRS de Grenoble et le Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications à Valbonne (CRHEA). Nous présenterons les méthodes et les conditions de croissance utilisées par les deux groupes. La structure des échantillons est décrite dans la partie suivante. Nous discuterons dans la partie II.2 les résultats des expériences de diffraction de rayons-X et de rétrodiffusion de Rutherford menées pour déterminer l'épaisseur des puits quantiques. La dernière partie (II.3) est consacrée à l'étude par microscopie électronique en transmission.

II.1 Croissance par épitaxie par jets moléculaires des puits GaN/AlN

Nous avons vu au cours du premier chapitre que l'épitaxie par jets moléculaires est une technique adaptée à la croissance des matériaux nitrures d'éléments-III et de leurs hétérostructures. Cette technique utilise des faisceaux moléculaires ou atomiques qui réagissent à la surface du substrat pour former le cristal épitaxié. Le substrat est maintenu à haute température dans une enceinte ultravide. Le processus de croissance, qui se produit hors de l'équilibre thermodynamique, est gouverné par les facteurs cinétiques. Les vitesses de croissance, typiquement de l'ordre de 1 monocouche par seconde permettent la migration des espèces sur la surface. Le contrôle de la composition et de la morphologie des couches est obtenu en ajustant les rapports des flux et la température du substrat. Pour les matériaux nitrures, les espèces actives d'éléments III (Al,Ga,In) ainsi que les dopants (Si, Mg) sont fournis par l'évaporation d'éléments atomiques depuis des cellules de Knudsen conventionnelles ^[1].

L'azote qui est un gaz inerte dans les conditions standards de température et pression, ne peut pas être utilisé directement comme source pour la croissance des nitrures. En effet, la triple liaison entre les atomes de la molécule N₂ la rend très stable avec une énergie de dissociation élevée (946kJ/mol). La dissociation de la molécule N₂ est obtenue par plasma. On forme ainsi de l'azote atomique qui réagit avec les éléments III pour former les composants binaires. Cette méthode est utilisée dans le laboratoire CEA/CNRS de Grenoble.

Une autre possibilité, employée par l'équipe du CRHEA, consiste à utiliser de l'ammoniac comme précurseur d'azote. Les espèces réactives sont ainsi obtenues par décomposition pyrolytique à la surface.

II.1.a La croissance par EJM avec plasma d'azote

Dans cette partie nous illustrons la croissance des échantillons de puits GaN/AlN au CEA/CNRS de Grenoble. Les échantillons sont épitaxiés dans le réacteur MECA2000 équipée d'une source de plasma EPI Unibulb.

La figure II-1 illustre schématiquement la croissance d'une couche de matériau III-N par l'EJM sous plasma d'azote. Le flux d'azote est constant et détermine la vitesse de croissance. Le flux d'élément III est contrôlé par la température de la cellule correspondante. La croissance bidimensionnelle dans les nitrures est obtenue dans les conditions "riche en élément-III" [2-4]. Pour cela il faut établir un équilibre entre l'adsorption et la désorption d'élément III de la surface de croissance. L'adsorption dépend des propriétés de la surface alors que la désorption est déterminée essentiellement par la température du substrat. Il s'agit donc de trouver les bonnes conditions de température et de flux afin d'obtenir une couverture constante de la surface par l'élément-III.

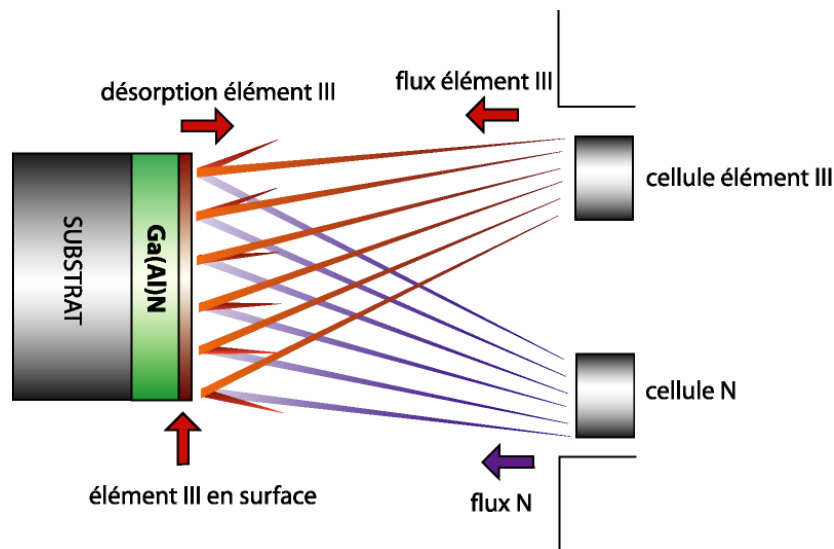


Figure II-1. Schéma de la croissance par EJM sous plasma d'azote d'une couche GaN ou AlN.

Dans le cas de GaN, l'excès de gallium crée un film de deux monocouches flottant à la surface comme illustré en figure II-2. Cette bi-couche a un effet surfactant et favorise la croissance bidimensionnelle [5].

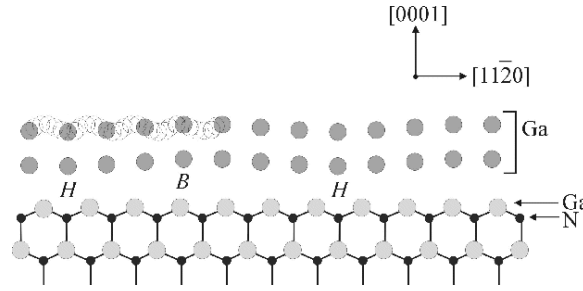


Figure II-2. Couche diatomique de gallium formée sur la surface lors de la croissance bidimensionnelle de GaN.

Tous nos échantillons de puits ont été préparés dans les conditions "riche en élément III". Cette condition est d'autant plus importante pour la croissance de superréseaux avec un grand nombre de périodes que la contrainte due au désaccord de maille est emmagasinée au cours de la croissance. Pour un système fortement contraint comme les puits GaN/AlN il est important d'assurer une croissance 2D pour éviter la formation de quelques défauts structuraux tels que les "nanopipes".

II.1.b Structure des échantillons

Les structures étudiées ont été conçues spécialement pour les mesures optiques et d'absorption inter-sous-bandes développées par la suite. La zone active est constituée de plusieurs puits quantiques GaN/AlN. Le nombre de périodes est choisi principalement en fonction de deux facteurs. Le premier est le nombre de puits. Evidemment, en augmentant le nombre de périodes, on augmente l'intensité de l'absorption. Deuxièmement, pour des mesures en transmission des puits dopés, l'intensité de l'absorption augmente avec la concentration des porteurs. La relation qui lie ces grandeurs est la suivante:

$$-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -N\sigma n_{2D} \quad (\text{II-2})$$

où I_0 est l'intensité de la lumière incidente, I celle de la lumière transmise, N le nombre de périodes, σ la section efficace d'absorption et n_{2D} la densité surfacique des porteurs^[6]. La section efficace est typiquement $4 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2$ pour la transition e_1 - e_2 dans un puits de GaN de 1-2 nm. On trouve que pour 50 puits dopés à $3 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$ on s'attend à une absorption de l'ordre de quelque pourcent à l'angle de Brewster et $\sim 30\%$ en configuration multipassage avec 4 réflexions internes (cf. chapitre III).

La densité de porteurs volumique nécessaire pour avoir des absorptions mesurables (de l'ordre du %) en transmission à l'angle de Brewster est donc assez élevée, typiquement au-

dessus de $10^{19}/\text{cm}^3$. Pour des concentrations supérieures à $10^{20}/\text{cm}^3$, la qualité du matériau est sérieusement compromise et on observe la formation de "nanopipes" et de défauts en forme de "V" à la surface [7]. Nous choisissons donc des dopages typiquement dans la gamme 10^{19} - $5 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$.

En ce que concerne le nombre de périodes, la contrainte emmagasinée devient de plus en plus importante lorsque l'on augmente l'épaisseur totale. La structure a la tendance à relâcher la contrainte en formant des dislocations ou même des "cracks". Il a été observé que pour la croissance des superréseaux de GaN/AlN il est important d'obtenir une contrainte en compression pour éviter la formation de "cracks". Pour cela on choisit un pseudo-substrat d'AlN sur saphir malgré le densité de dislocations plus élevée ($\sim 5 \cdot 10^{10}/\text{cm}^2$) que pour un pseudo-substrat de GaN sur saphir ($\sim 5 \cdot 10^8/\text{cm}^2$).

Les échantillons sur substrat saphir provenant du CEA Grenoble contiennent une couche de $1 \mu\text{m}$ d'AlN déposée par MOCVD par le fournisseur NGK au Japon. La structure active est constituée de 50 périodes de puits GaN/AlN insérés entre deux couches de GaN dopées avec du silicium, comme montre la figure II-3. L'épaisseur nominale (L_p) des puits est de 1.2, 1.3 et 1.8 nm, estimée à partir des paramètres de croissance. La largeur nominale des barrières d'AlN est de 6 nm pour tous les échantillons. En règle générale, pour chaque échantillon dopé dans les puits, on fabrique un échantillon non dopé identique, qui sert de référence pour les mesures optiques.

Les deux couches de 50 nm de GaN dopé sont destinées à verrouiller le niveau de Fermi d'un part et d'autre de la couche active et imposer une chute de potentiel nulle aux bornes de chaque période de GaN/AlN. Cette condition n'est rigoureusement vérifiée que pour les puits au centre de l'hétérostructure. Sur les bords aussi qu'en proximité de la surface, on peut avoir une courbures des bandes due à la présence du gaz 2D et des états de surface [8].

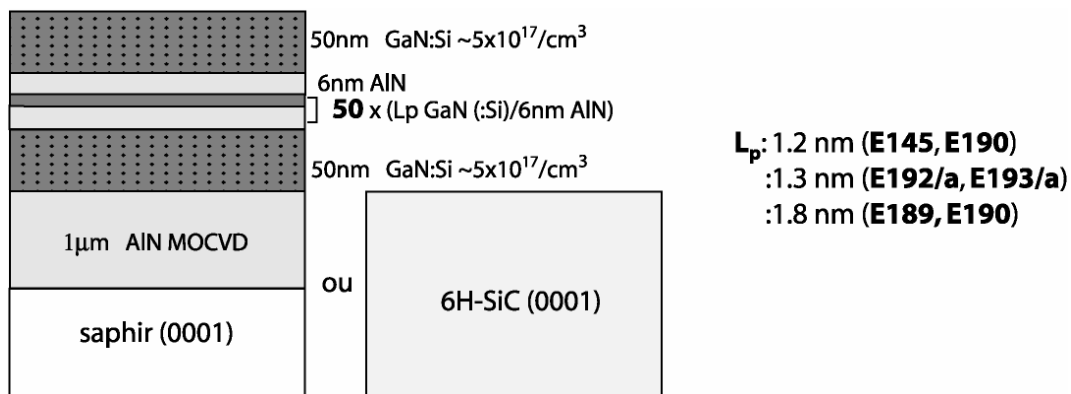


Figure II-3. Structure des échantillons de puits GaN/AlN.

Une première série d'échantillons E145 (non intentionnellement dopé) et E146 (dopé silicium à $\sim 10^{19}/\text{cm}^3$) a été fabriquée au début de ce travail. L'épaisseur nominale des puits GaN est de 1.2 nm. Les couches d'extrémité de GaN de 50 nm sont dopées avec du silicium à $5 \cdot 10^{17}$ - $1 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$. Cependant, après la croissance de ces deux échantillons, on a identifié un dysfonctionnement de la cellule d'azote. Par conséquent, les épaisseurs des couches ainsi que les niveaux de dopage sont différents des valeurs nominales, comme ce sera expliqué plus en détail par la suite.

Une deuxième série de six échantillons a été fabriquée quelques mois plus tard avec les épaisseurs nominales des puits de GaN de 1.3 et 1.8 nm. Les échantillons dopés et non-intentionnellement (n.i.d.) dopés avec la largeur du puits nominale de 1.3 nm ont été fabriqués en même temps sur les substrats saphir (E192 et E193) et 6H-SiC (E192a et E193a). Pour cela les deux substrats sont introduits simultanément dans l'enceinte de croissance. Les conditions de croissance pour les échantillons E192/E192a et E193/E193a sont donc les mêmes. Néanmoins, la température à la surface de croissance peut varier de part la différence de conductivité thermique des deux substrats. Le dopage est effectué par du silicium dans les puits avec une concentration volumique nominale de $1\text{-}2 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$.

La croissance est effectuée avec un excès d'élément III comme décrit dans le paragraphe précédent. Pour la croissance de GaN, l'excès de Ga en surface est rapidement désorbé pendant un arrêt sous vide. Pour les couches barrières en AlN, le film d'aluminium qui se crée à la surface ne peut pas être désorbé à la température de croissance (730°C). Il est donc nécessaire d'effectuer un arrêt de croissance sous flux d'azote pour éliminer la couche excédentaire d'aluminium en surface.

Par la suite, les conditions de croissance ont été modifiées. Pour éviter l'arrêt de croissance, on maintient un flux constant de gallium pendant la croissance de toute l'hétérostructure. Le gallium crée la couche autorégulée en surface qui assure la croissance bidimensionnelle. Lorsque l'on dépose de l'AlN, les deux flux (Al et Ga) sont présents sur l'échantillon. Néanmoins, la formation de la liaison Al-N est favorisée énergétiquement par rapport à Ga-N et l'incorporation de Ga est donc négligeable^[9].

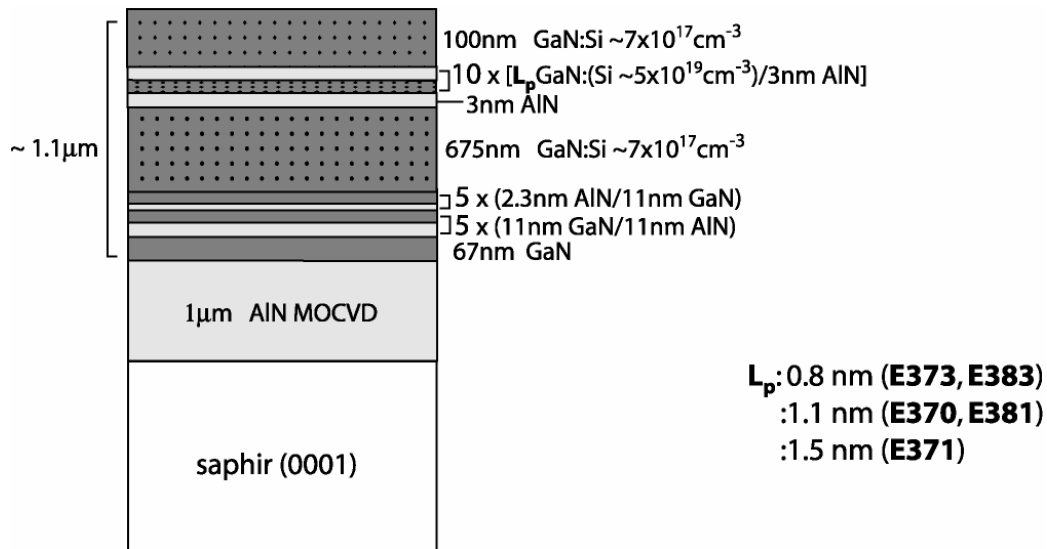


Figure II-4. Structure des échantillons pour la photodétection.

Les cinq échantillons suivants sont conçus pour des mesures de photodétection. La structure est montrée en figure II-4. La croissance commence par une couche de 67 nm de GaN. Deux superréseaux de cinq périodes chacun, sont épitaxiés pour réduire le nombre de dislocations traversantes^[10]. La partie active est constituée de 10 périodes de puits GaN avec des barrières d'AlN. Les puits sont dopés nominale à $5 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ et l'épaisseur varie entre 0.8 et 1.5 nm. L'épaisseur des barrières d'AlN est de 3 nm pour tous les échantillons. Les couches de GaN dopées à $7 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$ de 675 nm et 100 nm sont prévues pour la réalisation des contacts électriques. La valeur du dopage dans la couche inférieure est choisie pour minimiser la formation de "nanopipes".

II.1.c Puits quantiques GaN/AlN et GaN/AlGaN par EJM avec source ammoniac

Une série d'échantillons a été fabriquée au CRHEA à Valbonne par N.Grandjean en utilisant l'EJM avec source ammoniac. La croissance est effectuée soit sur des substrats de silicium (111) de haute résistivité soit sur des substrats de saphir (0001). La température de croissance pour les puits est de 830-870°C. Les vitesses de croissance sont de l'ordre de 1µm/heure pour les couches de GaN et de 0.1-0.3µm/ heure pour Al(Ga)N.

Les structures sont illustrées en figure II-5. Pour réduire la contrainte, on dépose sur le substrat de Si (111) des couches d'AlN et GaN de quelques centaines de nanomètres. La croissance des puits GaN/AlN démarre sur une couche de 300 nm d'AlN pour les échantillons N707 et N708. Le GaN est donc en compression sur l'AlN. La structure des deux échantillons est identique à part le nombre des périodes qui est de 50 pour le N707 et 25 pour le N708. Les

échantillons sont nominaleme nt non dopés. Les puits de l'échantillon N710 sont épitaxiés sur une couche de 300 nm de $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$. Le dopage pour cet échantillon est effectué dans les barrières et dans les puits avec une concentration nominale de $2-3 \times 10^{18}/cm^3$. On observe dans ces échantillons de "cracks" provoquées par la différence de coefficient thermique entre le GaN et le silicium.

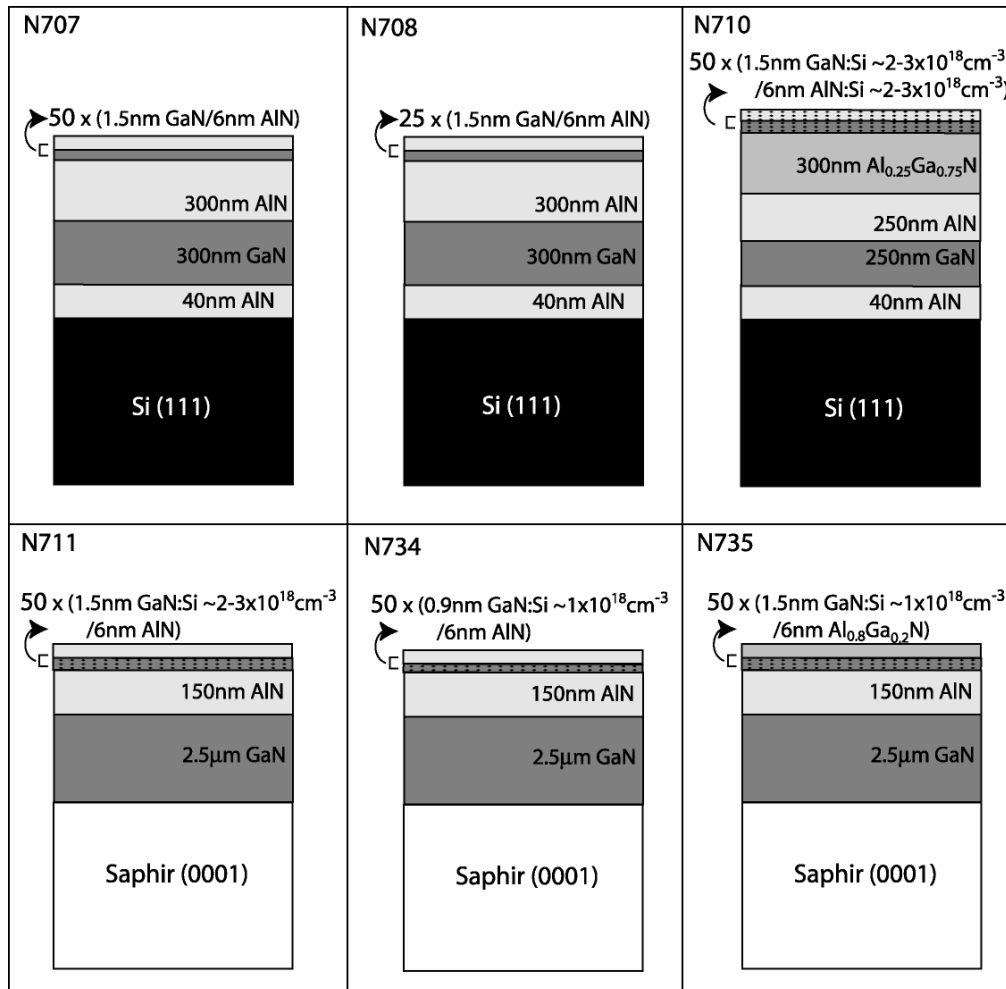


Figure II-5. Structure des échantillons de puits quantiques GaN/AlN et GaN/AlGaN sur substrats saphir (0001) et Si(111).

Pour les échantillons suivants sur saphir (N711, N734 et N753) on utilise une couche tampon de GaN. Une couche de nucléation de 25 nm de GaN est déposée directement sur le saphir à basse température (500°C), suivie par le dépôt de 2.5 μm de GaN à 800°C. La croissance des puits démarre sur une couche de 150 d'AlN.

Pour l'échantillon N711, les 50 périodes de puits sont dopées dans GaN avec une concentration de $2-3 \cdot 10^{18}/cm^3$. L'épaisseur nominale des puits et des barrières dans les quatre échantillons est de 1.5 nm et 6 nm, respectivement.

Deux échantillons sur substrat saphir ont été fabriqués ensuite. L'échantillon N734 contenant 50 plans des puits quantiques GaN dopés, d'épaisseur nominale de 0.9 nm avec les barrières de l'AlN de 6 nm. L'échantillon N735 contient de puits GaN/Al_{0.8}Ga_{0.2}N, dopés dans le GaN à $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ avec une épaisseur nominale de 1.5 nm.

Notons que pour cette série d'échantillons le dopage nominal est plus faible que pour les échantillons précédents. Ceci est dû au fait qu'en EJM avec la source ammoniac la qualité du matériau se dégrade déjà pour des concentrations de silicium de l'ordre de $10^{19}/\text{cm}^3$.

II.1.d Récapitulatif des échantillons

Dans le tableau suivant, nous résumons les caractéristiques des échantillons des puits.

Echantillons n.i.d./dopé	Epitaxie	Substrat	Périodes	L_p/L_b (nm)
E145/146	CEA	AlN/Saphir (0001)	50	1.2/6
E190/189	CEA	AlN/Saphir (0001)	50	1.3/6
E193/E192	CEA	AlN/Saphir (0001)	50	1.8/6
E193a/E192a	CEA	6H-SiC (0001)	50	1.8/6
E370	CEA	AlN/Saphir (0001)	10	1.1/3
E371	CEA	AlN/Saphir (0001)	10	1.5/3
E373	CEA	AlN/Saphir (0001)	10	0.8/3
E381	CEA	AlN/Saphir (0001)	10	1.1/3
E383	CEA	AlN/Saphir (0001)	10	0.8/3
N707	CRHEA	Si (111)	50	1.5/6
N708	CRHEA	Si (111)	25	1.5/6
N710	CRHEA	Si (111)	50	1.5/6
N711	CRHEA	Saphir (0001)	50	1.5/6
N734	CRHEA	Saphir (0001)	50	0.9/6
N735 (GaN/Al _{0.8} Ga _{0.2} N)	CRHEA	Saphir (0001)	50	1.5/6

Tableau II-1. Récapitulatif des échantillons des puits quantiques de GaN/AlN (sauf pour le N735 qui a les barrières d'Al_{0.8}Ga_{0.2}N). Le nombre de périodes et les épaisseurs nominales des puits et des barrières sont indiqués dans le deux dernières colonnes.

II.2 Caractérisation structurale des puits GaN/AlN sur substrat saphir (0001)

II.2.a Détermination de la période des superreseaux GaN/AlN par diffraction des rayons-X

Les mesures de diffraction de rayons-X ont été effectuées par E. Bellet-Amalric au CEA de Grenoble. Le tableau II-2 montre la valeur obtenue de la période du superréseau et des puits de GaN pour chaque échantillon. On obtient l'épaisseur de la période directement à partir du diffractogramme des rayons-X. Pour estimer l'épaisseur moyenne des puits GaN il faut connaître avec précision la distribution de la contrainte dans l'hétérostructure. Vu que cela n'est pas le cas, on doit faire des hypothèse sur l'état de la contrainte. Les valeurs indiquées dans le tableau incluent l'erreur sur la mesure ainsi que l'erreur possible due au calcul de la contrainte.

Echantillon	Période (nm)	Epaisseur GaN (nm)
E145	6.35±0.05	1.08±0.05
E146	6.00±0.05	0.64±0.05
E189	9.00±0.05	1.56±0.05
E190	9.10±0.05	1.43±0.05
E192	8.40±0.05	1.09±0.05
E193	8.25±0.05	0.96±0.05

Tableau II-2. Résultat des mesures de diffraction de rayons-X pour les échantillons de puits. L'épaisseur des puits GaN calculée avec un modèle de contrainte se trouve dans la dernière colonne.

Les mesures de diffraction et l'analyse de la contrainte dans ces échantillons suggèrent que les puits de GaN et les barrières d'AlN sont partiellement contraints.

II.2.b Rétrodiffusion de Rutherford

La rétrodiffusion de Rutherford (RBS) est une technique d'analyse des matériaux solides qui permet d'obtenir des informations sur la composition, les profils de concentration et les épaisseurs de matériaux massifs et des couches minces. Le principe repose sur la diffusion élastique des particules chargés (les ions H^+ ou He^+) et mono-énergétiques (entre 0.5 et 2.5 MeV) sur l'échantillon cible. L'analyse en énergie des particules rétrodiffusées permet de déduire la masse atomique ainsi que la profondeur où la collision a eu lieu ^[11].

Nous illustrons le principe de fonctionnement de cette technique en figure II-6, ainsi que l'allure d'un spectre RBS dans le cas simple d'une couche mince sur un substrat.

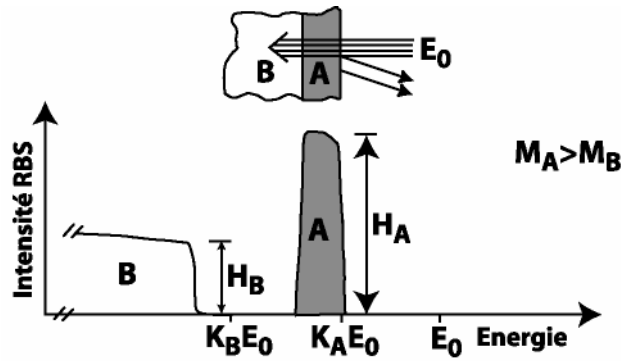


Figure II-6. Configuration expérimentale et spectre correspondant d'une mesure de rétrodiffusion de Rutherford pour une couche mince A sur un substrat B [11].

Les particules diffusées par les atomes de A en surface donnent un signal à partir d'une énergie $K_A E_0$, où K_A est le facteur cinématique* relatif à l'élément A qui dépend de la masse atomique et de la géométrie d'incidence, E_0 est l'énergie des particules incidentes. La largeur du signal de A est proportionnelle à l'épaisseur de la couche. Le signal du substrat B démarre à partir d'une énergie inférieure à $K_B E_0$, à cause de la perte d'énergie des particules dans la couche A.

Dans le cas de multicouches, les masses relatives des éléments constituants déterminent la sensibilité et la résolution en profondeur qu'on peut atteindre. Les ions incidents pénètrent jusqu'à une profondeur de quelques microns à l'intérieur du matériau. En connaissant la perte d'énergie des ions dans chaque matériau, il est possible de convertir l'échelle des énergies en échelle des distances et d'obtenir ainsi un profil de concentration. L'analyse quantitative de la composition est possible à partir des mesures d'intensité du signal (H_A et H_B dans la figure), en comparaison avec des simulations numériques.

Les mesures de rétrodiffusion de Rutherford ont été effectuées par D. Jalabert dans l'équipe SP2M au CEA de Grenoble.

On utilise un faisceau parallèle d'ions He^+ à 1.8 MeV. L'échantillon est désorienté par rapport à la direction du faisceau de particules incidentes pour éviter des effets de "canalisation" des ions. L'impact du faisceau a un diamètre de 1 mm. Le détecteur est placé à un angle de 165° par rapport au faisceau incident. Sa résolution intrinsèque est de 14 keV; la résolution de l'ensemble de la chaîne de détection est de 18 keV. La charge déposée est de $2.6 \cdot 10^5 \text{C}$, soit $1.63 \cdot 10^{14}$ particules.

* $K_A = \frac{E_A}{E_0} = \left[\frac{(M_A^2 - M_0^2 \sin^2 \theta)^2 + M_0 \cos \theta}{M_A + M_0} \right]^2$, où M_0 est la masse des particules incidentes et θ l'angle de diffusion

Les spectres expérimentaux et les simulations numériques pour l'échantillon E189 sont montrés en figure II-7. Le signal rétrodiffusé contient différentes contributions, indiquées sur la figure. A hautes énergies (entre 1000 et 1500 keV) on trouve le signal de gallium. Vu la structure de l'échantillon, les atomes de gallium sont présents en surface dans la couche dopée de 50 nm de GaN. Le signal étroit provenant du gallium de la couche enterrée de GaN de 50 nm est visible à plus basse énergie (950-1050 keV). Le signal entre ces deux pics correspond au gallium dans les puits GaN/AlN. L'intensité est plus faible, vu que les particules alpha "voient" une sorte d'alliage AlGaN. Le signal de l'aluminium dans les puits se trouve entre 1000 et 700 keV. La contribution d'Al dans la couche MOCVD d'AlN commence à partir de 650 keV environ et s'étend vers les basses énergies.

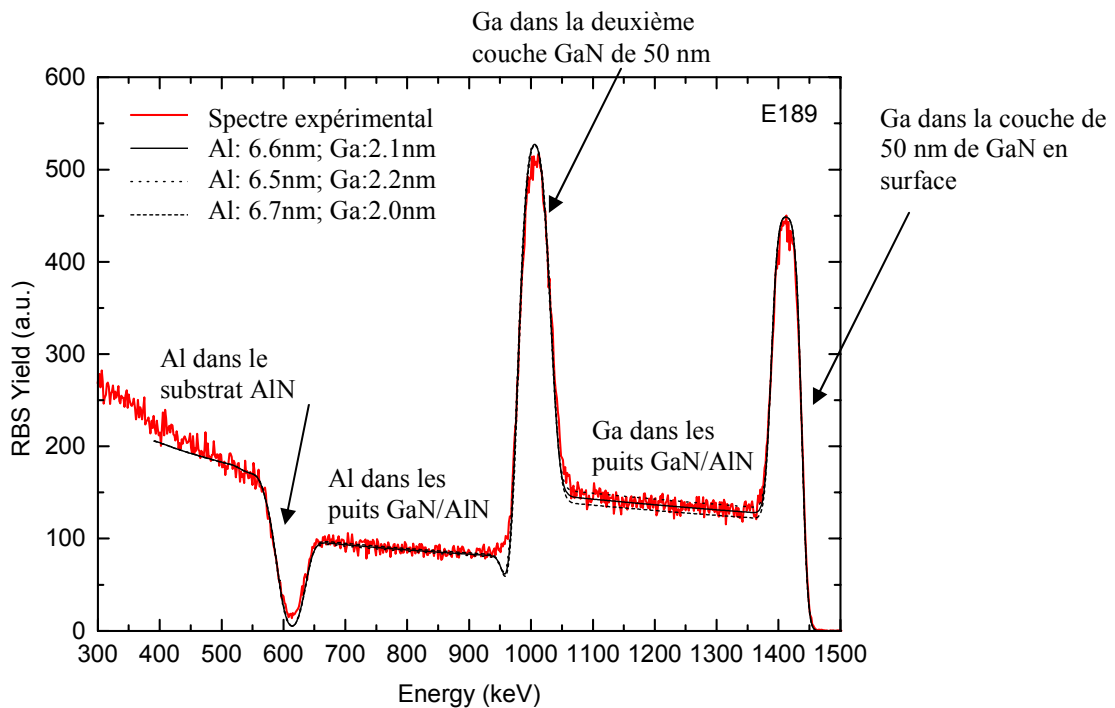


Figure II-7. Spectre RBS de l'échantillon E189 avec les simulations pour différentes valeurs d'épaisseur des puits et de barrières GaN/AlN.

Les simulations ont été effectuées en faisant varier l'épaisseur des puits et des barrières jusqu'à obtention du meilleur accord avec le spectre expérimental. Les valeurs ainsi obtenues pour l'échantillon E189 sont de 2.1 nm pour les puits GaN et 6.6 nm pour les barrières d'AlN.

Pour l'échantillon E192, on étudie l'effet de la variation de l'épaisseur du puits GaN de ± 0.1 nm autour de la valeur optimale de 1.35 nm (figure II-8). Les spectres calculés s'écartent du spectre mesuré dans la région 1100-1400 keV, qui correspond au signal du Ga dans les puits.

L'incertitude estimée est donc de ± 0.1 nm sur l'épaisseur des puits et des barrières. La même procédure est appliquée aux autres échantillons. Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau II-2 qui se trouve à la fin de ce chapitre.

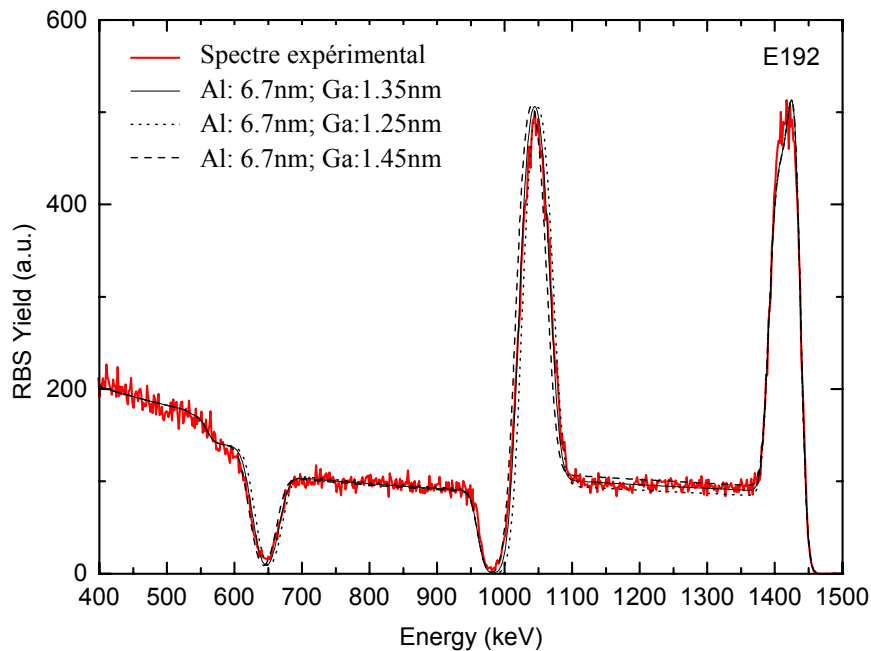


Figure II-8. Spectres RBS de l'échantillon E192: expérimental (trait gros) et simulations pour trois valeurs d'épaisseur des puits GaN

Pour la première série d'échantillons (E145 et E146) les épaisseurs RBS (0.7 et 0.9 nm, respectivement) sont inférieures aux valeurs nominales de 1 à 2 MC. Ceci est probablement dû au dysfonctionnement de la cellule d'azote identifiée après la croissance des échantillons.

Le comportement inverse est observé dans la deuxième série (E189, E190, E192 et E193) où on trouve des valeurs (2.1 nm, 1.85 nm, 1.35 nm et 1.25 nm), supérieures de 1 à 2 monocouches par rapport à la valeur nominale. On observe que pour les échantillons dopés l'épaisseur du puits est légèrement supérieure par rapport à l'échantillon non dopé correspondant. En effet, il a été observé que la vitesse de croissance augmente en présence du silicium. Cette augmentation n'était pas prise en compte lors de la croissance. Il en résulte une épaisseur des puits supérieure pour les échantillons dopés.

Il est nécessaire, à ce point, de faire quelques remarques sur les résultats obtenus. L'information directe obtenue par la technique RBS est le nombre d'atomes par cm^2 . Pour en déduire des épaisseurs, cette valeur est divisée par la densité du matériau. Dans notre cas, nous

avons utilisé la valeur de densité pour le matériau massif relaxé. En effet, pour les raisons vues auparavant, il n'est pas possible de connaître l'état de la contrainte avec précision. C'est à partir de la comparaison des spectres expérimentaux avec les simulations qu'on estime l'erreur sur la détermination des épaisseurs à ± 0.1 nm.

Les mesures RBS ont intrinsèquement une bonne précision pour la détermination des épaisseurs. Le système GaN/AlN se prête bien à une analyse de ce type, vu le rapport favorable des masses des éléments constituants. Néanmoins, il y a certains aspects qui ne peuvent pas être discernés à partir d'une mesure RBS. En premier lieu, la mesure RBS est une mesure moyenne sur une surface d'environ 1mm^2 . De plus, les spectres ne permettent pas de distinguer la contribution des différents puits. Le signal que l'on observe est une sorte d'alliage moyen correspondant au rapport d'épaisseur de l'AlN et du GaN. On mesure également l'épaisseur totale correspondante à la somme de toutes les périodes. La connaissance du nombre de plans permet ainsi de remonter aux épaisseurs des couches.

D'autre part la RBS n'est pas sensible aux fluctuations d'épaisseur dans le plan des couches. Autrement dit, on n'a pas d'information sur la rugosité d'interface. L'état de la contrainte n'intervient pas non plus, sinon à travers la densité volumique du matériau, qu'on utilise pour la conversion de nombre d'atomes par cm^2 en épaisseurs.

II.2.c Microscopie à force atomique des échantillons photodétecteurs

La surface après la croissance des cinq échantillons des photodétecteurs a été analysée par microscopie à force atomique dans le laboratoire CEA/CNRS de Grenoble. Cette technique permet de caractériser l'état de la surface et les défauts émergents comme les "nanopipes". Ce sont des dislocations de type c ou $a+c$ à coeur vide. Ils se manifestent sous forme de cavités à sections hexagonales, étendues dans la direction de croissance. Les dimensions typiques sont de quelques nanomètres pour le diamètre et plusieurs dizaines à centaines de nanomètres pour la profondeur. En surface, ils peuvent s'agrandir pour atteindre quelque centaine de nanomètres de diamètre. Leur densité dépend fortement des conditions de croissance et de la présence des impuretés (Si, O, Mg...) et peut varier entre $10^5/\text{cm}^2$ – $10^9/\text{cm}^2$ [12-14]. Ces défauts sont visibles sous forme de points noirs sur les images AFM.

Les images II-9 à II-11 montrent une surface de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ approximativement pour les échantillons E373, E383, E370 et E381 et de $1 \mu\text{m}^2$ pour le E383. Pour chaque image, on trace le profil de la surface correspondant à la ligne indiquée sur la figure et on calcule la rugosité RMS. Les points blancs visibles sur certaines images correspondent aux gouttes de gallium en surface.

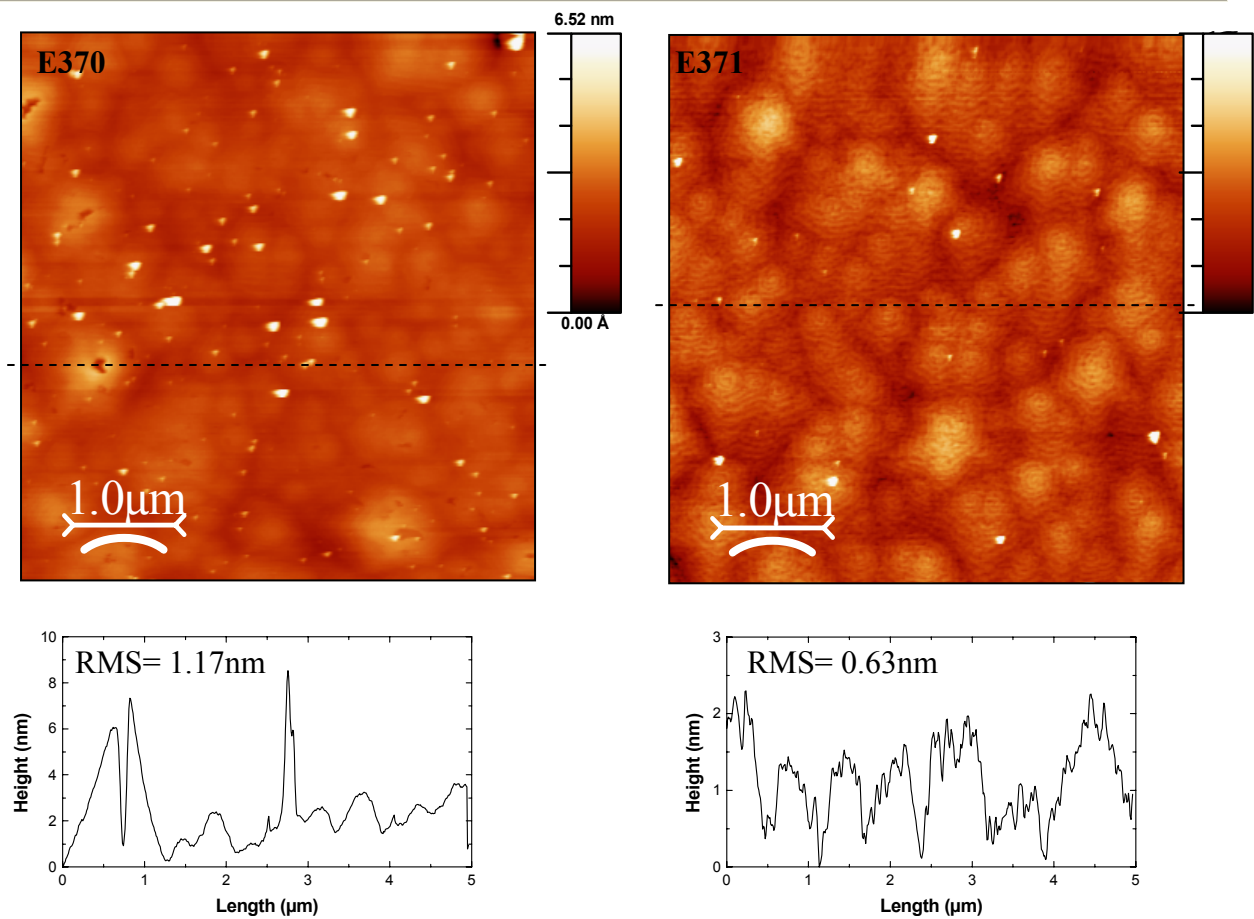


Figure II-9. Image AFM de l'échantillon E370 (gauche) et E371 (droite) avec les correspondants profils selon la ligne pointillée indiquée sur la figure

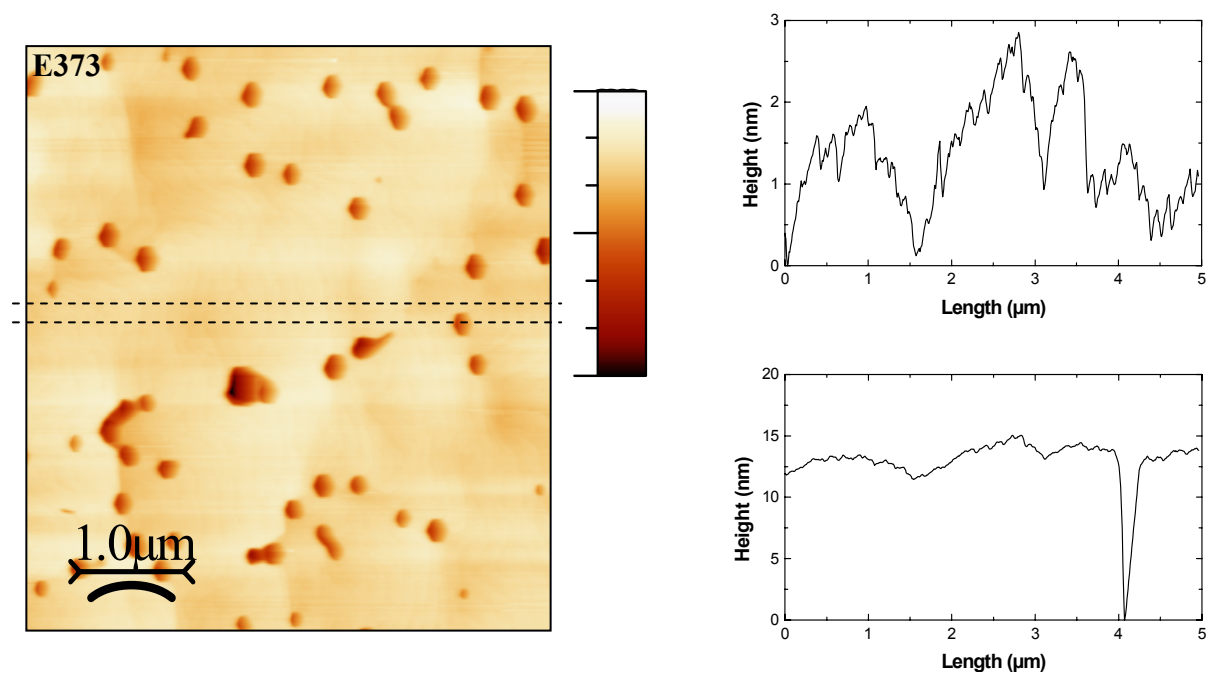


Figure II-10. Image AFM de la surface de l'échantillon E373 avec les profils de rugosité. Un grand nombre de défauts de type "nanopipes" est visible.

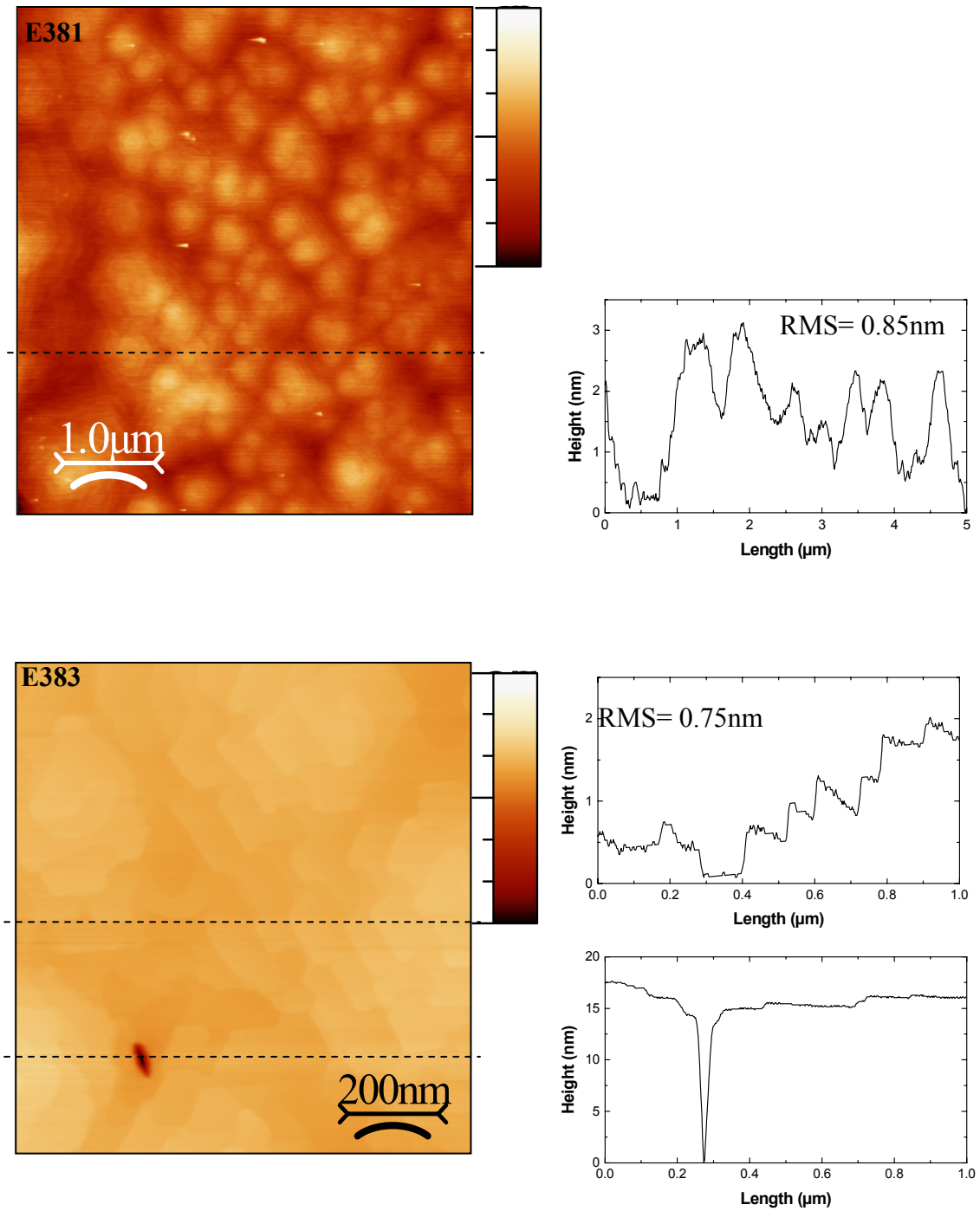


Figure II-11. Image AFM de l'échantillon E381 (haut) et E383 (bas) avec les profils de rugosité correspondants.

La surface apparaît uniforme à l'échelle d'observation pour les échantillons E370, E371, E381, E383, avec une valeur RMS de 1.17 nm et 0.63 nm, 0.85 nm, 0.75 nm, respectivement. Les terrasses atomiques, typiques pour une surface épitaxiée de GaN, sont visibles.

Pour les échantillons E371 et E381, on n'observe pas de défauts dans l'aire considérée. On ne peut pas exclure que des défauts soient présents avec une faible densité. La surface des échantillons E370 et E383 montre un défaut, probablement un "nanopipe".

L'échantillon E373 est radicalement différent et présente une grande quantité de "nanopipes" de section hexagonale en surface. La densité estimée à partir de l'image II-10, est de l'ordre de $2 \times 10^8 / \text{cm}^2$. Vu que leur formation est favorisée par le dopage au silicium, il est probable qu'il se forment à l'interface entre la couche dopée de GaN et les puits GaN/AlN.

Comme expliqué dans la partie sur la croissance, la couche de Ga en surface limite la formation de ces défauts. Les conditions de température sont très critiques et une variation de 1°C de la cellule de gallium peut induire des instabilités dans la croissance. Une légère fluctuation de température pendant la croissance peut expliquer la forte densité des nanopipes par rapport aux autres échantillons.

II.3 Microscopie électronique à transmission

J'ai effectuée les mesures de microscopie électronique à haute résolution à l'Institut für Werkstoffwissenschaften und Mikrocharakterisierung de l'Université d'Erlangen-Nürnberg en Allemagne, dans le cadre du programme de collaboration franco-allemande PROCOPE 2003, dans le groupe du Prof. H.Strunk et Dr. M.Albrecht.

II.3.a La technique

Pour effectuer les mesures de transmission il est nécessaire que l'échantillon soit transparent au faisceau d'électrons. La préparation des échantillons pour l'observation en section comprend plusieurs étapes d'amincissement comme illustré en figure II-12.

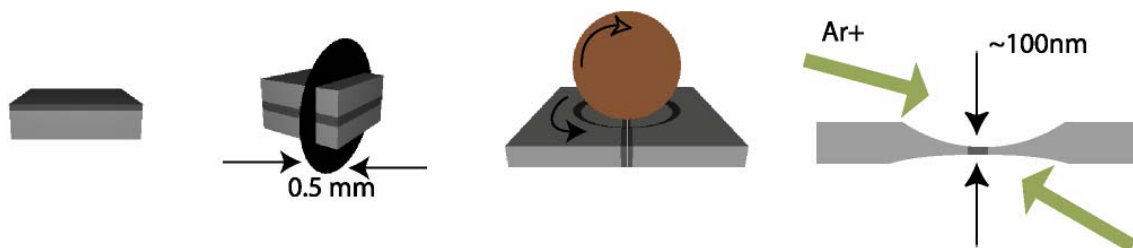


Figure II-12. Étapes de préparation d'un échantillon sur substrat saphir pour l'observation en microscopie électronique à transmission

Les échantillons sont d'abord coupés et collés face à face en ajoutant deux morceaux du substrat saphir pour augmenter l'épaisseur totale. On coupe ensuite des tranches de 0.5 mm environ, qui sont amincies mécaniquement avec du papier diamanté jusqu'à une épaisseur de 100 μm environ. Pour réduire l'épaisseur à quelques dizaines de microns, on utilise la technique de "dimpling". L'échantillon est posé sur un support tournant. Un disque en cuivre recouvert d'une solution abrasive est posée sur la surface et descend progressivement jusqu'à l'épaisseur désirée. La phase finale comprend l'amincissement ionique, où l'échantillon est attaqué avec un angle de $\sim 13^\circ$ par deux faisceaux d'ions argon. On observe sur un microscope optique la formation des franges de Newton autour de la zone centrale lorsque l'épaisseur est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et l'échantillon est prêt pour l'observation au microscope électronique.

La figure II-13 illustre schématiquement les éléments d'un microscope électronique et les deux configurations utilisées pour le réglage et la prise des images.

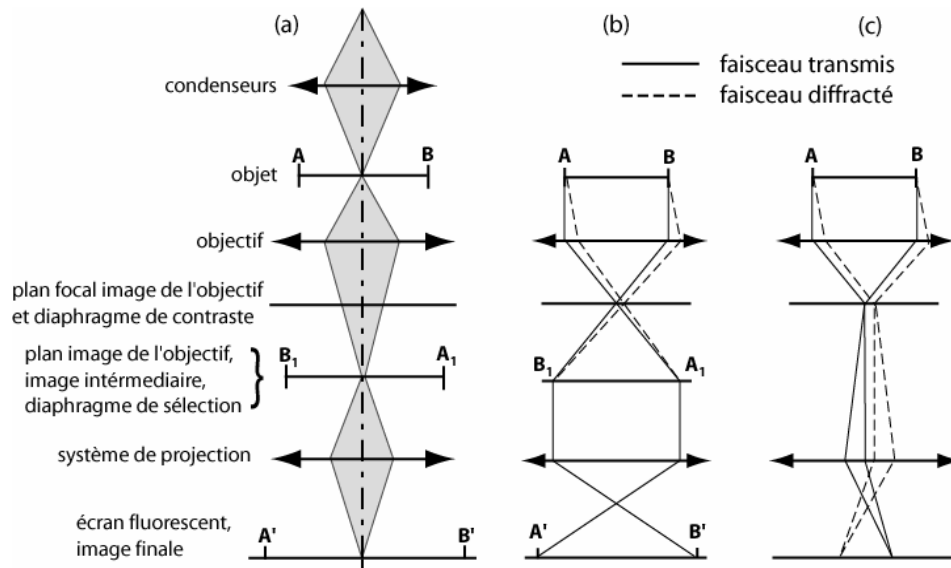


Figure II-13. Schéma du microscope électronique à transmission (a), réglage du microscope en mode image (b) et en mode diffraction (c) ^[15].

Nous n'allons pas détailler les différents éléments d'un microscope électronique, son fonctionnement et les principes physiques à la base de la microscopie électronique pour lesquels une vaste bibliographie est disponible ^[16-18]. Néanmoins, il est nécessaire d'introduire brièvement les deux modes de prise d'images. En mode diffraction on observe le cliché du réseau réciproque de la structure. Dans le cas d'un monocristal, celui-ci est constitué de taches de diffraction relatives aux familles des plans cristallographiques. Pour la structure wurtzite, les plans sont indexés par les quatre indices (hkil). On utilise donc cette modalité pour orienter le cristal selon une direction cristallographique précise. Pour de faibles désorientations, on observe l'apparition des lignes de Kikuchi ^[15]. Elles proviennent d'électrons diffusés par les atomes du cristal avec

une perte d'énergie faible ou nulle, réfléchis par des plans cristallins sous l'angle de Bragg. En examinant le digramme de diffraction et les lignes de Kikuchi, on agit sur la position de l'échantillon pour amener un plan (hkil) en position de Bragg. Cette procédure est utilisée pour l'identification de contrastes de défauts cristallins qui dépendent fortement des conditions d'incidence ^[15].

Les dislocations sont décrites par le vecteur de Burgers qui indique la direction et l'amplitude du défaut. Les dislocations coin et vis sont représentées en figure II-14, avec les vecteurs de Burgers correspondantes. Une dislocation coin peut être vue comme un demi-plan supplémentaire inséré dans le réseau cristallin. Dans ce cas, le vecteur de Burgers est perpendiculaire à la ligne de dislocation. Pour la dislocation vis, le vecteur de Burgers est parallèle à la ligne de dislocation.

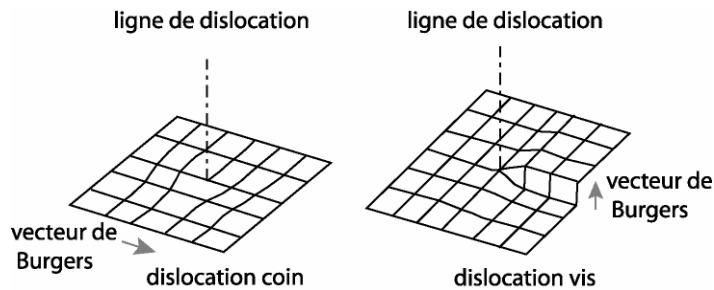


Figure II-14. Représentation schématique d'une dislocation coin et vis.

Dans les nitrures en phase wurtzite on observe les dislocations coin avec le vecteur de Burgers $a=1/3[1,1,-2,0]$, vis avec $c=[0001]$ et les dislocation mixtes avec $a+c=1/3[1,1,-2,3]$ ^[19].

La méthode utilisée en microscopie électronique pour la visualisation des défauts cristallins est celle des deux ondes. On oriente l'objet de façon telle que la diffraction ne contient que deux taches: le tâche transmise et une tâche de diffraction g . Une dislocation vis est invisible lorsque le produit scalaire de son vecteur de Burgers b avec le vecteur du réseau réciproque g est nul ($g \cdot b = 0$). Pour une dislocation coin et mixte, la condition d'extinction est $g \cdot b \times u = 0$, où u est le vecteur unitaire parallèle à la ligne de dislocation.

Par conséquent, lorsque l'on choisit $g = \{-12-10\}$ on observera les dislocations coin de type a ainsi que le dislocation mixtes $a+c$. Si $g=c$ on va mettre en évidence les défauts de type c et $a+c$ ^[20].

L'image en *champ clair** représente l'intensité transmise et les défauts apparaissent comme des lignes sombres. La distribution d'intensité du faisceau diffracté donne l'image en *champ sombre*† où les dislocations sont des lignes claires ^[21].

* Bright field

† Dark field

II.3.b Les puits multiples de GaN/AlN sur substrat saphir: la structure

L'image en section transverse de l'échantillon E189 est présentée sur la figure II-15. Le contraste de diffraction est donné par la différente diffusion du faisceau électronique par les noyaux des matériaux constituants. Les parties sombres correspondent aux couches de GaN et celles claires à l'AlN. Due à la préparation de l'échantillon, on ne peut observer qu'une vingtaine de puits. La couche sous-jacente de GaN dopé est également visible sur cette image.

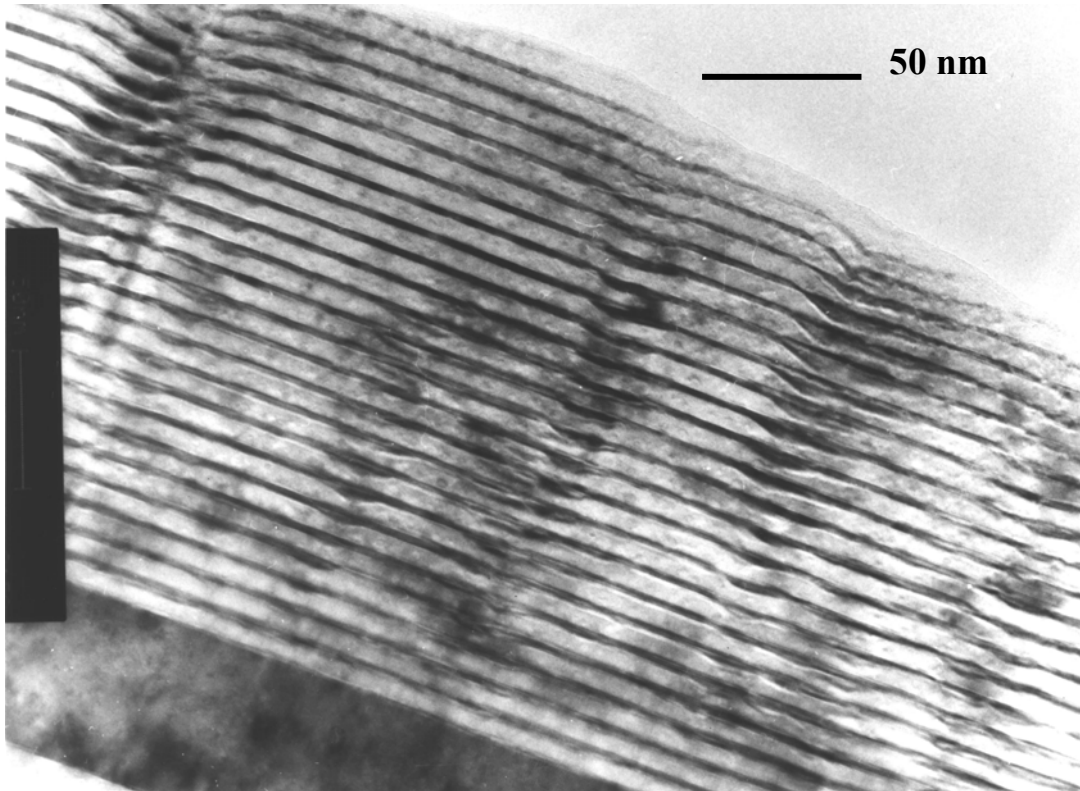


Figure II-15. Echantillon E189: image en section transverse des puits GaN/AlN.

La structure présente de nombreux défauts en forme de "ondulations" verticalement corrélés. En correspondance de ces perturbations, les puits sont considérablement élargis et déformés. La densité des défauts est élevée, avec une distance entre deux perturbations de l'ordre de 50-200 nm. Sur cette image, on note que, dans la plupart de cas, les deux à trois premiers puits sont assez réguliers et que les défauts se manifestent dans les puits suivants. Les défauts pourraient, dans ce cas, s'expliquer par l'accumulation de la contrainte avec l'épaisseur. Après une épaisseur critique de deux à trois périodes, la structure relaxe la contrainte en se déformant. Néanmoins, nous avons observé que des défauts similaires apparaissent aussi en correspondance d'une irrégularité dans le pseudosubstrat d'AlN.

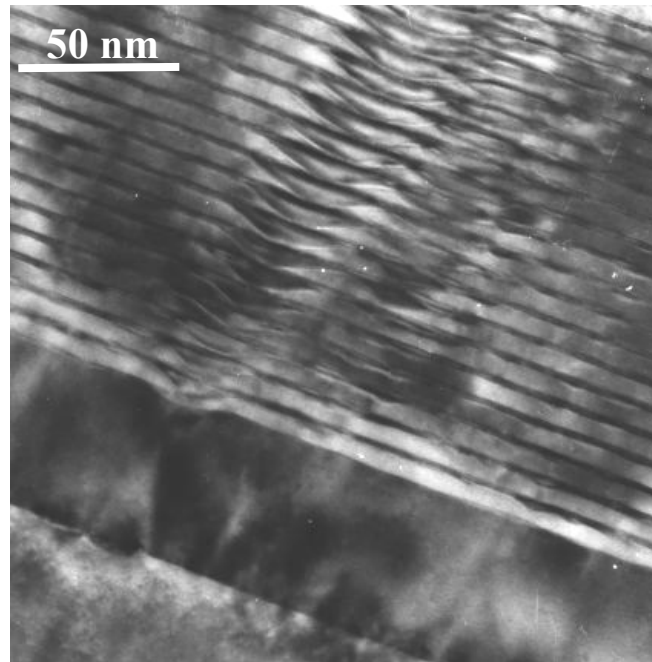


Figure II-16. Echantillon E189: image d'un défaut dans le pseudosubstrat d'AlN, qui se propage dans la structure active.

La figure II-16 montre la région de la couche d'AlN MOCVD, la couche de 50 nm de GaN ainsi que les premiers puits de la structure. Un défaut de forme concave dans la couche d'AlN se propage verticalement à travers la couche dopée de GaN et déforme les puits.

L'agrandissement de ces défauts (figure II-17(a)) montre que les puits sont élargis d'un facteur deux à trois. L'épaisseur des puits peut atteindre 5-7 nm alors que la barrière ne fait plus que 2-3 nm. Il est certain que dans les zones si fortement déformées la contrainte est très forte. Le contraste observé est le résultat du contraste de diffraction entre GaN et AlN mais aussi de la variation de la contrainte. Le deux effets se superposent et il est donc impossible de les discerner.

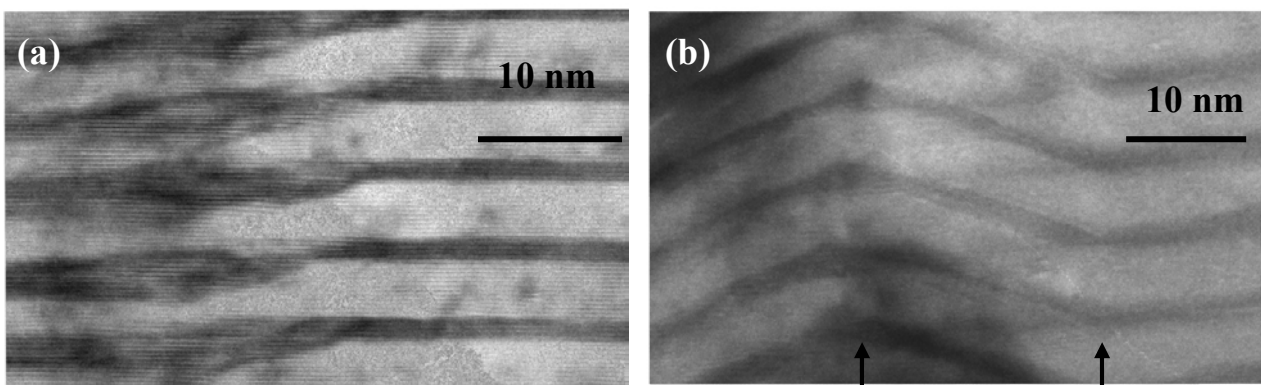


Figure II-17. Image agrandie des défauts dans l'échantillon E189: les élargissements des puits (a) et les défauts en forme d'arcs (b). Les flèches indiquent la direction des lignes de dislocation.

On ne peut pas conclure à partir de ces images si les défauts s'étendent dans le plan des couches, ou s'il s'agit de défauts "localisés".

D'autres défauts corrélés verticalement ont aussi été observés (figure II-17(b)). Ce sont des zones où les puits sont fortement courbés en forme d'arcs. La différence est que dans ce cas, on n'observe pas d'élargissement significatif des puits. Il est probable que ces défauts soient liés aux dislocations qui traversent la structure, comme montré sur la figure. Des non uniformités similaires ont été déjà observées dans les hétérostructures de GaN/AlN [22].

Dans une région où les puits sont uniformes, on peut estimer l'épaisseur des couches d'AlN et de GaN. Pour cela on choisit un rectangle de dimensions approximatives montrées sur la figure II-18. L'intensité transmise intégrée est tracée en fonction de la distance selon l'axe de croissance.

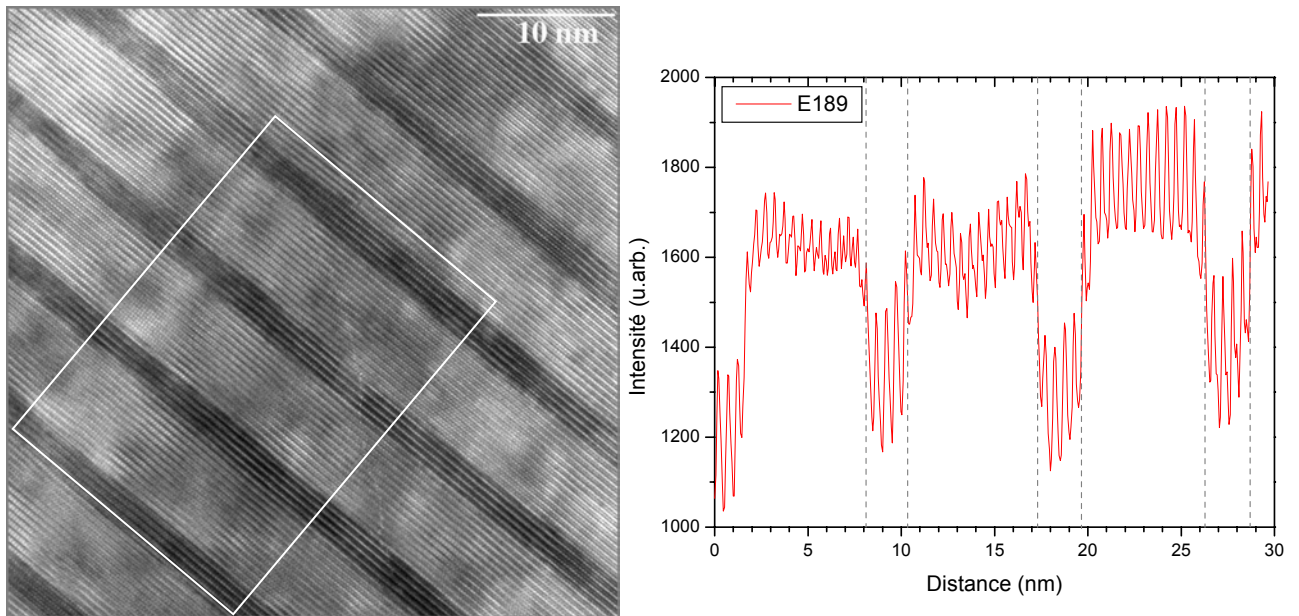


Figure II-18. A gauche: image à haute résolution (axe de zone [11-20]) de l'échantillon E189. Le rectangle indique la région considérée pour l'analyse des épaisseurs. A droite: l'intensité intégrée du signal transmis en fonction de la distance selon l'axe de croissance.

Une période d'oscillation correspond à 2 monocouches ($2 MC = 0.52 \text{ nm}$ pour le GaN). En comptant le nombre d'oscillations, on trouve une épaisseur de puits de GaN d'environ 10 MC (2.6 nm). La mesure a été répétée sur plusieurs endroits donnant des épaisseurs de puits de GaN compris entre 2.4 et 2.7 nm dans les parties non déformées. Ces valeurs sont supérieures à l'épaisseur nominale (1.8 nm) mais aussi à celui de RBS (2.1 nm). L'augmentation de l'épaisseur mesurée en TEM peut être due à plusieurs facteurs. En premier lieu, cette valeur est une mesure locale, représentative d'une petite fraction de l'échantillon (typiquement 500 nm^2 de surface de

la section transverse). Les mesures RBS donnent, par contre, une *moyenne* sur une surface de l'ordre de 1 mm^2 et sur les 50 périodes de la structure. Deuxièmement, l'image observée en microscopie est une *projection* sur un plan. La largeur du puits peut donc apparaître plus grande vu que le faisceau électronique traverse une certaine épaisseur de la lame mince. Pour les barrières d'AlN on trouve une épaisseur entre 6 et 6.7 nm, en bon accord avec les 6 nm nominales.

Pour l'échantillon non dopé E190 l'ensemble des 50 puits GaN/AlN est visible sur la figure II-19.

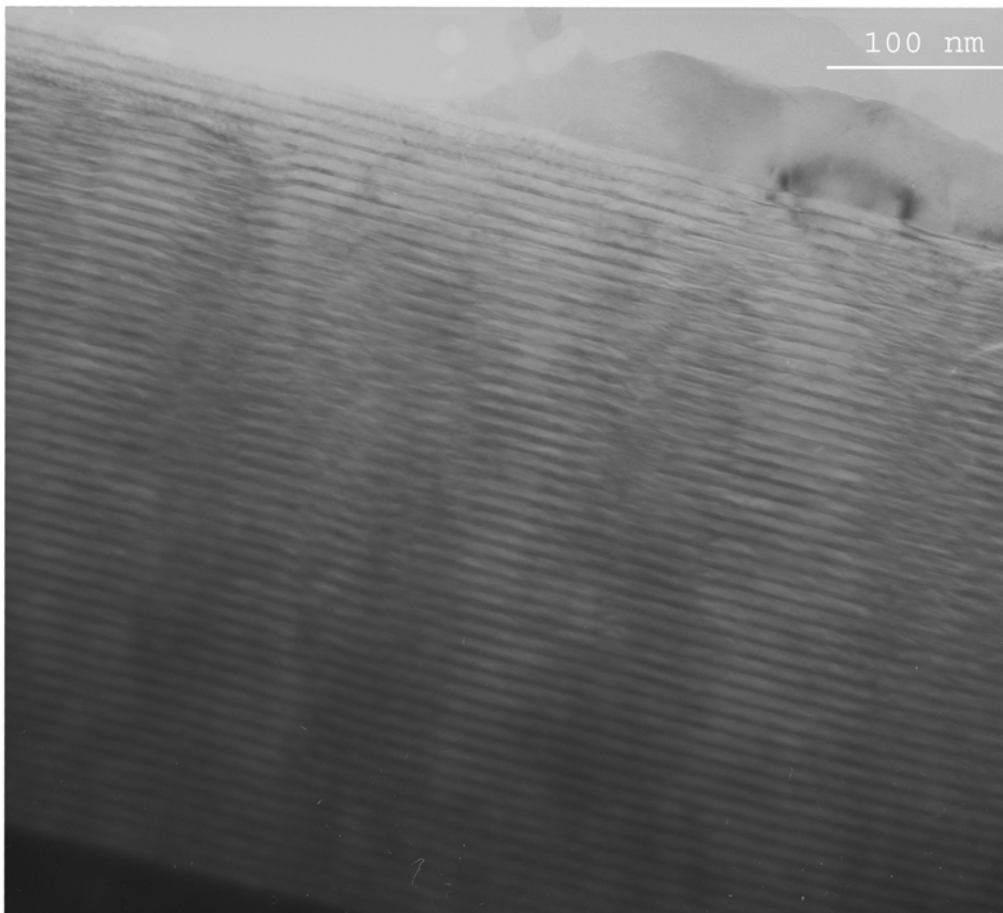


Figure II-19. Section transverse de l'échantillon E190.

On observe les mêmes perturbations espacées de 50 à 100 nm. On en déduit que le dopage n'est pas la cause principale de ces déformations, vu qu'elles sont présentes dans les deux échantillons. Il est probable que, dans nos échantillons, les déformations observées soient liées à la croissance et à l'état de contrainte dans les couches plutôt qu'aux effets du dopage. Les mesures en section transverse effectuées n'ont pas permis d'identifier de différences significatives en termes de densité et type de défauts observés dans les deux types d'échantillons.

Comme précédemment, on détermine une épaisseur à partir de l'analyse d'intensité dans une région régulière (figure II-20). On obtient ainsi une valeur de 1.9-2.3 nm. On trouve toujours une valeur inférieure à celle de l'échantillon dopé correspondant (E189). On retrouve, sur cette l'échelle d'observation, le résultat des mesures RBS qui montraient une augmentation d'épaisseur dans les échantillons dopés.

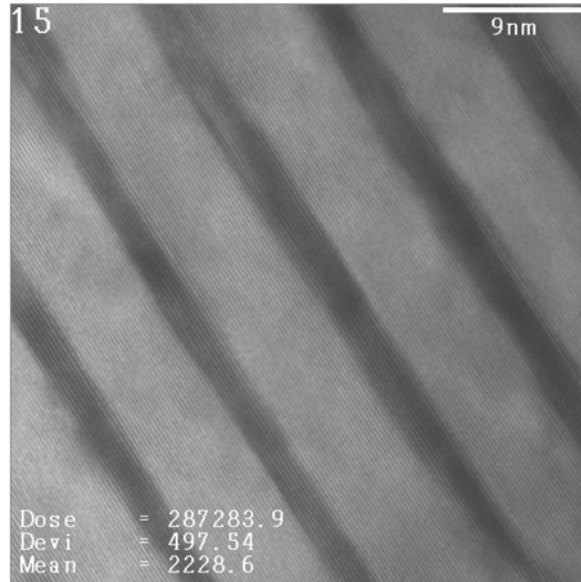


Figure II-20. Fluctuations d'épaisseur des puits dans l'échantillon E190. Vue des plans (0002).

Sur la même figure, on peut estimer l'ampleur des fluctuations aux interfaces. Dans le même puits, elles sont importantes, de l'ordre de deux à trois monocouches. Les variations d'épaisseur entre les différents puits sont aussi visibles. On estime qu'elles sont de l'ordre de plusieurs monocouches.

II.3.c Analyse des dislocations dans les puits multiples de GaN/AlN

Des images à deux ondes ont été prises pour déterminer la nature et la densité des dislocations dans l'échantillon E190. Les figures II-21 en champ sombre et en champ clair montrent les dislocations de type *a* et *a+c*. L'image comprend le pseudo-substrat de 1 μm d'AlN, la couche de 50 nm de GaN dopée et les premiers puits de l'hétérostructure. La densité de dislocation de type *a* et mixtes est élevée. De nombreux défauts sont générés à l'interface entre le substrat saphir et la couche MOCVD d'AlN. D'autres sont créés à l'interface entre la couche dopée de GaN et les puits GaN/AlN.

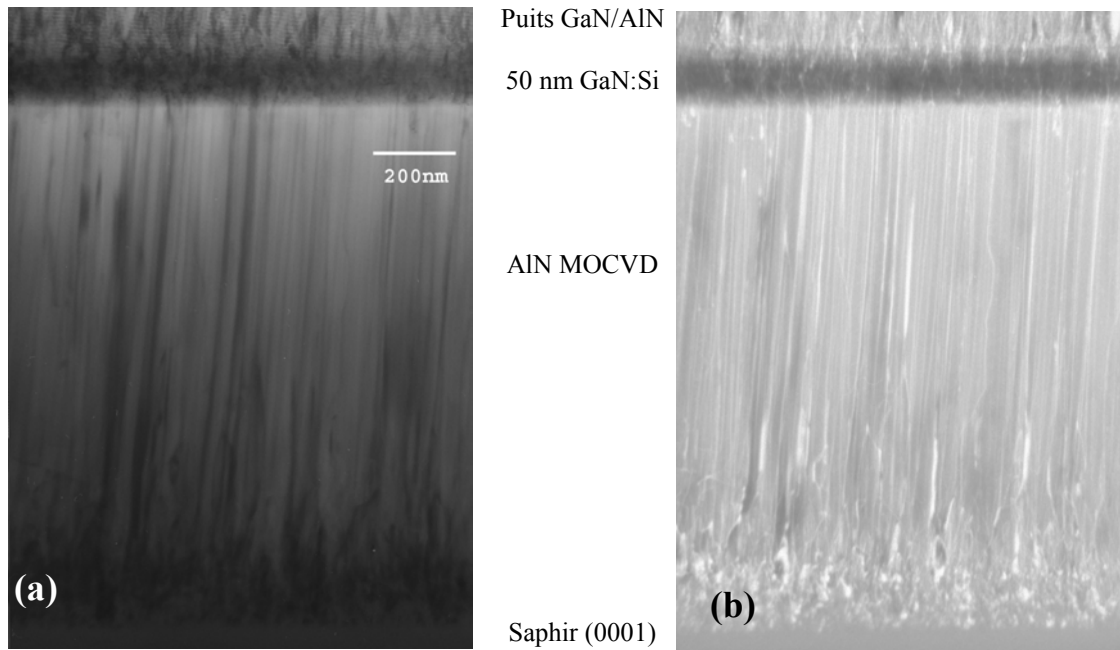


Figure II-21. Image en champ clair (a) et en champ sombre (b) des défauts de type *a* et *a+c* dans l'échantillon E190.

Les images II-22 montrent les défauts de type *c* et mixtes. Leur densité est beaucoup plus faible que pour les défauts de type *a*. Certains défauts sont courbés en formant des boucles et ne se propagent pas vers la zone active. La détermination précise de la densité de dislocations nécessite des observations en vue plane, qui n'ont pas été effectuées lors de ce travail.

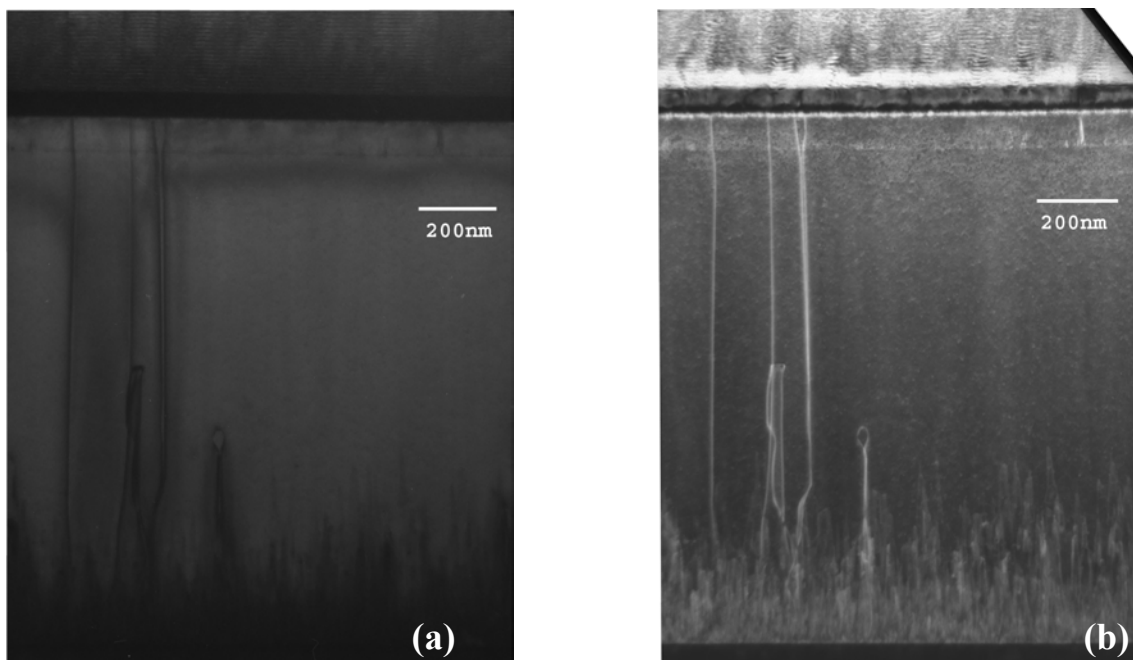


Figure II-22. Image en champ clair (a) et en champ sombre (b) des défauts de type *c* et *a+c* dans l'échantillon E190.

Les déformations des puits décrites dans le paragraphe précédent, se produisent parfois en correspondance avec des dislocations. Pour étudier cette corrélation on considère une image en champ sombre et clair de la même région de la structure active (figures II-23)

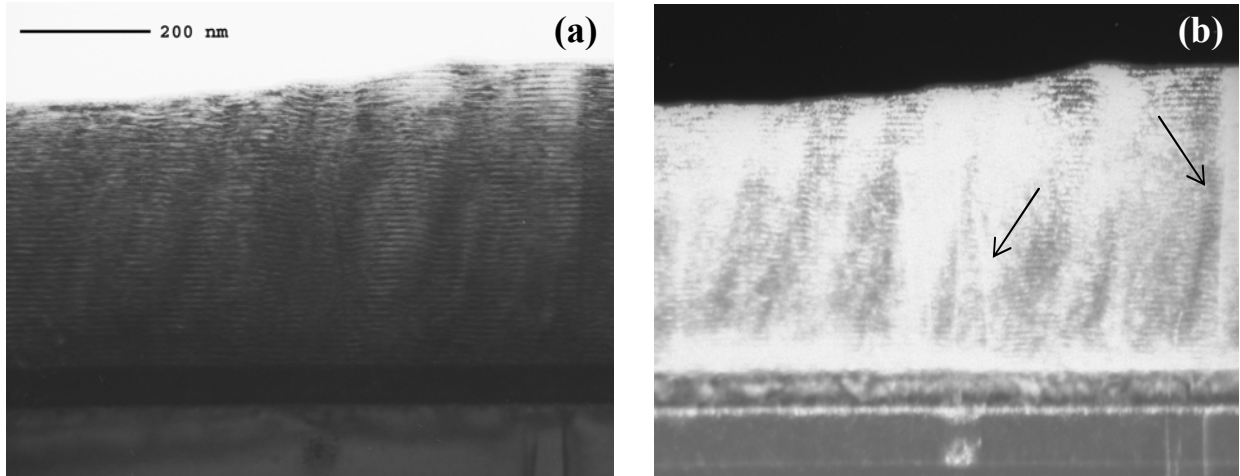


Figure II-23. Image en fond clair (a) et sombre (b) des puits GaN/AlN de l'échantillon E190.

Sur l'image en fond clair, on observe les perturbations alors que l'image en fond sombre met en évidence les dislocations. Les puits sont effectivement déformés à proximité des lignes de dislocations comme indiquent les flèches. Néanmoins, la densité des déformations semble être supérieure à celle des dislocations de type *c* et mixtes. La formation des perturbations dans les puits est donc seulement partiellement liée aux dislocations de type *c*. Les autres causes pourraient inclure la présence de défauts de type *a* qui sont plus nombreux, ainsi que la contrainte.

II.3.d Synthèse des caractéristiques structurales des échantillons E189-E190

L'analyse par TEM a permis d'identifier plusieurs défauts dans les deux échantillons étudiés. On peut les résumer en donnant leurs caractéristiques principales:

1) Les élargissements des puits: ces défauts sont présents dans l'échantillon dopé et non-dopé. Les puits dans la région perturbée ont une épaisseur de 4-7 nm et la barrière d'AlN est réduite à 2-3 nm. Leur espacement estimé à partir des observations en sections transverse est de l'ordre de 50-200 nm. Les perturbations sont corrélées verticalement. Ils se forment en correspondance avec des défauts dans les substrats d'AlN, mais aussi dans l'hétérostructure, à cause de la contrainte très forte.

2) Les ondulations sont des zones où les puits sont courbes en forme d'arcs. Ces défauts se produisent en correspondance de dislocations qui traversent la structure. Ils sont aussi corrélés verticalement.

3) Les dislocations de type *a*, *c* et mixtes *a+c*: on observe que la densité des défauts de type *a* est de plusieurs ordres de grandeur supérieure que celle de défauts de type *c*. Ces défauts sont générés essentiellement à l'interface entre la couche de 1 μm d'AlN et le substrat de saphir. Un certain nombre est formé aussi à l'interface entre la couche dopée de GaN et le superréseau.

4) Les fluctuations d'épaisseur aux interfaces sont estimées dans les régions où les puits ne présentent pas d'autres défauts. Elles sont de l'ordre de 2 monocouches par interface. Les variations d'épaisseur entre les différents puits sont du même ordre de grandeur.

Il est important de souligner que les dislocations sont des défauts liées à la croissance sur un substrat qui n'est pas accordé en maille. Ils sont donc toujours présents dans les échantillons hétéroépitaxiés. Il reste à éliminer les déformations structurales des puits. Des fortes perturbations apparaissent pendant la croissance avec un arrêt après le dépôt de la couche d'AlN. Les défauts sont formés dans les premiers plans et se propagent ensuite dans toute l'hétérostructure. Il est nécessaire donc de modifier les conditions de croissance pour assurer une meilleure homogénéité des couches et favoriser une croissance bidimensionnelle. Les fluctuations aux interfaces doivent aussi être améliorées pour atteindre l'état de l'art qui est de ± 1 monocouche.

II.3.e Analyse structurale des échantillon photodétecteurs E370-E373

Les deux échantillons ont été préparés en section transverse et observés dans les conditions similaires à celles utilisées pour les échantillons précédents. Nous rappelons que les conditions de croissance pour ces deux échantillons sont différentes par rapport aux échantillons E189-E190. Un flux constant de gallium assure une couche de gallium sur la surface de croissance.

L'ensemble des 10 puits de l'hétérostructure est bien visible sur les figures II-24 et II-25 pour les échantillons E370 et E373. On observe une nette amélioration de la qualité structurale par rapport aux échantillons précédents. Les puits sont homogènes et des perturbations majeures ne sont plus visibles à cette échelle. La meilleure qualité structurale est liée à la méthode de croissance optimisée pour cette série d'échantillons.

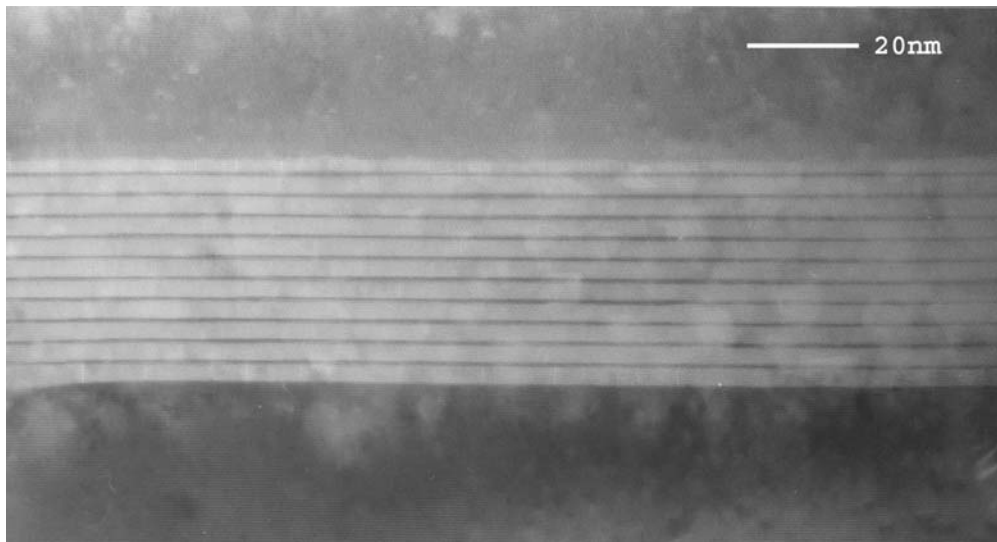


Figure II-24. Section transverse de la région active avec les puits GaN/AlN de l'échantillon E370.

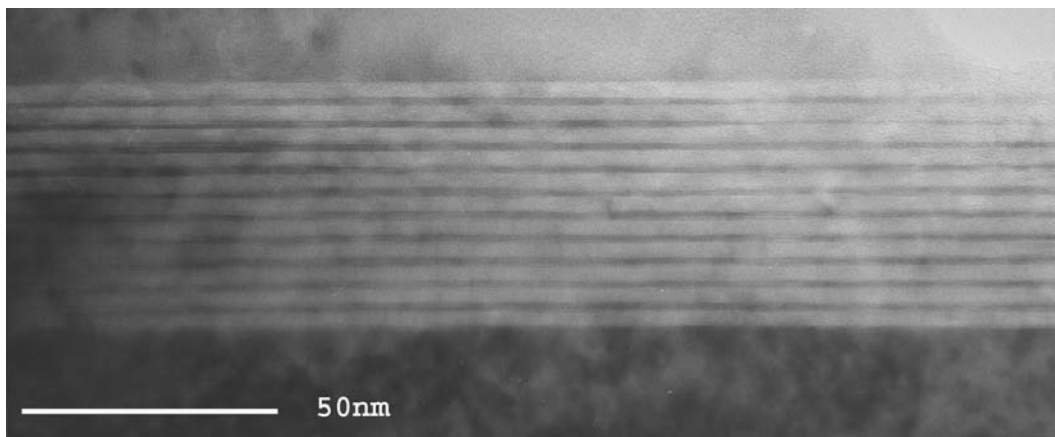


Figure II-25. Section transverse de la région active avec les puits GaN/AlN de l'échantillon E373.

Les images en haute résolution (II-26 et II-27) montrent les premiers puits selon l'axe de croissance. On confirme la bonne qualité des couches. Les fluctuations aux interfaces entre les puits et les barrières sont de l'ordre de 1-2 monocouches. L'analyse du profil d'intensité selon la direction de croissance pour l'échantillon E370 (II-26) donne une épaisseur de 4 à 5 monocouches (1-1.3 nm). L'accord avec l'épaisseur nominale du puits (1.1 nm) est très bon. Pour la barrière d'AlN, on peut compter 12 MCs ce qui correspond à une épaisseur de 3 nm, en bon accord avec l'épaisseur nominale

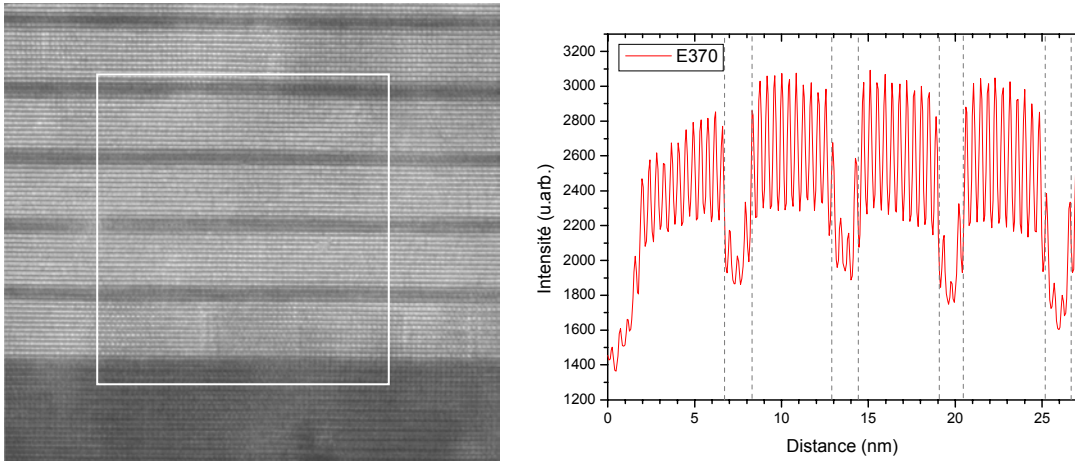


Figure II-26. Image en haute résolution des premiers puits de l'échantillon E370 avec le profil d'intensité selon la direction de croissance.

L'épaisseur mesurée des puits de l'échantillon E373 est de 3-4 MC (0.8-1.1 nm), pour une valeur nominale de 0.8 nm. L'épaisseur des barrières d'AlN est toujours égale à 12 monocouches.

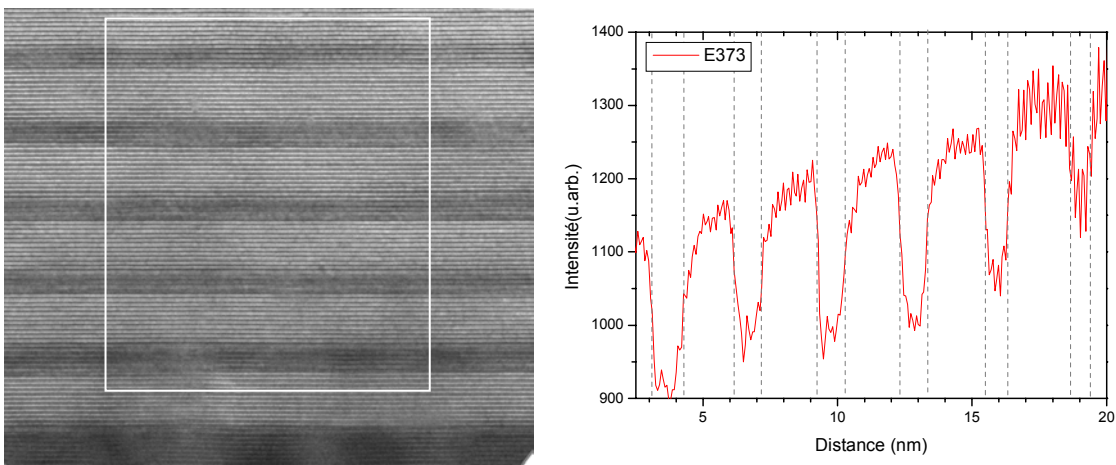


Figure II-27. Image en haute résolution des premiers puits de l'échantillon E373 avec le profil d'intensité selon la direction de croissance.

Les images à deux ondes (figures II-28) montrent la couche de 1 μm d'AlN, les superréseaux et la structure active avec les couches contacts.

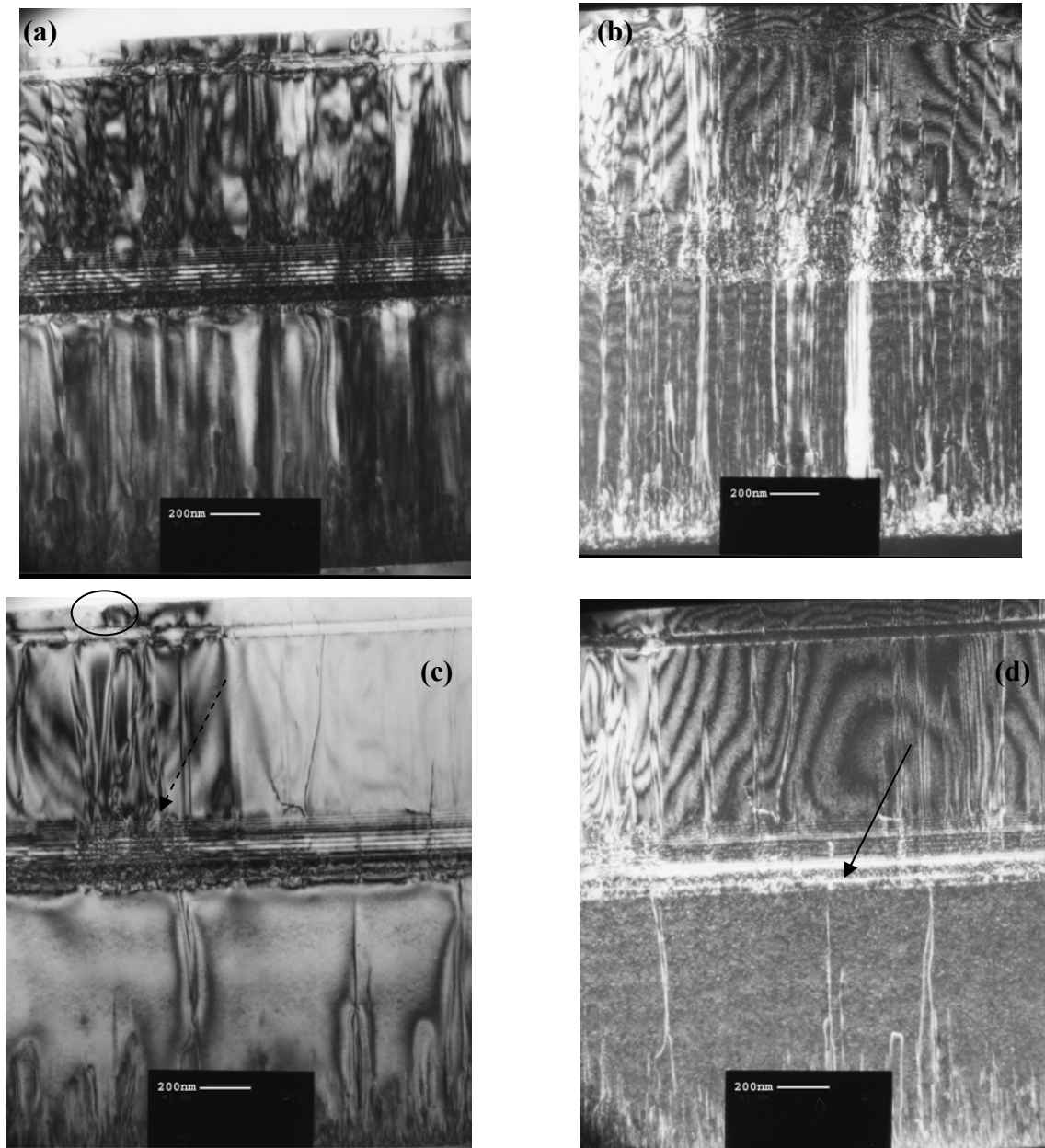


Figure II-28. Images en champ clair (a) et en champ sombre (b) des dislocations de type *a* et mixtes; (c) champ clair et (d) des dislocations de type *c* et mixtes.

La densité de dislocation de type *a* et mixtes est supérieure à celle du type *c*. Pour les dislocations *a* et mixtes on n'observe pas de réduction significative de la densité après les superréseaux GaN/AlN. Par contre, on observe un effet sur les dislocations de type *c* et mixtes (II-28 (c) et (d)). Les dislocations indiquées par la flèche pleine sont effectivement bloquées par les superréseaux et ne se propagent pas dans la structure active. Dans la partie gauche de l'image II-28(c), on observe un large nombre de dislocations qui sont créées à l'interface entre le

substrat d'AlN et les deux superréseaux de GaN/AlN (flèche pointillée). Elles ne sont pas toutes arrêtées dans la structure et un certain nombre se propage jusqu'à la surface. Le cercle noir en figure II-28(c) montre un défaut en forme de V, souvent observées dans les matériaux nitrures [12]. Ces défauts sont corrélés avec les dislocations et présentent des facettes orientées selon les plans cristallographiques $\{10\bar{1}1\}$.

Nous concluons cette partie en résumant les caractéristiques structurales des échantillons pour la photodétection. L'optimisation des conditions de croissance notamment en imposant un flux constant de gallium résulte en une meilleure qualité des échantillons. Les 10 périodes de puits sont homogènes et ne présentent pas de défauts majeurs. La mesure des épaisseurs des puits et des barrières est en bon accord avec les valeurs nominales estimées à partir des paramètres de croissance. Les fluctuations d'épaisseur à l'interface des puits sont réduites à 1-2 monocouches, ce que représente l'état de l'art pour la croissance des puits de GaN/AlN. La densité de dislocations de type *a*, *c* et mixtes reste élevée à cause de la croissance hétéroépitaxiale. On peut estimer qu'elle est de l'ordre de $5 \cdot 10^9 - 1 \cdot 10^{10} / \text{cm}^2$. Ces dislocations sont essentiellement formées à l'interface de l'AlN avec le saphir. L'introduction des superréseaux de GaN/AlN contribue à réduire le nombre des dislocations traversantes. Néanmoins, un certain nombre de dislocations est aussi créé à l'intérieur des superréseaux.

Échantillon	Substrat	Dopage des puits (cm ⁻³)	L _p (nm)	L _b (nm)	Périodes	T _c (°C)	Conditions	RBS L _p (nm)/L _b (nm)	Rayons-X L _p +L _b (nm)	TEM L _p (nm)
E145	AlN/saphir [*]	-	1.2	6	50	730	Arrêt croissance [†]	0.7/5.3	6.35	
E146	AlN/saphir [*]	~10 ¹⁹	1.2	6	50	730	Arrêt croissance	0.91/5.3	6.00	
E189	AlN/saphir [*]	2·10 ¹⁹	1.8	6	50	730	Arrêt croissance	2.1/6.6	9.00	~2.6
E190	AlN/saphir [*]	-	1.8	6	50	730	Arrêt croissance	1.86/6.7	9.10	~2.1
E192	AlN/saphir [*]	2·10 ¹⁹	1.3	6	50	730	Arrêt croissance	1.35/6.7	8.40	
E192a	6H-SiC [‡]	2·10 ¹⁹	1.3	6	50	730	Arrêt croissance	/	/	
E193	AlN/saphir [*]	-	1.3	6	50	730	Arrêt croissance	1.25/6.7	8.25	
E193a	6H-SiC	-	1.3	6	50	730	Arrêt croissance	/	/	
E370	AlN/saphir [*]	5·10 ¹⁹	1.1	3	10	720-730	Flux Ga constant	/	/	1-1.3
E371	AlN/saphir [*]	5·10 ¹⁹	1.5	3	10	720-730	Flux Ga constant	/	/	
E373	AlN/saphir [*]	5·10 ¹⁹	0.8	3	10	720-730	Flux Ga constant	/	/	0.8-1
E381	AlN/saphir [*]	5·10 ¹⁹	1.1	3	10	720-730	Flux Ga constant	/	/	
E383	AlN/saphir [*]	5·10 ¹⁹	0.8	3	10	720-730	Flux Ga constant	/	/	

Tableau II-3. Récapitulatif des paramètres structuraux et de croissance pour les échantillons de puits GaN/AlN épitaxiés par plasma-rf d'azote. L_p et L_b sont les épaisseurs nominales de GaN et d'AlN déposées.

* 1 µm AlN MOCVD sur saphir (0001)

† après le dépôt de la couche d'AlN

‡ 6H-SiC face Si

Références bibliographiques du chapitre II

- [¹] O. Ambacher, *Growth and applications of group III-nitrides*, Journal of Physics D Applied Physics **31**, 2653-710 (1998).
- [²] B. Daudin, G. Feuillet, G. Mula, H. Mariette, J. L. Rouviere, N. Pelekanos, G. Fishman, C. Adelman, et J. Simon, *Molecular beam epitaxy of GaN, AlN, InN and related alloys: from two- to three-dimensional growth mode*, Diamond and Related Materials **9**, 506-11 (2000).
- [³] N. Grandjean et J. Massies, *Molecular beam epitaxy growth of nitride materials*, Materials Science & Engineering B Solid State Materials for Advanced Technology **59**, 39-46 (1999).
- [⁴] B. Heying, I. Smorchkova, C. Poblenz, C. Elsass, P. Fini, S. Den-Baars, U. Mishra, et J. S. Speck, *Optimization of the surface morphologies and electron mobilities in GaN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **77**, 2885-7 (2000).
- [⁵] G. Mula, C. Adelman, S. Moehl, J. Oullier, et B. Daudin, *Surfactant effect of gallium during molecular-beam epitaxy of GaN on AlN (0001)*, Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics **64**, 195406/1-12 (2001).
- [⁶] F. H. Julien et P. Boucaud, *Optical spectroscopy of low dimensional semiconductors*; Vol. 344 (Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1997), p. 41.
- [⁷] N. Nakamura, S. Mochizuki, S. Terao, T. Sano, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, et I. Akasaki, *Structural analysis of Si-doped AlGaIn/GaN multi-quantum wells*, J. Cryst. Growth **237-239**, 1129-32 (2002).
- [⁸] J. Simon, R. Langer, A. Barski, M. Zervos, et N. T. Pelekanos, *Residual doping effects on the amplitude of polarization-induced electric fields in GaN/AlGaIn quantum wells*, Phys. stat. sol. A **188**, 867-70 (2001).
- [⁹] W. A. Harrison, *Electronic structure and the properties of solids* (Dover Publications, New York, 1989).
- [¹⁰] Jyh-Rong-Gong, Cheng-Long-Yeh, Yu-Li-Tsai, Cheng-Liang-Wang, Tai-Yuan-Lin, Wen-How-Lan, Yuh-Der-Shiang, et Ya-Tung-Cherng, *Influence of AlN/GaN strained multi-layers on the threading dislocations in GaN films grown by alternate supply of metalorganics and NH₃*, Materials Science & Engineering B Solid State Materials for Advanced Technology **B94**, 155-8 (2002).
- [¹¹] L. C. Feldman, *Fundamentals of surface and thin film analysis* (North-Holland, New York, 1986).
- [¹²] Z. Liliental-Weber, Y. Chen, S. Ruvimov, et J. Washburn, *Formation mechanism of nanotubes in GaN*, Phys. Rev. Lett. **79**, 2835-8 (1997).
- [¹³] Z. Liliental-Weber, J. Jasinski, et J. Washburn, *Comparison between structural properties of bulk GaN grown in liquid Ga under high N pressure and GaN grown by other methods*, J. Cryst. Growth **246**, 259-70 (2002).
- [¹⁴] P. Ruterana, *Topological defects and low-dimensional nitride layers*, dans *Low-dimensional nitride semiconductors*, Ed. B. Gil (Oxford University Press, 2002), p. 151-190.
- [¹⁵] J.-L. Martin et G. Amand, *Microscopie électronique en transmission*, dans *Caractérisation expérimentale des matériaux* (Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1998).
- [¹⁶] D. B. Williams et C. B. Carter, *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science* (Plenum Press, New York, 1996).

- [17] J. C. H. Spence, *High-resolution electron microscopy*, 3 ed. (Oxford University Press, New York, 2003).
- [18] L. Reimer, *Transmission electron microscopy: physics of image formation and analysis*, 4 ed. (Springer, Berlin, 1997).
- [19] F. A. Ponce, *Structural defects and materials performance of the III-V nitrides*, dans *Group III nitride semiconductor compounds*, Ed. B. Gil (Clarendon Press, Oxford, 1998), p. 123-157.
- [20] J. L. Rouviere, M. Arlery, B. Daudin, G. Feuillet, et O. Briot, *Transmission electron microscopy structural characterisation of GaN layers grown on (0001) sapphire*, *Materials Science & Engineering B Solid State Materials for Advanced Technology* **50**, 61-71 (1997).
- [21] matter, <http://www.matter.org.uk/tem/>
- [22] K. A. Mkhoyan, J. Silcox, H. Wu, W. J. Schaff, et L. F. Eastman, *Nonuniformities in GaN/AlN quantum wells*, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2668-70 (2003).

Chapitre III: Les techniques expérimentales

Une partie importante de ce travail de thèse concerne l'étude des puits et des boîtes quantiques de GaN/Al(Ga)N réalisé par différentes techniques spectroscopiques. Nous décrivons dans ce chapitre les techniques expérimentales, l'instrumentation et les principes physiques qui sont à la base des mesures effectuées. Pour l'étude des transitions inter-bandes nous avons utilisé essentiellement les mesures de photoluminescence. Les transitions inter-sous-bandes ont été étudiées en spectroscopie d'absorption à transformée de Fourier. La spectroscopie complète de ces nanostructures nécessite des montages optiques à la fois dans le domaine du visible et de l'ultraviolet ainsi que dans l'infrarouge. La deuxième partie concerne l'analyse spectroscopique des substrats de saphir, 6H-SiC et silicium (111).

III.1 Les techniques spectroscopiques

III.1.a Spectromètre à transformée de Fourier:mesures d'absorption

Pour les mesures d'absorption inter-sous-bandes (ISB) dans les échantillons dopés nous utilisons un interféromètre à transformée de Fourier Nicolet Nexus 870. Ce modèle est équipé de deux sources d'émission à large bande: une source glow-bar pour le moyen et lointain infrarouge (0.05-0.4 eV) et une lampe halogène pour le proche infrarouge et le visible (0.4-1.2 eV). À proximité de la source, on trouve un diaphragme qui sélectionne la taille du faisceau provenant de la source et sert à régler l'intensité lumineuse. Un miroir fixe envoie le faisceau parallèle dans l'interféromètre. L'interféromètre consiste en une séparatrice (KBr pour le moyen infrarouge ou quartz pour le proche infrarouge et visible), un miroir fixe et un miroir mobile. La vitesse de balayage du miroir mobile peut être ajustée en fonction de la rapidité du détecteur utilisé et de la résolution spectrale souhaitée. Le faisceau sortant de l'interféromètre est focalisé au milieu du compartiment de mesure par un miroir parabolique. Les dimensions du faisceau au point focal sont d'environ $2 \times 4 \text{ mm}^2$ pour une ouverture de 25%. Le faisceau sortant de l'échantillon est collecté par un miroir elliptique et refocalisé sur le détecteur (voir figure III-3). Il est possible d'introduire deux détecteurs à l'intérieur du spectromètre et de passer de l'un à l'autre avec une rotation du miroir elliptique. Dans la configuration standard, nous utilisons un détecteur DTGS-TEC (0.043-1.3 eV) ou un détecteur InSb (0.23-1.3 eV).

Dans un échantillon de puits quantique dopé, les électrons peuplent le premier niveau d'énergie dans la bande de conduction. Lorsque l'on illumine l'échantillon avec une "lumière blanche", on peut observer l'absorption entre les sous-bandes e_1 - e_2 . Les transitions inter-sous-

bandes se couplent seulement avec la composante de la lumière polarisée p , c'est-à-dire avec le champ électrique perpendiculaire aux plans des couches. Il est donc nécessaire de positionner l'échantillon avec un certain angle par rapport au faisceau incident. Différentes configurations expérimentales sont utilisées pour l'observation des transitions inter-sous-bandes ^[1]. Nous utilisons les configurations à l'angle de Brewster et en guide multipassage illustrées en figure III-1.

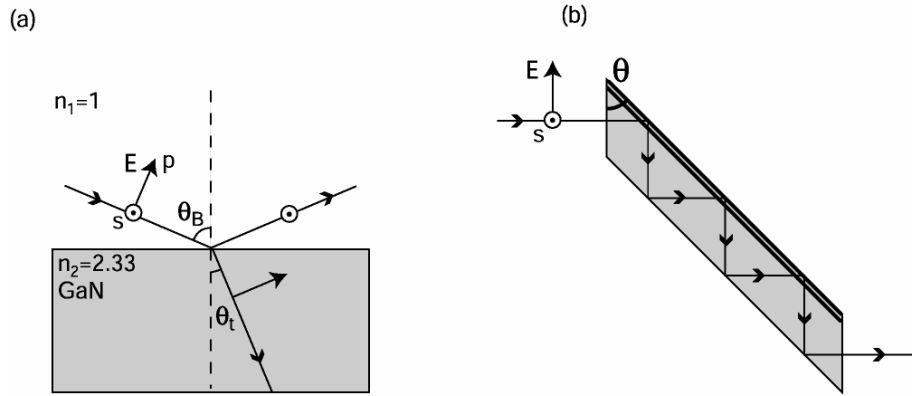


Figure III-1. Incidence à l'angle de Brewster (a) et en configuration multipassage (b) à 45° pour les mesures d'absorption inter-sous-bandes.

En positionnant l'échantillon à l'angle de Brewster par rapport au faisceau incident, la composante s de la lumière incidente (celle avec le vecteur du champ électrique dans le plan des couches) est totalement réfléchi. L'angle de Brewster pour une interface air/GaN est de 67°. Dans ces conditions d'incidence, l'angle θ_t de réfraction dans le GaN est de 23°. En projetant le vecteur du champ électrique sur la normale à la surface, on obtient un facteur de couplage de $\sin^2\theta$ (15%) pour l'intensité en polarisation p .

Il faut aussi tenir compte du fait que, dû à la réfraction, l'épaisseur de l'échantillon traversée par le faisceau est augmentée d'un facteur $1/\cos\theta_t$. On obtient ainsi un facteur de couplage $\sin^2\theta_t/\cos\theta_t$ (~16%) pour l'absorption inter-sous-bandes.

Dans la configuration multipassage, la lumière blanche est en incidence normale sur la facette polie à 45°. Le faisceau se propage à 45° dans l'échantillon et effectue plusieurs passages dans la zone active. Le facteur $\sin^2\theta_t/\cos\theta_t$ vaut donc 70% et il doit être multiplié par le nombre de passages dans la structure active.

Le nombre de réflexions est donné par:

$$N = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{l}{h \cdot \tan(\theta)} - \frac{1}{\sin^2(\theta)} \right) \quad (\text{III-1})$$

où l est la longueur, h l'épaisseur et θ l'angle de la facette par rapport à la surface.

Typiquement, pour 4 réflexions internes à 45° , le nombre des passages dans la zone active est de 8 et l'on obtient un facteur de couplage de l'ordre de 5.

Ces formules nous donnent une estimation de l'efficacité du couplage de la lumière avec l'absorption ISB. Néanmoins, il faut rajouter quelques considérations pratiques, liées à la configuration expérimentale utilisée. En premier lieu, le faisceau incident sur l'échantillon n'est pas un faisceau parallèle, mais un faisceau focalisé. L'ouverture numérique est de l'ordre de 0.1 ce qui donne une variation de l'angle d'incidence de 5° par rapport à l'axe optique du spectromètre. Cette déviation peut être réduite à $\pm 1^\circ$ en introduisant un diaphragme supplémentaire après le miroir parabolique. Deuxièmement, la structure active est constituée de multicouches de GaN/AlN. L'angle de Brewster dépend donc de la composition de l'échantillon. Toutefois, ces variations sont faibles et on positionne l'échantillon toujours à 67° par rapport à la direction du faisceau incident.

III.1.b Spectroscopie de réflexion totale atténuée

Cette technique est adaptée aux mesures d'absorption des couches en surface. Elle est basée sur la réflexion d'une onde lumineuse à la surface entre un milieu à fort indice et l'échantillon. Le principe est illustré en figure III-2. Nous utilisons un cristal de germanium avec un indice de réfraction de ~ 4 . Le faisceau incident subit une réflexion totale à l'interface entre le cristal et l'échantillon. L'onde évanescente pénètre dans l'échantillon sur une distance comparable à la longueur d'onde incidente divisé par l'indice du milieu. On peut ainsi sonder les absorptions dans les couches actives en s'affranchissant de la contribution du substrat. Ceci est particulièrement intéressant pour les substrats qui absorbent dans la gamme spectrale de mesure.

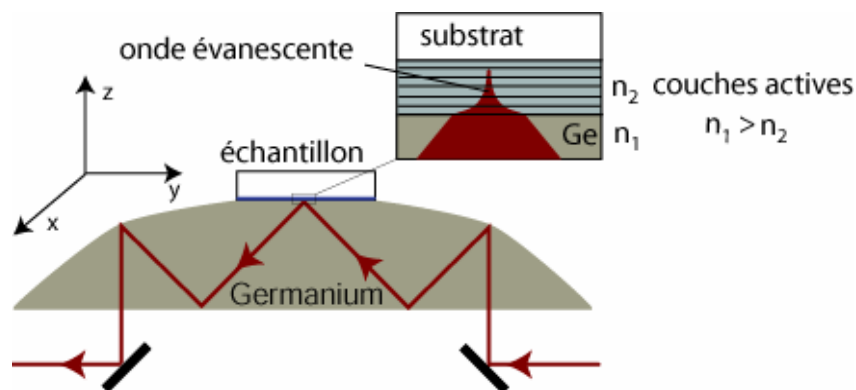


Figure III-2. Principe d'une mesure de réflexion totale atténuée.

L'amplitude du champ électrique à l'intérieur de l'échantillon pour les deux polarisations p et s est donnée par ^[2]:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F}_p(z) &= F_p^i \frac{2 \cos(\theta) e^{(-z/d_p)}}{n^2 \cos(\theta) + i(\sin^2 \theta - n^2)^{1/2}} \left[-i(\sin^2 \theta - n^2)^{1/2} \mathbf{e}_x + \sin \theta \mathbf{e}_z \right] \\
 \mathbf{F}_s(z) &= F_s^i \frac{2 \cos(\theta) e^{(-z/d_p)}}{\cos(\theta) + i(\sin^2 \theta - n^2)^{1/2}} \mathbf{e}_y
 \end{aligned} \tag{III-2}$$

où $F_{s,p}^i$ est l'amplitude du champ électrique de l'onde incidente pour le polarisation s et p , θ l'angle d'incidence $n=n_2/n_1$ (avec $n_1 > n_2$) le rapport d'indices entre l'échantillon et le cristal, et \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y et \mathbf{e}_z les vecteurs unitaires. La longueur de pénétration d_p est donnée par:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2}} \tag{III-3}$$

Elle est de 0.1 μm à 1 μm pour l'interface Ge/GaN.

Pour pouvoir appliquer cette technique à la mesure des transitions inter-sous-bandes il faut que l'indice du milieu actif (GaN/AlN) soit inférieur à celui du matériau constituant le cristal, les puits (ou les boîtes) doivent être dopées et les couches actives doivent se situer près de la surface.

L'accessoire ATR Omni-Sampler équipé d'un cristal de germanium permet de mesurer les absorptions dans la gamme 4000-675 cm^{-1} (0.5-0.08 eV). Le spectre est mesuré en polarisation s ou p , en appuyant l'échantillon sur le cristal de germanium avec une pointe qui permet de contrôler la pression afin d'éliminer la lame d'air entre l'échantillon et le cristal de germanium. Le spectre de référence est collecté sans échantillon, avec la réflexion à l'interface air/Germanium.

III.1.c Absorption photo-induite

La technique d'absorption photo-induite est généralement utilisée pour la mesure des transitions inter-sous-bandes dans les échantillons non dopés^[3]. Nous l'avons utilisée aussi pour la mesure d'échantillons dopés pour avoir une comparaison avec les mesures en transmission directe.

Cette technique consiste à exciter optiquement les porteurs vers la bande de conduction (et en bande de valence) pour observer l'absorption entre le niveau fondamental et les niveaux excités. Le faisceau sonde du spectromètre à transformée de Fourier est absorbé lorsque les porteurs sont présents sur le niveau fondamental de la bande de conduction (bande de valence).

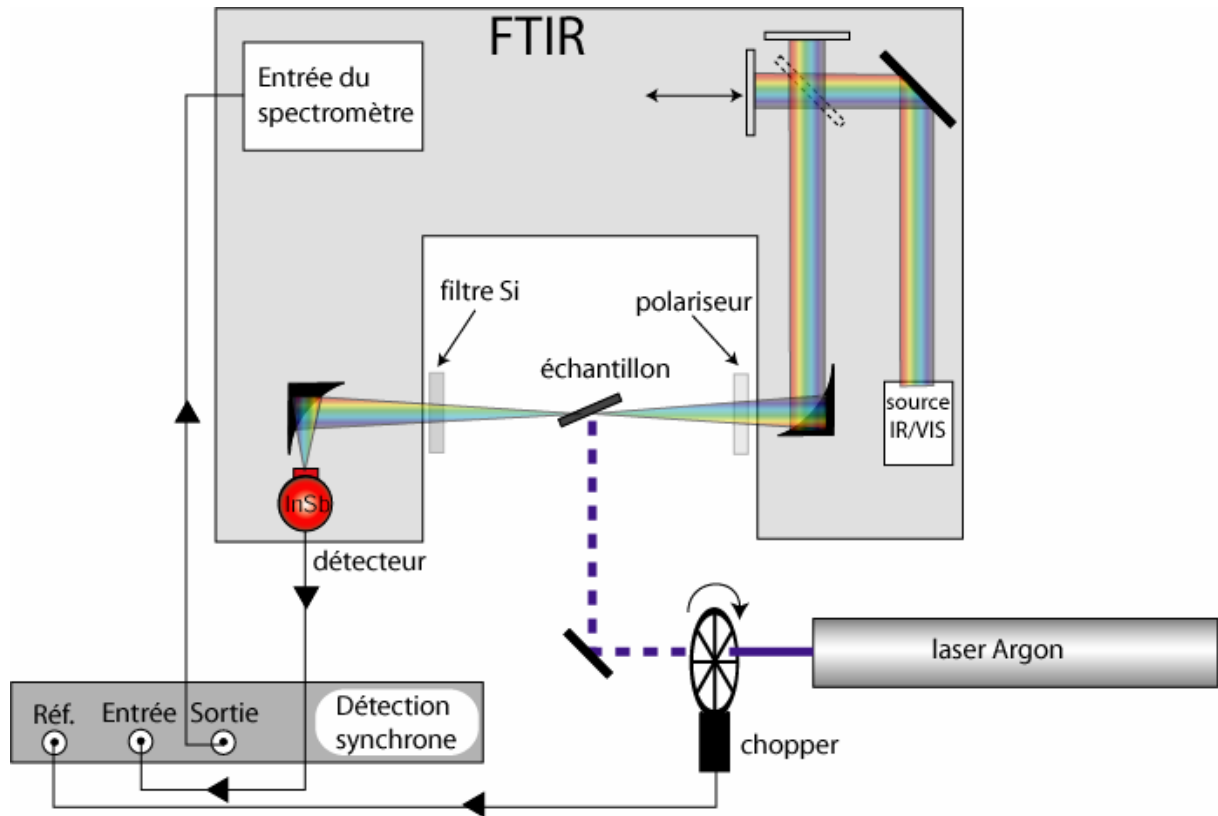


Figure III-3. Montage expérimental pour une mesure d'absorption photo-induite.

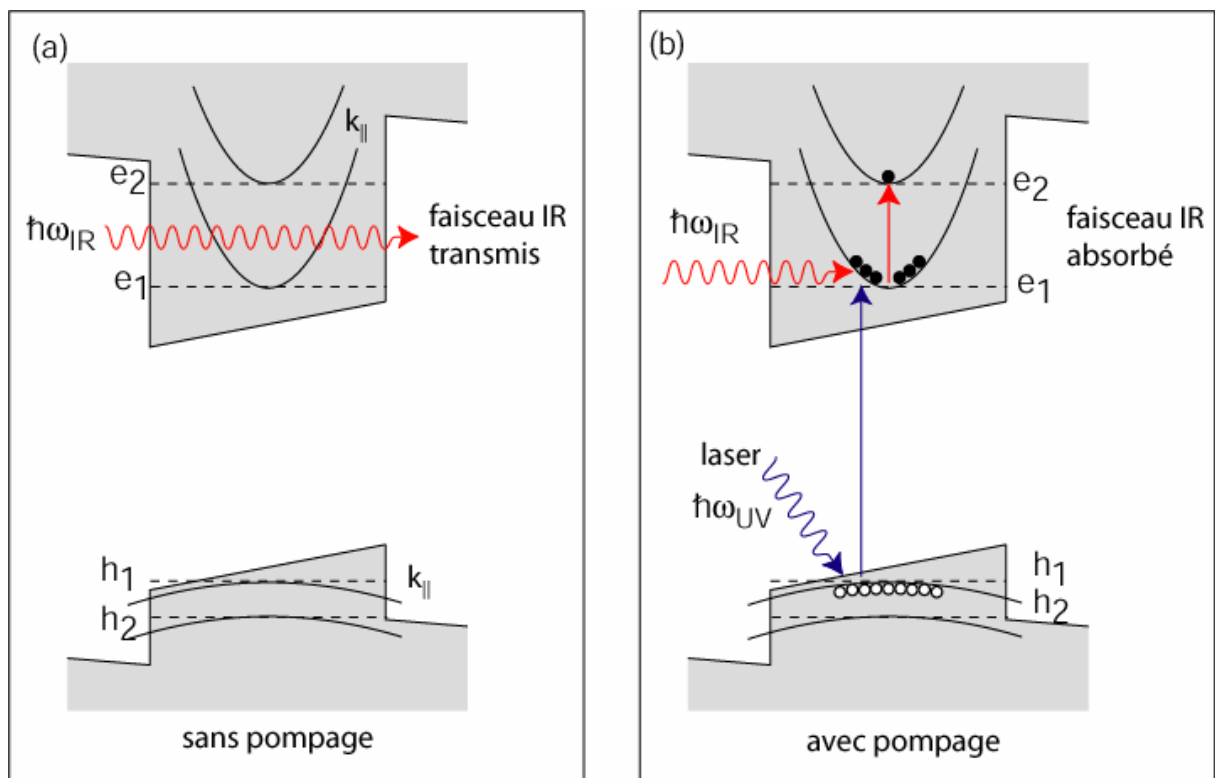


Figure III-4. Principe d'une mesure d'absorption photo-induite d'un échantillon à puits quantiques non dopés.

On utilise un laser Argon dans l'ultraviolet pour le pompage optique, comme illustré sur la figure III-2. Le faisceau laser est haché mécaniquement à une fréquence entre 3 et 5 kHz. Le signal du hacheur est envoyé comme référence à la détection synchrone. Le faisceau de lumière blanche du spectromètre FTIR traverse l'échantillon comme dans une mesure d'absorption directe. Le signal collecté par le détecteur InSb est renvoyé à l'entrée de la détection synchrone. Le signal démodulé sortant de la détection synchrone est injecté dans le FTIR qui collecte l'interférogramme et produit le spectre final. On mesure de cette façon une *variation de la transmission sous l'effet du pompage optique*, qu'on appelle transmission différentielle ΔT . Le spectre final contient des informations sur tous les effets dus au pompage optique. Ce spectre est divisé par le spectre de transmission directe T . De cette façon, on s'affranchit de la réponse de la source, de la transmission des optiques et du substrat. Le spectre obtenu $-\Delta T/T$ est le résultat normalisé, qui contient uniquement la réponse photo-induite de l'échantillon. Cette technique présente deux gros avantages: elle est très sensible car c'est une mesure différentielle avec laquelle on peut mesurer des variations de transmission $\Delta T/T$ de l'ordre de 10^{-6} , et elle ne nécessite pas d'un échantillon de référence.

Pour exciter les porteurs dans le système de puits GaN/AlN il est nécessaire d'avoir un laser ultraviolet avec une énergie supérieure à celle de la bande interdite. Le laser argon 2085 Beam-Lock de Spectra Physics que nous avons à disposition, permet de sélectionner plusieurs raies d'émission dans l'ultraviolet: 301 nm (4.119 eV), 351 nm (3.531 eV) et 363 nm (3.415 eV).

L'acquisition d'un spectre d'absorption photo-induite est généralement faite en mode de *balayage pas-à-pas** du spectromètre à transformée de Fourier. Dans ce mode de fonctionnement, le miroir mobile est déplacé par pas discrets. Il est d'abord positionné avec précision. Ensuite, pendant un certain temps (100-1000 ms)†, on attend la stabilisation du signal. On collecte les points pendant un temps de mesure (typiquement 300-1000 ms), puis le miroir se déplace vers la position suivante. Ce mode permet de faire une moyenne sur chaque point de l'interférogramme et de réduire le bruit de la mesure. D'autre part, le système doit rester stable et garder l'alignement pendant toute la durée de la mesure (typiquement 1-3 heures). En effet, l'alignement du miroir est fait sur le signal de transmission directe de l'échantillon. On règle les paramètres du spectromètre (le temps et le nombre d'acquisitions) et de la détection synchrone (constante de temps et calibre) en fonction de l'intensité du signal ΔT et du niveau du bruit.

* Step scan

† Settling time

Le deuxième mode, utilisé pour l'analyse des échantillons des puits quantiques est le mode de *balayage lent**. L'expérience a été montée au laboratoire de Physique des Solides et de Cristallogénèse (LPSC) UMR 8635 CNRS à Meudon Bellevue en utilisant un interféromètre à transformée de Fourier Bomem DA8.

Ce spectromètre permet de balayer très lentement le miroir mobile, avec une vitesse minimale de 0.02 cm/s. L'acquisition est faite en continu et l'interférogramme collecté à chaque cycle de balayage. Le bruit est réduit en utilisant des acquisitions multiples. Ce modèle de spectromètre ne permet pas, en principe, l'injection d'un signal externe. Pour surmonter cette limitation, le signal provenant du détecteur a été intercepté, envoyé dans la détection synchrone et réinjecté dans le spectromètre. La configuration optique est similaire à celle utilisée pour les mesures en mode pas-à-pas. Une lentille est insérée avant l'échantillon pour focaliser le faisceau laser sur la surface de l'échantillon avec un diamètre de ~ 1 mm.

La vitesse limite de 0.02 cm/s ainsi que la fréquence maximale du hacheur de faisceau (3.5 kHz) imposent les valeurs des paramètres d'acquisition. Ceci est illustré sur la figure III-4, où nous considérons un interférogramme constitué d'une sinusoïde correspondante à une seule longueur d'onde.

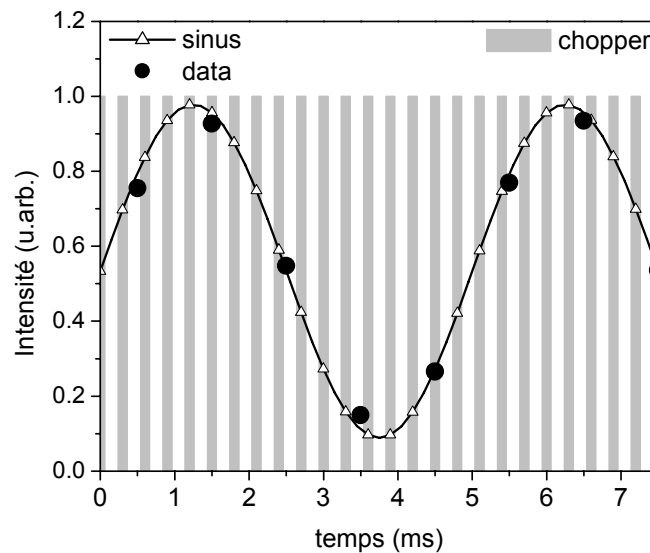


Figure III-5. Interférogramme d'une onde monochromatique ($\lambda=1 \mu\text{m}$) en fonction du temps. Le signal du hacheur mécanique est indiqué en gris. Les triangles représentent le signal d'entrée de la détection synchrone. Les points noirs sont le signal de sortie après le filtrage par la détection synchrone. La vitesse de balayage du miroir est de 0.02 cm/s.

* Slow scan

Nous choisissons la longueur d'onde de 1 μm , proche des longueurs d'ondes des absorptions que nous voulons mesurer. En mode balayage lent cette sinusoïde défile avec la vitesse $v=0.02$ cm/s. La fréquence du hacheur est de $f=3.5$ kHz, ce que correspond à une période ~ 0.3 ms. Les points sont collectés toutes les 0.3 ms avec un temps mort de 0.15 ms. Le signal reçu en entrée de la détection synchrone est représenté sur la figure par les triangles vides. La constante de temps plus basse disponible est de 1 ms. Le moyennage est donc effectué sur 3 à 4 points. Avec ces paramètres, une frange de l'interférogramme est décrite avec une dizaine de points, correspondants au point noirs sur la figure III-5. Cette configuration expérimentale ne permet pas de décrire des oscillations trop rapides, c'est à dire les courtes longueurs d'onde. Pour déterminer la réponse en fréquence et la coupure de notre appareil expérimental, nous avons mesuré le spectre modulé de la source de lumière blanche. Le spectre acquis reproduit précisément le spectre de transmission pour les longueurs d'onde supérieures à 1 μm . Le signal se dégrade progressivement aux longueurs d'onde plus courtes que 1 μm . Pour étendre le domaine spectral utile vers les longueurs d'onde plus courtes, il serait nécessaire de diminuer la vitesse de balayage ou bien d'augmenter la fréquence de modulation.

III.1.d Photoluminescence

Le montage expérimental pour les mesures de photoluminescence dans le visible et l'ultraviolet est montré en figure III-5. L'échantillon est excité par le même laser argon, en choisissant une des raies d'émission (301 nm, 351 nm, 363 nm). Le faisceau passe à travers un diaphragme de 2 mm d'ouverture qui sert à limiter l'émission du plasma autour du faisceau. Une lentille de 40 cm de focale concentre le faisceau sur la surface après réflexion sur un petit miroir positionné en face de l'échantillon. L'échantillon se trouve dans un cryostat à bain d'He. La luminescence est collectée par une première lentille pour former un faisceau parallèle. Une deuxième lentille focalise le faisceau sur la fente d'entrée du spectromètre. Le modèle de spectromètre utilisé est un TRIAX 550 de Jobin Yvon muni d'un réseau pour l'ultraviolet de 1800 traits/mm. Le signal de luminescence est analysé par une camera CCD EEV de Jobin Yvon retro-illuminée et optimisée pour l'ultraviolet avec une résolution de 1024x256 pixels.

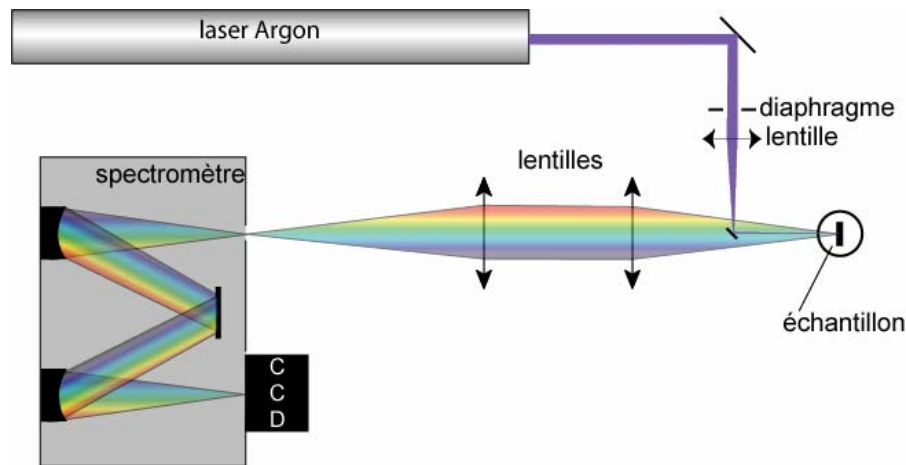


Figure III-6. Montage expérimental pour une mesure de photoluminescence

Ce montage expérimental utilise deux lentilles en silice fondue pour collecter et injecter le signal de luminescence dans le spectromètre. La lentille de collecte étant fixe, on ajuste la position de la lentille d'injection pour maximiser le signal de luminescence. Vu que la focale dépend de la longueur d'onde (à cause de l'aberration chromatique), on obtient une réponse spectrale qui dépend de la position de la lentille par rapport à l'entrée du spectromètre. L'effet est négligeable pour les signaux de luminescence avec un faible élargissement spectral. Pour les signaux avec une large bande spectrale, l'effet peut être très important. Dans ce cas, le signal détecté représente la convolution du signal de photoluminescence et de la dépendance de la focale avec la longueur d'onde.

III.2 Analyse des substrats

Les mesures d'absorptions inter-sous-bandes dans les échantillons des puits GaN/AlN sont effectuées en transmission. Le faisceau de lumière blanche traverse toute la structure active et le substrat. L'épaisseur de l'ensemble des puits, de quelque dizaine à la centaine de nm, est négligeable par rapport à l'épaisseur du substrat (typiquement de 300-400 μm). Nous avons donc besoin de nous assurer que le substrat soit bien transparent dans le domaine spectral où se trouveront les transition inter-sous-bandes. Pour vérifier cela, nous avons mesuré la transmission des substrats de saphir, de 6H-SiC et de silicium (111) sur une large bande spectrale et nous présentons dans la suite les résultats obtenus.

III.2.a AlN/saphir (0001)

Le spectre de transmission à incidence normale du substrat saphir avec une couche de 1 μm d'AlN épitaxiée par MOCVD est présenté en figure III-7 dans la gamme 0.1 eV-1.8 eV. Les oscillations visibles sont dues aux interférences optiques dans la couche de 1 μm d'AlN. Le

matériau est transparent dans la région 0.1-1.8 eV avec une coupure à 0.17 eV due à l'absorption par les phonons. En polissant la face arrière du substrat on peut obtenir un taux de transmission de 80-90%. Ce matériau est donc tout à fait adapté aux mesures en transmission dans la gamme 1-2 μm .

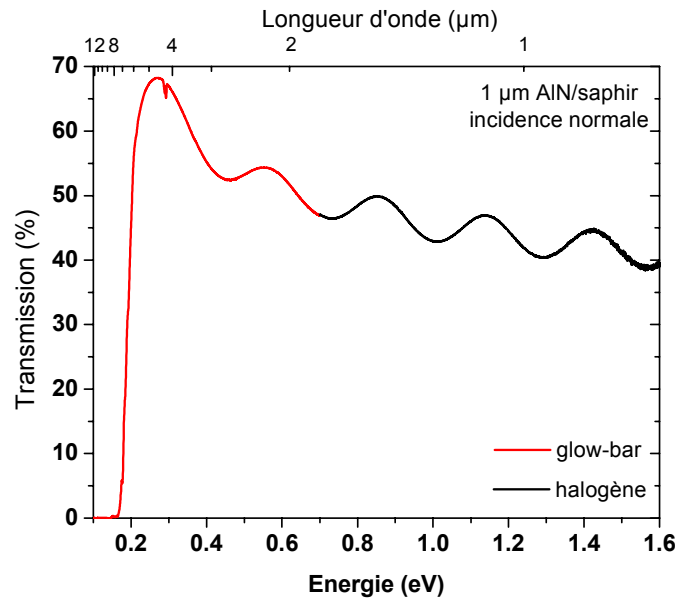


Figure III-7. Spectre de transmission du substrat saphir avec une couche de 1 μm d'AlN déposée par MOCVD. Le raccord du spectre avec source glow-bar est ajusté au spectre avec source halogène.

III.2.b 6H-SiC (0001)

Nous avons mesuré la transmission de deux substrats de 6H-SiC, un non intentionnellement dopé (figure III-8 (a)) et un dopé (figure III-8 (b)). La face arrière de ces deux échantillons n'est pas polie. Une partie importante de la lumière est ainsi diffusée en sortant de l'échantillon. La transmission du substrat non dopé a un maximum d'environ 23% vers 0.4 eV. À plus haute énergie, la transmission diminue, probablement due à la diffusion par la face non polie. Dans la bande 0.1-0.2 eV on trouve les bandes d'absorption des phonons du SiC ^[4]. Pour des énergies inférieures à 0.1 eV, le substrat redevient transparent (en insertion sur la figure III-8(a)).

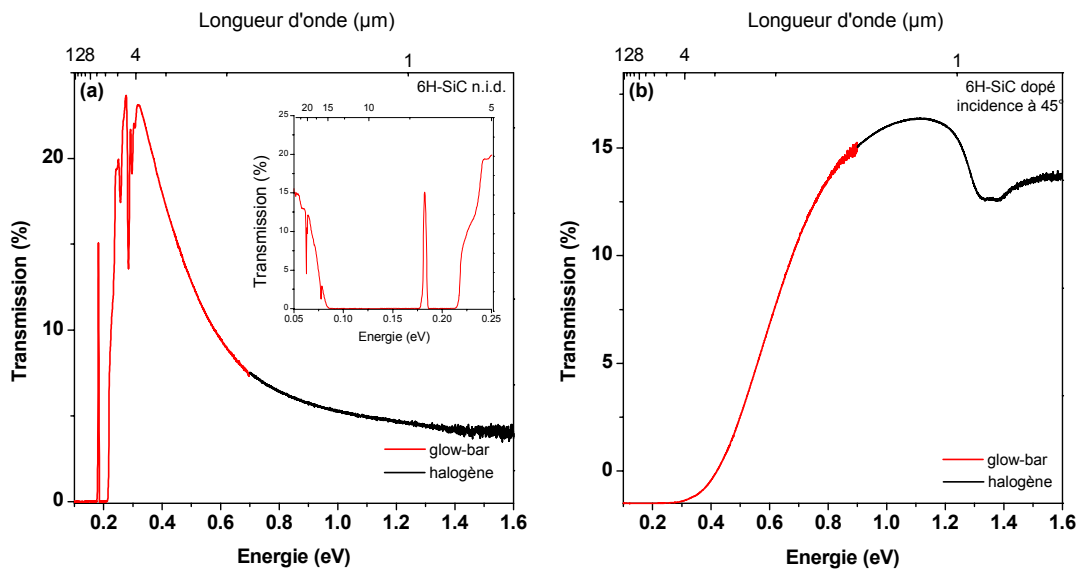


Figure III-8. Transmission du substrat 6H-SiC non intentionnellement dopé avec, en insertion, la partie à basse énergie (a). En (b), la transmission du substrat 6H-SiC dopé n.

On n'observe pas le même comportement dans le substrat dopé. Pour les énergies en-dessous de 0.8 eV, la transmission est progressivement réduite à cause de l'absorption par les porteurs libres. Vers 1.3 eV, on observe des pics d'absorption qui dépendent de la polarisation de la lumière incidente. Il s'agit des transitions entre les différentes bandes de conduction [5]. On observe les mêmes structures en utilisant la technique d'absorption photo-induite. Ces transitions polarisées se situent dans la gamme où l'on s'attend à observer les transitions inter-sous-bandes des puits GaN/AlN. Il est donc indispensable d'analyser en détail le substrat avant d'effectuer l'épitaxie des puits GaN/AlN. La procédure idéale consiste à mesurer la transmission du substrat avant la croissance, dans les mêmes conditions qui vont être utilisées pour la mesure de l'absorption ISB (angle de Brewster ou multipassage). Ce spectre est ensuite utilisé comme référence. La transmission de l'échantillon avec les puits est ensuite divisée par le spectre de référence et la contribution du substrat éliminée. Néanmoins, cette procédure est rarement utilisée en pratique. Les substrats ne sont pas toujours disponibles avant la croissance. La découpe et le polissage sont la plupart du temps effectués après la croissance pour éviter la contamination de la surface d'épitaxie. Il est alors difficile d'obtenir pour chaque échantillon, un substrat de référence avec la même épaisseur optique (épaisseur et longueur du guide multipassage). Pour toutes ces raisons, le 6H-SiC est assez mal adapté comme substrat pour les échantillons destinés aux mesures dans la gamme du proche infrarouge.

III.2.c Silicium (111)

Le silicium présente un fort coefficient de réflexion (30% à incidence normale) dû à son indice de réfraction de 3.42 dans le proche infrarouge. La transparence à haute énergie est limitée par l'absorption interbande (1.1 eV). À basse énergie, dans la gamme 60-100 meV, on trouve les bandes d'absorption des phonons ^[6] (figure III-9). Pour limiter l'absorption par les porteurs libres on utilise un substrat de haute résistivité.

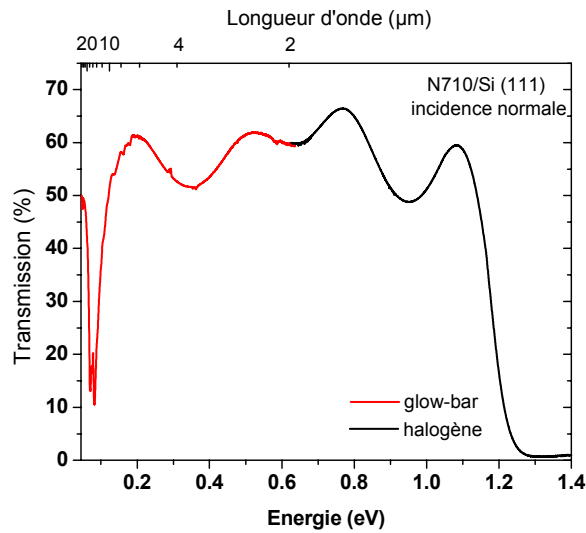


Figure III-9. Transmission de l'échantillon N710 sur substrat Si(111) de haute résistivité.

La préparation de guides multipassage des échantillons sur substrat silicium est différente par rapport à celles sur substrats saphir. En particulier, l'indice élevé du silicium par rapport au GaN, ne permet pas d'utiliser une configuration à 45°. La figure III-10 montre le chemin optique d'un faisceau incident sur une facette polie à 45° ou à 30°. Pour $\theta=45^\circ$, on obtient une réflexion totale à l'interface du silicium avec les couches épitaxiées. Une onde évanescente pénètre toutefois dans le matériau sur une distance de l'ordre de la longueur d'onde incidente.

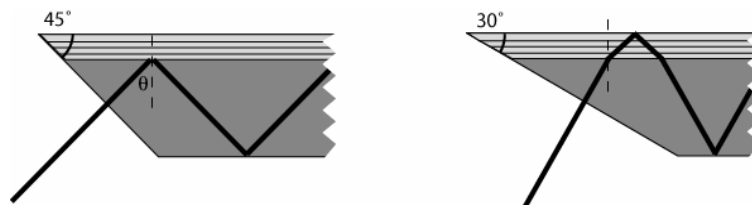


Figure III-10. Configuration multipassage d'un échantillon sur substrat silicium avec les facettes à 45° (gauche) et 30° (droite). Le dessin n'est pas à l'échelle.

Le problème disparaît si nous utilisons une configuration avec les facettes polies à 30°. Dans ce cas l'angle θ est inférieur à l'angle critique de $\theta_c=42^\circ$ de réflexion totale pour l'interface GaN/Si. La propagation dans les couches actives est ainsi possible.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] M. Helm, *The basic physics of intersubband transitions*, dans *Intersubband transitions in quantum wells* (Academic Press, San Diego, 2000).
- [2] F. Fornel, *Les ondes évanescentes en optique et optoélectronique* (Eyrolles, 1997).
- [3] F. H. Julien et P. Boucaud, *Optical spectroscopy of low dimensional semiconductors*; Vol. 344 (Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1997), p. 41.
- [4] D. W. Feldman, J. H. Parker, W. J. Choyke, et L. Patrick, *Phonon dispersion curves by Raman scattering in SiC, polytypes 3C, 4H, 6H, 15R, and 21R*, Phys. Rev. **173**, 787-93 (1968).
- [5] S. Limpijumnong, W. R. L. Lambrecht, S. N. Rashkeev, et B. Segall, *Optical-absorption bands in the 1-3 eV range in n-type SiC polytypes*, Phys. Rev. B **59**, 12890-9 (1999).
- [6] P. P. Yu et M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors* (Springer-Verlag, Berlin, 2001).

Chapitre IV: Spectroscopie des puits quantiques GaN/Al(Ga)N

Notre étude a porté sur les échantillons à puits quantiques GaN/AlN et GaN/Al_{0,8}Ga_{0,2}N par plusieurs techniques spectroscopiques. Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons les résultats sur la série d'échantillons contenant des puits d'épaisseur variable. Ces échantillons ont été étudiés par photoluminescence, spectroscopie d'absorption directe et photo-induite. La simulation des énergies des transitions comprenant les effets dus au dopage a été effectuée et comparée avec les résultats expérimentaux.

La deuxième partie porte sur la spectroscopie des puits de GaN/Al(Ga)N sur substrats Si (111) et saphir.

La partie finale concerne les mesures d'absorption dans les échantillons photodétecteurs.

IV.1 Puits GaN/AlN sur substrat saphir et 6H-SiC élaborés par EJM avec source azote

IV.1.a Spectroscopie interbande (E189-E193)

La spectroscopie de photoluminescence des échantillons a été effectuée sous excitation avec la raie du laser argon à 301 nm. La densité de puissance est de 500W/cm². Les spectres ont été mesurés à basse température (figure IV-1) et à température ambiante (figure IV-2) pour tous les échantillons.

Le signal de photoluminescence à température ambiante est généralement très faible. Aucun signal n'est détecté pour l'échantillon E146 à 300K. Les oscillations avec une période de ~100 meV sont dues aux interférences optiques dans les couches de GaN/AlN. Sur certains spectres on observe des pics étroits dus à l'émission plasma du laser argon. Les signaux vers 3.3 eV visibles sur les spectres à basse température correspondent à la luminescence de ZnO provenant d'une pollution accidentelle du cryostat de mesure.

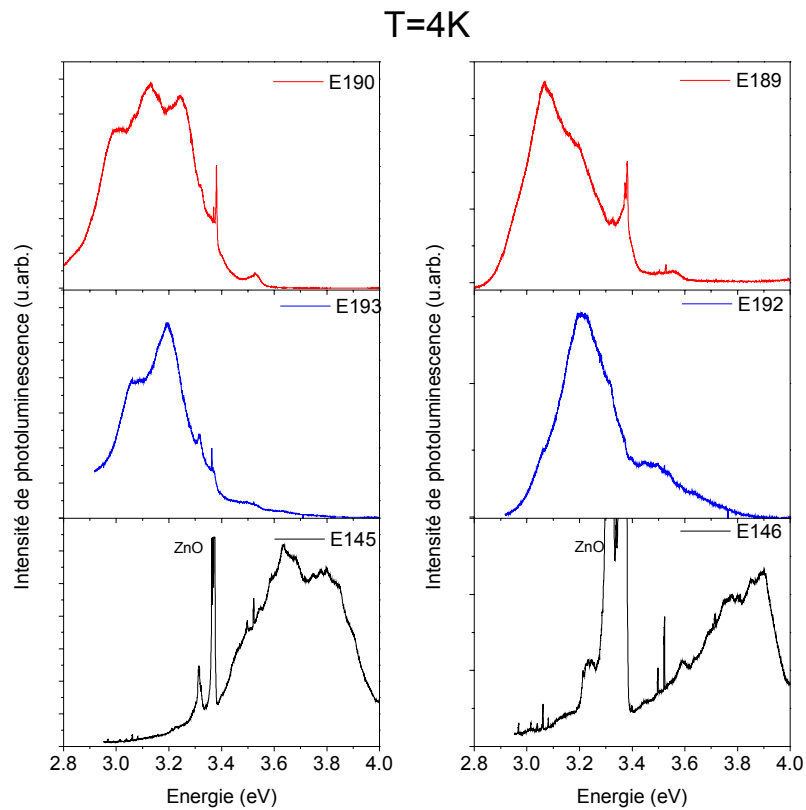


Figure IV-1. Photoluminescence à basse température (4K) des puits GaN/AlN sur saphir. La luminescence de ZnO est due à une pollution du cryostat de mesure.

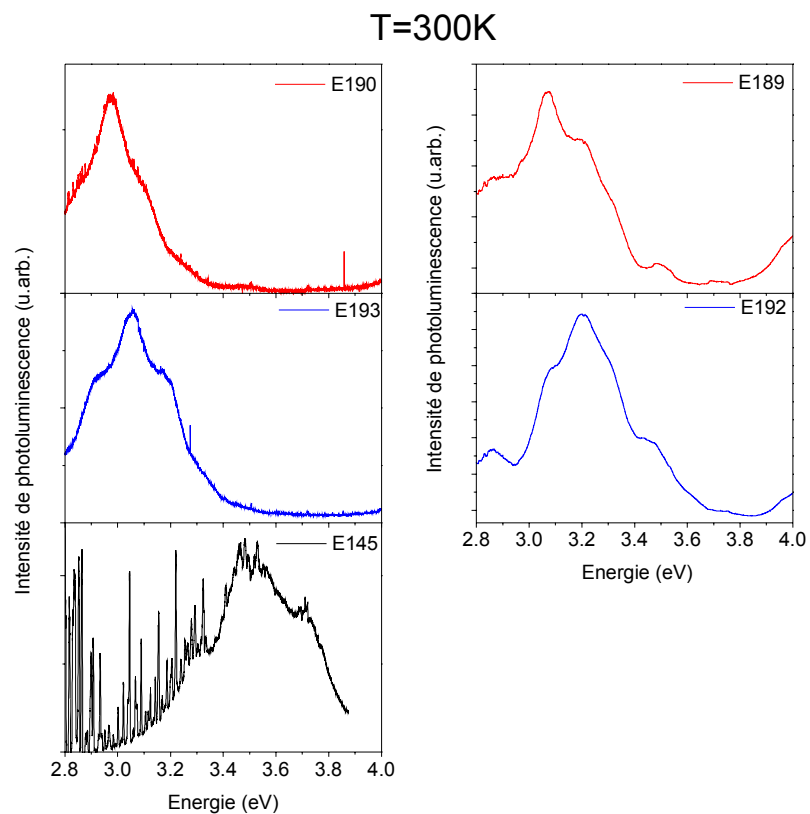


Figure IV-2. Photoluminescence à température ambiante des puits GaN/AlN sur saphir.

Les pics de photoluminescence pour les échantillons E145/E146 sont à une énergie supérieure au gap du GaN, ce qui traduit un confinement significatif des électrons et des trous dans les puits quantiques de faible épaisseur. Pour les autres échantillons, la photoluminescence est à une énergie inférieure à 3.4 eV (3.5 eV à basse température). C'est une signature de l'effet Stark quantique confiné. Le champ interne décale l'énergie de la transition d'autant plus vers le rouge que les puits sont épais. La largeur à mi-hauteur varie significativement d'un échantillon à l'autre, avec les valeurs de l'ordre de 200-400 meV. Nous allons discuter par la suite les facteurs qui influencent l'élargissement spectral du pic de PL dans les puits de nitrures. Mentionnons ici qu'une fluctuation d'une monocouche d'épaisseur d'un plan à l'autre des puits quantiques donne lieu à une variation du pic de PL de ~150 meV.

IV.1.b Spectroscopie intrabande (E189-E193)

Dans cette partie nous présentons les résultats des mesures d'absorption inter-sous-bandes (ISB). Les échantillons ont été analysés par spectroscopie d'absorption et aussi avec la technique d'absorption photo-induite. Les configurations utilisées sont celle à l'angle de Brewster et la configuration en guide multipassage. Nous présentons les résultats pour chaque échantillon séparément, avec une synthèse et une discussion qui suit.

Pour chaque échantillon, on montre en insert les spectres en configuration multi-passage pour les polarisations *s* et *p*. Le spectre de référence pour les deux polarisations est constitué du signal de la source, avec le polarisateur inséré dans le chemin optique. L'échantillon est simplement enlevé de son support. Pour éviter la saturation du détecteur InSb pendant la mesure du spectre de référence, on utilise des grilles métalliques avec une transmission spectrale constante qui réduisent l'intensité du signal. L'inconvénient est l'apparition d'oscillations dues aux interférences optiques. Elles sont visibles sur certains spectres, dans la gamme 0.6-0.4 eV.

Avec cette procédure expérimentale, la transmission du substrat n'est pas prise en compte. Le faisceau infrarouge traverse plusieurs fois la structure active et le substrat. La présence d'absorptions dans le substrat peut donner lieu à une ligne de base qui est indépendante de la polarisation. Les oscillations dues aux interférences dans les couches actives sont également visibles en polarisation *s*, avec une période de 0.15-0.2 eV correspondant à l'épaisseur totale des couches épitaxiées (~1.5 μm). Ces oscillations ne sont pas présentes en polarisation *p*. Pour s'affranchir des absorptions du substrat nous retirons la ligne de base et effectuons une normalisation par rapport à la partie du spectre sans absorption. Le résultat, exprimé en pourcent d'absorption, est montré sur les graphiques à gauche. L'échelle des ordonnées est approximative

et donne une indication de l'intensité de l'absorption pour ces échantillons dans la configuration guide d'onde avec environ trois à quatre réflexions internes.

Pour les mesures d'absorption photo-induite, les conditions typiques sont: excitation avec laser argon à 301 nm avec une puissance de 100 mW (correspondant à une densité de puissance de $\sim 5 \text{ W/cm}^2$) sur l'échantillon. La vitesse de balayage est de 0.02 cm/s et la fréquence du hacheur 3.5 kHz. En fonction de l'intensité du signal, le nombre d'acquisitions varie entre 50 et 500. Les mesures sont effectuées à température ambiante, sauf indication contraire.

Pour l'échantillon E145, nous observons le pic d'absorption à une énergie de 0.85 eV en polarisation p avec l'intensité de l'ordre de 33% (figure IV-3 gauche) et pas d'absorption en polarisation s (insert de la figure IV-3). L'absorption à 0.55 eV est due au polariseur.

Rappelons que l'échantillon E145 est nominale non dopé. On ne s'attendait pas à observer une absorption en absence du pompage optique. Le résultat obtenu indique clairement qu'il y a un fort dopage résiduel dans cet échantillon qui pourrait être dû aux impuretés d'oxygène.

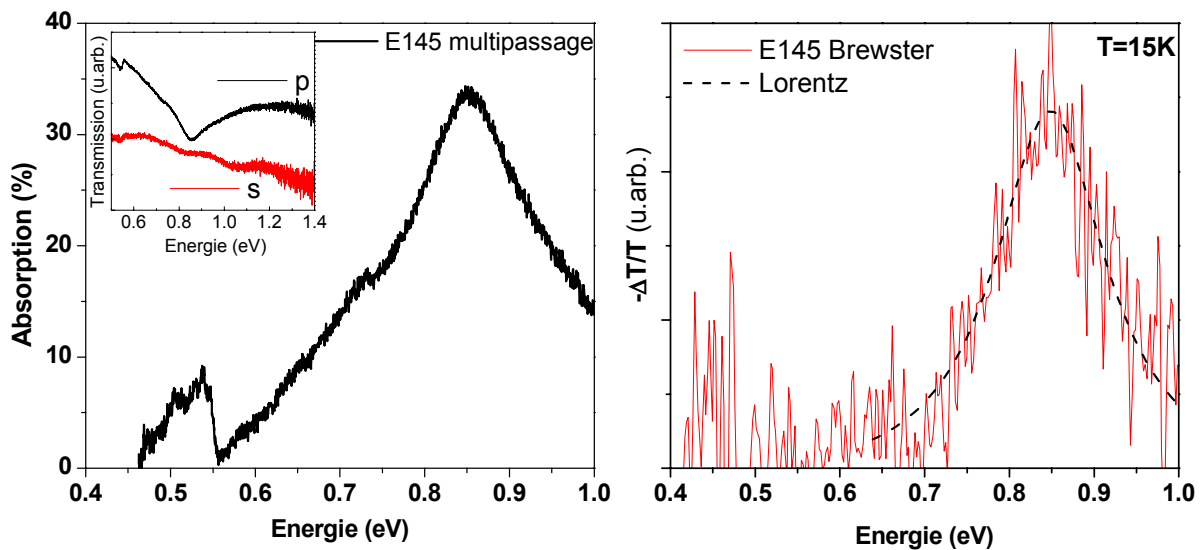


Figure IV-3. Absorption en configuration multipassage en polarisation p pour l'échantillon E145 (gauche). En insert les spectres en polarisation s (pointillé) et p (plein). À droite, le spectre d'absorption photo-induite à l'angle de Brewster en polarisation p avec un ajustement lorentzien.

L'absorption ISB a été mesurée pour échantillon E145 à basse température (15K) à l'angle de Brewster en utilisant l'absorption photo-induite (figure IV-3 droite). Le pic d'absorption est présent à 0.85 eV. Une interpolation avec une courbe Lorentzienne fournit la valeur de la largeur à mi-hauteur de 0.12 eV. Cette valeur est sensiblement inférieure à celle mesurée en configuration multipassage, proche de 0.25 eV. Le signal photo-induit est très faible pour cet échantillon, d'où la nécessité d'effectuer les mesures à basse température. Il est probable que le pompage à 301 nm ne soit pas à suffisamment courte longueur d'onde pour exciter efficacement

les porteurs. En effet la transition interbande a été mesurée vers 3.6-3.8 eV par les mesures de photo et cathodo-luminescence. L'absorption interbande montre un décalage de Stokes vers les hautes énergies. Pour pomper efficacement il est donc nécessaire que la source d'excitation aît une énergie de 200-300 meV supérieure à la transition interbande observée en photoluminescence. Le pompage devient plus efficace lorsqu'il implique les états excités (e_1-h_2 , h_1-e_2 etc.) car le recouvrement des fonctions d'onde est meilleur. Ces transitions, interdites dans un puits de potentiel symétrique, sont permises dans les puits GaN/AlN à cause du champ interne.

L'absorption de l'échantillon E146 en configuration multipassage montre un profil plus régulier (figure IV-4). Le pic d'absorption est à 0.85 eV, avec une intensité maximale de ~20%. L'élargissement est de l'ordre de 0.16 eV. Aucun signal d'absorption photo-induite n'est observé pour l'échantillon E146, dans la limite de sensibilité expérimentale.

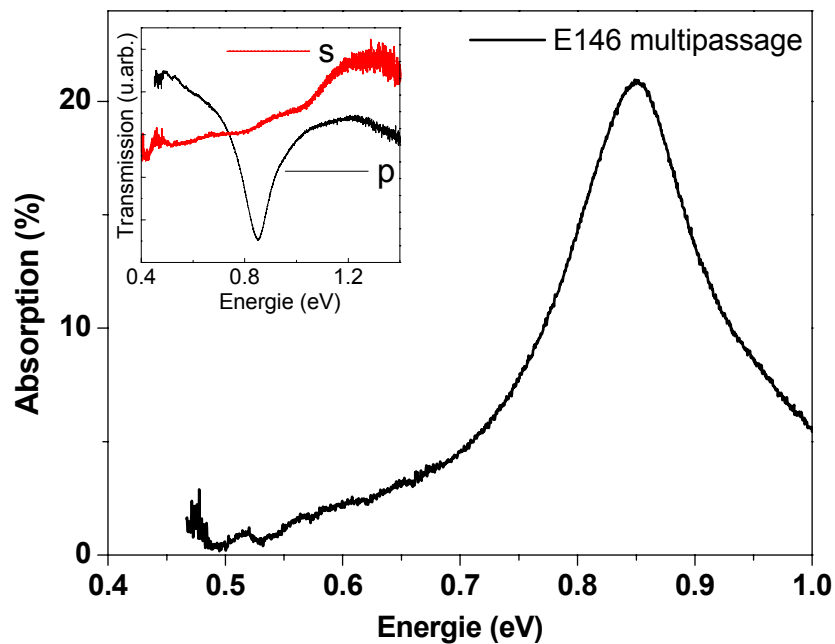


Figure IV-4. Absorption en configuration multipassage en polarisation p pour l'échantillon E146. En insert, les spectres en polarisation s (pointillé) et p (plein).

Les résultats obtenus pour la série d'échantillons E189-E193 sont montrés sur les figures suivantes.

L'échantillon dopé E192 avec une largeur de puits nominale de 1.3 nm montre une absorption à 0.69 eV en configuration multipassage avec une intensité du pic de 31% (figure IV-5 gauche). La largeur donnée par un ajustement est de 0.16 eV. Les oscillations visibles à basse énergie sont dues aux grilles métalliques. La figure IV-5 de droite montre les deux mesures d'absorption à l'angle de Brewster: la mesure d'absorption photo-induite et la mesure d'absorption pour laquelle nous avons utilisé comme référence le spectre de l'échantillon non dopé correspondant (E193). Le pic d'absorption photo-induite est centré à 0.73 eV avec une FWHM de 0.15 eV. La mesure d'absorption directe montre un maximum à 0.74 eV et une FWHM de 0.14 eV.

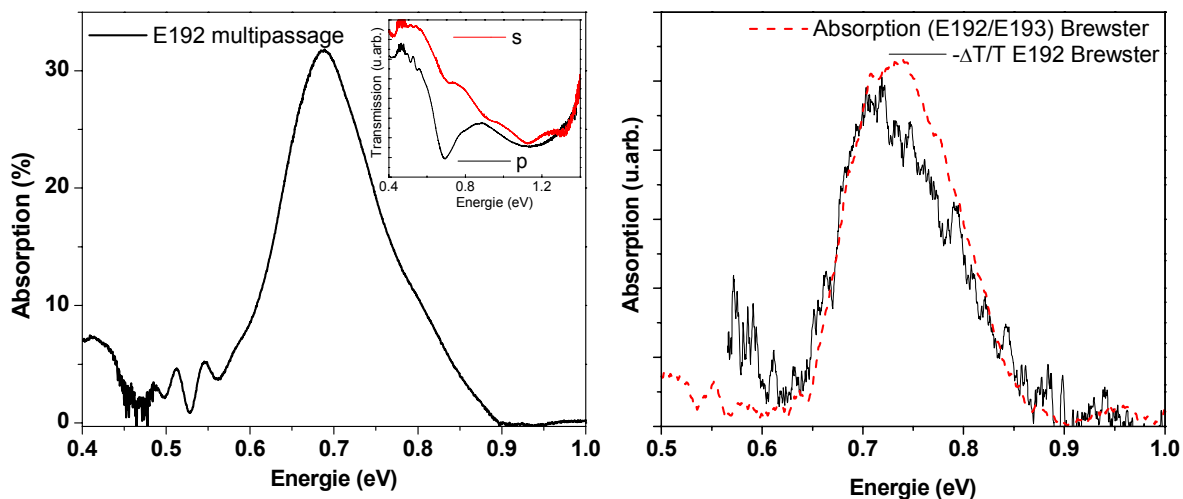


Figure IV-5. Absorption en configuration multipassage en polarisation p pour l'échantillon E192 (gauche). En insert les spectres en polarisation s et p . À droite, en traits pleins, le spectre d'absorption photo-induite à l'angle de Brewster en polarisation p et, en pointillé, le spectre d'absorption directe obtenu avec la division du spectre de E192 par l'échantillon n.i.d. E193 correspondant.

On observe un décalage de ~ 50 meV de l'énergie du maximum d'absorption dans les deux configurations. Ce décalage peut être dû aux effets de propagation ainsi qu'à la correction de la ligne de base. Pour les mesures d'absorption photo-induite, la référence est directement donnée par le spectre de transmission, comme expliqué au début de ce chapitre. La position du maximum d'absorption dans un spectre de transmission en guide d'onde est la convolution du pic d'absorption et de la réponse spectrale du guide. Dans certains cas, où la ligne de base présente une pente élevée, on peut effectuer une erreur significative sur la position du pic. En considérant que les deux spectres en configuration Brewster sont en bon accord, nous gardons la

valeur de 0.74 eV comme plus significative par la suite. La largeur à mi-hauteur est comparable pour les deux mesures, de l'ordre de 150 meV.

L'échantillon non dopé correspondant, E193, montre une absorption à plus basse énergie : 0.65 eV en guide multi-passage et à 0.68 eV à l'angle de Brewster (figure IV-6). L'élargissement est de 0.13 eV et 0.15 eV, pour les deux configurations, respectivement. L'intensité de l'absorption en guide est de 17% environ soit deux fois plus faible que pour l'échantillon E192. Ceci confirme qu'on a toujours un fort dopage résiduel qui persiste dans les échantillons non intentionnellement dopés.

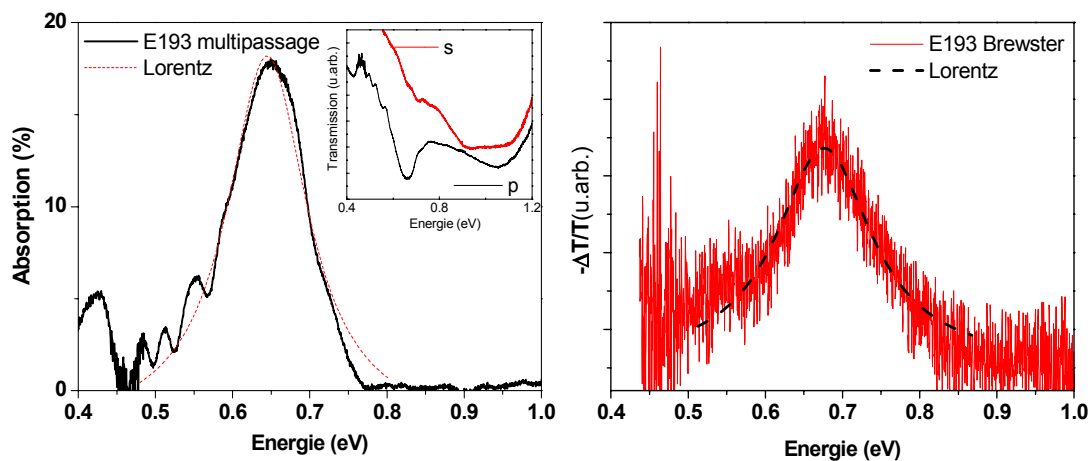


Figure IV-6. Absorption en configuration multipassage en polarisation p pour l'échantillon E193 (gauche) avec en pointillé l'ajustement Lorentzien. En insert, les spectres en polarisation s (pointillé) et p (plein). À droite le spectre d'absorption photo-induite à l'angle de Brewster en polarisation p avec l'ajustement Lorentzien.

L'échantillon E189, avec une épaisseur de puits nominale de 1.8 nm, montre une absorption à 0.66 eV avec une largeur de ~ 0.27 eV en guide multipassage. L'intensité de cette absorption est très élevée, proche de 80%, environ trois à quatre fois plus élevée que pour les autres échantillons alors que le nombre de réflexions internes est équivalent. Le profil d'absorption est irrégulier, avec un épaulement vers les basses énergies. Dans les mesures à l'angle de Brewster, le maximum d'absorption est à 0.66 eV (mesure photo-induite) et 0.67 eV (absorption directe), en bon accord avec la valeur en configuration multipassage. Les absorptions dans la gamme 0.65-0.7 et autour de 0.9 eV sont dues aux absorptions atmosphériques. Notons aussi que le spectre d'absorption directe reproduit précisément le profil d'absorption photo-induite. L'élargissement du pic pour les mesures à l'angle de Brewster est 0.12-0.13 eV.

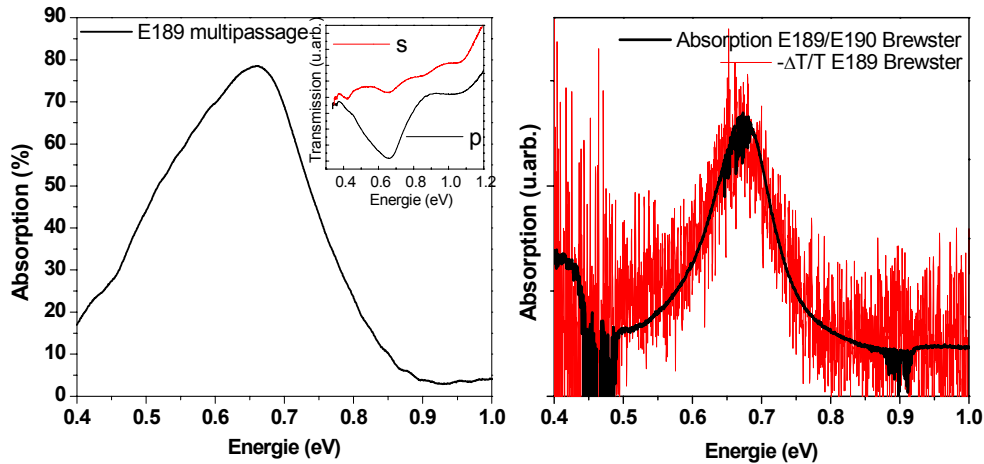


Figure IV-7. Absorption en configuration multipassage en polarisation p pour l'échantillon E189 (gauche). En insert, les spectres en polarisation s et p . À droite, le spectre d'absorption photo-induite en polarisation p avec l'absorption directe dans la même configuration.

Il est clair que l'augmentation de la largeur à mi-hauteur dans le spectre en multipassage est due aux effets de propagation. L'augmentation de la longueur effective traversée par le faisceau infrarouge entraîne un élargissement du pic d'absorption ^[1]. L'effet est renforcé dans cet échantillon à cause de la très forte absorption inter-sous-bande.

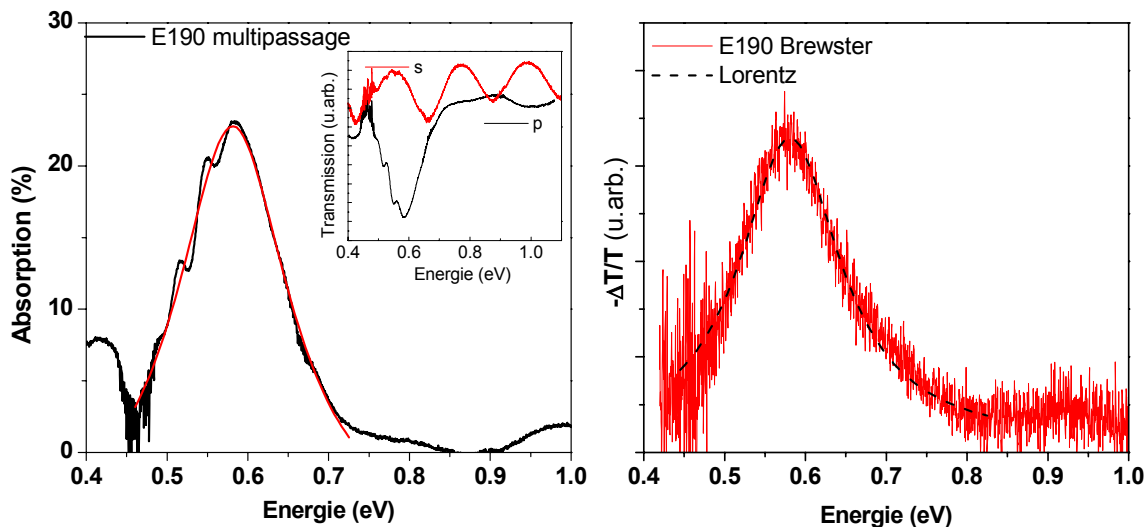


Figure IV-8. Absorption en configuration multipassage en polarisation p pour l'échantillon E190 (gauche) avec l'ajustement lorentzien. En insert, les spectres en polarisation s et p . À droite, en noir, le spectre d'absorption photo-induite à l'angle de Brewster en polarisation p . En clair, le résultat de l'ajustement lorentzien.

L'absorption de l'échantillon E190 est centrée à 0.58 eV et dans les deux configurations avec une largeur à mi-hauteur de 0.14 eV (figure IV-8). L'intensité d'absorption pour cet échantillon non intentionnellement dopé est de 22%.

IV.1.c Échantillons sur substrat 6H-SiC (E192a-E193a):

Les deux échantillons des puits GaN/AlN épitaxiés sur substrats 6H-SiC ont été mesurés en spectroscopie d'absorption directe et photo-induite. La faible épaisseur du substrat 6H-SiC (150-200 μm) ne permet pas d'effectuer les mesures en guide d'onde. La lumière infrarouge n'est pas efficacement injectée dans l'échantillon et l'absorption du substrat est plus importante que pour le saphir. Les résultats des mesures d'absorption photo-induite à l'angle de Brewster sont montrés sur les figures IV-9. On observe pour l'échantillon E192a dopé un pic d'absorption à 0.73 eV avec une largeur à mi-hauteur de 0.16 eV. En comparant avec l'échantillon E192 sur saphir, l'élargissement est supérieur de 24 meV. Pour l'échantillon E193a on observe une absorption très large avec un maximum vers ~ 0.63 eV. La partie à basse énergie n'est pas visible à cause de la coupure de la séparatrice.

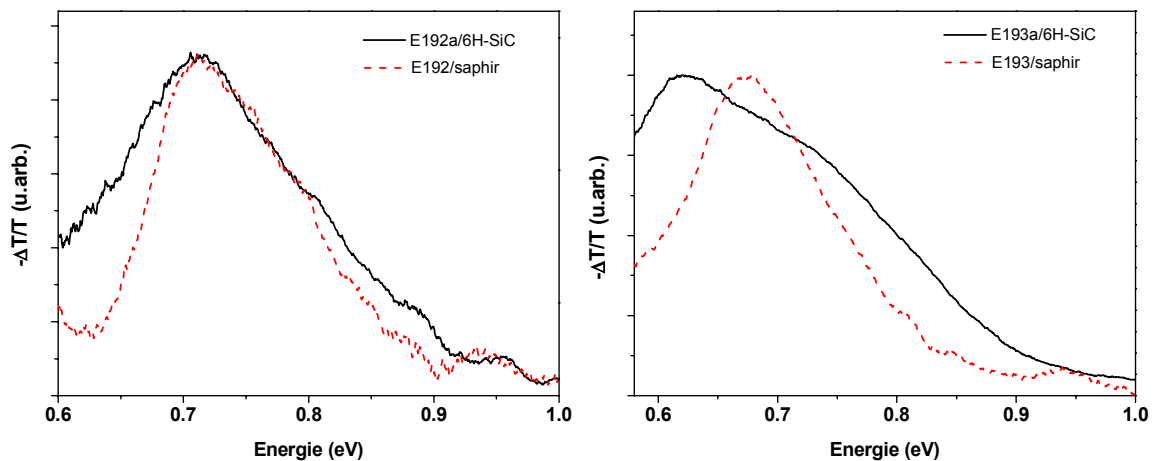


Figure IV-9. Spectres d'absorption photo-induite normalisés (lissage sur 100 points) des échantillons E192/E192a (gauche) et E193/E193a (droite).

L'absorption photo-induite des échantillons sur substrat 6H-SiC est sensiblement plus faible que celle des échantillons correspondants sur AlN/saphir. L'élargissement des pics d'absorption est plus fort pour E192a/E193a que pour E192/E193. Ces différences s'expliquent probablement en termes de qualité des couches. L'épitaxie pour les couples d'échantillons E192/E192a et E193/E193a a été effectuée dans les mêmes conditions. Néanmoins la conductivité thermique de deux substrats est différente et la température à la surface de croissance n'est pas la même pour les deux séries d'échantillons. De plus, l'état de la contrainte est significativement différent d'un substrat à l'autre à cause du désaccord de maille.

Les résultats des mesures optiques suggèrent que la qualité du matériau est moins bonne pour la croissance sur 6H-SiC que sur substrat d'AlN/saphir. Des analyses structurales (TEM, RBS, etc.) pourraient permettre de mieux comprendre les différences observées.

IV.1.d Calcul des énergies e_1-h_1

Les résultats de photoluminescence à température ambiante et à basse température pour cette série d'échantillons à puits quantiques GaN/AlN sur substrat saphir sont résumés dans le tableau suivant:

Echantillon	PL 300K (FWHM) (eV)	PL 4K (FWHM) (eV)
E145 (n.i.d.)	3.53 (0.35)	3.69 (0.41)
E146 (d)	/	3.90
E192 (d)	3.20 (0.26)	3.21 (0.20)
E193 (n.i.d.)	3.06 (0.34)	3.19 (0.25)
E189 (d)	3.06 (0.33)	3.06 (0.25)
E190 (n.i.d.)	2.97 (0.27)	3.13 (0.32)

Tableau IV-1. Energie de photoluminescence et largeur à mi-hauteur pour la série des puits GaN/AlN non intentionnellement dopés (n.i.d) et dopés n (d) sur substrat saphir.

Les valeurs d'énergies indiquées dans le tableau correspondent au maximum du signal de PL. Une interpolation gaussienne est utilisée pour extraire la valeur de la largeur à mi-hauteur. La détermination précise de l'élargissement est difficile pour certains échantillons à cause du signal très faible et de la présence des oscillations Fabry-Perot.

L'énergie de la transition fondamentale e_1-h_1 a été calculée dans un modèle de masse effective par Maria Tchernycheva. Les masses des électrons et des trous utilisées sont de $0.22 m_0$ et $1.1 m_0$, respectivement. La figure IV-10 montre l'énergie de la transition calculée pour les valeurs de $\Delta P/\epsilon\epsilon_0$ de 8 à 12 MV/cm avec les données expérimentales à température ambiante. Si on considère les épaisseurs des puits obtenus à partir de mesures RBS (symboles vides) nous observons que l'énergie de PL mesurée est inférieure au calcul, même pour des valeurs de discontinuité de polarisation très élevées. Nous en déduisons que l'épaisseur effective est supérieure à l'épaisseur moyenne mesurée en RBS. En augmentant l'épaisseur moyenne de deux à trois monocouches on obtient un meilleur accord avec la courbe calculée (points noirs sur la figure IV-10).

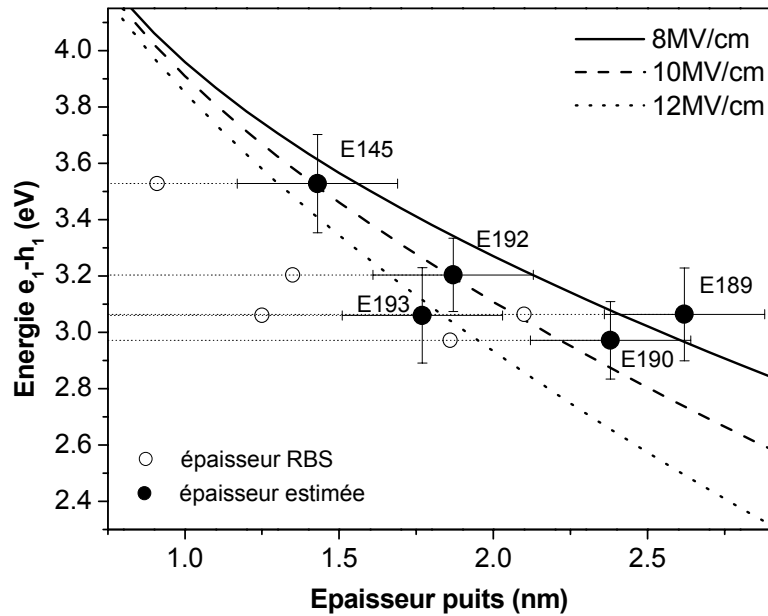


Figure IV-10. Energie calculée pour la transition e_1-h_1 dans les puits GaN/AlN pour différentes valeurs de discontinuité de polarisation. Les lignes horizontales correspondent à l'énergie de PL mesuré. Les symboles vides correspondent à l'épaisseur estimée par RBS. Les symboles pleins correspondent à l'épaisseur estimée. Les barres d'erreurs correspondent à la FWHM (verticale) et à ± 1 MC (horizontale).

La valeur de la discontinuité de polarisation qu'on estime est de 9 ± 1 MV/cm. Cette valeur est en accord avec les 9 ± 1 MV/cm obtenus par *Adelmann et al.* [2] pour des puits isolés de GaN/AlN. Rappelons que dans le cas d'un puits de GaN avec des barrières semi-infinies (100 nm dans l'article de *Adelmann*), le champ est nul dans l'AlN et égal à la discontinuité de polarisation $\Delta P/\epsilon\epsilon_0$ dans les puits GaN.

IV.1.e Effets de localisation dans les puits GaN/AlN

Pour les épaisseurs mesurées en RBS on s'attendrait à des énergies de PL supérieures, de l'ordre de 4.2 eV, 3.7 eV et 3.3 eV pour les puits de 0.7, 1.2 et 1.8 nm. La PL observée à plus basse énergie suggère que les excitons sont localisés dans les régions plus épaisses des puits quantiques. Les fluctuations aux interfaces observées en microscopie électronique sont d'environ 2 MC par interface. Dans le plan d'un puits une marche de potentiel correspondant à une monocouche donne lieu à un potentiel de confinement d'environ 70 meV pour les électrons et 12 meV pour les trous. Le confinement des électrons sur les rugosités d'interface est donc très efficace même à température ambiante ($kT=25$ meV). Rappelons aussi que dû au champ électrique, les électrons sont localisés à l'interface supérieure (dans le sens de la croissance) et les trous à l'interface inférieure des puits. L'étude des contraintes en microscopie électronique à transmission sur les puits isolés a montré que les deux interfaces ne sont pas équivalentes [2]. En

particulier, l'interface supérieure présente une rugosité sur 2 MC, alors que l'interface inférieure est lisse.

Une autre indication de la localisation est la largeur du signal de photoluminescence. Le décalage de l'énergie de photoluminescence par rapport au seuil d'absorption interbande est appelé *décalage de Stokes*. Si les porteurs sont localisés à cause des fluctuations d'épaisseur des puits, ce décalage est comparable à l'élargissement du pic de photoluminescence^[3]. La localisation des excitons sur les fluctuations de +2 MC a été observée dans les puits GaN/Al_{0.11}Ga_{0.89}N^[4,5]. Dans leurs calculs de l'énergie de la transition interbande en fonction de l'épaisseur, *Adelmann et al.* ont soustrait une valeur constante de 200 meV à la courbe calculée pour prendre en compte le décalage de Stokes^[2].

L'élargissement du pic de PL de nos échantillons est entre 0.25-0.4 eV. Cette valeur relativement élevée traduit les fluctuations d'épaisseur dans le plan mais aussi entre les 50 périodes des puits quantiques. Si on tient compte du décalage de Stokes pour nos échantillons, on retrouve bien la transition e₁-h₁ aux énergies attendues.

Enfin, nous commentons l'influence sur les spectres de photoluminescence des nombreuses dislocations et défauts structuraux observés en TEM. Les dislocations sont des centres de recombinaison non radiative. Leur grande densité réduit fortement l'efficacité de luminescence. De plus, les nombreuses déformations structurales (élargissements, courbures des puits etc.) vus auparavant pourraient contribuer à la dégradation du signal de luminescence. On considère que le fait d'observer une luminescence à température ambiante est aussi une conséquence de la localisation des porteurs.

IV.1.f L'écrantage dans les puits GaN/AlN

Il faut souligner que les raisonnements qui nous ont conduit à la détermination des champs dans les puits dans le paragraphe précédent ne sont strictement vrais que pour des échantillons non dopés. Nous avons vu que même les échantillons non intentionnellement dopés (E145, E190 et E193) présentent un dopage résiduel élevé. On rappelle que les autres (E146, E193, E189) sont dopés au silicium à $\sim 10^{19}/\text{cm}^3$. Le dopage résiduel pourrait provenir de la couche de 1 μm d'AlN ou du dopage intentionnel des deux couches dopées de GaN de 50 nm. Les deux étant de l'ordre de $5 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$, le dopage dans les puits serait de l'ordre de $10^{11}/\text{cm}^2$ ($10^{18}/\text{cm}^3$ pour un puits de 1 nm), en supposant un transfert total des porteurs dans tous les puits. Néanmoins, la façon dont les porteurs sont distribués dans les puits est difficile à établir. Les porteurs pourraient peupler certains puits avec une concentration élevée ou se répartir de façon homogène dans toute la structure.

Le dopage a comme premier effet l'écrantage du champ interne et le décalage vers les hautes énergies du pic de photoluminescence ^[6]. L'écrantage des champs internes peut aussi être induit par les porteurs photo générés sous excitation intense ^[7].

Pour étudier les effets dus aux porteurs photo-excités, nous avons effectué des mesures de PL en fonction de l'intensité de pompage pour l'échantillon E193 (figure IV-12). Nous n'avons pas observé de décalage vers le bleu en augmentant la densité d'excitation de 3 à 240 W/cm², ce qui correspond à des densités de porteurs photo-excités entre 10¹⁵ et 10¹⁷/cm³.

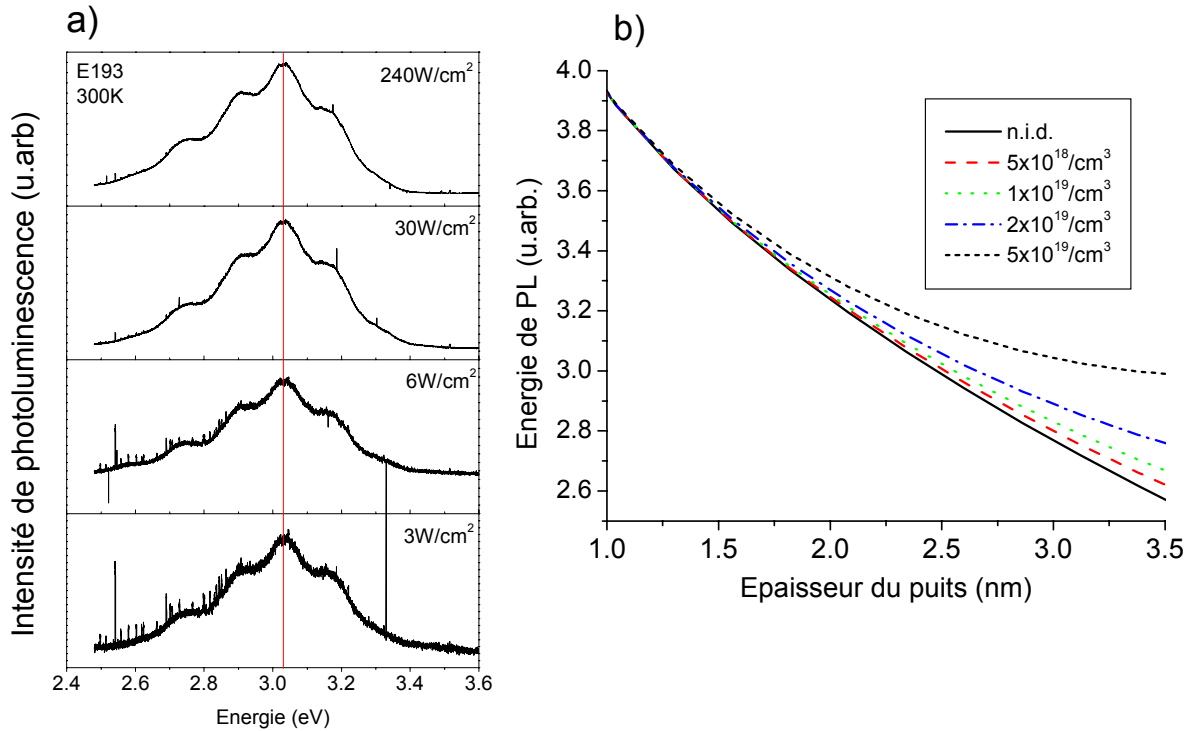


Figure IV-11. a) Photoluminescence à température ambiante de l'échantillon E193 pour différentes densités de puissance et b) énergie de PL calculée pour différents niveaux de dopage dans le puits.

Nous expliquons ce fait en considérant la dépendance de l'énergie de PL avec la densité de porteurs. Celle-ci a été calculée par le modèle auto-cohérent Schrödinger-Poisson en fonction de l'épaisseur de puits (figure IV-11b). Le décalage est négligeable pour des épaisseurs de puits inférieures à 1.5 nm et reste inférieur à 15 meV pour les puits de 2.5 nm avec des densités de porteurs inférieures à $5 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$.

La première remarque concerne l'effet dû au dopage résiduel. Nous estimons que il ne peut pas excéder des concentration de $5 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$ dans les puits de GaN. L'écrantage du champ interne à cause du dopage résiduel est donc négligeable.

Le fait de ne pas avoir observé de décalage l'échantillon E193, s'explique par la faible épaisseur du puits (~1.8 nm) ainsi que par la densité de porteurs photo-excités relativement faible. L'énergie de la transition est, dans ce cas, peu sensible à la valeur du champ. La photoluminescence en fonction de la puissance des échantillons avec des puits plus épais n'a pas pu être mesurée à cause du signal trop faible.

À titre de comparaison, nous mentionnons les résultats obtenus par *Bigenwald et al.* pour des puits de Al_{0.27}Ga_{0.73}N/GaN qui prévoient un décalage de l'ordre de 10 meV pour des puits de 10 MC (2.6 nm) avec une densité de porteurs photo excités de 10¹²/cm².

Le décalage vers le bleu a été observé expérimentalement sous excitation pulsée dans des échantillons à puits épais (~5 nm) avec des barrières d'Al_{0.18}Ga_{0.82}N/GaN [8]. Dans ce cas, une variation de l'intensité de pompage de 3kW/cm² à 640 kW/ cm² conduit à un décalage vers le bleu d'environ 100 meV.

Récemment, *Lefebvre et al.*, ont mis en évidence la dépendance temporelle de l'écrantage dans des puits Al_{0.15}Ga_{0.85}N/GaN de 7.8 nm [9]. La position et l'élargissement du pic de photoluminescence ont été étudiés sur une échelle temporelle jusqu' à 60 ns. Les auteurs ont observé un décalage vers le rouge et une diminution de la FWHM avec le temps, attribué au phénomène de desécrantage du champ interne dû à la recombinaison des porteurs. Comme nous travaillons en régime continu, nous ne sommes pas sensibles aux effets dynamiques. Le signal de PL observé résulte de l'équilibre entre la densité de porteurs photo-excités et la recombinaison radiative et non radiative. Il est tout à fait possible qu'en régime continu les champs internes soient partiellement écrantés.

IV.1.g Calcul auto-cohérent de l'énergie e₁-e₂: effets du dopage

Nous avons identifié, pour tous les échantillons, des **absorptions en polarisation p** attribuées aux transitions inter-sous-bandes entre le niveaux fondamental (e₁) et le premier niveaux excité (e₂) en bande de conduction. Les absorptions sont observées pour les échantillons avec un dopage de type *n*, ce qui confirme qu'il s'agit de transitions en bande de conduction et non en bande de valence. La discontinuité de potentiel en bande de valence étant plus faible ($\Delta E_c \sim 0.8$ eV) et la masse des trous plus lourde, on s'attend à des transitions en bande de valence à plus basse énergie.

Le tableau IV-2 récapitule les résultats des mesures d'absorption ISB. La densité surfacique a été calculée à partir de l'absorbance $\alpha L = -\ln(I/I_0)$ en supposant un profil d'absorption lorentzien. Le nombre de réflexions dans les couches actives a été estimé selon la formule III-1.

Echantillon	Épaisseur (nm)	P.I.A. (FWHM) (eV)	Abs.multipassage (FWHM) (eV)	Abs. (%)	Refl.	n_{2D} (cm^{-2})
E145 (n.i.d.)	1.22	0.85 (0.12)	0.85 (0.25)	33	3	$1 \cdot 10^{13}$
E146 (d)	1.43	/	0.85 (0.15)	20	3	$4 \cdot 10^{12}$
E193 (n.i.d.)	1.77	0.68 (0.15)	0.65 (0.12)	17	3	$2 \cdot 10^{12}$
E192 (d)	1.87	0.73 (0.15)	0.69 (0.14)	31	3	$4 \cdot 10^{12}$
E190 (n.i.d.)	2.38	0.58 (0.14)	0.58 (0.14)	23	3	$2 \cdot 10^{12}$
E189 (d)	2.62	0.66 (0.12)	0.66 (0.27)	80	4	$2 \cdot 10^{13}$

Tableau IV-2. Données expérimentales sur les échantillons des puits GaN/AlN: épaisseurs estimées du puits GaN, énergie du pic d'absorption avec la largeur à mi-hauteur pour les mesures d'absorption photo-induite (PIA) et d'absorption directe en configuration multipassage. Le pourcentage d'absorption en configuration multipassage avec le nombre de réflexions sont indiqués. La densité des porteurs surfacique n_{2D} est résumée dans la dernière colonne.

Nous considérons tout d'abord l'énergie de la transition e_1 - e_2 dans les échantillons non intentionnellement dopés. Pour cela, nous traçons sur la figure IV-12 les données expérimentales et l'énergie calculée en fonction de l'épaisseur.

Le calcul numérique de l'énergie de transition a été effectué par M.Tchernycheva (IEF, OptoGaN) dans le cadre de sa thèse. La simulation consiste à résoudre de façon auto-cohérente les équations de Schrödinger et Poisson dans un modèle de masse effective. Pour tenir compte de la non parabolicité de GaN, on utilise la dépendance de la masse effective avec l'énergie déduite de la dispersion $E(\mathbf{k})$ de la bande de conduction calculée par un modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ à 8 bandes.

$$\frac{m(E)}{m_0} = 0.2200 + 0.1228E + 0.0210E^2 \quad (\text{IV-1})$$

où E est l'énergie calculée à partir du bas de la bande de conduction et m_0 la masse de l'électron libre. Les autres paramètres utilisés pour ce calcul sont ceux de *Vurgaftman et al.* ^[10].

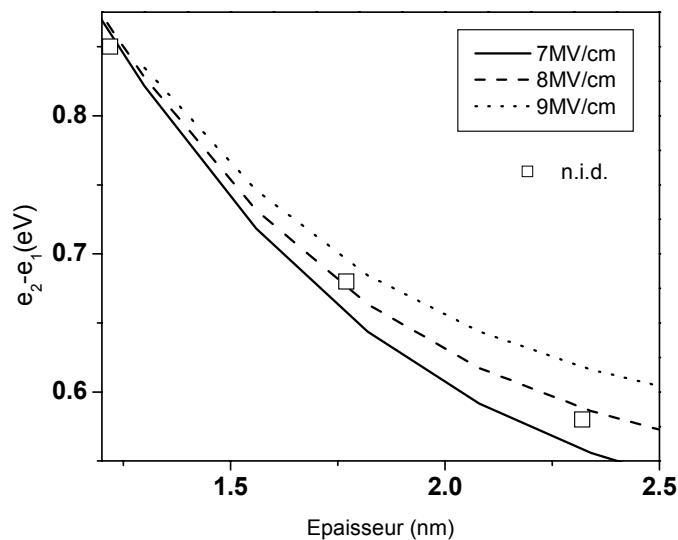


Figure IV-12. Énergie de la transition e_1 - e_2 en fonction de l'épaisseur du puits pour différentes valeurs de la discontinuité de polarisation. Les données expérimentales pour la série d'échantillons non intentionnellement dopés sont indiquées par les symboles.

On observe une diminution de l'énergie de transition avec l'augmentation de l'épaisseur du puits de GaN. Cet effet est clairement lié au confinement quantique, qui, en première approximation, détermine la position et l'écart entre les niveaux. Le potentiel de confinement est donné par l'épaisseur du puits pour les puits étroits (E145). Les deux niveaux confinés se trouvent dans ce cas au-dessus du potentiel triangulaire (voir figure I-11 du premier chapitre). La transition est dans ce cas peu sensible à la valeur du champ interne. Pour des valeurs intermédiaires (E193), seulement le premier niveau se trouve dans la partie triangulaire du potentiel. Lorsque, pour les épaisseurs supérieures (E190), les deux niveaux descendent dans la partie triangulaire du potentiel, leur position est très sensible à la valeur du champ interne. La discontinuité de polarisation qui donne le meilleur ajustement est de 8 MV/cm, en bon accord avec la valeur estimée à partir des mesures de PL.

Lorsque l'on compare l'énergie de transition pour les couples d'échantillons dopés/non intentionnellement dopés, avec les mêmes épaisseurs nominales des puits, on trouve systématiquement que la transition e_1-e_2 est à plus haute énergie dans les échantillons fortement dopés par rapport aux échantillons n.i.d. correspondants. L'explication de cet effet n'est pas immédiate. En considérant seulement l'écrantage du champ interne par les porteurs, nous obtiendrions un décalage vers les basses énergies avec l'augmentation du dopage. Les porteurs ajoutés écrantent le champ interne et le profil évolue vers la situation de "bande plate". Dans ce cas, l'écart entre les niveaux diminue avec le dopage. Deuxièmement, les mesures structurales montrent que l'épaisseur des puits n'est pas la même pour les échantillons dopés et n.i.d. avec la même épaisseur nominale. En particulier, les échantillons dopés sont plus épais que les échantillons n.i.d. correspondants. Cet effet a été attribué à la vitesse de croissance plus grande en présence du silicium. Une augmentation d'épaisseur devrait, elle aussi, conduire à un décalage vers les basses énergies, contrairement à ce qui a été observée. La tendance opposée observée suggère que d'autres effets entrent en jeu et conduisent à un décalage vers les hautes énergies avec l'augmentation de la concentration des porteurs.

Les effets du dopage comprenant l'interaction d'échange, l'écrantage par les plasmons et l'interaction coulombienne ont été inclus en perturbation dans le modèle auto-cohérent.

L'effet de ces trois contributions sur l'énergie de la transition e_1-e_2 pour un puits de 1.9 nm est présenté sur la figure IV-13.

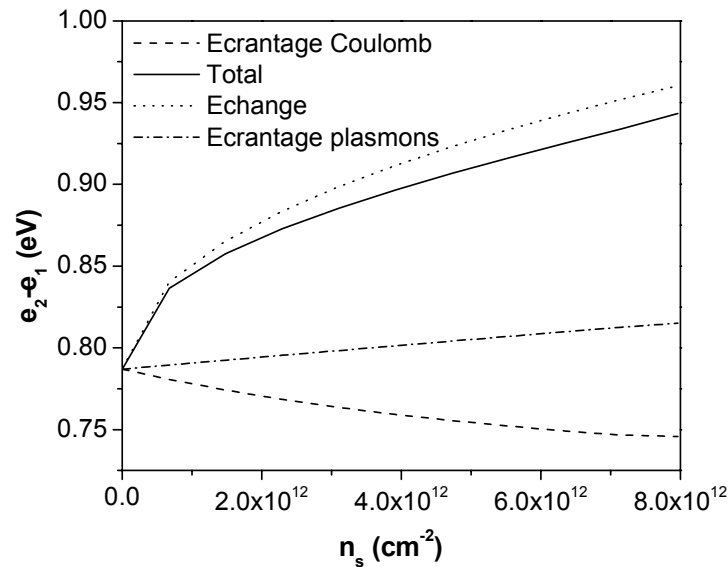


Figure IV-13. Energie de la transition e_1 - e_2 en fonction du dopage surfacique pour un puits de 1.9 nm. Les trois principales contributions au décalage sont montrées avec la résultante totale (traits pleins).

L'écrantage de Coulomb diminue l'énergie de la transition e_1 - e_2 . Les porteurs ajoutés en bande de conduction écrantent le champ interne. Il en résulte un décalage vers les basses énergies de la transition (voir figure I-10 du premier chapitre).

L'interaction d'échange agit essentiellement sur la position du premier niveau dans les puits. Les interactions électron-électron réduisent l'énergie du confinement. Les niveaux excités, faiblement peuplés, sont moins concernés par cet effet. Le résultat est un décalage vers les hautes énergies de la transition e_1 - e_2 . Cet effet est particulièrement fort dans les nitrures à cause de la grande valeur de la masse effective du GaN. L'approche utilisée pour le calcul de l'interaction d'échange est exposée dans l'article de *Bandara et al.* ^[11].

L'écrantage par les plasmons est le deuxième effet qui cause le décalage vers les hautes énergies de la transition fondamentale e_1 - e_2 avec le dopage. Cet effet est dû à l'interaction du champ électromagnétique avec le gaz d'électrons. Chaque électron "voit" le champ externe écranté par les autres porteurs. Cet effet est plus faible que l'interaction d'échange et donne un décalage vers le bleu de quelque dizaine de meV pour des densités des porteurs surfaciques de $10^{12}/\text{cm}^2$. Le calcul de cette contribution est effectué en utilisant la théorie des perturbations dépendant du temps ^[12].

Les résultats obtenus en tenant compte de ces trois contributions sont montrés en figure IV-14 où on trace l'énergie de la transition e_1-e_2 calculée sans le dopage dans les puits et avec les dopages volumiques de $1 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ et $2 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$. Les point expérimentaux sont également représentés pour les séries des échantillon dopés (symboles pleins) et non intentionnellement dopés (symboles vides). L'épaisseur des puits est la valeur déduite des expériences de PL.

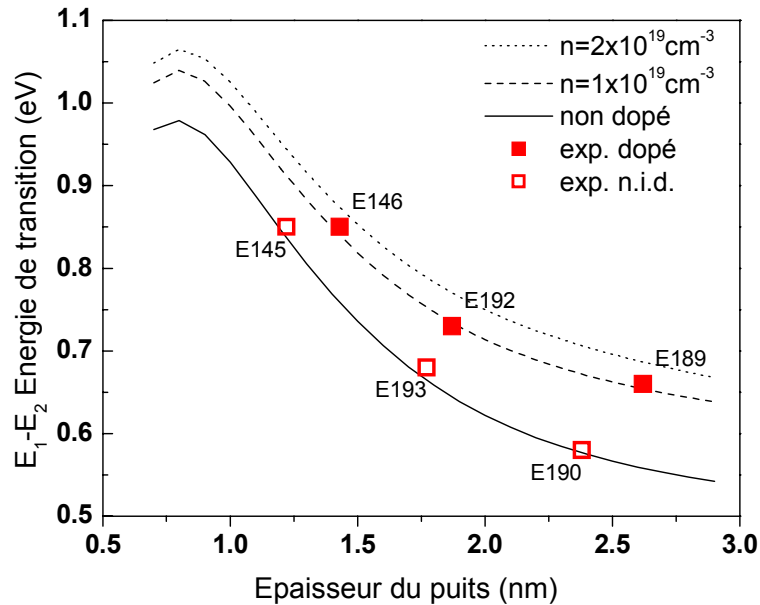


Figure IV-14. Valeurs expérimentales de l'énergie de la transition ISB en fonction de l'épaisseur (symboles). Les courbes représentent l'énergie calculée sans et avec le dopage dans les puits.

La valeur de la discontinuité de polarisation $\Delta P/\epsilon_0\epsilon_r$ étant fixée à 8 MV/cm, on fait varier la discontinuité de potentiel en bande de conduction. La valeur qu'on estime pour nos échantillon est de 1.78 eV. Cette valeur est proche de 1.75 eV estimé par *Kishino et al.*^[13]. Ces deux valeurs, obtenus à partir des mesures d'absorption ISB, sont inférieures à 2 eV estimés théoriquement pour le système GaN/AlN (cf. chapitre I). Il est probable que la valeur inférieure de ΔE_c soit liée aux effets de la contrainte. La situation de GaN en compression avec les barrières de AlN relaxées conduit à une réduction de la discontinuité totale. En effet la valeur du gap de GaN augmente avec la contrainte biaxiale compressive alors que le gap de AlN reste constant. Ceci est un argument qualitatif et on ne peut rien déduire sur la répartition de la discontinuité entre la bande de conduction et bande de valence. Nous donnons cette valeur comme celle qui ajuste pour le mieux nos données expérimentales. La détermination de la discontinuité en bande de conduction peut être faite à partir des mesures des énergies e_1-e_2 dans les puits très fins (1 à 5

MC). Autrement dit on devrait se restreindre aux puits pour lesquels e_1-e_2 est insensible aux autres paramètres mal connus, notamment les champs internes.

Avec ces paramètres, les points expérimentaux sont proches des résultats calculés. Pour la série des échantillons n.i.d. les points expérimentaux se situent en correspondance de la courbe calculée sans dopage. Cet accord ne reflète pas toutefois la situation réelle, car ces échantillons ont un dopage résiduel élevé. Pour la série d'échantillons dopés, l'accord est bon en supposant un dopage de $1-2 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$. Cette valeur est en bon accord avec le dopage nominal mais elle est inférieure aux estimations déduites de l'intensité d'absorption.

IV.1.h Conclusions

Dans cette partie nous avons analysé les résultats de spectroscopie interbande et inter-sous-bandes pour deux séries d'échantillons dopées et non intentionnellement dopées. Les deux mesures confirment que la localisation des excitons a lieu sur les fluctuations d'épaisseur aux interfaces. On peut ainsi corrélérer les épaisseurs déduites à partir des mesures optiques avec l'épaisseur moyennes obtenues par les mesures structurales.

Deuxièmement, une description complète des énergies de transitions doit inclure les effets dus au dopage. En considérant les interactions d'écrantage de Coulomb, d'écrantage par les plasmons et des interactions d'échange, on observe une augmentation de l'énergie de la transition e_1-e_2 avec la concentration des porteurs. L'effet dominant est l'interaction d'échange qui donne lieu à un décalage vers le bleu de l'énergie de transition de l'ordre de 100 meV pour des concentration de porteurs de $1 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$. La dispersion des énergies de l'absorption inter-sous-bandes pour des épaisseurs de puits équivalents rapportés en littérature, peut en partie être causé par le différent niveau de dopage dans les échantillons. Il s'agit généralement des dopages élevés entre $1 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ et $1 \cdot 10^{20}/\text{cm}^3$ [13-15].

La discontinuité de polarisation spontanée et piézoélectrique à l'interface entre le GaN et le AlN a été estimée à $9 \pm 1 \text{ MV/cm}$. Ce résultat est proche des valeurs calculées [16] ainsi que des valeurs expérimentales disponibles [2].

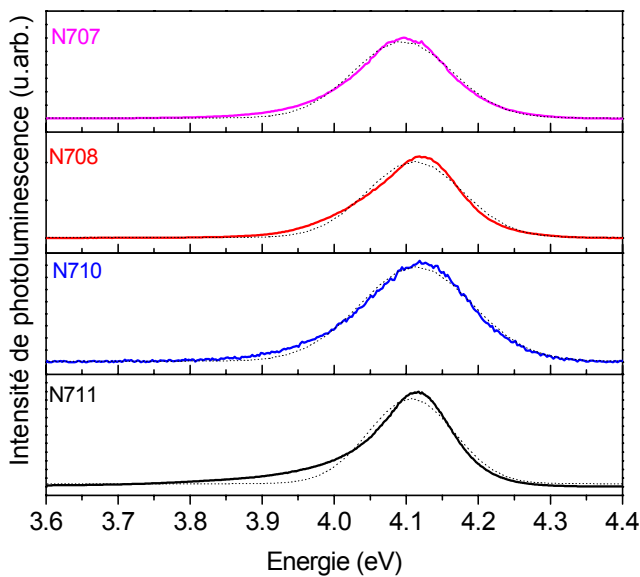
Enfin, la valeur de la discontinuité en bande de conduction pour cette série d'échantillon est estimée à 1.78 eV . Cette valeur inclut les effets de la contrainte qui, en général, varient avec de la méthode de croissance et des substrats. Nous reviendrons sur ce point dans la partie suivante concernant les échantillons à puits contraints sur AlN.

IV.2 Puits GaN/Al(Ga)N contraints sur AlN élaborés par EJM source ammoniac

Cette partie est dédiée aux résultats de spectroscopie des puits Al(Ga)N/GaN épitaxiés au CRHEA de Valbonne. Il s'agit de deux séries d'échantillons de puits quantiques. Les structures ont été réalisées sur les substrats Si (111) et saphir (0001).

IV.2.a Photoluminescence

Le photoluminescence à basse température des échantillons de puits sur substrat silicium (111) et saphir (0001) a été mesurée au laboratoire CRHEA sous excitation par le laser argon doublé à 244 nm. Les résultats pour la première série d'échantillons avec l'épaisseur nominale des puits de 1.5 nm pour tous les échantillons est montré en figure IV-15. La position des pics d'émission ainsi que la valeur de la largeur à mi-hauteur sont résumées dans le tableau IV-3.



Echantillon	PL (FWHM)(eV)
N707	4.10 (0.14)
N708	4.12 (0.13)
N710	4.12 (0.15)
N711	4.11 (0.12)

Figure IV-15. Photoluminescence à basse température des échantillons des puits de GaN/AlN (traits pleins) avec l'interpolation gaussienne (traits pointillés).

Tableau IV-3. Energie des pics de PL avec la largeur à mi-hauteur.

L'énergie de PL pour cette série d'échantillons est proche de 4.1 eV. L'élargissement, estimé à partir de l'ajustement gaussien représenté en traits pointillés sur les spectres, est compris entre 0.12 et 0.14 eV pour les échantillons sur silicium. Il est de 0.12 eV pour l'échantillon N711 sur saphir. Ceci indique un excellent contrôle de la croissance et des faibles fluctuations d'épaisseur. Les analyses en TEM ont montré une épaisseur de 1.1 nm pour les puits de

l'échantillon N711, inférieure de 1 à 2 monocouches par rapport à la valeur nominale de 1.5 nm.

La photoluminescence à basse température sous excitation avec le laser Argon 244 nm pour les échantillons N734 et N735 est montrée en figure IV-16.

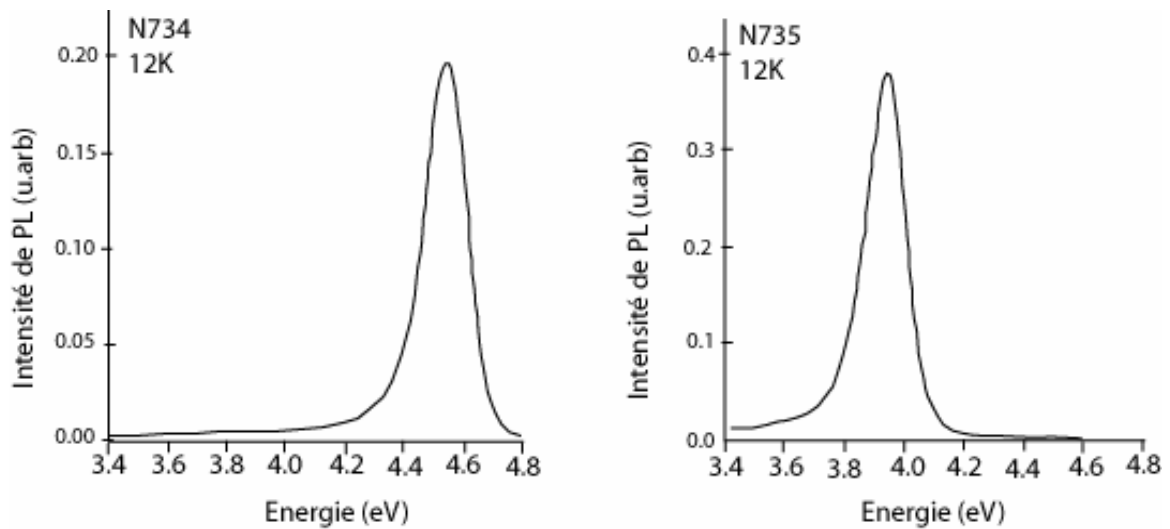


Figure IV-16. Photoluminescence à basse température (12K) des échantillons N734 et N735.

Le pic d'émission pour l'échantillon N734 des puits GaN/AlN d'épaisseur nominale égale à 0.9 nm est à 4.53 eV avec une largeur à mi-hauteur de 0.16 eV. Pour l'échantillon N735 avec des puits de 1.5 nm et les barrières en $Al_{0.8}Ga_{0.2}N$, le pic est à 3.94 eV avec un élargissement aussi de 0.16 meV.

En comparant la position des pics de PL avec celles mesurées pour la série d'échantillons E189-E193, on constate une augmentation de l'énergie de PL, pour des épaisseurs équivalentes. Ceci est dû aux effets de la contrainte, notamment à l'augmentation du gap du GaN. Les échantillons du CRHEA sont, en effet, totalement contraints sur l'AlN. Le paramètre de maille dans les puits est donc celui d'AlN, ce qui entraîne une forte contrainte biaxiale compressive (2.4 %). Par conséquent, on estime que le gap du GaN est de l'ordre de 3.7 eV.

Pour l'échantillon avec les barrières d'AlGaIn, le pic de PL est décalé vers les basses énergies d'environ 200 meV par rapport aux échantillons avec la même épaisseur de puits et des barrières d'AlN. On observe dans ce cas l'effet de la réduction de la discontinuité en bande de conduction (et valence) sur la position du premier niveau fondamental e_1 (h_1) ainsi que la réduction de la contrainte compressive dans le GaN. Le décalage du pic de PL est important pour les puits fins où le premier niveau est confiné très haut dans le puits et ressent le potentiel de la barrière.

IV.2.b Absorption inter-sous-bandes

Pour mesurer les transitions e_1-e_2 dans ces échantillons nous avons d'abord essayé des mesures de transmission. Aucun signal d'absorption n'est détecté en configuration à l'angle de Brewster, probablement à cause du niveau du dopage trop faible ($10^{18}/\text{cm}^3$). En configuration multipassage, seulement l'échantillon N710 sur silicium montre une faible absorption (quelque %) en polarisation p (figure IV-17). Le dopage pour cet échantillon est effectué dans les puits et dans les barrières. Il est probable qu'une certaine quantité de porteurs soit transférée depuis les barrières de AlN aux puits de GaN. Ceci expliquerait une densité de porteurs dans les puits plus forte que pour les autres échantillons, dopés uniquement dans le GaN.

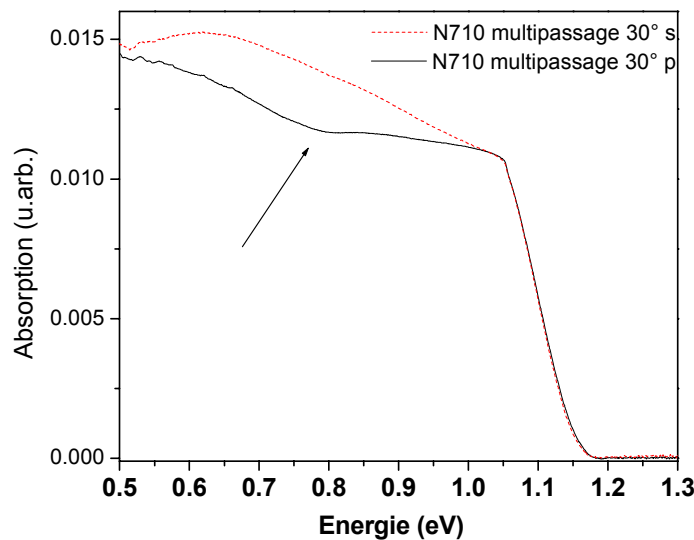


Figure IV-17. Transmission de l'échantillon N710 sur silicium (111) en polarisation s et p en configuration multipassage avec les facettes à 30° . La flèche indique l'absorption ISB en polarisation p .

Pour établir la présence d'absorption dans les échantillons non dopés et peu dopés, nous avons mesuré l'absorption photo-induite à température ambiante. Les conditions sont similaires à celles utilisées précédemment. L'excitation est faite avec le laser argon à 301 nm, avec une densité de puissance de $5 \text{ W}/\text{cm}^2$.

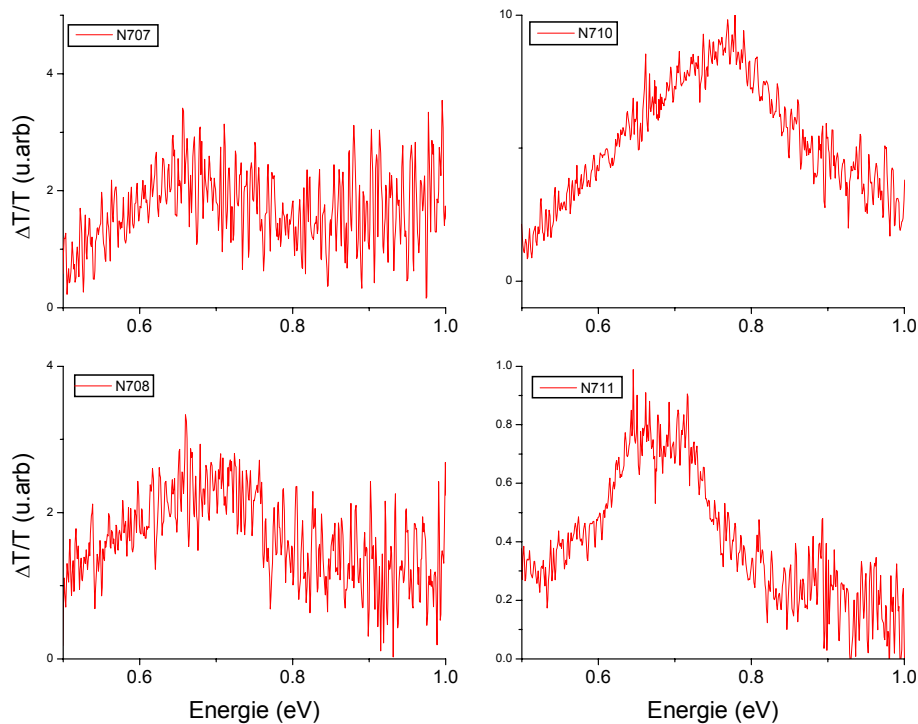


Figure IV-18. Absorption photo-induite en configuration à l'angle de Brewster pour les puits GaN/AlN sur silicium (N707, N708 et N710) et saphir (N711)

À l'angle de Brewster, un signal vers 0.65 et 0.68 eV est visible pour les échantillons N707 et N708 sur substrat silicium. L'intensité est très faible, probablement due à la présence d'un grand nombre de "cracks".

Pour l'échantillon N710 sur silicium, un signal d'absorption est présent à 0.77 eV. L'échantillon N711 sur saphir montre un pic d'absorption à 0.68 eV.

L'énergie de photoluminescence pour ces échantillons (4.1-4.2 eV) est très proche de l'énergie d'excitation (4.119 eV). En tenant compte du décalage de Stokes entre la PL et l'absorption, l'efficacité du pompage doit être très réduite à cette énergie. Ceci est la cause principale du faible signal photo-induit.

Nous choisissons alors de nous concentrer sur les deux derniers échantillons (N710 et N711) et d'effectuer des mesures d'absorption photo-induite en configuration multipassage. Cette fois ci, pour l'échantillon N710, le pic d'absorption est clairement visible à 0.75 eV avec une largeur à mi-hauteur estimée à partir d'un ajustement lorentzien de 0.23 eV.

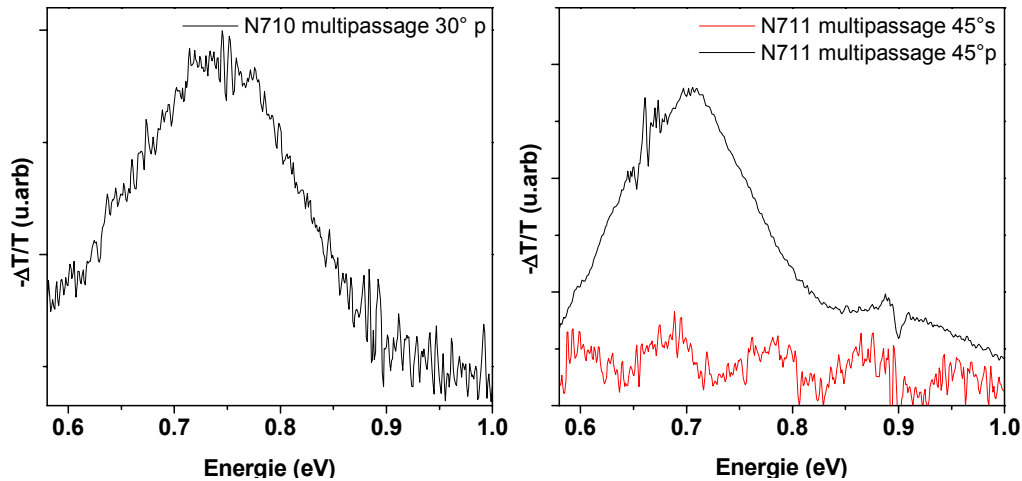


Figure IV-19. Spectre d'absorption photo-induite de l'échantillon N710 en polarisation p (gauche) et N711 en polarisation s et p (droite).

L'absorption en polarisation p est clairement visible aussi pour l'échantillon N711 sur saphir à une énergie de 0.70 eV avec la largeur à mi-hauteur de 0.15 eV. Un deuxième pic visible vers 0.9 eV, peut être dû à la transition e_1-e_3 . En polarisation s on trouve des oscillations régulières, correspondant aux interférences dans les couches épitaxiées. Le fait de les observer en spectroscopie photo-induite, indique probablement une modification des indices de réfraction induite par le pompage optique.

Dans la même configuration, l'échantillon N735 avec les barrières de $\text{Al}_{0.80}\text{Ga}_{0.20}\text{N}$ montre une absorption vers 0.6 eV. Le coupure à 0.56 eV est due à l'absorption dans la séparatrice quartz. Malheureusement cette coupure ne permet pas de voir la partie à basse énergie du pic d'absorption.

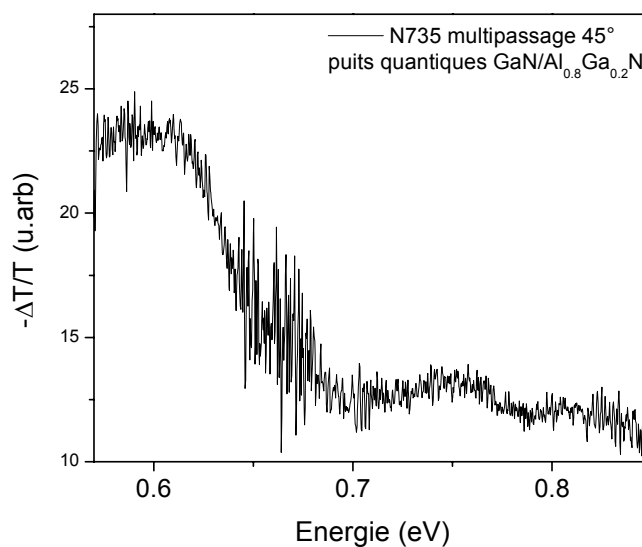


Figure IV-20. Spectre d'absorption photo-induite de l'échantillon N735 en polarisation p .

IV.2.c Conclusions

Nous avons étudié dans cette dernière partie du troisième chapitre les puits de GaN/AlN et GaN/Al_{0.8}Ga_{0.2}N épitaxiés au CRHEA. Ces échantillons sont ont été épitaxiés sur une couche d'AlN avec une contrainte compressive pour les puits de GaN. On rappelle que la série précédente d'échantillons de CEA est épitaxié sur de couches de GaN relaxés.

La première remarque concerne l'énergie de la photoluminescence qui est à plus haute énergie que pour les échantillons précédents de puits provenant du CEA/Grenoble. Cette augmentation est due aux effets de la contrainte compressive dans le GaN qui augmente de quelques centaines de meV l'énergie de la bande interdite. Par conséquent, la discontinuité en bande de conduction est réduite par rapport aux échantillons précédents. L'énergie de transition inter-sous-bandes est fortement affectée par cette diminution de la discontinuité en bande de conduction.

Nous traçons sur la figure IV-21 l'énergie de la transition e₁-e₂ d'un puits de 1.25 nm en fonction de la valeur de discontinuité en bande de conduction. On observe une forte diminution de l'écart entre e₁ et e₂ avec la réduction de ΔE_c. Cet effet est plus important pour les puits très fins où le deuxième niveau se trouve en proximité de la barrière d'AlN.

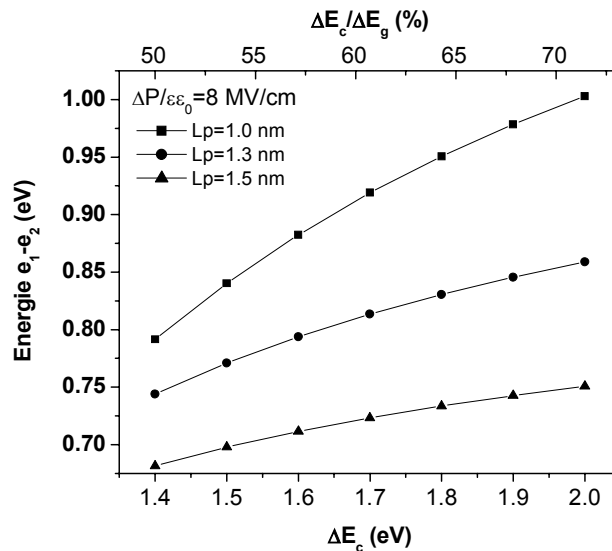


Figure IV-21. Energie de la transition e₁-e₂ pour un puits GaN/AlN de 1 nm, 1.3 nm et 1.5 nm en fonction de la discontinuité en bande de conduction.

Nous estimons que la discontinuité de bande pour les échantillons contraints sur l'AlN est de l'ordre de 1.4 eV. En supposant une dépendance linéaire avec la composition, on peut estimer pour les puits avec les barrières de Al_{0.8}Ga_{0.2}N une discontinuité en bande de conduction de l'ordre de 1.2 eV.

IV.3 Etude spectroscopique des échantillons pour la photodétection

Dans cette partie, nous présentons les résultats de spectroscopie sur une série de cinq échantillons conçus pour les mesures de photo-détection épitaxiés au CEA de Grenoble par E. Monroy. Avant de procéder aux étapes technologiques de fabrication des composants, nous avons effectué des mesures de photoluminescence, d'absorption directe et photo-induite.

IV.3.a Photoluminescence

La série inclut deux échantillons avec des puits d'épaisseur nominale de 0.8 nm (E373 et E383), 1.1 nm (E381 et E370) et 1.5 nm (E371). Les mesures de photoluminescence à température ambiante sous excitation avec la raie à 305 nm du laser argon, effectuées au CEA Grenoble, sont montrées sur la figure IV-22.

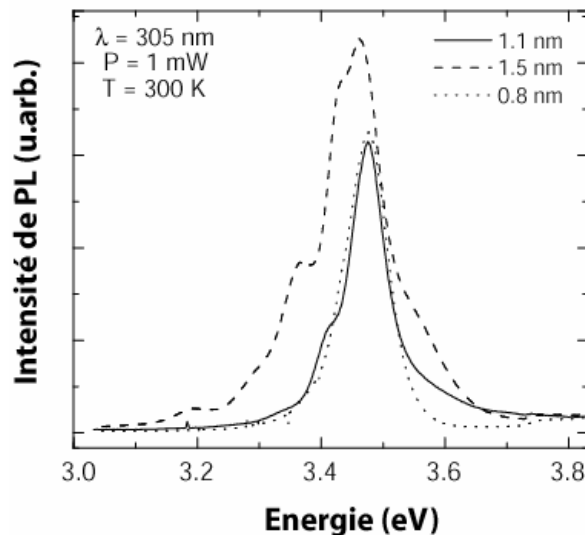


Figure IV-22. Photoluminescence à température ambiante des échantillons photodétecteurs avec les puits d'épaisseur nominale de 0.8 nm, 1.1 nm et 1.5 nm.

Le pic d'émission à 3.5 eV présent dans tous les trois échantillons provient de la couche de GaN dopé en surface. Les pics aux basses énergies sont probablement dus aux interférences optiques. Aucune PL de puits n'est clairement résolue sous excitation à $\lambda=305 \text{ nm}$. Seulement l'échantillon E371 avec les puits plus larges (1.5 nm) montre un épaulement à haute énergie vers 3.6 eV qui pourrait correspondre à la luminescence des puits. Pour les autres échantillons, on s'attend à un pic de luminescence vers 3.8-4 eV, qu'on ne peut pas observer à cause de la trop faible énergie d'excitation.

IV.3.b Absorption inter-sous-bande

Tous les échantillons ont été mesurés en absorption directe en configuration multi-passage avec les facettes à 45° en polarisation s et p et en absorption photo-induite à l'angle de Brewster. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures IV-23.

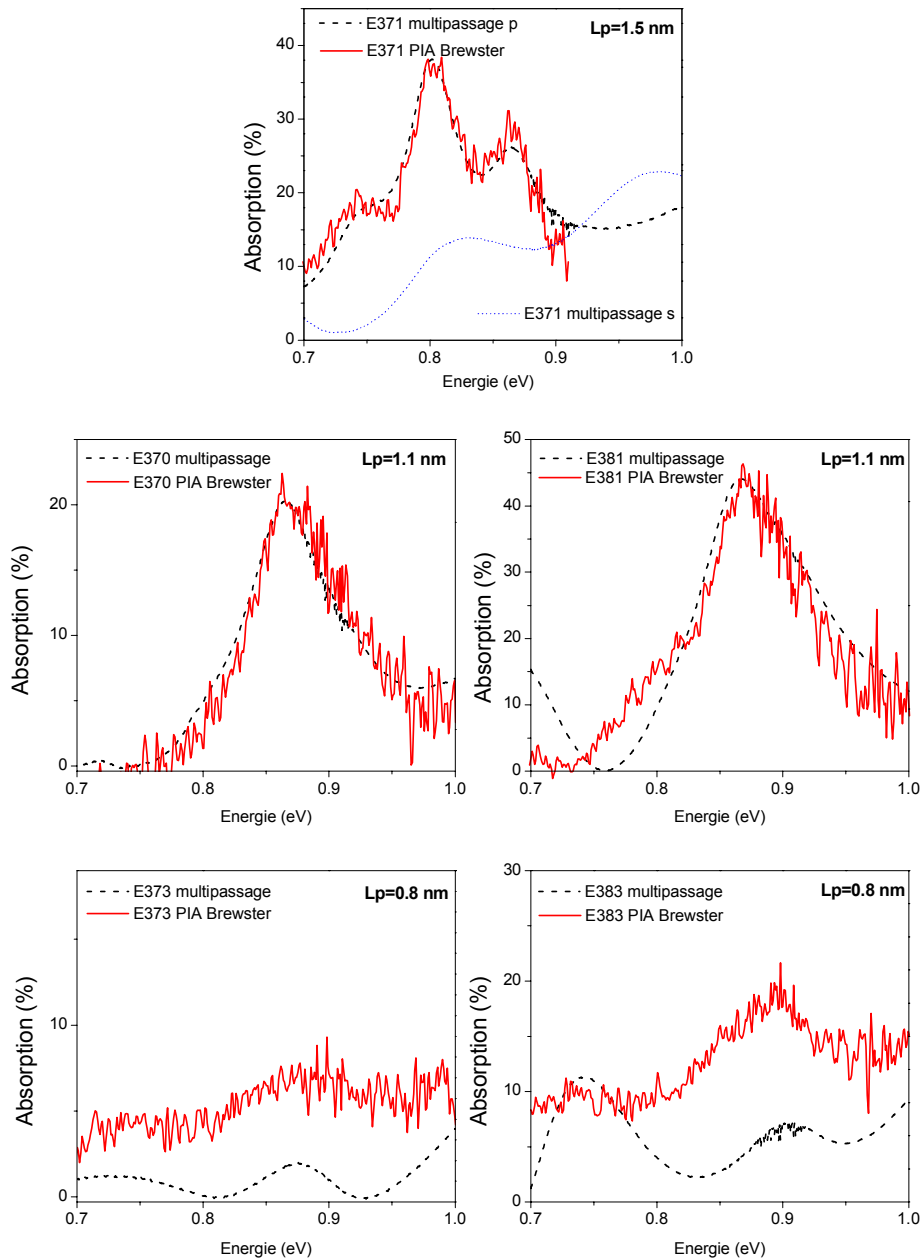


Figure IV-23. Absorption inter-sous-bandes dans les échantillons photodétecteurs. En pointillé, les spectres d'absorption en configuration multipassage en polarisation p et, pour l'échantillon E371 en polarisation s (haut). En traits pleins les spectres d'absorption photo-induite en polarisation p sous excitation avec le laser argon à 301 nm.

L'échantillon E371 avec les puits de 1.5 nm, montre une structure avec trois pics à 0.74 eV, 0.80 eV, et 0.86 eV en polarisation p . Le spectre en polarisation s montre uniquement les oscillations Fabry-Perot. Les mesures d'absorption directe et photo-induite sont en bon accord. Les pics présents en polarisation p ne correspondent pas à la période des oscillations Fabry-Perot visibles en polarisation s . Nous excluons donc que la structuration soit due aux interférences optiques dans les couches.

La structure globale étant identique pour tous les échantillons (mis à part l'épaisseur des puits qui est négligeable par rapport à l'épaisseur totale des couches épitaxiées), la période des oscillations en polarisation s est la même pour les autres échantillons dont on ne montre pas les spectres.

Les absorptions inter-sous-bandes sont bien visibles pour les échantillons E370 et E381 à 0.86 eV et 0.87 eV, avec une largeur à mi-hauteur de 90 meV et 120 meV, respectivement. L'absorption est très intense (41%) pour le E381 et environ deux fois moins intense pour le E370 (17%). Les spectres d'absorption photo-induite montrent le même profil en termes de position du pic et d'élargissement.

Pour les échantillons E373 et E383 avec les puits de 0.8 nm, on ne peut pas identifier clairement les transitions inter-sous-bandes. Les spectres d'absorption directe et photo-induite montrent des oscillations régulières avec une période de 0.150 eV, correspondant probablement aux interférences Fabry-Perot. La raison pour l'absence d'absorptions ISB dans ces échantillons pourrait être le niveau de dopage trop faible (pour les mesures d'absorption directe) et la faible efficacité du pompage interbande à 301 nm pour les mesures d'absorption photo-induite.

IV.3.c Elargissement de la raie d'absorption

Il semble que pour l'échantillon E371 on puisse discerner les transitions provenant de puits de différentes épaisseurs. Notamment, on distingue les contributions des puits dont l'épaisseur varie d'une monocouche. Pour vérifier cela nous traçons le logarithme de la transmission en fonction de l'énergie.

La figure IV-24 montre l'absorbance ($\alpha L = \ln(I_0/I)$) pour les échantillons E370 (gauche) et E371 (droite). Dans le cas d'un élargissement homogène, le coefficient d'absorption α est une lorentzienne [17]. Un ajustement avec une courbe lorentziennes pour le E370 et trois courbes pour le E371 donne, en effet, un bon accord avec les spectres expérimentaux.

Pour l'échantillon E370 le maximum est à 0.865 eV avec une largeur à mi-hauteur de 74 meV. Pour l'échantillon E371, les trois pics sont à 0.743, 0.801 et 0.865 eV avec des largeurs à mi-hauteur de 53meV, 42meV et 38meV respectivement.

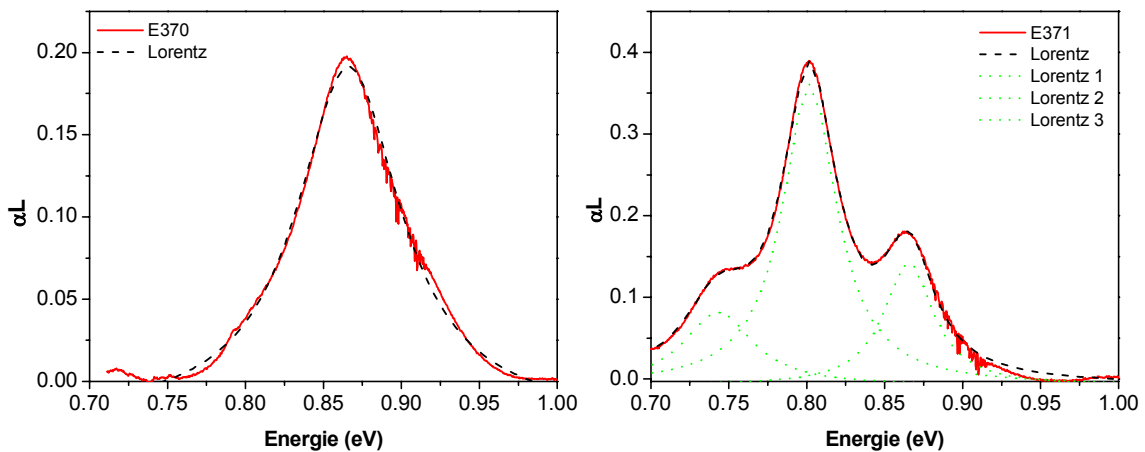


Figure IV-24. Spectre d'absorption pour l'échantillon E370 (gauche) et N371 (droite) avec les interpolations lorentziennes.

On note que pour l'échantillon E370 le pic d'absorption correspond au pic à haute énergie du E371. Ceci supporte l'hypothèse de fluctuations d'épaisseur à l'échelle de la monocouche.

La même procédure d'interpolation des pics d'absorption a été utilisée par *Iizuka et al.* dans l'analyse des profils d'absorption de puits GaN/AlN [15]. Les élargissements lorentziens qu'ils ont déduits sont de l'ordre de 80-120 meV. *Kishino et al.* ont mesuré les FWHM de l'ordre de 60 meV pour les puits GaN/AlN avec une épaisseur supérieure à 5 MC (1.3 nm) et entre 100 et 150 meV pour les puits plus fins [13].

Il est nécessaire à ce point de discuter l'origine de l'élargissement des absorptions inter-sous-bandes et de leur valeur relativement élevée dans le système de puits GaN/AlN. À titre de

comparaison, les largeurs à mi-hauteur dans le système des puits GaAs/AlGaAs sont de l'ordre de quelque meV [18].

L'élargissement de la raie d'absorption inter-sous-bande est lié aux processus déphasant de diffusion entre les sous-bandes (e_1 et e_2) ou à l'intérieur de la même sous-bande (e_1 - e_1). Le schéma IV-25 illustre différents mécanismes de relaxation des porteurs. On rappelle que l'énergie de phonon longitudinal optique (LO) dans le GaN est de 92 meV, et on considère ici une séparation e_1 - e_2 de 0.8 eV.

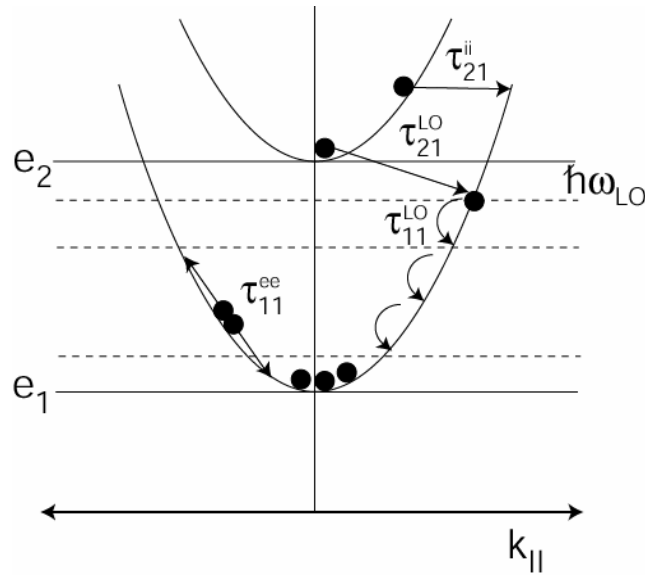


Figure IV-25. Mécanismes de relaxation inter-sous-bandes dans les puits quantiques.

La relaxation des électrons du bas de la bande e_2 vers la bande e_1 assisté par un phonon LO est représentée par le symbole $\tau_{21}^{(LO)}$ sur la figure. La valeur de $\tau_{21}^{(LO)} \sim 100$ fs a été calculée dans les puits GaN/Al_{0,8}Ga_{0,2}N [19]. Hamazaki et al. ont mesuré un temps de relaxation de 140 fs à 0.8 eV dans les puits GaN/AlN [14].

La diffusion par les phonons a lieu aussi à l'intérieur de la même sous-bande. Le temps correspondant, $\tau_{11}^{(LO)}$ dépend fortement de l'énergie cinétique de l'électron. Pour les électrons avec une énergie inférieure à $\hbar\omega_{LO}$, $\tau_{11}^{(LO)}$ est de l'ordre de 320 fs. Les électrons qui ont une énergie suffisante ($E > \hbar\omega_{LO}$) pour émettre un phonon optique, relaxent avec un temps $\tau_{11}^{(LO)} \approx 10$ fs [19].

Les mêmes auteurs ont calculé les temps relatifs à la relaxation intra-sous-bande pour les collisions des électrons ($\tau_{11}^{(ee)} = 30-50$ fs pour une densité des porteurs de $n=10^{19}/\text{cm}^3$), la diffusion sur les impuretés ionisées ($\tau_{11}^{(ii)} \approx \tau_{11}^{(ee)}$ à $n=10^{19}/\text{cm}^3$). Le temps de diffusion inter-sous-bande sur les impuretés $\tau_{21}^{(ii)}$ est supérieur à $\tau_{21}^{(LO)}$.

Avec toutes ces contributions nous pouvons estimer le temps de déphasage total donné par [19] :

$$\frac{1}{\tau_{ph}} \approx \frac{1}{\tau_{11}^{ee}} + \frac{1}{\tau_{11}^{ii}} + \frac{1}{\tau_{11}^{LO}} + \frac{1}{2\tau_{21}^{LO}} \quad (IV-1)$$

Pour un τ_{ph} de l'ordre de 10-20 fs, on obtient, à travers la relation:

$$FWHM = \frac{2\hbar}{\tau_{ph}} \quad (IV-2)$$

un élargissement de 60-120 meV. Tous les effets de diffusion cités auparavant contribuent à l'élargissement homogène de la raie d'absorption, donc à l'élargissement du profil lorentzien d'absorption.

Les fluctuations d'épaisseur dans le plan des couches et celles d'un plan à l'autre influent aussi sur l'élargissement de l'absorption. Si la dimension caractéristique des fluctuations dans le plan est de l'ordre de la longueur d'onde des électrons, l'élargissement est homogène [18]. Pour les dimensions latérales supérieures à la longueur d'onde des électrons, l'élargissement est inhomogène. Les fluctuations d'épaisseur d'un plan de puits quantique à l'autre donnent lieu à un élargissement inhomogène dans tous les cas.

En conclusion, vue la bonne qualité des échantillons établie en TEM et les résultats des interpolation des spectres, il est probable que pour les échantillons de 1.5 nm (E371) et de 1.1 nm (E370) avec 10 plans des puits, on observe essentiellement un élargissement homogène de la raie d'absorption inter-sous-bande.

IV.3.d L'élaboration du dispositif de photodétection

La technologie de gravure des mesas et de dépôt de contacts métalliques Schottky a été effectuée dans les laboratoires d'Alcatel par L.Doyennette (thèse IEF/Alcatel en cours) et A. Garreau (Alcatel Opto+).

La structure finale comprend des mesas de différentes tailles ($75\ \mu\text{m} \times 75\ \mu\text{m}$, $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ et $150\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$), comme montrée en figure IV-19 et IV-20. Les contacts métalliques sont déposés en haut et en bas des mesas. La lumière incidente entre par la facette polie à 45° et se propage à l'intérieur des couches.

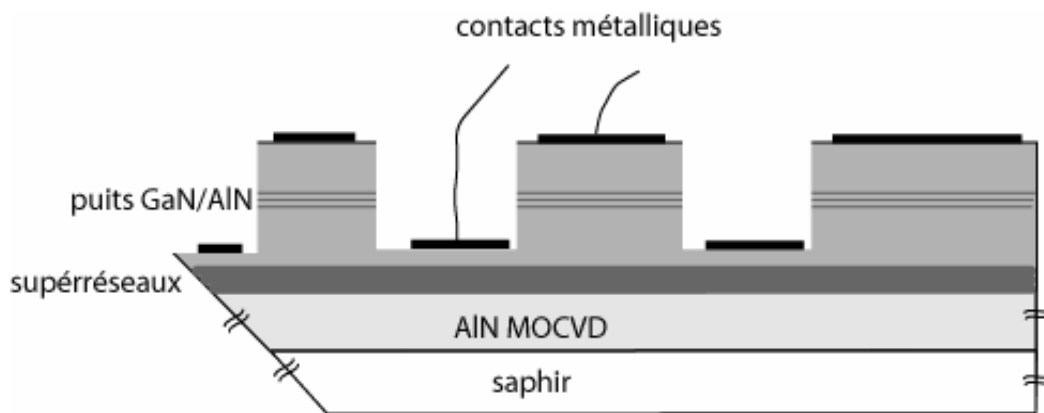


Figure IV-26. Schéma du photodétecteur à base de puits quantiques.

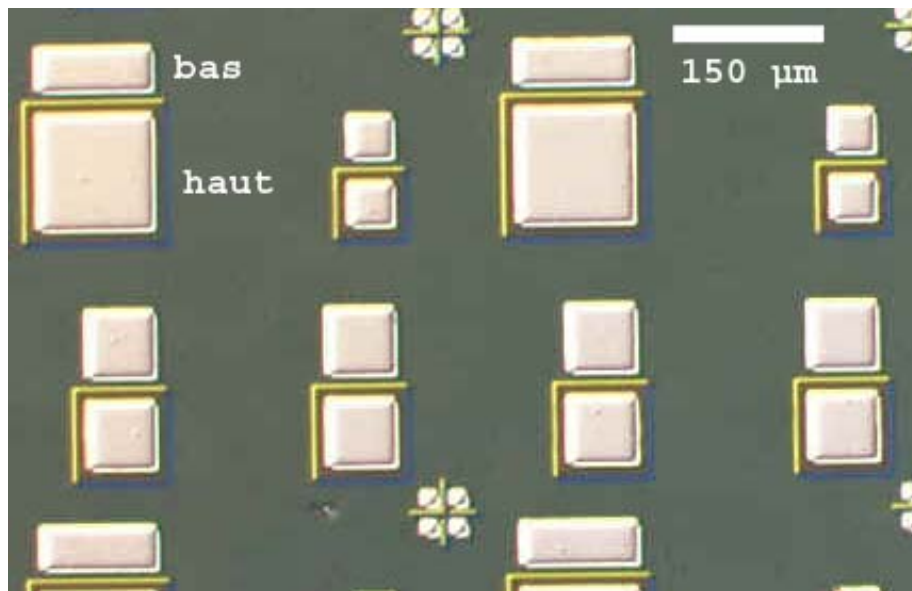


Figure IV-27. Image au microscope optique (vue du haut) des mesas et de la métallisation de l'échantillon E371 (L.Doyennette IEF/Alcatel).

Le contact métallique sert à appliquer une tension sur le dispositif pour mesurer le photo-courant. La facette à 45° est illuminée par une source de lumière blanche du spectromètre à transformée de Fourier. Le signal de l'échantillon, préalablement amplifié, est injecté dans le spectromètre pour l'analyse en fonction de la longueur d'onde.

Les premières mesures de photo-conduction sur la structure E371 à 77K ont été effectuées par L.Doyennette à l'IEF. Un signal de photo-courant est présent à partir de 0.6 eV (2 μm) et s'étend vers les hautes énergies (figure IV-28). Ce signal n'est pas dépendant de la polarisation de la lumière incidente et il est présent aussi en polarisation s avec une intensité comparable.

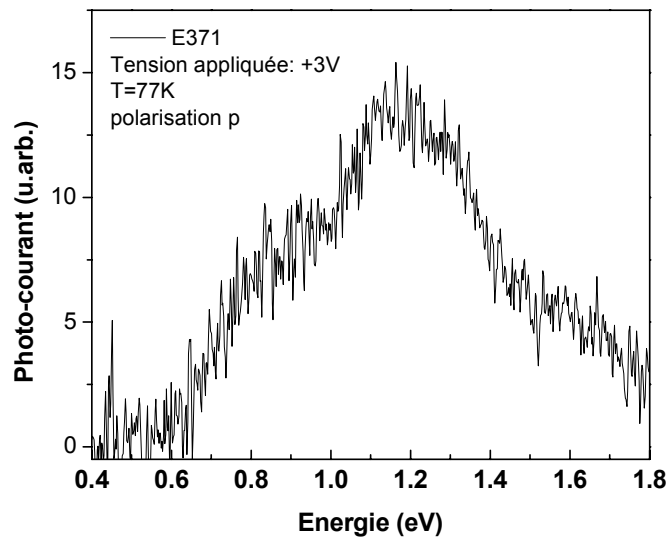


Figure IV-28. Photo-courant en fonction de l'énergie pour l'échantillon E371

L'intensité de ce signal dépend de la polarisation ($\pm 5V$) appliquée à la structure. L'origine de ce signal n'est pas élucidée jusqu'au présent. Il s'agit probablement d'un signal provenant des défauts profonds dans l'AlN. Des autres mesures, notamment à plus basse température (4K) et avec des tensions de polarisation plus importantes sont en cours au laboratoire.

IV.3.e Conclusions des résultats préliminaires sur les échantillons pour la photodétection

Les échantillons conçus pour les mesures de photodétection montrent des absorptions dans la gamme 0.7 - 1 eV (1.77-1.24 μm) en couvrant ainsi la bande des télécommunications. Les pics d'absorption se situent entre 0.75-0.9 eV (1.65-1.37 μm) pour les épaisseur des puits de GaN entre 1.5 et 0.8 nm. Rappelons que le photodétecteur à puits quantiques de GaN/AlN élaboré par *Hofstetter et al.* montre une absorption optique à 0.66 eV et un signal du photo-courant centré à 0.710 eV à 10K ^[20]. La réponse de ce photodétecteur est de 20 $\mu\text{A/W}$ à 10 K et 1.55 μm . Le signal photovoltaïque observé est probablement lié aux mécanismes de transfert de charge entre les puits. Cette structure avec des puits et les barrières de 2 nm, comporte trois niveaux en bande de conduction. Ceci réduit la probabilité de l'électron de sortir du puits pour donner lieu au photo-courant. Pour augmenter l'efficacité d'extraction, on peut réduire l'épaisseur des puits pour amener le deuxième niveau en proximité du continuum. De ce point de vue, les puits plus fins de 1-1.5 nm devraient donner des meilleurs résultats. La conception de la barrière est également importante, car son épaisseur va déterminer la probabilité que les porteurs soient capturés dans les puits adjacents. En augmentant l'épaisseur d'AlN on diminue la probabilité de capture, mais on réduit simultanément le temps tunnel.

Enfin, on doit tenir compte des champs internes qui modifient significativement le profil de potentiel. La structure est rendue asymétrique par la présence des champs internes, comme le montrent les courbes du courant d'obscurité de *Hofstetter et al.*^[20]. De plus, les effets de courbure des bandes en proximité de la surface doivent également être considérés et modélisés.

IV.4 Récapitulatif des résultats sur les puits quantiques de GaN/AlN

Echantillon	Substrat	Périodes	L_p/L_b [nm]	Dopage [cm ⁻³]	PL (FWHM) [eV]	e_1-e_2 (FWHM) [eV]
E145	AlN/saphir	50	1.22/5.3	n.i.d.	3.53 (0.35)	0.85 (0.12)
E146	AlN/saphir	50	1.43/5.3	$2 \cdot 10^{19}$	/	0.85 (0.16)
E192	AlN/saphir	50	1.87/6.7	$2 \cdot 10^{19}$	3.20 (0.26)	0.73 (0.14)
E192a	6H-SiC	50	<i>1.3/6</i>	$2 \cdot 10^{19}$	/	0.73 (0.16)
E193	AlN/saphir	50	1.77/6.7	n.i.d.	3.06 (0.34)	0.68 (0.15)
E193a	6H-SiC	50	<i>1.3/6</i>	n.i.d.	/	0.63
E189	AlN/saphir	50	2.62/6.6	$2 \cdot 10^{19}$	3.06 (0.33)	0.66 (0.12)
E190	AlN/saphir	50	2.38/6.7	n.i.d.	2.97 (0.27)	0.58 (0.14)
E370	AlN/saphir	10	<i>1.1/3</i>	$5 \cdot 10^{19}$	/	0.86 (0.09)
E371	AlN/saphir	10	<i>1.5/3</i>	$5 \cdot 10^{19}$	/	0.80
E373	AlN/saphir	10	<i>0.8/3</i>	$5 \cdot 10^{19}$	/	/
E381	AlN/saphir	10	<i>1.1/3</i>	$5 \cdot 10^{19}$	/	0.87 (0.12)
E383	AlN/saphir	10	<i>0.8/3</i>	$5 \cdot 10^{19}$	/	/
N652*	saphir	10	3.3/8.8	n.i.d.	~2.6	0.60 (0.10)
N707	Si (111)	50	1.1/6	n.i.d.	4.10 (0.14)	0.65
N708	Si (111)	25	1.1/6	n.i.d.	4.12 (0.13)	0.68
N710	Si (111)	50	1.1/6	$2 \cdot 10^{18}$	4.12 (0.15)	0.75 (0.23)
N711	saphir	50	1.1/6	$2 \cdot 10^{18}$	4.11 (0.12)	0.70 (0.15)
N734	saphir	50	<i>0.9/6</i>	$1 \cdot 10^{18}$	4.53 (0.16)	/
N735 GaN/AlGaIn	saphir	50	<i>1.1/6</i>	$1 \cdot 10^{18}$	3.94 (0.16)	~0.60

Figure IV-29. Données expérimentales sur les échantillons à puits quantiques GaN/AlN. En italique, les valeurs nominales estimées à partir de paramètres de croissance.

* Voir paragraphe V.2.f du chapitre V

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] F. Fossard, *Spectroscopie infrarouge des fils et des boîtes quantiques d'InAs/InAlAs/InP*, Thesis, Université de Paris-Sud, 2002.
- [2] C. Adelman, E. Sarigiannidou, D. Jalabert, Y. Hori, J. L. Rouviere, B. Daudin, S. Fanget, C. Bru-Chevallier, T. Shibata, et M. Tanaka, *Growth and optical properties of GaN/AlN quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **82**, 4154-6 (2003).
- [3] Fang-Yang, M. Wilkinson, E. J. Austin, et K. P. O'Donnell, *Origin of the Stokes shift: a geometrical model of exciton spectra in 2D semiconductors*, Phys. Rev. Lett. **70**, 323-6 (1993).
- [4] P. Lefebvre, J. Allegre, B. Gil, H. Mathieu, N. Grandjean, M. Leroux, J. Massies, et P. Bigenwald, *Time-resolved photoluminescence as a probe of internal electric fields in GaN-(GaAl)N quantum wells*, Phys. Rev. B **59**, 15363-7 (1999).
- [5] M. Leroux, N. Grandjean, M. Laugt, J. Massies, B. Gil, P. Lefebvre, et P. Bigenwald, *Quantum confined Stark effect due to built-in internal polarization fields in (Al,Ga)N/GaN quantum wells*, Phys. Rev. B **58**, R13371-4 (1998).
- [6] A. Di-Carlo, F. Della-Sala, P. Lugli, V. Fiorentini, et F. Bernardini, *Doping screening of polarization fields in nitride heterostructures*, Appl. Phys. Lett. **76**, 3950-2 (2000).
- [7] P. Bigenwald, A. Kavokin, B. Gil, et P. Lefebvre, *Electron-hole plasma effect on excitons in GaN/Al_xGa_{1-x}N quantum wells*, Phys. Rev. B **61**, 15621-4 (2000).
- [8] E. Kuokstis, C. Q. Chen, M. E. Gaevski, W. H. Sun, J. W. Yang, G. Simin, M. Asif-Khan, H. P. Maruska, D. W. Hill, M. C. Chou, J. J. Gallagher, et B. Chai, *Polarization effects in photoluminescence of C- and M-plane GaN/AlGaN multiple quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **81**, 4130-2 (2002).
- [9] P. Lefebvre, S. Kalliakos, T. Bretagnon, P. Valvin, T. Taliercio, B. Gil, N. Grandjean, et J. Massies, *Observation and modeling of the time-dependent descreening of internal electric field in a wurtzite GaN/Al_{0.15}Ga_{0.85}N quantum well after high photoexcitation*, Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics **69**, 35307-1-7 (2004).
- [10] I. Vurgaftman et J. R. Meyer, *Band parameters for nitrogen-containing semiconductors*, J. Appl. Phys. **94**, 3675-96 (2003).
- [11] K. M. S. V. Bandara, D. D. Coon, Byung-sung-O, Y. F. Lin, et M. H. Francombe, *Exchange interactions in quantum well subbands*, Appl. Phys. Lett. **53**, 1931-3 (1988).
- [12] S. J. Allen, Jr., D. C. Tsui, et B. Vinter, *On the absorption of infrared radiation by electrons in semiconductor inversion layers*, Solid State Communications **20**, 425-8 (1976).
- [13] K. Kishino, A. Kikuchi, H. Kanazawa, et T. Tachibana, *Intersubband transition in (GaN)_m/(AlN)_n superlattices in the wavelength range from 1.08 to 1.61 μm*, Appl. Phys. Lett. **81**, 1234-6 (2002).
- [14] J. Hamazaki, S. Matsui, H. Kunugita, K. Ema, H. Kanazawa, T. Tachibana, A. Kikuchi, et K. Kishino, *Ultrafast intersubband relaxation and nonlinear susceptibility at 1.55 μm in GaN/AlN multiple-quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **84**, 1102-4 (2004).
- [15] N. Iizuka, K. Kaneko, et N. Suzuki, *Near-infrared intersubband absorption in GaN/AlN quantum wells grown by molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **81**, 1803-5 (2002).
- [16] F. Bernardini, V. Fiorentini, et D. Vanderbilt, *Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides*, Phys. Rev. B **56**, R10024-7 (1997).
- [17] J. Faist, C. Sirtori, F. Capasso, L. Pfeiffer, et K. W. West, *Phonon limited intersubband lifetimes and linewidths in a two-dimensional electron gas*, Appl. Phys. Lett. **64**, 872-4 (1994).
- [18] M. Helm, *The basic physics of intersubband transitions*, dans *Intersubband transitions in quantum wells* (Academic Press, San Diego, 2000).

- ^[19] N. Suzuki et N. Iizuka, *Electron scattering rates in AlGaN/GaN quantum wells for 1.55 μm inter-subband transition*, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L369-71 (1998).
- ^[20] D. Hofstetter, Sven-Silvius-Schad, Hong-Wu, W. J. Schaff, et L. F. Eastman, *GaN/AlN-based quantum-well infrared photodetector for 1.55 μm* , Appl. Phys. Lett. **83**, 572-4 (2003).

Chapitre V: Spectroscopie des boîtes quantiques auto-organisées de GaN/AlN

Dans ce cinquième chapitre nous aborderons la spectroscopie inter- et intrabande des boîtes quantiques de GaN/AlN. Nous allons d'abord introduire quelques notions générales sur le confinement électronique, la croissance et l'intérêt des boîtes quantiques à base de matériaux semiconducteurs. La deuxième partie, expérimentale, récapitule les résultats de la spectroscopie inter- et intrabande des "grosses" boîtes (hauteur de 4-5 nm, diamètre 20-25 nm). Les boîtes de taille plus petite, d'une hauteur de 1-2 nm, sont étudiées dans la dernière partie. Je discute enfin les potentialités des boîtes quantiques de GaN/AlN pour les applications en optoélectronique à 1.55 μm .

V.1 Généralités sur les boîtes quantiques semiconductrices

V.1.a Les boîtes quantiques pour les application en optoélectronique

Les boîtes quantiques à base de matériaux semiconducteurs ont suscité un grand intérêt dès les années '80. La réduction de la dimensionnalité et, en particulier, la densité d'état discrète, sont à l'origine des nombreux effets intéressants tant du point de vue fondamental qu'appliqué^[1].

Au cours des dernières années un grand nombre de travaux porte sur la conception et l'élaboration de dispositifs pour la cryptographie quantique et la nanoélectronique. Les boîtes quantiques offrent la possibilité de contrôler le transport électrique, l'émission ou l'absorption optique au niveau d'une seule particule, soit un électron ou un photon. Citons, comme exemple, les transistors à un seul électron*, les sources et les détecteurs à un photon^[2].

La possibilité d'appliquer les boîtes quantiques de GaN/AlN au codage et à la transmission de l'information a été étudiée théoriquement^[3]. Un premier transistor à un électron dans les boîtes GaN/AlN a aussi été démontré^[4].

Le développement des lasers (interbandes) à boîtes quantiques constitue aussi une avancée importante. Les principaux avantages des lasers à boîtes par rapport à leurs homologues à puits quantiques sont une plus faible densité de courant de seuil, une meilleure tenue en température et une fort gain différentiel^[5]. L'effet laser a été démontré à 1.3 μm ^[6] et, récemment, à 1.5 μm ^[7] dans le système InAs/InGaAs. Dans les nitrures, les lasers à boîtes d'InGaN ont été fabriqués et caractérisés sous pompage optique^[8].

* Single electron transistors (SET)

En ce qui concerne l'optoélectronique unipolaire, une des propriétés favorables est la présence du confinement dans les trois directions de l'espace. Contrairement au cas du puits quantique, il est ainsi possible d'observer des transitions intrabandes à incidence normale, car le dipôle de transition peut être orienté dans le plan des couches ^[9]. Les premiers dispositifs unipolaires à boîtes développés sont les détecteurs infrarouges*. En principe, ils présentent l'avantage d'une génération thermique des porteurs réduite et d'un courant et d'un bruit d'obscurité inférieurs aux structures basées sur des puits quantiques ^[10]. Les photodétecteurs à boîtes ont été démontrés dans le moyen infrarouge dans les systèmes: InAs/GaAs ^[11], InGaAs/GaAs ^[12,13], InGaAs/InGaP ^[14], InAs/InP ^[15], InAs/InAlAs ^[16]. Pour étendre des longueurs d'onde vers le proche infrarouge les boîtes auto-organisées à base des nitrures sont très prometteuses dû à la grande discontinuité en bande de conduction (~2 eV).

V.1.b Croissance Stranski-Krastanov et S-K modifiée des boîtes GaN/AlN

Les boîtes quantiques à base de matériaux semiconducteurs sont, dans la plupart des cas, fabriquées par croissance auto-organisée de matériaux présentant un désaccord de maille. Pendant la croissance de matériaux avec des paramètres de maille différents, l'énergie due à la contrainte est emmagasinée. Après une certaine épaisseur critique déposée, cette énergie devient trop importante et la structure relaxe soit de façon plastique en formant des dislocations, soit de façon élastique en formant des îlots tridimensionnels. Dans ce deuxième cas, la morphologie des îlots va être déterminée par le bilan entre l'énergie de contrainte et les énergies de surface. En effet, avec la relaxation 3D l'énergie due à la contrainte diminue alors que l'énergie de surface augmente. Les deux cas typiquement rencontrés sont la croissance de type Volmer-Weber et la croissance Stranski-Krastanov (S-K). Dans le premier mode de croissance, les îlots nucléent à la surface et croissent de façon tridimensionnelle. Le mode S-K, implique une première phase de croissance bidimensionnelle jusqu'à une certaine épaisseur critique h_c . La relaxation a lieu une fois dépassé l'épaisseur critique avec la formation des îlots tridimensionnels. Les îlots ainsi formés sont reliés par une couche bidimensionnelle appelée *couche de mouillage* (figure V-1).

* Quantum Dot Infrared Photodetectors (QDIP)

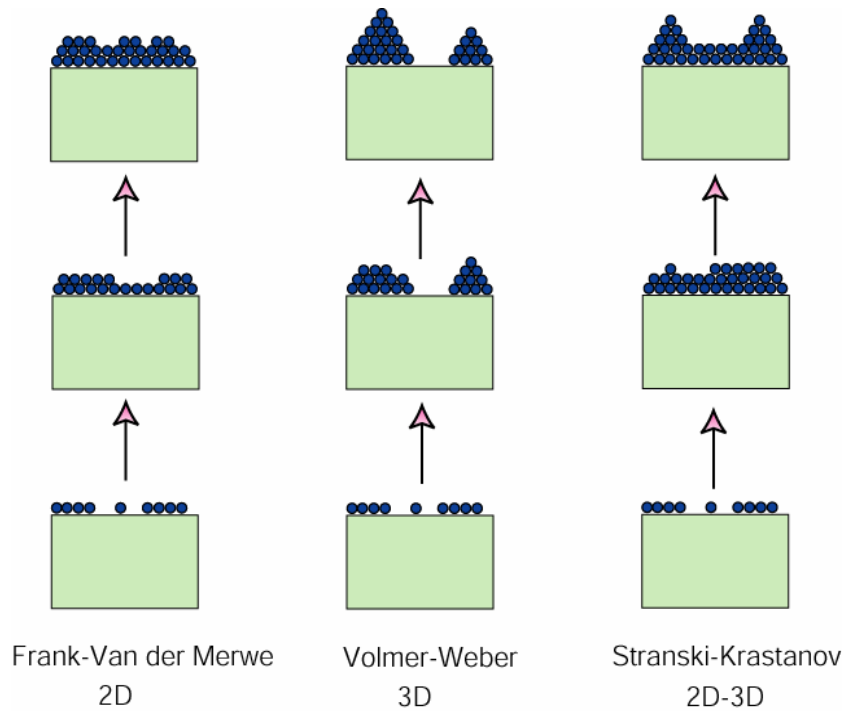


Figure V-1. Modes de croissance hétéroépitaxiale.

La croissance de type Stranski-Krastanov dans le système GaN/AlN a été mise en évidence au DRFMC (CEA Grenoble) vers la fin des années '90 en utilisant l'EJM assistée par plasma d'azote [17,18]. Le désaccord de maille entre le GaN et l'AlN de 2.5% et l'épaisseur critique de la transition est de seulement 2 MC.

L'étude des paramètres gouvernant la croissance des couches de GaN sur l'AlN a permis l'élaboration d'un diagramme de phase complet pour la fabrication par EJM avec plasma d'azote [19]. Ces résultats montrent qu'en fonction de la température du substrat et des flux des éléments III (Ga, Al) et d'azote, on peut obtenir soit une croissance 2D, soit une croissance 2D-3D Stranski-Krastanov (SK). À basse température et pour des flux sous-stœchiométriques de Ga, on observe la formation de structures aplaties (nommées "platelets") avec un rapport d'aspect très faible.

Récemment *Gogneau et al.* de la même équipe au CEA ont démontré la fabrication de boîtes GaN/AlN par "croissance SK modifiée" [20]. Dans ces conditions, le dépôt de GaN est effectué avec un excès de gallium en surface. Il est possible ainsi de déposer des épaisseurs supérieures à 2 MC sans observer la relaxation élastique à cause de l'effet surfactant du gallium. La transition 2D-3D est initiée une fois que la croissance sous vide est arrêtée et que le film de gallium s'est complètement désorbé.

Pour la croissance par EJM avec source ammoniac, l'équipe du CRHEA a montré que la formation des îlots nécessite un arrêt de croissance [21,22]. Il a été observé qu'à 800°C, la

croissance de GaN sur AlN reste bidimensionnelle même pour des épaisseurs de l'ordre de 3.1 nm (12 MC). Au delà de cette valeur, on observe la relaxation plastique du film de GaN via la formation de dislocations. En interrompant la croissance après le dépôt de quelques monocouches, on observe sur le diagramme RHEED l'apparition de taches de diffraction correspondant à la formation des îlots 3D.

Les analyses structurales ^[23,24] ont confirmé que les caractéristiques géométriques des boîtes GaN/AlN auto-organisées sont relativement indépendantes de la méthode utilisée pour leur fabrication. Dans la phase wurtzite, les boîtes sont des pyramides hexagonales tronquées reposant sur une couche de mouillage de 2 monocouches d'épaisseur (figure V-2). Les facettes et les arêtes ont une orientation cristallographique précise qui reflète la symétrie hexagonale du réseau. Le rapport entre la hauteur et le diamètre de la base (facteur d'aspect) est proche de 0.2.

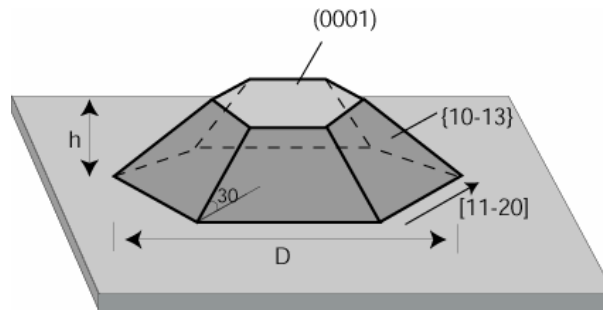


Figure V-2. Représentation schématique d'une boîte de GaN/AlN en phase wurtzite.

V.1.c Contrôle de la taille et de l'énergie d'émission interbande: état de l'art

L'épitaxie par jets moléculaires permet à l'heure actuelle un très bon contrôle des dimensions et des densités de boîtes GaN/AlN. En utilisant le mode de croissance SK, on obtient des boîtes avec une hauteur comprise entre 2 et 5 nm pour un facteur d'aspect quasiment constant et égal à 0.2 ^[18,25]. Le pic de luminescence est à 3.75 eV (2.95 eV) pour les boîtes de hauteur ~2 nm (4 nm) ^[26]. L'énergie de PL est gouvernée par l'effet Stark quantique confiné avec des valeurs du champ interne estimées entre 5.5 MV/cm ^[26] et 7 MV/cm ^[27].

Avec la croissance SK modifiée ^[20], la dimension des boîtes peut être contrôlée dans une certaine gamme : 3-5 nm pour la hauteur et 20 à 30 nm pour la base avec un facteur d'aspect entre 0.1 et 0.25. Les densités obtenues varient entre $3 \cdot 10^{10} / \text{cm}^2$ et $2 \cdot 10^{11} / \text{cm}^2$.

Un excellent contrôle des dimensions et de l'énergie d'émission interbande a été démontré par *Damilano et al.* dans les boîtes GaN/AlN sur substrat Si(111) ^[21] fabriquées par EJM avec source ammoniac. Le fait remarquable est la démonstration de la luminescence dans le bleu, vert, jaune et rouge pour des boîtes obtenues à partir du dépôt de 7 à 12 monocouches de GaN. La combinaison des couleurs dans un empilement permet de générer aussi la lumière blanche.

La corrélation verticale a été observée pour des épaisseurs de barrière inférieures à 8 nm ^[25]. Le principal effet de la corrélation verticale est une homogénéisation de la taille des boîtes. Plus récemment, l'influence de la corrélation sur les spectres de PL de boîtes GaN avec polarité azote obtenues par la croissance sur la face carbone du SiC-4H a été étudiée ^[28]. Une diminution de l'énergie de PL et de la largeur à mi-hauteur a été observée lorsque le nombre de plans corrélés augmente. Ces effets ont été attribués à l'homogénéisation de l'effet Stark dans les boîtes.

Les densités rapportées varient entre $3 \cdot 10^8/\text{cm}^2$ ^[29] et $6 \cdot 10^{11}/\text{cm}^2$. Cette dernière valeur est atteinte pour des petites boîtes de hauteur d'environ 1.9 ± 0.1 nm ^[17]. La corrélation entre la densité des boîtes et les dislocations a été étudiée par *Rouvière et al.* ^[30] par microscopie électronique à transmission. Cette étude a montré que la nucléation des boîtes a lieu en correspondance avec une dislocation de type *a* (cf. chapitre II) qui sont présentes dans le matériau hétéroépitaxié avec une densité de l'ordre de $10^{11}/\text{cm}^2$.

Les premières boîtes de GaN/AlGaIn fabriquées par MOCVD utilisaient l'effet anti-surfactant du silicium pour promouvoir la croissance 3D ^[31-33]. Il est possible avec cette méthode d'obtenir des îlots, même pour de faibles désaccords de maille correspondant aux alliages à faible concentration d'Al. Récemment, les boîtes GaN/AlIn ont été fabriquées par MOCVD par croissance Stranski-Krastanov ^[34]. Les dimensions typiques sont: 2 nm (5 nm) de hauteur, 20 nm (35 nm) de diamètre pour une densité de $5 \cdot 10^{10}/\text{cm}^2$ ($4 \cdot 10^9/\text{cm}^2$) et une énergie de photoluminescence de 4.18 eV (3.51 eV).

V.1.d Modélisation de la structure électronique

La modélisation de la structure électronique des boîtes de GaN/AlIn doit tenir compte de plusieurs facteurs. Premièrement, le confinement a lieu dans les trois directions de l'espace. Pour cela, on doit prendre en compte la forme et les dimensions propres des îlots. On considère alors des pyramides hexagonales tronquées, comme nous l'avons décrit dans le paragraphe précédent. Le désaccord de maille entre le GaN et l'AlIn et la relaxation des îlots va générer un profil de contrainte. Enfin, comme dans les puits, le potentiel de confinement doit tenir compte de la présence des champs internes due à la polarisation spontanée et piézoélectrique.

Un modèle incluant le confinement tridimensionnel, les champs internes et le profil de la contrainte a été élaboré et appliqué aux boîtes de GaN/AlIn par *A. Andreev et al.* ^[35,36]. La technique utilisée est basée sur les fonctions de Green et les spectres optiques sont calculés avec un modèle *k·p* à huit bandes.

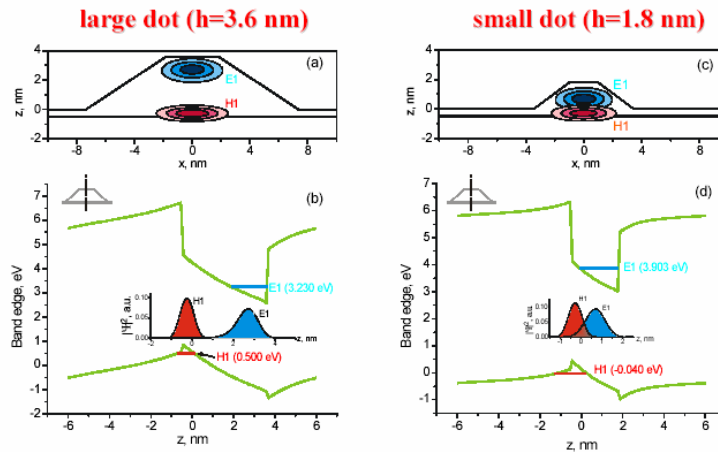


Figure V-3. Densité de probabilité et niveau d'énergies des états fondamentaux d'électrons et des trous d'onde selon la direction de croissance pour les grosses et les petites boîtes de GaN/AlN [37].

Les fonctions d'onde calculées pour les grosses ($h=3.6$ nm) et les petites ($h=1.8$ nm) boîtes [38] sont représentées sur la figure V-3. On y voit notamment que les états fondamentaux pour les électrons (trous) sont confinés en haut (bas) de la pyramide hexagonale à cause des champs internes. La séparation spatiale des états fondamentaux des électrons et des trous à cause du champ interne est visible sur les images du bas. Le recouvrement des fonctions d'onde est faible pour les grosses boîtes et augmente pour les boîtes plus petites.

Le confinement en bande de conduction donne lieu aux nombreux niveaux dont on illustre la densité de probabilité sur la figure V-4.

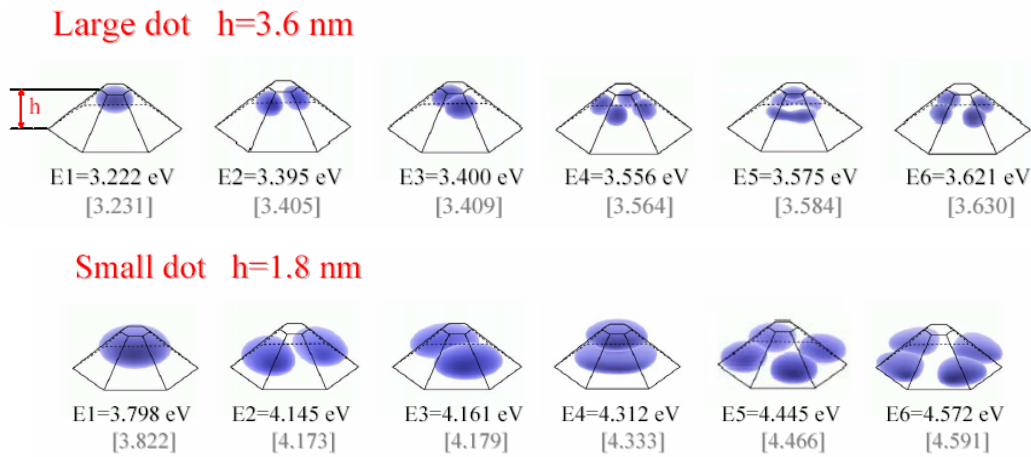


Figure V-4. Densité de probabilité pour les premiers niveaux en bande de conduction pour les grosses (haut) et petites boîtes (bas) de GaN/AlN [37]. Les énergies de niveaux sont indiquées par rapport à la bande de valence, pour une boîte avec (en noir) et sans dislocations (entre parenthèses).

Les énergies des transitions interbandes et le temps de relaxation pour les boîtes de GaN/AlN en phase wurtzite et blende de zinc ont été calculés [39-41]. Des estimations théoriques prévoient de plus un effet important sur les énergies de transitions intrabandes dû au couplage avec les phonons [42].

V.2 Spectroscopie des grosses boîtes ($h \sim 4-6$ nm) sur substrat saphir et Si (111)

V.2.a Structure des échantillons

Nous avons étudié cinq échantillons épitaxiés au CRHEA dans l'équipe de N. Grandjean dont la structure est illustrée sur la figure V-5.

L'échantillon N361 est épitaxié sur substrat Si (111) dopé p. Dans l'ordre de croissance les couches sont: les 30 nm d'AlN, 400 nm de GaN et enfin 700 nm d'AlN. Le superréseau consiste en 86 plans de boîtes GaN/AlN. L'épaisseur nominale de GaN déposée pour former les boîtes est de 1.6 nm. Les barrières d'AlN font nominalelement 6.7 nm. La structure est achevée par une couche d'AlN de 40 nm. Les 86 plans de boîtes quantiques représentent une valeur limite pour obtenir la croissance Stranski-Krastanov par EJM avec source ammoniac ^[22]. Pour un nombre plus grand de périodes, la barrière d'AlN devient contrainte avec le paramètre de maille qui se rapproche de plus en plus à celui du GaN. Le désaccord de maille est alors insuffisant pour induire la formation d'îlots par une relaxation élastique.

L'échantillon N365 est épitaxié sur substrat saphir (0001). Une couche de 1.6 μm de GaN est déposée sur le substrat suivie de 700 nm d'AlN. Les épaisseurs nominales de GaN (1.6 nm) et d'AlN (6.7 nm) sont identiques à celles utilisées pour le croissance du N361. Le superréseau contient 40 périodes. La structure est terminée par 100 nm d'AlN et une couche d'îlots est déposée en surface pour des caractérisations AFM.

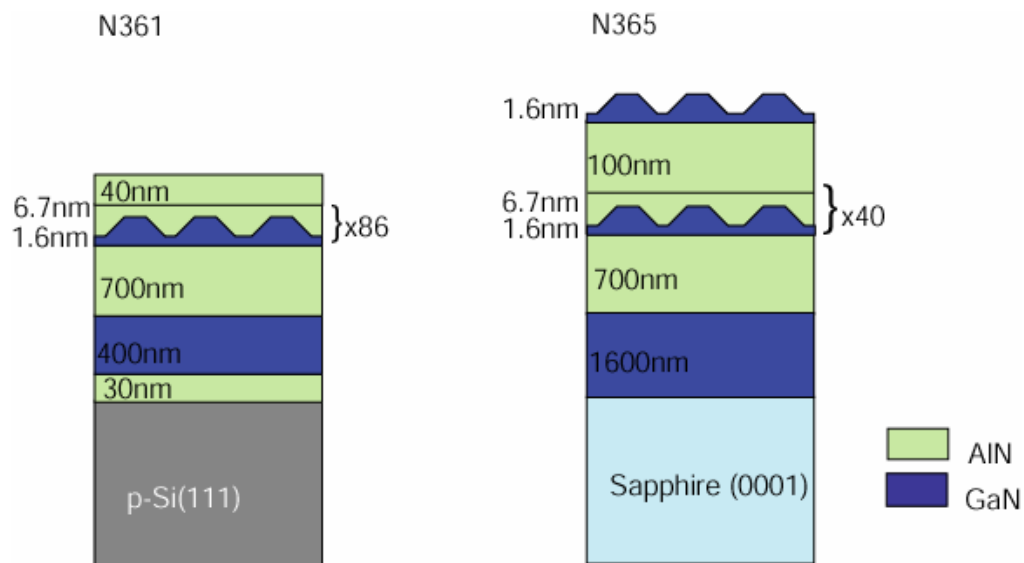


Figure V-5. Structure des échantillons de boîtes quantiques du CRHEA sur substrat Si (111) (gauche) et saphir (0001) (droite).

La deuxième série comprend trois échantillons: deux avec des boîtes (N645 et N653) et un avec des puits de GaN/AlN (N652). L'échantillon N645 et N652 sont épitaxiés sur substrat saphir et contiennent 10 plans de nanostructures. Les épaisseurs nominales déposées et déterminées *in-situ* par le RHEED sont de 3.6 nm (14 MC) pour le GaN et 8.8 nm d'AlN pour les deux échantillons. Les conditions de croissance ont été modifiées afin d'obtenir soit la croissance couche par couche pour les puits, soit la croissance Stranski-Krastanov pour les boîtes.

L'échantillon N653 est épitaxié sur substrat silicium (111) désorienté de 2° en direction de la surface (110). La structure active est la même que pour le N645. L'utilisation du substrat désorienté conduit à une densité de boîtes plus faible, de l'ordre de $10^{10}/\text{cm}^2$ avec les îlots situés préférentiellement sur les marches atomiques de la surface d'AlN [43].

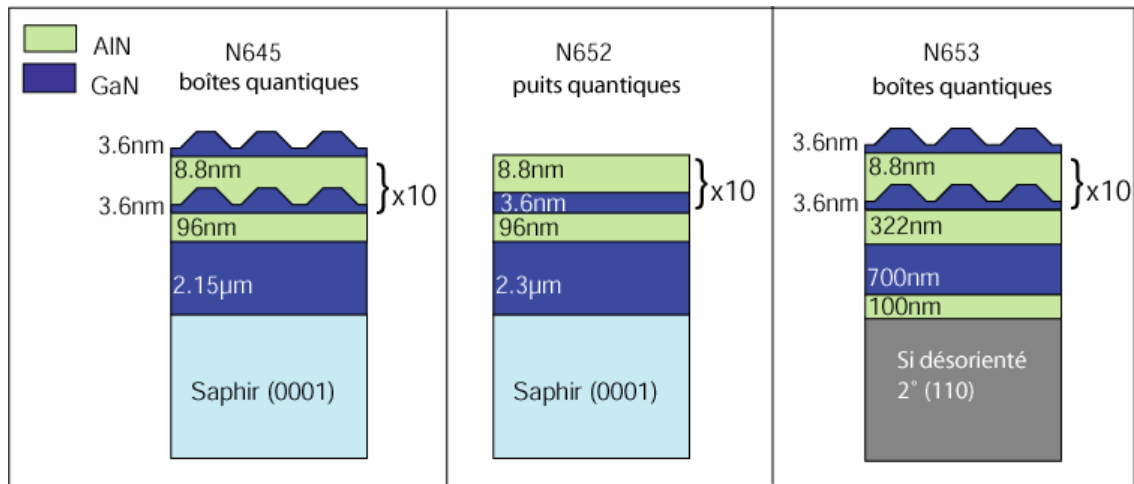


Figure V-6. Structure des échantillons des boîtes et des puits quantiques sur substrat saphir et silicium (110) désorienté.

Les images TEM sur la figure V-7, réalisées par P.Vennegues au CRHEA, montrent les échantillons N643 (similaire au N645) et N652 en section transverse.

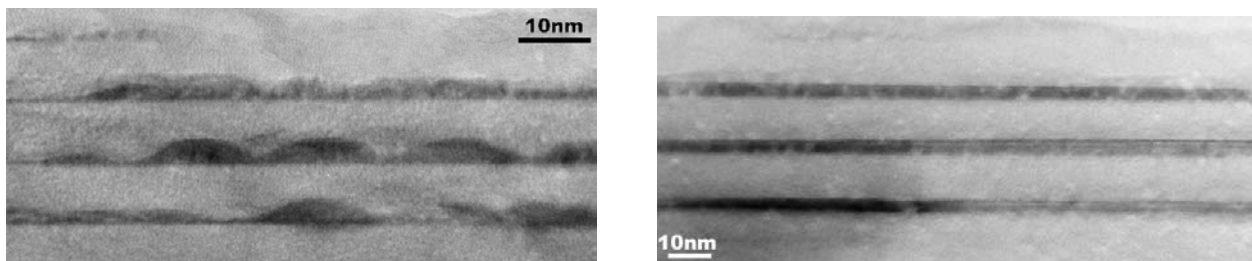


Figure V-7. Image TEM en section transverse de l'échantillon N643 des boîtes (gauche) et N652 avec des puits (droite) GaN/AlN.

L'image du N643 montre des boîtes d'environ 3.8 nm de haut (couche de mouillage comprise). La densité semble élevée, probablement de l'ordre de $10^{11}/\text{cm}^2$. On ne peut pas

estimer la densité plus précisément à partir de cette image en section transverse. La forme est celle d'une pyramide tronquée avec un rapport d'aspect d'environ 0.25. Toutefois, cette valeur déduite de l'image TEM ne tient pas compte d'éventuels effets de lame liés au fait qu'on observe une projection sur une certaine épaisseur.

Sur l'image de N652, les puits apparaissent réguliers avec une épaisseur de 3.3 nm, légèrement inférieure à celle estimée par RHEED (3.6 nm). On observe toutefois des fluctuations d'épaisseur dans le plan ainsi que d'un puits à l'autre.

V.2.b Résultats de photoluminescence

Dans cette partie nous exposons les résultats de photoluminescence sur les échantillons à boîtes et nous les comparons à ceux obtenus sur les puits N652. Une partie de ces mesures, notamment la photoluminescence avec un pompage optique à 244 nm, a été effectuée au CRHEA par B. Damilano et N. Grandjean. Nous avons effectué les mesures au LPSC à Meudon Bellevue. La configuration expérimentale est décrite dans le chapitre III.

Le spectre de photoluminescence à 300 K, obtenu avec un laser argon continu doublé à 244 nm (5.081 eV), est présenté sur la figure V-8 (haut). À cette longueur d'onde, le pompage est effectué dans la couche de mouillage des boîtes. Les oscillations dues aux interférences dans les couches d'AlN et de GaN sont visibles avec une période de ~ 125 meV et correspondent à l'épaisseur totale des couches épitaxiées. Nous avons fait une interpolation gaussienne (pointillé sur la figure) pour déterminer la position du maximum à 2.86 eV ainsi que l'élargissement à mi-hauteur de 583 meV.

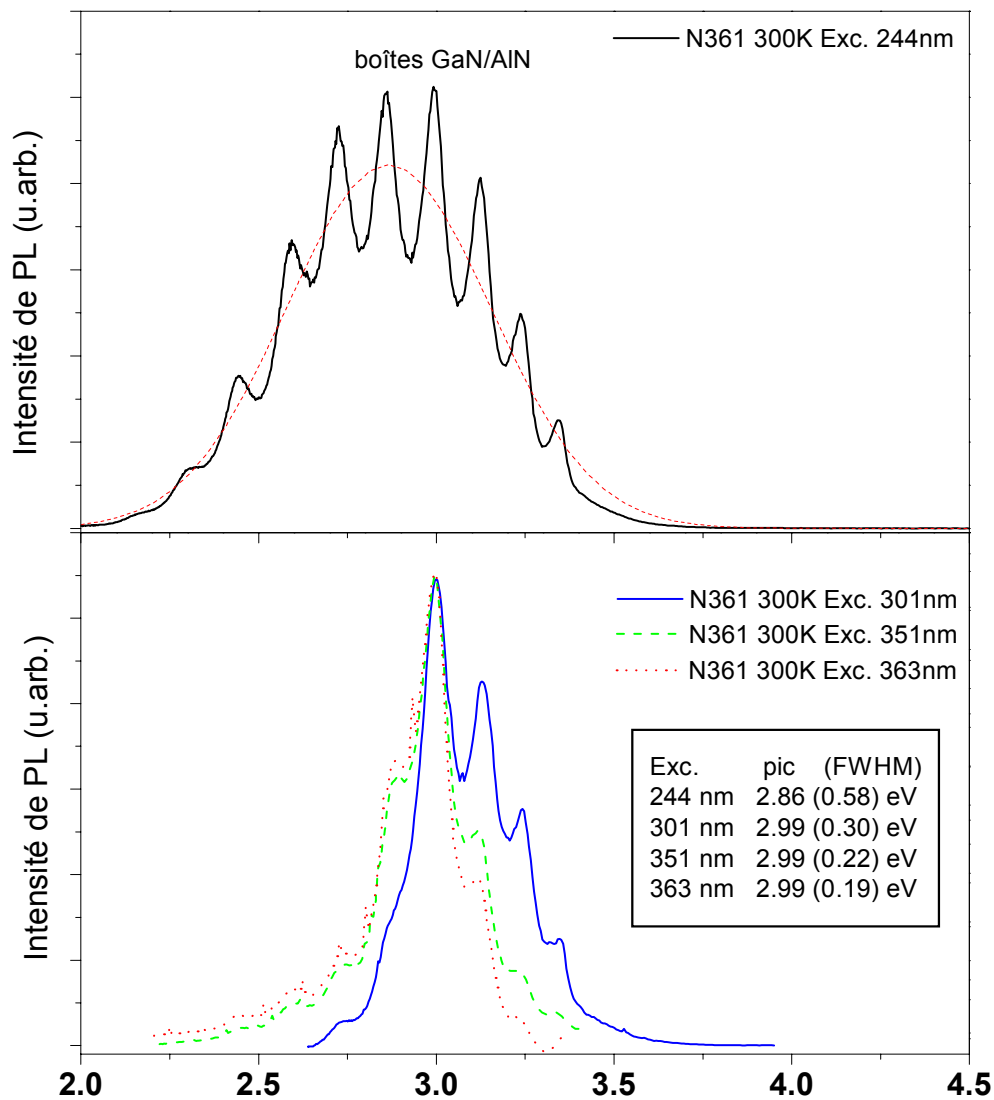


Figure V-8. Photoluminescence à température ambiante de l'échantillon N361 sur substrat Si (111). En haut, le spectre avec l'excitation à 244 nm avec, en pointillé, l'interpolation gaussienne. En bas, les spectres obtenus pour les différentes raies du laser argon.

La position du maximum de PL à 244 nm est décalée d'environ 500 meV vers le rouge par rapport à la bande interdite du GaN. Ceci indique la présence de forts champs internes qui donnent lieu à l'effet Stark quantique confiné. Dans ce régime, l'énergie de la transition e_1-h_1 est déterminée par la valeur du champ interne et l'épaisseur du puits. L'élargissement élevé de la PL, reflète la distribution en tailles des boîtes mais aussi les variations du champ interne à l'intérieur de l'hétérostructure. Les deux grandeurs sont liées à travers la relation I-15 et I-16 du chapitre I. Ces relations ont été établies pour un système 2D en imposant les conditions périodiques pour le potentiel. Pour l'appliquer aux boîtes, on suppose que la hauteur de la boîte avec la couche de mouillage est équivalente à l'épaisseur du puits et l'on obtient les relations suivantes:

$$F_d = \frac{\Delta P}{\varepsilon_0} \frac{L_b}{\varepsilon_d L_b + \varepsilon_b L_d} \quad (V-1)$$

$$F_b = \frac{\Delta P}{\varepsilon_0} \frac{L_d}{\varepsilon_d L_b + \varepsilon_b L_d}$$

où F_d (F_b) est le champ dans la boîte GaN (barrière d'AlN), ΔP la discontinuité de polarisation à l'interface entre le AlN et le GaN, ε_0 la permittivité du vide, ε_d (ε_b) la constante diélectrique du GaN (AlN). Il est clair qu'avec ce modèle simplifié, on ne tient pas explicitement compte de l'état de la distribution de la contrainte qui est très différente dans une boîte par rapport à un puits. La relaxation partielle dans une boîte va influencer la valeur du champ piézoélectrique et donc de la discontinuité totale à l'interface.

Etant donné qu'on ne connaît pas la valeur du champ interne, il est difficile d'estimer la taille des boîtes à partir d'une mesure de PL. D'après des mesures en TEM la hauteur des boîtes pour cet échantillon est de 3.7 à 4 nm avec un diamètre à la base égal à 11 nm ^[44].

Lorsque l'on augmente la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} à 301, 351 et 363 nm, on obtient les spectres en bas sur la figure V-8. La position et les largeurs à mi-hauteur des pics sont indiquées pour chaque raie du laser. À ces longueurs d'onde, la couche de mouillage n'absorbe pas de photons. Les paires électrons-trous sont créés directement dans les boîtes. Le maximum du signal de PL reste constant à 2.99 eV pour les trois longueurs d'onde de pompe. Cependant, on constate une réduction de l'élargissement en augmentant la longueur d'onde d'excitation. En comparant les élargissements, on observe une réduction de la largeur à mi-hauteur d'environ 400 meV lorsque on passe de l'excitation à 244 nm, dans la couche de mouillage, à l'excitation dans les îlots à 363 nm.

Les résultats obtenus pour l'échantillon N365 contenant 40 plans de boîtes sur substrat saphir sont présentés sur la figure V-9. En excitant à 244 nm et à basse température (10K), on observe la luminescence de la couche de mouillage à 4.49 eV, celle de la couche épaisse de GaN ainsi que celle des boîtes. Le maximum est à 2.93 eV avec un élargissement gaussien total à mi-hauteur de 0.486 eV. Par rapport au N361, la FWHM est réduite de presque 100 meV. Ceci peut indiquer une dispersion plus faible de la taille des boîtes et une répartition plus homogène du champ interne. Cet échantillon contient 46 plans en moins par rapport au N361. En absence de la corrélation verticale, on peut s'attendre à des fluctuations de taille plus importantes dans l'échantillon avec un nombre supérieur de plans. Ceci peut être dû aux variations de la contrainte entre les premiers et les derniers plans. Ces variations influenceraient en même temps la croissance (à travers la variation du désaccord de maille) et la valeur du champ interne (à travers l'effet piézoélectrique).

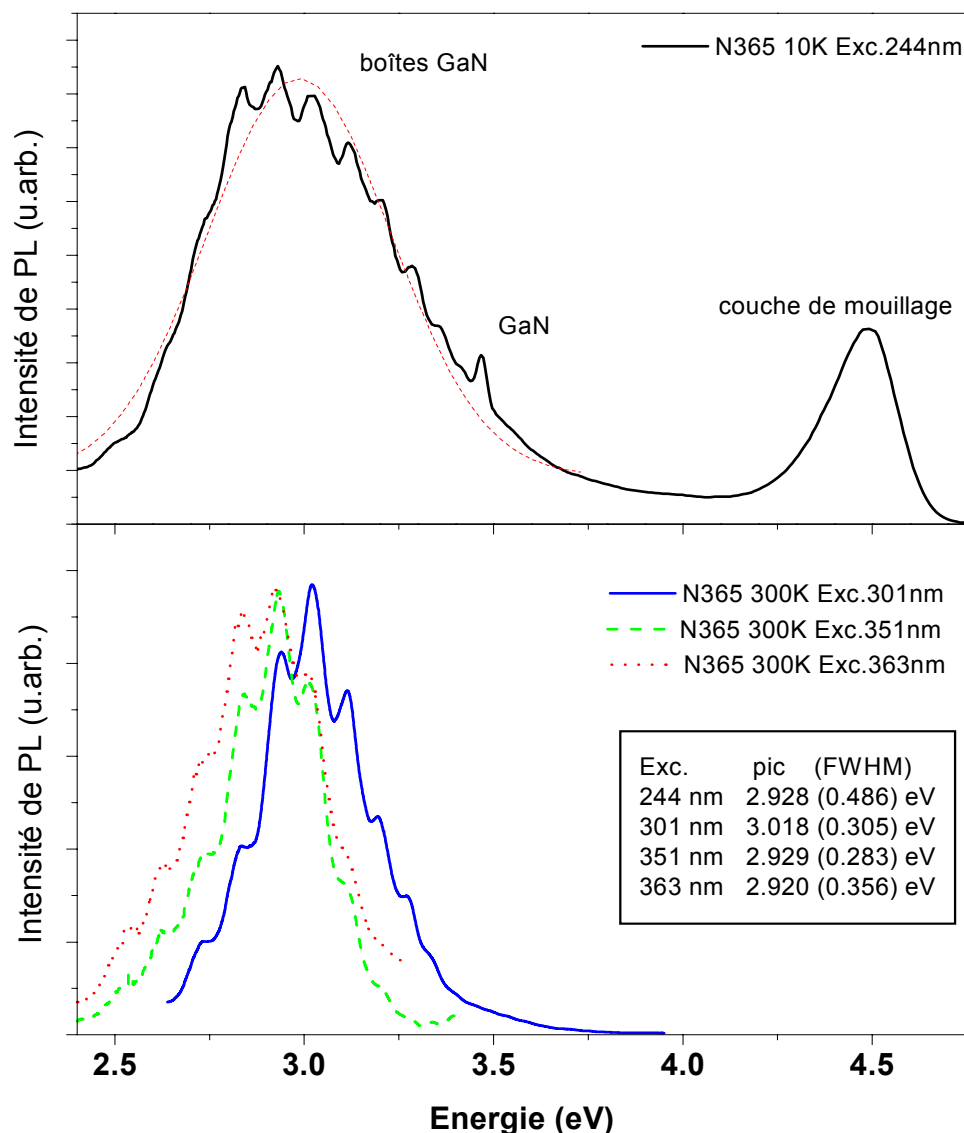


Figure V-9. Photoluminescence à température ambiante de l'échantillon N365 sur substrat saphir (0001). En haut, le spectre obtenu avec une excitation à 244 nm avec, en pointillé, l'interpolation gaussienne. En bas, les spectres pour les différentes raies du laser argon.

Sous pompage résonnant dans les niveaux des boîtes, on observe un comportement similaire à celui obtenu pour le N361. La largeur à mi hauteur diminue progressivement en augmentant la longueur d'onde de 301 à 351 nm, mais augmente sous excitation à 363 nm. La différence entre l'élargissement maximal à 244 nm et minimal à 351 nm est de ~ 200 meV pour cet échantillon.

On s'intéresse maintenant à l'effet de l'intensité du pompage sur la luminescence. Pour l'échantillon N361, nous n'avons pas observé de décalage significatif du pic de PL en faisant varier l'intensité du pompage (301 nm) entre 1 W/cm^2 à 2.9 kW/cm^2 (figure V-10).

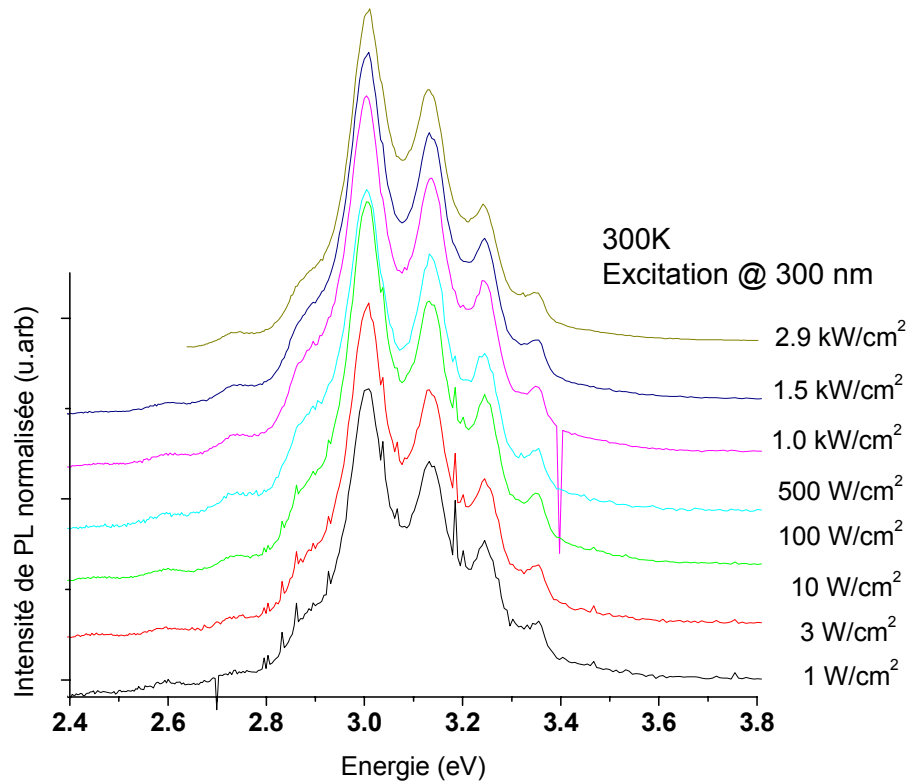


Figure V-10. Photoluminescence de l'échantillon N361 à 300 K sous excitation avec le laser argon à 300 nm en pour différents puissances d'excitation.

Par contre, on observe un décalage du pic de PL pour l'échantillon N645 qui contient les boîtes plus grosses. La figure V-11 montre le spectre de PL à température ambiante avec λ_{exc} à 301 nm. Le signal à 3.4 eV correspond à la couche épaisse de GaN. Dans les mêmes conditions de pompage (500 W/cm^2) que pour les échantillon N361 et N365, la PL est centrée à 2.58 eV.

La barrière d'AlN étant plus épaisse (8.8 nm au lieu de 6.7 nm), on devrait avoir un champ plus fort dans les boîtes de GaN de l'échantillon N645 que dans celles des échantillons N361 et N365. L'augmentation du champ est estimée à 0.5 MV/cm à dimension de boîtes égale. Cette variation n'est pas suffisante pour expliquer un décalage de l'énergie de photoluminescence de 400 meV. On en conclut que les îlots dans l'échantillon N645 sont plus gros que dans N361/N365, avec une hauteur probablement autour de 5-6 nm.

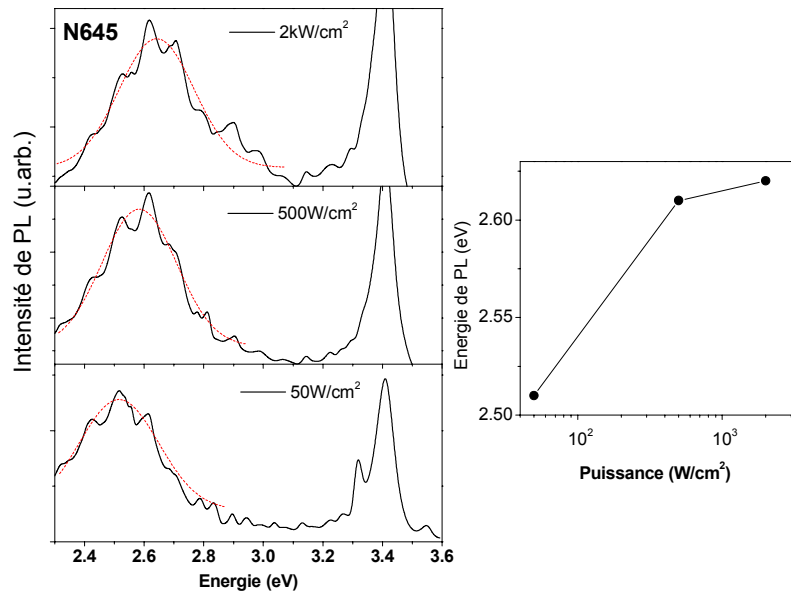


Figure V-11. Les spectres de photoluminescence de l'échantillon N645 (boîtes sur substrat saphir) en fonction de l'intensité de pompage du laser argon à 301 nm. Les spectres sont filtrés pour éliminer les raies dues à l'émission du plasma argon. À droite, l'évolution du pic de PL en fonction de l'intensité de pompage.

L'énergie de la raie d'émission (largeur à mi-hauteur déduite d'un ajustement gaussien) pour le N645 est de 2.51 (0.27) eV, 2.61 (0.25) eV et 2.62 (0.25) eV pour une intensité de pompage de 50, 500 et 2000 W/cm², respectivement (figure V-11 droite). Le décalage vers les hautes énergies dû à l'écrantage du champ interne est de presque 100 meV entre 50 et 500 W/cm². La position du maximum ne varie pratiquement pas entre 500 et 2000 W/cm². On observe donc une sorte de saturation à partir de 500 W/cm².

Pour l'échantillon à puits, on observe aussi un décalage de la PL avec l'intensité du pompage. La luminescence très large de l'échantillon N652 (puits) s'étend de 2.4 à 3.3 eV. Le signal est très faible à basse puissance et on observe de nombreuses raies du plasma du laser argon. Le maximum est vers 2.53, 2.61, 2.69 et 2.69 eV pour des intensités d'excitation de 50, 500, 2000 et 5000 W/cm², respectivement.

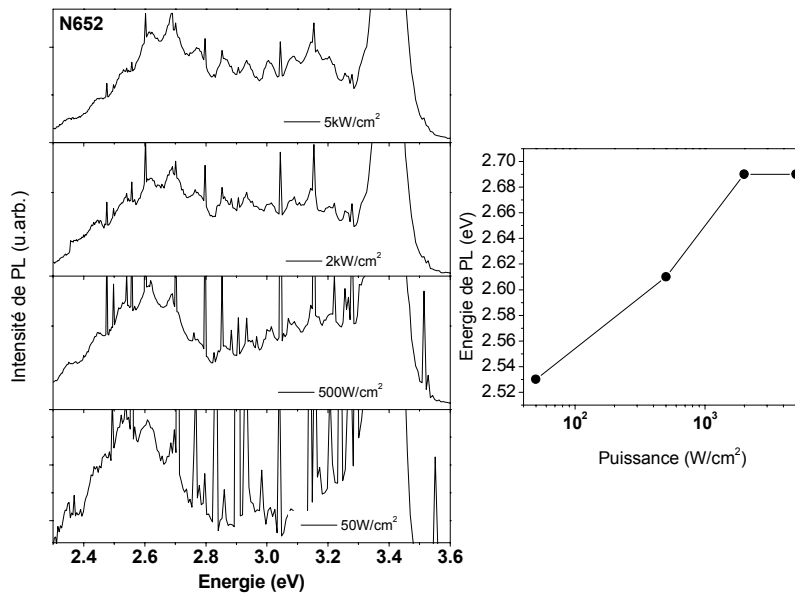


Figure V-12. Les spectres de photoluminescence de l'échantillon N652 (puits sur substrat saphir) en fonction de l'intensité de pompage du laser argon à 301 nm. Les spectres sont filtrés pour éliminer en partie les raies dues à l'émission du plasma argon. À droite, l'évolution du pic de PL en fonction de l'intensité de pompage

On observe un décalage de ~ 150 meV entre les spectres obtenus aux puissances minimales et maximales. La saturation a lieu cette fois-ci pour des puissances de $2000 W/cm^2$. Ceci est probablement dû à la différence de densité d'états des puits par rapport aux boîtes. À partir de $500 W/cm^2$, l'intensité relative du signal à haute énergie (entre 2.8 et 3.3 eV) augmente par rapport à la partie à basse énergie. Le signal à haute énergie pourrait provenir des états excités des puits. Néanmoins, nous ne pouvons pas exclure que ce signal soit dû à la recombinaison entre les paires de donneurs et d'accepteurs dans la couche de GaN [45].

Un comportement très différent a été observé pour l'échantillon de boîtes sur substrat silicium désorienté (110). Les spectres obtenus à $\lambda_{exc} = 301$ nm à température ambiante pour différentes puissances d'excitation sont montrés sur la figure V-13.

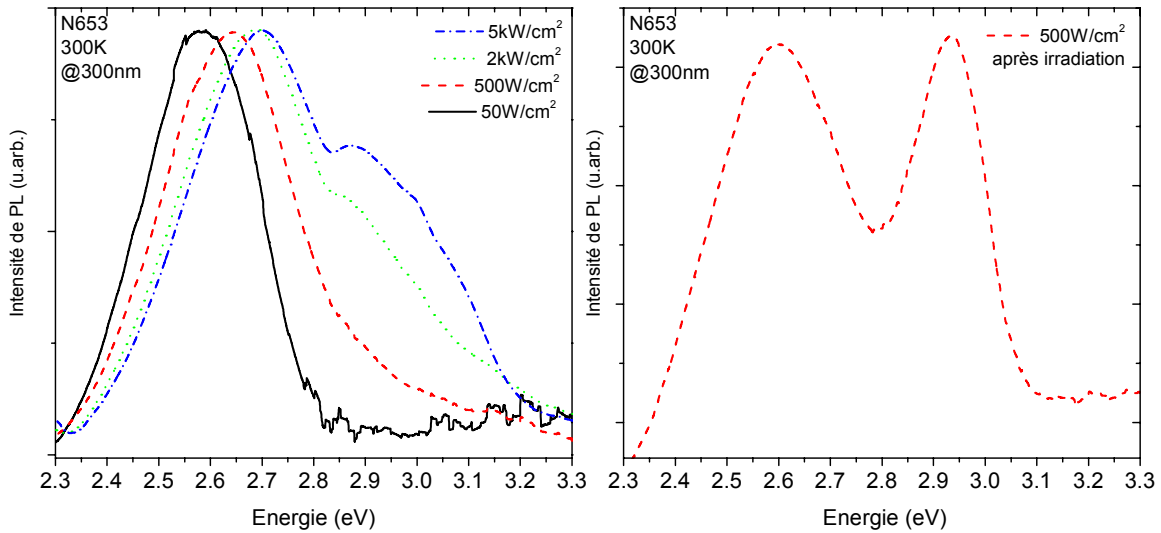


Figure V-13. À gauche, le spectre de PL à température ambiante ($\lambda_{exc} = 301$ nm) en fonction de la puissance d'excitation. À droite, le spectre obtenu après irradiation à $5\text{kW}/\text{cm}^2$ à 300 nm.

À basse puissance ($50\text{ W}/\text{cm}^2$) on observe un pic à 2.59 eV avec une largeur à mi-hauteur de 0.26 eV. En augmentant la puissance à $500\text{W}/\text{cm}^2$, le pic se décale à 2.64 eV à cause de l'écrantage du champ interne et présente un élargissement de 0.29 eV. De plus, en augmentant la puissance à $2\text{ kW}/\text{cm}^2$, un épaulement apparaît à 2.88 eV. Celui-ci est plus marqué pour une puissance de $5\text{ kW}/\text{cm}^2$, où on observe clairement les deux pics à 2.68 et 2.98 eV. L'élargissement déduit à partir de l'interpolation avec deux gaussiennes est de 0.26 et 0.24 eV, pour les deux pics à basses et hautes énergies, respectivement. Le spectre de droite sur la figure V-13 a été effectué quelques minutes plus tard à basse excitation. On voit que le pic à haute énergie persiste et que son intensité relative par rapport au pic à 2.60 eV a augmenté.

Le signal à basse énergie est clairement la luminescence de l'état fondamental (e_1-h_1) des boîtes, en accord avec les mesures de *Kalliakos et al.* sur cet échantillon ^[43]. L'origine du pic à haute énergie est plus difficile à interpréter. Sa dépendance avec la puissance d'excitation, pourrait suggérer une luminescence des états excités. Autrement dit, le pic à 2.9 eV serait la luminescence due à la recombinaison entre e_2-h_1 , e_1-h_2 , etc. Néanmoins, ceci n'explique pas pourquoi ce signal persiste lorsque l'on revient en condition de d'excitation moyenne ($500\text{ W}/\text{cm}^2$). Deuxièmement, la séparation entre les deux signaux ne correspond pas à la séparation des niveaux électroniques en bande de conduction, comme nous verrons par la suite.

L'hypothèse la plus probable, est que ce signal provient des défauts profonds dans l'AlN. La luminescence de ces défauts est excitée seulement à très haute puissance. La durée de vie de ces états métastables serait très longue et le signal persiste longtemps après la diminution de l'excitation.

V.2.c Discussion: excitation sélective et effets d'écrantage

En parallèle avec les expériences que nous venons de présenter ^[46], des expériences complémentaires ont été effectués récemment par le Groupe d'Etude des Semi-conducteurs (GES) de l'Université de Montpellier ^[43,44] sur les mêmes échantillons de boîtes de GaN/AlN. Dans la discussion qui suit, nous allons considérer l'ensemble des résultats disponibles pour analyser les facteurs qui déterminent la position et l'élargissement de la photoluminescence dans ce système.

Les échantillons de boîtes quantiques N361 et N365 présentent une luminescence intense à température ambiante. Avec une excitation par le laser argon doublé à 244 nm en régime continu, le maximum de PL est vers 3.0 eV (2.9) eV pour l'échantillon N351 (N365) sur silicium (saphir).

Nous avons déjà évoqué la difficulté de déterminer la taille des boîtes à partir d'une mesure de PL. Ceci est dû à la présence du champ interne, dont on ne connaît pas la valeur exacte. Les données de la littérature indiquent des valeurs entre 5-7 MV/cm, mais elles ont été estimées aussi à partir de mesures de PL ^[26,27]. La valeur du champ est à son tour déterminée par la discontinuité de polarisation totale, spontanée et piézoélectrique, ainsi que par les dimensions respectives de nanostructures et de la barrière d'AlN.

La hauteur moyenne des boîtes dans les échantillons N361 et N365 estimée par des mesures TEM, est de 4 à 5 nm. Pour ces épaisseurs l'énergie de la PL est fortement influencée par la valeur du champ interne à travers l'effet Stark quantique. De plus, on trouve expérimentalement que le décalage du pic de PL correspondant à une variation de hauteur de 1 MC est compris entre 100-150 meV ^[21].

Il semble trivial alors d'expliquer l'élargissement de 0.58 (0.48) eV dans l'échantillon N361 (N365) par les fluctuations de taille des boîtes dans l'hétérostructure. À 244 nm, les porteurs sont excités dans la couche de mouillage. Ensuite, ils sont capturés dans les boîtes, où ils peuvent se recombiner de façon radiative. Si l'on suppose que la probabilité de capture est la même pour toutes les boîtes, on obtient un spectre de PL qui reflète la distribution en taille des boîtes (figure V-14a).

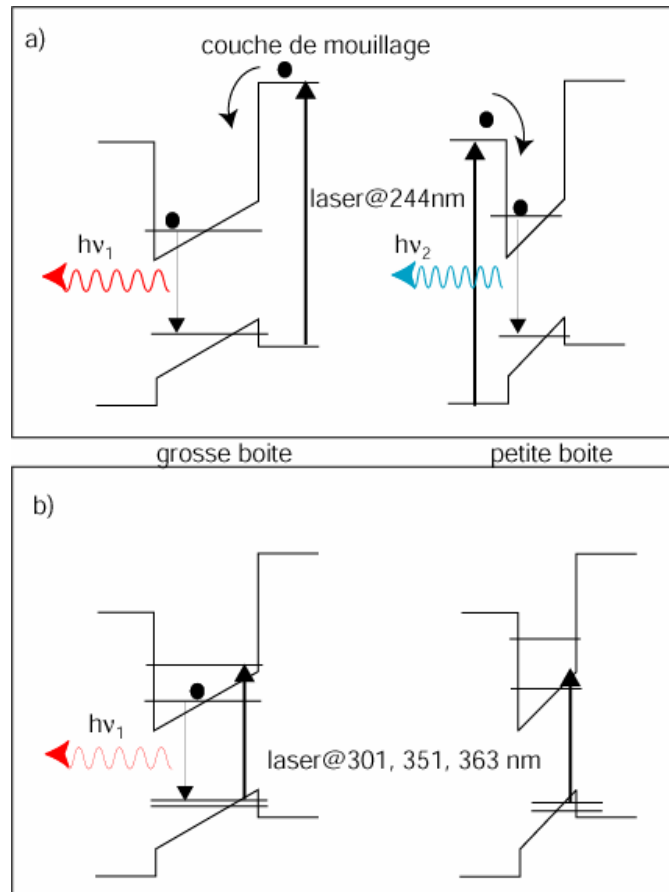


Figure V-14. Mécanismes d'excitation dans les grosses et les petites boîtes pour le pompage dans la couche de mouillage (a) et en résonance avec les niveaux des boîtes (b).

Lorsque l'on utilise l'excitation à 301-363 nm, on crée les porteurs directement dans les boîtes via une absorption interbande qui met en jeu les états excités (figure V-14b). On rappelle qu'on a en bande de conduction et en bande de valence un grand nombre de niveaux discrets dus surtout au confinement latéral. En changeant la longueur d'onde d'excitation, on excite des boîtes de tailles différentes, notamment celles qui présentent une transition optique efficace, entre les niveaux de la bande de conduction et de valence, égale à l'énergie du laser. On peut ainsi sélectionner les boîtes d'une dimension définie en choisissant la longueur d'onde d'excitation. La diminution de la largeur à mi-hauteur est liée au fait que contrairement au pompage à 244 nm, en conditions résonnantes, on n'excite pas toutes les boîtes.

Néanmoins d'autres effets doivent être considérés. En premier lieu, l'efficacité de la recombinaison dépend de plusieurs facteurs, dont l'intégrale de recouvrement entre les fonctions enveloppes des électrons et des trous ^[44]. L'efficacité est réduite et le temps de recombinaison plus long pour les boîtes plus larges, où la séparation spatiale entre les électrons et les trous dans l'état fondamental est supérieure. Autrement dit, on peut s'attendre à ce que la partie "hautes

énergies" correspondante aux boîtes plus petites soit exaltée par rapport aux signal des boîtes plus grosses.

Deuxièmement, on doit tenir compte de l'écrantage dû aux porteurs photo-excités. En augmentant la puissance d'excitation la densité des porteurs augmente et le champ interne est écranté. Le résultat est un décalage vers la haute énergie du pic de photoluminescence avec la puissance. Cet effet a été observé expérimentalement dans les boîtes de GaN/AlN en utilisant des techniques de photoluminescence ^[26,43], cathodoluminescence ^[47,48] et microscopie optique en champ proche ^[49]. Le décalage observé sur les spectres de PL de l'échantillon des boîtes N645 et N653 (figures V-11-V-13) est ainsi attribué à l'écrantage par les porteurs photo-excités. Il n'a pas été observé pour l'échantillon N361 qui contient des boîtes plus petites.

Le déplacement du pic de PL dans l'échantillon N361 en fonction du délai par rapport au signal de pompe, a été observé par *Kalliakos et al.* ^[43] en mesurant la photoluminescence résolue en temps sous excitation avec le quatrième harmonique (266 nm) d'un laser Nd:YAG pulsé. Le maximum de PL se décale progressivement vers le rouge en augmentant le délai pompe-sonde. La position du maximum varie de 3.3 eV à 2.5 eV. Ces résultats sont en accord avec les mesures de PL résolues en temps effectuées précédemment à basse température sur le même échantillon ^[44]. Comme pour les puits, ce décalage vers le rouge est interprété en terme de "désécrantage" du champ interne avec le temps. La densité des porteurs dans les puits diminue au cours du temps à cause de la recombinaison et la valeur du champ tend vers la valeur en absence de porteurs.

La situation est différente pour les mesures en continu où on excite en permanence les porteurs. La position des pics de PL et la valeur de la largeur à mi-hauteur pour les échantillons N361, N365 et N653 obtenus par *Kalliakos et al.* sont montrées sur la figure V-15 ^[43].

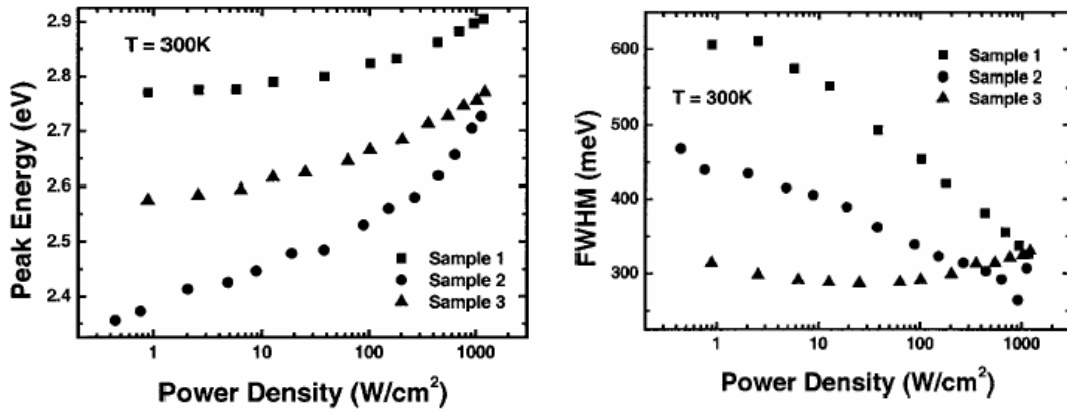


Figure V-15. Energie de photoluminescence (gauche) et largeur à mi-hauteur en fonction de la puissance sous excitation à 333-366 nm pour les échantillons N361 (Sample 1), N365 (Sample 2) et N653 (Sample 3) ^[43].

L'effet intéressant est la réduction de la largeur à mi-hauteur en augmentant la puissance d'excitation. Il est attribué à l'écrantage différentiel du champ interne par les porteurs dans l'hétérostructure. Dû à l'absorption du faisceau de pompe dans chaque plan de couches, le nombre de porteurs excités varie d'un plan à l'autre. L'écrantage du champ interne varie aussi et contribue à l'élargissement du pic de PL. En augmentant la puissance le champ est plus homogène dans la structure et la largeur à mi-hauteur est réduite.

La puissance absorbé dans le plan i de la structure est égale à:

$$P_i = P_0 e^{-\theta \cdot i} (e^\theta - 1) \quad (\text{V-2})$$

où θ est le densité optique pour un plan de boîtes et P_0 la puissance incidente.

Alors que le nombre de porteurs dans chaque plan est alors donné par la relation suivante:

$$n_i = \frac{P_i}{E} \tau_i \quad (\text{V-3})$$

où E est l'énergie du faisceau absorbé et τ_i le temps de vie radiatif qui, de façon générale, dépend de la densité de porteurs ^[43,50].

Nous nous limitons ici à donner une estimation de la densité de porteurs photo-excités obtenue sous excitation dans la couche de mouillage. La densité optique calculée dans un modèle de puits quantique ^[51] est de l'ordre de $\theta=0.01$. Nous considérons un temps de vie de l'ordre de 10 ns ^[26] et une puissance incidente de 500 W/cm² avec une paire électron-trou générée pour chaque photon absorbé. La densité de porteurs dans le premier plan est $n_1=6 \cdot 10^{10}/\text{cm}^2$ et $n_{86}=3 \cdot 10^{10}/\text{cm}^2$ dans le dernier plan de boîtes de N361.

Le deuxième effet à souligner est la variation de la densité optique avec la longueur d'onde. L'absorption du faisceau de pompe par les couches de AlN et de GaN n'est pas la même à 244 nm et à 301-366 nm. En particulier, l'absorption augmente pour les photons de longueur d'onde

plus courte ^[52]. Ceci signifie que la variation du nombre de porteurs d'un plan à l'autre va être plus forte pour le pompage à 244 nm par rapport au pompage à 301-363 nm. Par conséquent le champ interne va être écranté de façon plus homogène sous pompage à 301-363 nm. On peut ainsi expliquer la réduction de la largeur à mi-hauteur observée en augmentant la longueur d'onde d'excitation.

En conclusion de cette partie, nous pouvons affirmer que l'interprétation des données de photoluminescence des boîtes de GaN/AlN n'est pas immédiate. On doit notamment tenir compte de plusieurs effets liés à la longueur d'onde d'excitation et à sa puissance qui influencent l'énergie et l'élargissement du pic d'émission.

V.2.d Absorption photo-induite

Dans cette partie nous présentons les résultats de la spectroscopie intrabande des échantillons de boîtes N361 et N365. Etant donné que les échantillons ne sont pas dopés, nous utilisons la technique de spectroscopie d'absorption photo-induite (PIA). Sur la figure V-16 nous montrons les spectres en polarisation p et s de l'échantillon N361.

Pour cette expérience nous avons utilisé le spectromètre à transformée de Fourier Nicolet Nexus 870 avec le mode pas-à-pas. L'échantillon est placé à l'angle de Brewster par rapport au faisceau incident et le pompage optique est effectué avec la raie du laser argon à 351 nm. Les mesures sont réalisées à température ambiante.

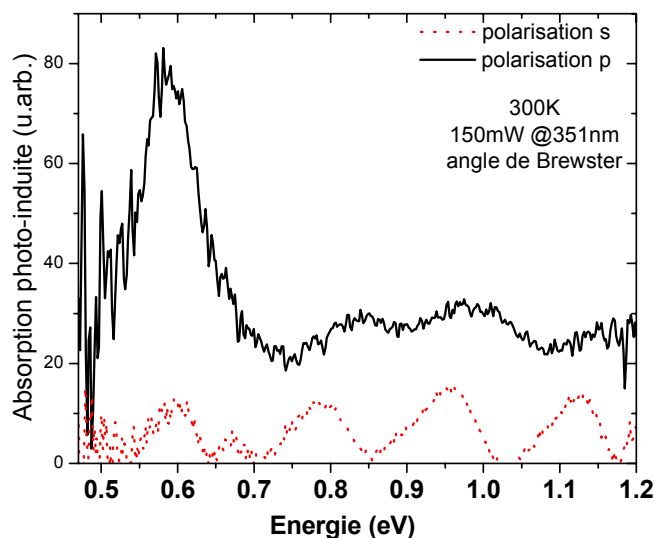


Figure V-16. Absorption photo-induite de l'échantillon N361 sur substrat silicium (111).

En polarisation s on trouve les oscillations de période ~ 150 meV correspondant aux interférences optiques dans les couches. Le spectre en polarisation p montre une absorption

intense à 0.587 eV avec une largeur à mi-hauteur de 98 meV. Deux absorptions d'environ 5 à 6 fois moins intenses sont présentes vers 0.84 eV et 0.98 eV.

La dépendance avec la polarisation suggère qu'il s'agit des transitions intrabandes dans les boîtes GaN/AlN. Aucun signal photo-induit n'a été identifié en excitant l'échantillon du côté du substrat. Ceci confirme que les absorptions observées proviennent des couches actives à boîtes quantiques et non pas du substrat. Nous excluons aussi une contribution polarisée provenant des couches tampon de GaN et d'AlN.

Le spectre de l'échantillon N365 mesuré dans les mêmes conditions est montré sur la figure V-17.

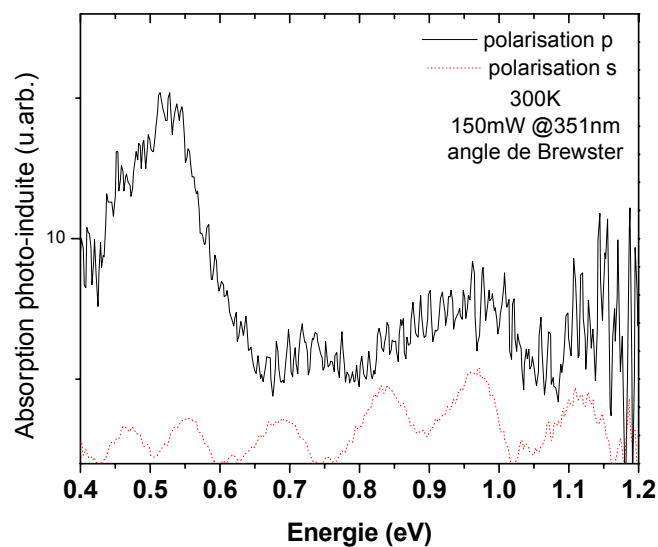


Figure V-17. Absorption photo-induite de l'échantillon N365 sur substrat saphir (0001).

L'absorption intense est présente cette fois ci à 0.52 eV avec une largeur à mi-hauteur de 0.15 eV. On observe aussi deux absorptions à plus haute énergies vers 0.72 et 0.94 eV.

L'absorption différentielle $-\Delta T/T$ de l'absorption à 0.59 (0.52) eV pour l'échantillon N361 (N365) est de $5.6 \cdot 10^{-4}$ ($1.7 \cdot 10^{-4}$). Cette différence s'explique en considérant le nombre plus grand de plans de boîtes dans le N361 (86) par rapport au N365 (40).

Pour l'échantillon N365 nous avons mesuré l'absorption photo-induite dans le moyen infrarouge avec la lumière incidente à 45° . Le spectre sur la figure V-18 dans la gamme 0.4 -0.15 eV montre une absorption dans les deux polarisations à partir de 0.2 eV. En raison de l'absorption du substrat aux énergies inférieures à de 0.17 eV, on ne peut pas voir la partie à plus basse énergie.

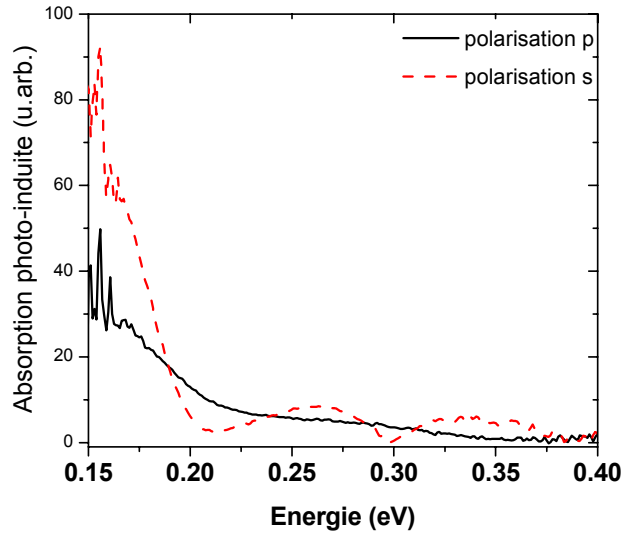


Figure V-18. Absorption photo-induite dans le moyen infrarouge pour l'échantillon N365.

L'intensité de l'absorption est plus forte en polarisation s . Dans ces mesures effectuées avec un angle d'incidence de 45° , en polarisation s le champ électrique est dirigé selon la direction x . En polarisation p nous avons le champ électrique dans la direction $1/2(\mathbf{y}+\mathbf{z})$ avec une composante selon la direction dans le plan et une selon la normale à la surface. Nous excluons qu'il s'agisse de l'absorption par porteurs libres car, alors, il n'y aurait pas de dépendance avec la polarisation.

La même mesure n'a pas pu être effectués sur l'échantillon N361 à cause de l'absorption dans cette gamme spectrale par les porteurs libres du substrat silicium dopé.

V.2.e Confinement électronique dans la bande de conduction

Nous allons d'abord discuter l'origine des absorptions polarisées dans le plan des couches observées vers 0.15-0.2 eV dans l'échantillon N365. Le confinement dans plan donne lieu aux niveaux en bande de conduction illustrés sur la figure V-19. On appelle "s" le niveau fondamental et "p_x" et "p_y" les deux premier niveaux, par analogie aux orbitales atomiques. Les transitions correspondantes, indiquées par la flèche sont toutes polarisées dans le plan de couches. Nous attribuons donc les absorptions observées dans le moyen infrarouge aux transitions s-p_x et s-p_y.

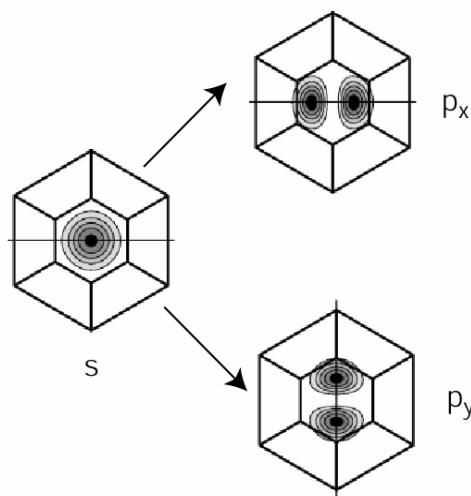


Figure V-19. Vue du haut (selon l'axe (0001)) des premiers états en bande de conduction des boîtes GaN/AlN [35].

L'énergie calculée pour ces transitions est entre 0.1 et 0.2 eV [37] en bon accord avec la valeur expérimentale. Le confinement dans le plan est donné par la dimension latérale c'est à dire le diamètre de la boîte. Notons que la dimension du confinement n'est pas la même pour les électrons et les trous dans leur état fondamental à cause du champ interne. Les électrons sont repoussés vers le haut de la boîte alors que les trous se situent à la base de la pyramide.

Ensuite, nous nous concentrons sur les absorptions observées dans le proche infrarouge. Tout d'abord nous discutons l'origine de l'absorption à 0.59 et 0.52 eV dans les échantillons N361 et N365, respectivement. Cette absorption est fortement polarisée *p* c'est à dire que le dipôle de transition est orienté selon l'axe de croissance (l'axe *c*). Elle disparaît complètement en polarisation *s* où le champ électrique de l'onde incidente est dans le plan des couches. Nous remarquons donc une certaine similitude avec les transitions *e*₁-*e*₂ observées dans les puits quantiques. Quelle peut être l'origine d'une transition polarisée *p* dans une boîte quantique? Si

on découple le comportement selon l'axe de croissance et celui dans le plan des couches, nous aurons fondamentalement deux types de confinement. Le confinement selon l'axe de croissance est déterminé par la hauteur de l'îlot et par la valeur du champ interne. Il s'agit dans ce cas d'un confinement de "type puits quantique". En première approximation, nous pouvons alors négliger le confinement dans le plan et considérer seulement le confinement selon l'axe c . Le calcul des niveaux d'énergie pour un puits de 4 nm de largeur donne une transition e_1-e_2 comprise entre 0.52-0.62 eV, si l'on varie la discontinuité de polarisation entre 7 et 9 MV/cm. La transition à 0.52 et 0.59 eV est ainsi attribuée à l'absorption entre l'état fondamental et le premier niveau dû au confinement selon l'axe de croissance. Comme précédemment, nous étiquetons " p_z " le premier niveau issu du confinement selon l'axe c . La figure V-20 montre les fonctions d'onde électroniques s et p_z dans une boîte de GaN/AlN où on voit que le dipôle de transition est bien orienté selon l'axe c comme pour une transition inter-sous-bandes dans un puits quantique.

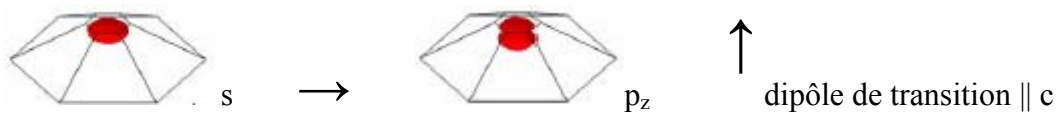


Figure V-20. Transition $s-p_z$ dans une boîte GaN/AlN .

Les transitions à plus haute énergie sont dues aux transitions entre l'état fondamental et les autres états excités. Considérons d'abord la transition à plus haute énergie qui est vers 0.98 (0.94 eV) pour le N361 (N365). Le calcul avec le modèle du puits quantique prévoit une transition e_1-e_3 à 0.99-1.13 eV pour une discontinuité de polarisation entre 7 et 9 MV/cm. Notons que cette transition serait interdite si le potentiel était symétrique et c'est la présence du champ interne qui l'autorise. La force d'oscillateur calculée avec le même modèle est environ 7 fois inférieure par rapport à la transition e_1-e_2 . Nous attribuons la transition à plus haute énergie à l'absorption entre l'état fondamental s et le deuxième état excité confiné selon l'axe de croissance. On appelle cet état d_z , car la fonction d'onde présente deux nœuds selon l'axe c .

La transition intermédiaire à 0.84 (0.72) eV pour le N361 (N365) met en jeu des niveaux d'énergie issus à la fois du confinement vertical et dans le plan. Il est probable qu'il s'agit d'absorptions entre le niveau fondamental s et les niveaux de type $p_z p_x$ et $p_z p_y$. La fonction d'onde $p_x p_z$ est illustrée sur la figure V-21 avec un nœud dans la direction x du plan et un nœud suivant l'axe de croissance. Le dipôle de transition est incliné et a une composante dans le plan (polarisation s) mais aussi suivant l'axe c (polarisation p).

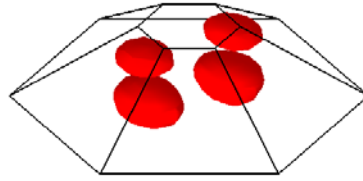


Figure V-21. Fonction de type $p_z p_x$ dans une boîte GaN/AlN.

Pour décrire ces états, le modèle du puits quantique n'est pas suffisant et il est nécessaire de tenir compte du confinement dans le plan. L'argument qui supporte l'hypothèse qu'il s'agit d'une transition $s-p_z p_x$ et $p_z p_y$ est que l'écart en énergie entre cette transition et la transition $s-p_z$ est de l'ordre de 200 meV pour l'échantillon N365, ce qui correspond à l'énergie de la transition $s-p_x$ et $s-p_y$ dans le plan.

Entre les deux échantillons N361 et N365, la transition $s-p_z$ est à 0.59 eV et à 0.52 eV respectivement avec un décalage de 70 meV. D'après les mesures de PL avec une excitation à 351 nm (on rappelle que le pic est à 2.99 eV pour le N361 et à 2.92 eV pour le N365) on en déduit que, les boîtes excitées du N365 sont plus grosses que celles du N361. On peut supposer que la variation de hauteur est d'environ 2 MCs. Il en résulte une variation dans la répartition du champ interne. Si on suppose une discontinuité de polarisation $\Delta P/\epsilon_0 \epsilon$ de 8MV/cm pour les deux échantillons, on obtient selon les relations (V-1) un champ de 5 MV/cm dans les boîtes de 4 nm de haut et un champ de 4.7 MV/cm dans les boîtes de 4.5 nm. Le profil de la bande de conduction correspondant a été calculé avec le modèle du puits quantique et est illustré sur la figure V-22.

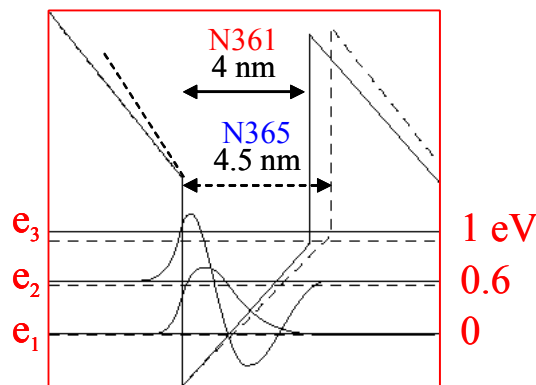


Figure V-22. Profil de la bande de conduction avec les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde calculés avec un modèle de puits quantique.

Lorsque l'on augmente la hauteur de 2 MC (0.52 nm), la transition $s-p_z$ est décalée de 40-50 meV vers les basses énergies. L'écart entre les niveaux s et d_z diminue aussi d'environ 90-100 meV. Nous retrouvons un bon accord avec les mesures pour le décalage de la transition $s-p_z$ et, dans une moindre mesure, pour la transition à plus haute énergie.

V.2.f Comparaison entre le confinement dans les puits et les boîtes quantiques.

Nous voulons, dans cette partie, comparer le confinement en bande de conduction dans les échantillons de puits et de boîtes quantiques N645, N652 et N653 dont la structure et les spectres de PL ont été présentés précédemment. Seulement l'échantillon de boîtes N653 sur substrat silicium désorienté montre un signal clair de PL. On en a déduit une hauteur des boîtes d'environ 5 à 6 nm.

Nous avons effectué des mesures d'absorption photo-induite sur ces trois échantillons avec un pompage optique par le laser argon à 301 nm. Les conditions expérimentales sont similaires à celles utilisées pour les mesures d'absorption photo-induite des puits quantiques présentées dans le quatrième chapitre.

Les spectres obtenus à température ambiante en polarisation p sont montrés sur la figure V-23.

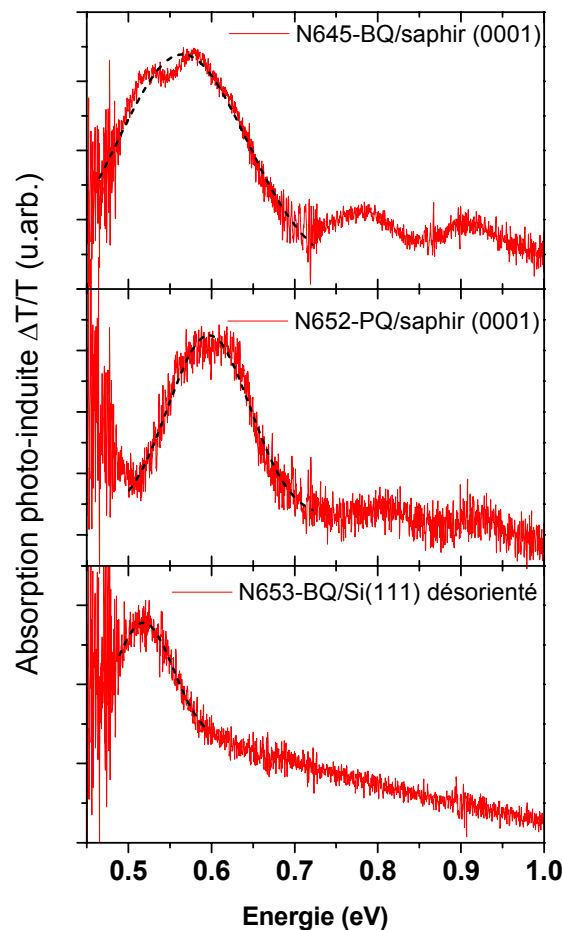


Figure V-23. Absorption photo-induite en polarisation p à température ambiante sous excitation par le laser argon à 301 nm pour les échantillons des boîtes (N645 et N653) et puits quantiques (N652) GaN/AlN.

Pour l'échantillon N645, une absorption est présente dans l'intervalle spectral 0.45-0.7 eV. On peut distinguer une double structure avec un pic à 0.52 eV et un autre vers 0.58 eV. L'élargissement total à mi-hauteur estimé à partir de l'ajustement (en pointillé sur la figure) est de 0.15 eV. L'échantillon N652 (puits quantiques), fabriqué à partir des mêmes épaisseurs nominales déposées, montre une absorption à 0.60 eV avec une largeur à mi-hauteur de 98 meV.

Le spectre en bas montre l'absorption du N653 contenant les boîtes sur substrat Si désorienté. Le maximum se trouve vers 0.52 eV. L'élargissement est difficile à estimer dans ce cas car la partie à basse énergie du pic est tronquée à cause de la réponse de l'appareil. L'ajustement de la figure donne une valeur de 72 meV.

La première remarque est que les absorptions dans ces trois échantillons se situent toutes dans la gamme 0.5-0.6 eV. Ceci peut sembler étonnant, car la luminescence était très différente par rapport à la série d'échantillons précédente (N361 et N365).

Le fait que l'absorption soit si proche dans les deux séries d'échantillons est une confirmation que le champ interne régit le confinement en bande de conduction dans ces structures. Si on calcule la valeur du champ en utilisant la même valeur de la discontinuité de polarisation de 8MV/cm mais avec $L_d=5$ nm et $L_b=8.8$ nm, nous trouverons un champ de 5.1 MV/cm, donc très proche des 5 MV/cm du N361.

Une différence est toutefois visible entre l'absorption interbande de l'échantillon à boîtes N645 et des puits (N652). Le spectre des boîtes montre une double structuration du pic qui pourrait être due aux boîtes de tailles différentes. On ne peut toutefois pas exclure des interférences optiques dues à une modulation d'indice. Pour les puits, on observe un pic relativement étroit (à comparer avec les puits du chapitre précédent), légèrement décalé vers les hautes énergies par rapport à l'échantillon à boîtes correspondant.

Nous concluons que, en ce qui concerne la transition s- p_z , le confinement selon la direction de croissance, n'est pas radicalement différent dans les boîtes et les puits quantiques. Dans les deux cas la on retrouve des absorptions en polarisation p avec une énergie très proche. La raison pour cela est la présence du champ interne qui est du même ordre de grandeur et détermine le profil du potentiel.

V.2.g Conclusions

Dans cette première partie du chapitre dédiée à la spectroscopie des boîtes GaN/AlN nous avons analysé plusieurs échantillons contenant des boîtes de hauteurs comprises entre 4 et 6 nm. La spectroscopie d'absorption photo-induite nous a permis d'identifier les transitions intrabandes dans la bande de conduction dans la gamme 0.15-0.20 eV et 0.52-0.97 eV. Ces transitions sont polarisées soit dans le plan des couches (pour les transitions de type $s-p_x$ ou $s-p_y$) ou perpendiculairement au plan (pour les transitions $s-p_z$). À partir de ces données nous pouvons déduire un diagramme des états en bande de conduction pour les boîtes de GaN/AlN de 4-5 nm de hauteur (figure V-24).

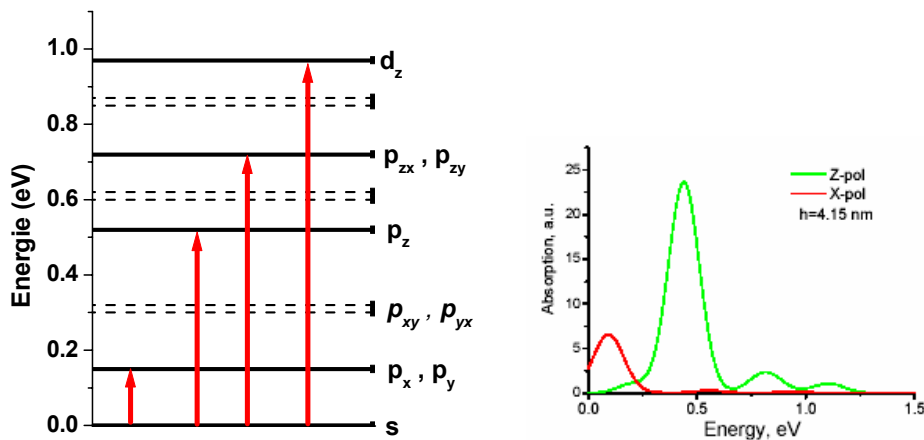


Figure V-24. Niveaux électroniques et fonctions d'onde pour les états en bande de conduction pour les boîtes GaN/AlN de 4.5 nm d'hauteur (droite). Les flèches indiquent les transitions observées avec les niveaux concernés (traits pleins). En pointillé, les niveaux d'énergie dus au confinement vertical et latéral qu'on s'attend en bande de conduction. À gauche, les spectres calculés pour une boîte avec une hauteur de 4.15 nm [37].

La position des niveaux d'énergie qu'on estime pour une boîte GaN/AlN de 4.5 nm de hauteurs est indiqué sur la figure V-24 à gauche. Les absorptions mesurées sont indiquées par les flèches. En traits pointillés nous représentons les autres niveaux qui doivent se situer en bande de conduction, mais qui ne sont pas impliqués dans les transitions que nous avons observées. Leur position est indicative. Le spectre d'absorption calculée des boîtes de 4.15 nm de hauteur est montré à droite sur la même figure. On y retrouve les absorptions polarisées dans le plan à 0.1-0.2 eV, l'absorption $s-p_z$ vers 0.5 eV ainsi que les absorptions moins intenses à haute énergie.

En conclusion, nous avons identifié dans les boîtes de 4-5 nm de hauteur la présence d'absorptions entre les niveaux en bande de conduction. À l'aide d'un modèle 2D et de calculs théoriques, nous avons identifié les niveaux concernés. L'accord entre les mesures et les calculs est satisfaisant, compte tenu de nombreux paramètres qui sont encore inconnus dans ce système, notamment les champs internes et l'état de contrainte.

V.3 Spectroscopie des petites boîtes ($h \sim 2$ nm) sur substrat saphir et 6H-SiC

Les échantillons étudiés dans cette partie ont été épitaxiés au DRFMC (CEA Grenoble). L'idée à la base de cette étude est d'essayer de repousser les transitions en bande de conduction à plus haute énergie. Pour cela, on peut suivre deux approches. En premier lieu, il est clair qu'il faut réduire la taille par rapport aux échantillons précédents. Deuxièmement, on peut ajuster le champ interne en faisant varier l'épaisseur de la barrière. En augmentant l'épaisseur de la barrière, on accroît le champ dans les boîtes avec, pour conséquence, un décalage vers les hautes énergies de l'absorption intrabande s-p_z.

V.3.a Structure des échantillons

La structure des échantillons des petites boîtes quantiques est montrée sur la figure V-25.

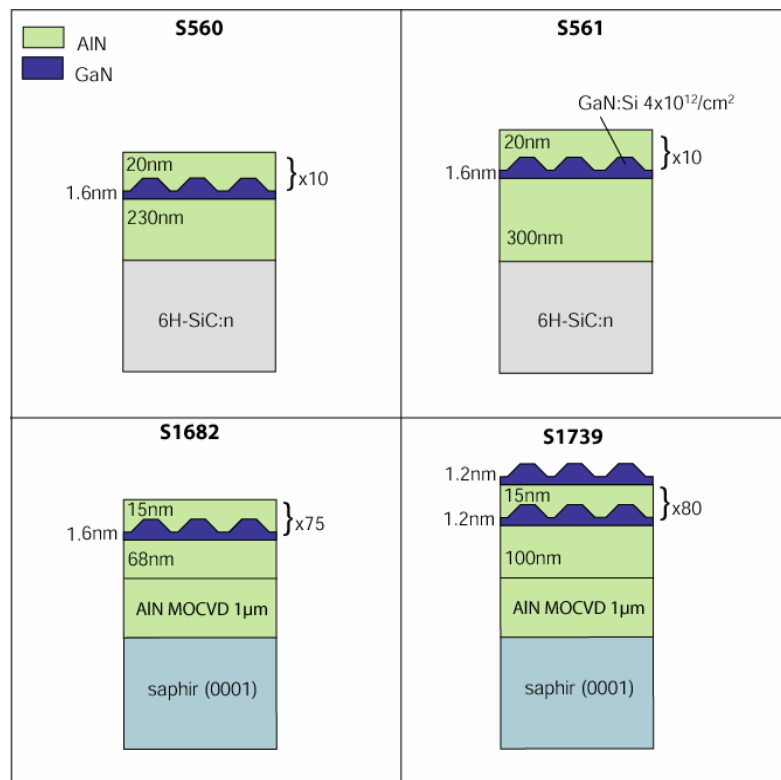


Figure V-25. Structure des échantillons des petites boîtes du CEA Grenoble.

Les deux échantillons sont épitaxiés sur substrat 6H-SiC dopé. L'échantillon S560 contient 10 plans de boîtes non intentionnellement dopées formées par croissance Stranski-Krastanov à partir de 1.6 nm de GaN déposé. Les barrières d'AlN font 20 nm, ce qui est suffisant pour éviter tout effet de corrélation verticale ^[25]. L'échantillon S560 a la même structure mis à part la

couche tampon d'AlN qui est de 300 nm, et le dopage au silicium dans GaN avec une concentration surfacique visée de $4 \cdot 10^{12}/\text{cm}^2$.

Dans un deuxième temps, deux échantillons ont été fabriqués par F. Fossard au CEA en utilisant des conditions de croissance particulières pour réduire la taille des boîtes tout en augmentant leur densité. La croissance des échantillons a été effectuée à basse température (690°C) pour réduire la longueur de diffusion des adatoms. En procédant ainsi les adatoms parcourent des distances faibles à la surface et forment des îlots de petite taille sur toute la surface.

La croissance commence par une couche d'AlN de 68 (100 nm) pour l'échantillon S1682 (S1739) épitaxié sur un pseudo-substrat NGK ($1\mu\text{m}$ d'AlN MOCVD sur substrat saphir). L'épaisseur nominale de GaN déposée est de 4.5 MC (6 MC). On effectue ensuite un arrêt sous azote de 10s (15s) pour réduire la diffusion des adatoms sur la surface. À ce point, le diagramme RHEED indique une surface très rugueuse. L'apparition des figures de diffraction supplémentaires correspondant à l'apparition des facettes est obtenue au cours de l'arrêt sous vide de 3min 20s (1min 30s). Ensuite on dépose la couche barrière de 15 nm d'AlN. Pour consommer l'excès d'Al en surface, on effectue un arrêt sous azote de 30s (40s) avant de recommencer la croissance d'une nouvelle période. La structure active de S1682 est recouverte avec 25 nm d'AlN, alors que l'échantillon S1739 contient un plan de boîtes en surface.

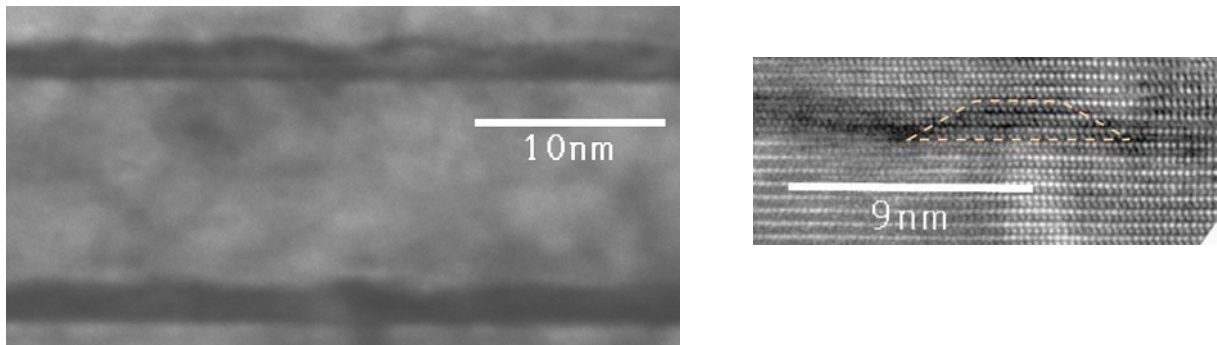


Figure V-26. Image en section transverse de l'échantillon S1682. A gauche, image en haute résolution avec l'allure de la boîte mise en évidence par des traits pointillés.

Les images TEM à haute résolution (figures V-26) que j'ai effectué à l'Université de Erlangen, montrent des boîtes extrêmement petites. La hauteur tenant compte de la couche de mouillage est de l'ordre de 1.5-2 nm. La densité semble très élevée, probablement de l'ordre de $10^{11}/\text{cm}^2$.

L'image à haute résolution à droite de la figure V-26 montre une boîte quantique repérée par une ligne pointillée. On peut résoudre les monocouches atomiques et constater que la hauteur est effectivement comprise entre 6 et 8 MCs (1.5-2 nm)

V.3.b Photoluminescence et cathodoluminescence

Les mesures de cathodoluminescence à température ambiante effectuées au CEA Grenoble sont présentées sur la figure V-27.

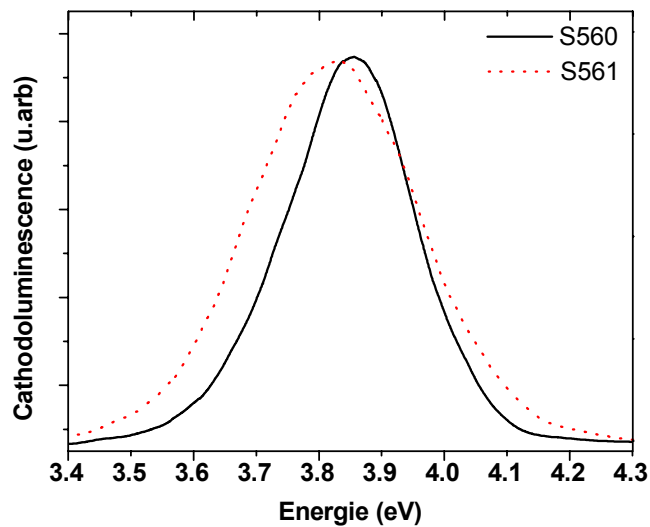


Figure V-27. Cathodoluminescence à température ambiante des échantillons S560 (n.i.d.) et S561 (dopé dans les boîtes).

Pour l'échantillon S560 avec des boîtes non intentionnellement dopées, le maximum de CL est à 3.87 eV avec un élargissement à mi-hauteur de 240 meV. Pour l'échantillon S561 avec les boîtes dopées, le pic est décalé à 3.83 eV avec une largeur de 306 eV. Le décalage vers les basses énergies du pic de CL dans l'échantillon dopé pourrait être dû à différentes tailles de boîtes dans les deux échantillons. On voit que l'énergie de PL est plus élevée que pour les échantillons de boîtes vus dans le paragraphe précédent. La hauteur des boîtes estimée pour les deux échantillons est entre 1.5 et 2 nm. Remarquons que dans une mesure de CL, l'échantillon est excité par un faisceau d'électrons d'énergie cinétique de quelques keV. Dans ces conditions les paires électrons-trous sont créées dans toute la structure avec une très forte densité. Les effets d'écrantage sont beaucoup plus forts que dans une mesure de PL ce qui induit un décalage vers le bleu du pic d'émission ^[47]. Notons aussi que pour ces faibles hauteurs des boîtes, le champ interne a une influence mineure sur l'énergie de la transition interbande. On peut donc estimer

avec moins d'incertitude la taille des boîtes pour cette série d'échantillons que pour les échantillons de grosses boîtes.

Il en est de même pour l'échantillon S1682 dont on montre le spectre de PL à température ambiante sous excitation avec le quatrième harmonique du laser Nd:YAG pulsé à 266 nm.

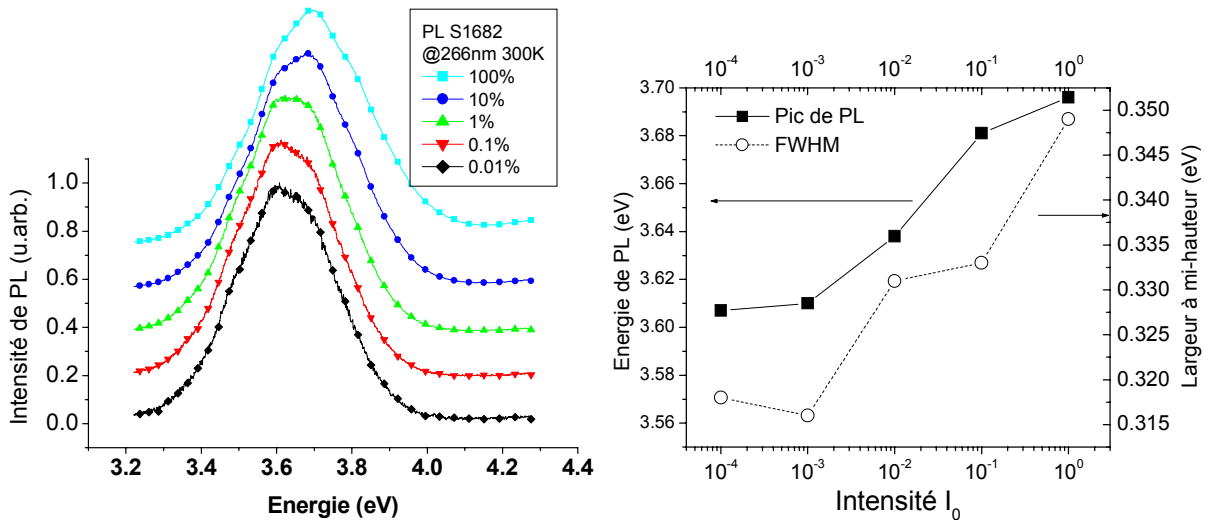


Figure V-28. Photoluminescence sous excitation à 266 nm par un laser Nd:YAG pulsé pour différentes intensités d'excitation (gauche). À droite, évolution du maximum de PL et de la largeur à mi-hauteur avec la puissance.

Pour la puissance minimale le pic est à 3.61 eV avec une FWHM de 0.32 eV. En considérant les mesures TEM et l'énergie de PL on estime que la hauteur des boîtes est de 2 nm.

Lorsqu'on augmente progressivement la puissance d'excitation le maximum de PL subit un décalage vers les hautes énergies, indiqué sur le graphique à droite de la figure V-28. Dû à l'écrantage du champ interne, le maximum se décale d'environ 90 meV. En même temps, la largeur à mi-hauteur augmente avec la puissance d'excitation. Elle varie de ~ 30 meV entre la puissance maximale et minimale. On observe, comme pour l'échantillon N653, une augmentation de la largeur à mi-hauteur en fonction de la puissance d'excitation. On ne peut pas toutefois distinguer de signature d'une luminescence des états excités à plus haute énergie.

Aucun signal de PL n'a pu être observé pour l'échantillon S1739 en excitant à 300 nm. La longueur d'onde est probablement trop grande et les boîtes dans cet échantillon sont encore plus petites que celles des échantillons précédents. Des mesures de CL ou de PL sous excitation à courte longueur d'onde pourraient donner une indication de la taille des boîtes dans cet échantillon.

V.3.c Transitions intrabandes à 1.55 μm

Pour les quatre échantillons précédents, nous avons mesuré l'absorption photo-induite à température ambiante.

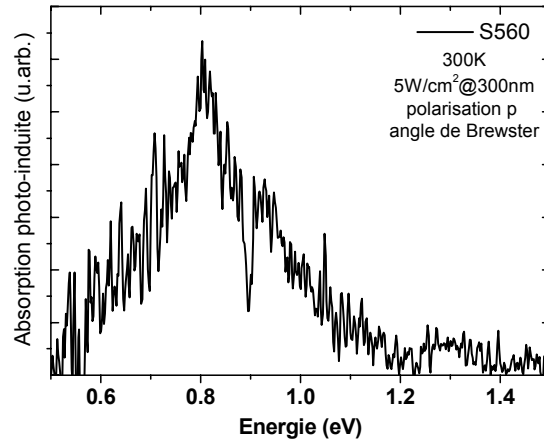


Figure V-29. Absorption photo-induite de l'échantillon S560 sur 6H-SiC.

L'échantillon S560 a été analysé sous excitation avec le laser argon à 301 nm. En polarisation p on observe pour l'échantillon S560 une absorption large avec un maximum à 0.8 eV (1.55 μm). En polarisation s aucun signal n'a été détecté. La diminution du signal vers 0.9 eV est due à la réponse de l'appareil en mode de balayage lent.

Pour l'échantillon S561 aucun signal n'est détecté dans la limite de notre dispositif expérimental.

Les spectres des échantillons S1682 et S1739 obtenus en mode balayage pas-à-pas sous excitation à 244 nm sont montrés sur la figure V-30.

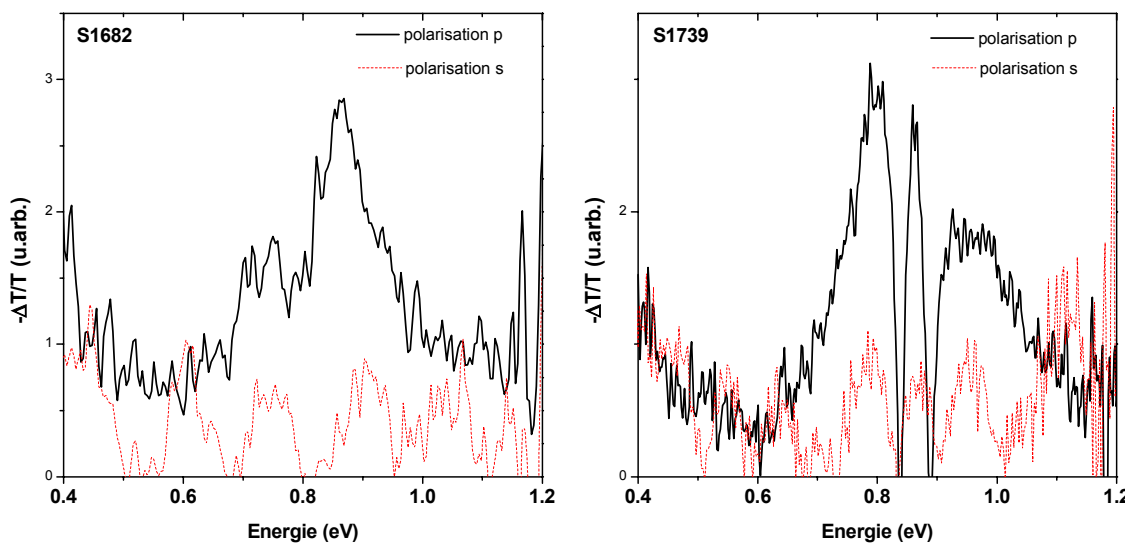


Figure V-30. Absorption photo-induite de l'échantillon S1682 (gauche) et S1739 (droite) sous excitation à 244 nm.

L'échantillon S1682 montre en polarisation p un pic d'absorption à 0.86 eV avec un deuxième pic moins intense à basse énergie vers 0.73 eV. En polarisation s , on trouve des oscillations d'une période de ~ 150 meV, correspondant à la modulations d'indice dans les couches épitaxiées.

L'absorption photo-induite de l'échantillons S1739 présente en polarisation p aux moins trois composantes spectrales. Une absorption large s'étend de 0.6-1.2 eV. Superposées, on observe deux raies à 0.84 et 0.89 eV. L'origine des ces deux raies n'est par tout à fait clarifiée pour l'instant. Il pourrait s'agir de résonances liées aux effets d'indice dans les couches mais aussi à un artefact de mesure.

En considérant la taille des boîtes et la dépendance avec la polarisation du signal, il est très probable que le pic à 0.86 eV dans le S1682 et l'absorption large vers 0.8 eV dans le S1739 est la transition $s-p_z$. Quant à la double structure dans l'échantillon S1682 il pourrait s'agir de transitions dans des boîtes de taille différentes. L'écart entre les deux pics est de l'ordre de 130 meV, ce qui correspond à l'écart en énergie attendu pour une fluctuation de hauteur de 1 monocouche. Pour ces petites boîtes on s'attend à une influence mineure du champ interne par rapport aux grosses boîtes.

V.3.d Transitions dans le moyen infrarouge: confinement dans le plan

Les mesures de réflectance totale atténuée (ATR) des échantillons S560 et S561 ont permis de mettre en évidence des absorptions dans le moyen infrarouge ^[53]. Due à la faible transmission du substrat 6H-SiC dopé dans cette gamme spectrale, nous ne pouvons pas utiliser des mesures d'absorption (directe ou photo-induite). La technique d'ATR offre la possibilité de sonder l'absorption dans les couches en surface grâce au champ évanescent, sans passer par le substrat. L'inconvénient principal est que, avec notre configuration expérimentale nous ne pouvons pomper optiquement l'échantillon. D'autre part, on doit peupler la bande de conduction pour observer les absorptions intrabandes. Le seul échantillon contenant des boîtes dopées est le S561. Comme référence, nous avons utilisé l'échantillon S560 qui a une structure identique mais sans dopage des boîtes. La figure V-31 montre le spectre d'absorption obtenu en polarisation s en divisant le spectre d'ATR de l'échantillon S561 par celui du S560. On observe une absorption à 0.31 eV avec une largeur à mi-hauteur de 120 meV.

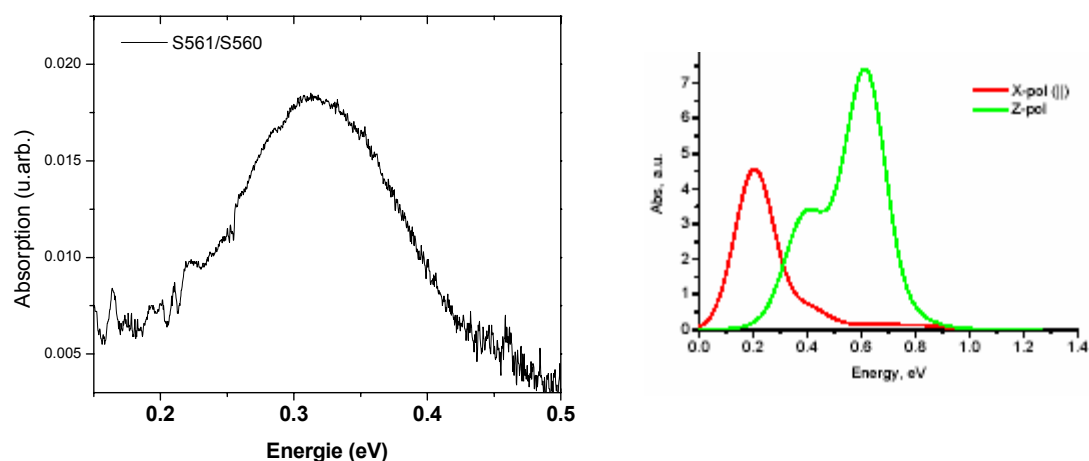


Figure V-31. Spectre ATR de l'échantillon S561/S560 en polarisation s avec le calcul pour les absorption dans le plan et perpendiculairement dans des boîtes de 1.8 de hauteur^[37].

Nous attribuons cette absorption aux transitions entre les états $s-p_x$ et $s-p_y$ qui sont bien polarisées dans le plan des couches. L'énergie observée est proche des calculs de *Andreev et al.*^[35] qui donnent une valeur de 0.2 eV pour des boîtes de 1.8 nm de hauteur.

V.3.e Vers les composants à boîtes GaN/AlN: résultats préliminaires sur les structures QDIP

Nous avons conçu trois échantillons à boîtes quantiques pour la photodétection avec la structure illustrée sur la figure V-32. Le pseudo-substrat est cette fois-ci constituée d'une couche de $10 \mu\text{m}$ de GaN sur saphir de Lumilog. La couche de GaN de 560 nm dopé à $7 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$ sert comme contact électrique inférieur. La structure active est constituée de 10 périodes de boîtes quantiques obtenus par dépôt de 4 monocouches de GaN (1 nm). L'épaisseur nominale des barrières est de 3 nm .

Les boîtes de l'échantillon de référence E451 ne sont pas dopées. Pour les échantillons E454 et E459, les boîtes sont dopées dans le GaN avec une concentration volumique du silicium de l'ordre de $5 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$. Ceci correspond à une concentration surfacique des électrons de $5 \cdot 10^{11}/\text{cm}^2$. Si on considère que la densité des boîtes est de l'ordre de $10^{11}/\text{cm}^2$ on devrait avoir en moyenne 5 électrons par boîte. La structure est terminée par la couche contact supérieure de 100 nm de GaN dopé à $7 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$.

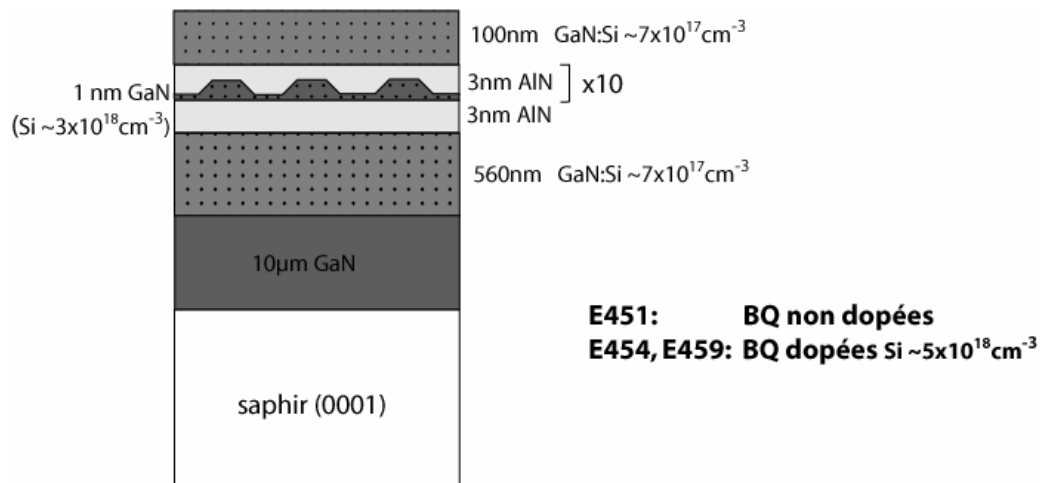


Figure V-32. Structure des échantillons de photodétecteurs à boîtes.

Les échantillons ont été préparés en guides multipassages avec les facettes polies à 45° , mais aucune absorption polarisée n'a été détectée.

En absorption photo-induite seulement le spectre de l'échantillon E454 polarisé p montre une structure différente à 0.83 eV qui pourrait correspondre à la transition $s-p_z$ dans les boîtes.

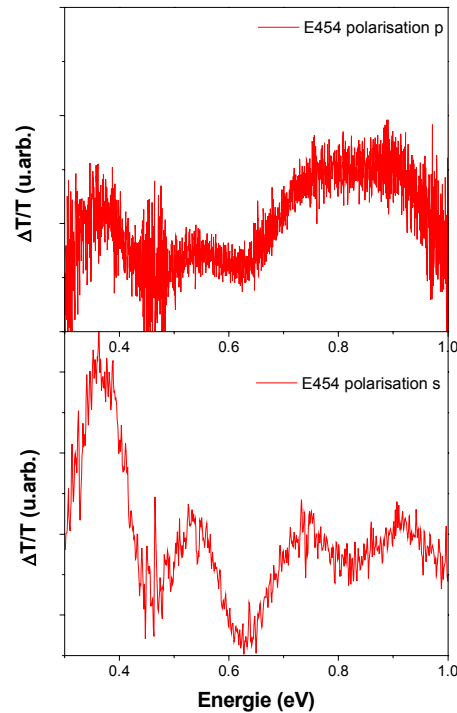


Figure V-33. Spectres d'absorption photo-induite de l'échantillon E454 à température ambiante sous excitation avec le laser argon à 301 nm pour les trois échantillons en polarisation s et p .

En conclusion de cette partie, nous avons effectué la spectroscopie en transmission et d'absorption photo-induite des échantillons avec une structure de détecteurs à boîtes. Aucune signature claire des transitions intrabandes n'a été identifiée. Pour expliquer cela nous pouvons invoquer plusieurs facteurs. Premièrement, le dopage des boîtes de GaN/AlN est difficile à maîtriser. Il est probable que dans ces échantillons le niveau du dopage soit trop faible pour observer l'absorption même en configuration multipassage. Le dopage nominal de ces échantillons à boîtes est en effet environ 10 fois plus faible que celui utilisé pour les échantillons à puits quantiques du chapitre 4.

Deuxièmement, la croissance est effectuée sur un pseudo-substrat de GaN. Il est fortement probable que la couche de 3 nm sur laquelle démarre la croissance de boîtes soit partiellement contrainte. Des analyses structurales (AFM, TEM) seraient nécessaires pour déterminer les caractéristiques géométriques des boîtes et leur densité afin de mieux estimer le dopage nécessaire.

Enfin, les mesures d'absorption photo-induite présentent toujours une limitation liée à la longueur d'onde de l'excitation. Si effectivement on a des boîtes de taille très petite, il est possible qu'on ne crée pas suffisamment de porteurs avec le laser à 301 nm.

V.4 Conclusions du chapitre et récapitulatif des résultats

Les différentes techniques de caractérisation optique (PL, CL, transmission, absorption photo-induite et ATR) ont permis d'étudier le confinement électronique dans les boîtes de GaN/AlN de tailles différentes. Des absorptions ont été identifiées et attribuées aux transitions entre les différents états en bande de conduction. La transition la plus intense a lieu entre l'état fondamental et le premier état excité dû au confinement selon l'axe de croissance.

Nous traçons sur la figure V-34 l'énergie de la transition $s-p_z$ pour les différents échantillons de boîtes en fonction de la hauteur des boîtes. Les traits pointillés montrent l'énergie de la transition entre l'état fondamental et le premier état excité calculé avec un modèle de puits quantique. La discontinuité de polarisation est fixée à 8 MV/cm et on fait varier l'épaisseur de la barrière d'AlN.

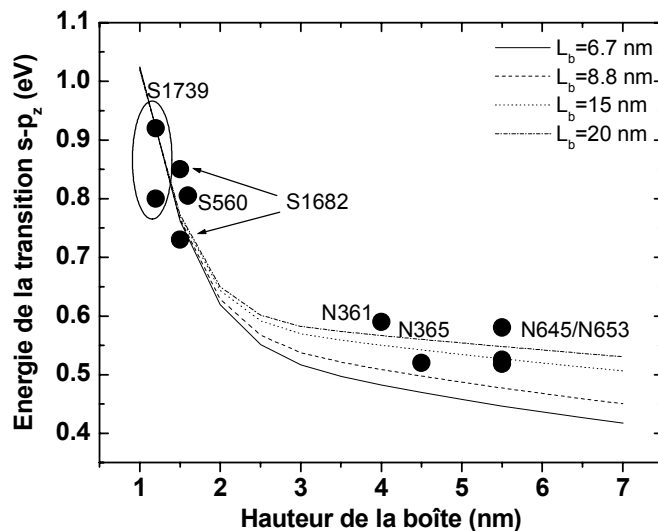


Figure V-34. Energie de la transition $s-p_z$ calculée avec un modèle de puits quantique pour différentes épaisseurs de la barrière (traits) avec les mesures expérimentales (points noirs).

On trouve un accord assez bon pour les petites boîtes où l'énergie de la transition est indépendante de la valeur du champ. Pour les boîtes plus grosses, le paramètre critique est la valeur du champ dans les boîtes. Il est déterminé par la discontinuité de polarisation, la hauteur de boîtes et l'épaisseur de la barrière. Nous voyons que ce dernier devient un paramètre essentiel et peut être utilisé pour ajuster l'énergie de la transition.

La démonstration d'absorptions à 0.8 eV (1.55 μm) pour les petites boîtes, ouvre la possibilité d'utiliser les boîtes GaN/AlN pour les applications aux longueurs d'onde des télécommunications.

Références bibliographiques du chapitre V

- [1] C. Weisbuch et B. Vinter, *Quantum Semiconductor structures: Fundamentals and applications* (Academic Press, Inc., San Diego, 1991).
- [2] T. Chakraborty et V. M. Apalkov, *Quantum cascade transitions in nanostructures*, *Advances in Physics* **52**, 455-521 (2003).
- [3] I. D'Amico, E. Biolatti, F. Rossi, S. DeRinaldis, R. Rinaldis, et R. Cingolani, *GaN quantum dot based quantum information/computation processing*, *Superlattices and Microstructures* **31**, 117-25 (2002).
- [4] K. Kawasaki, D. Yamazaki, A. Kinoshita, H. Hirayama, K. Tsutsui, et Y. Aoyagi, *GaN quantum-dot formation by self-assembling droplet epitaxy and application to single-electron transistors*, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2243-5 (2001).
- [5] D. Bimberg, M. Grundmann, F. Heinrichsdorff, N. N. Ledentsov, V. M. Ustinov, A. E. Zhukov, A. R. Kovsh, M. V. Maximov, Y. M. Shernyakov, B. V. Volovik, A. F. Tsatsul'nikov, P. S. Kop'ev, et Z. I. Alferov, *Quantum dot lasers: breakthrough in optoelectronics*, *Thin Solid Films* **367**, 235-49 (2000).
- [6] D. L. Huffaker, G. Park, Z. Zhou, O. B. Shchekin, et D. G. Deppe, *1.3 μm room-temperature GaAs-based quantum-dot laser*, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2564-6 (1998).
- [7] N. N. Ledentsov, A. R. Kovsh, A. E. Zhukov, N. A. Maleev, S. S. Mikhrin, A. P. Vasil'ev, E. S. Semenova, M. V. Maximov, Y. M. Shernyakov, N. V. Kryzhanovskaya, V. M. Ustinov, et D. Bimberg, *High performance quantum dot lasers on GaAs substrates operating in 1.5 μm range*, *El. Lett.* **39**, 1126-8 (2003).
- [8] Y. Arakawa, *Progress in GaN-based quantum dots for optoelectronics applications*, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **8**, 823-32 (2002).
- [9] G. Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures* (Mes Editions de Physique, Les Ulis, 1996).
- [10] H. C. Liu, *Quantum dot infrared photodetector*, *Opto Electronics Review* **11**, 1-5 (2003).
- [11] Shiang-Feng-Tang, S. Y. Lin, et Si-Chen-Lee, *Near-room-temperature operation of an InAs/GaAs quantum-dot infrared photodetector*, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2428-30 (2001).
- [12] D. Pal, L. Chen, et E. Towe, *Intersublevel photoresponse of (In,Ga)As/GaAs quantum-dot photodetectors: polarization and temperature dependence*, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4634-6 (2003).
- [13] Lin-Jiang, S. S. Li, N. T. Yeh, J. I. Chyi, C. E. Ross, et K. S. Jones, *In_{0.6}Ga_{0.4}As/GaAs quantum-dot infrared photodetector with operating temperature up to 260 K*, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1986-8 (2003).
- [14] J. Jiang, K. Mi, S. Tsao, W. Zhang, H. Lim, T. O'Sullivan, T. Sills, M. Razeghi, G. J. Brown, et M. Z. Tidrow, *Demonstration of a 256*256 middle-wavelength infrared focal plane array based on InGaAs/InGaP quantum dot infrared photodetectors*, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2232-4 (2004).
- [15] H. Pettersson, L. Landin, M. Kleverman, W. Seifert, L. Samuelson, Y. Fu, et M. Willander, *Intersubband photoconductivity of self-assembled InAs quantum dots embedded in InP*, *J. Appl. Phys.* **95**, 1829-31 (2004).
- [16] E. Finkman, S. Maimon, V. Immer, G. Bahir, S. E. Schacham, F. Fossard, F. H. Julien, J. Brault, et M. Gendry, *Polarized front-illumination response in intraband quantum dot infrared photodetectors at 77 K*, *Phys. Rev. B* **63**, 045323/1-7 (2001).
- [17] F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, Y. Samson, M. Arlery, et J. L. Rouviere, *Evidence of 2D-3D transition during the first stages of GaN growth on AlN*, *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*. 1997; 2: (1997).

- [18] B. Daudin, F. Widmann, G. Feuillet, Y. Samson, M. Arlery, et J. L. Rouviere, *Stranski-Krastanov growth mode during the molecular beam epitaxy of highly strained GaN*, Phys. Rev. B **56**, R7069-72 (1997).
- [19] G. Mula, C. Adelman, S. Moehl, J. Oullier, et B. Daudin, *Surfactant effect of gallium during molecular-beam epitaxy of GaN on AlN (0001)*, Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics **64**, 195406/1-12 (2001).
- [20] N. Gogneau, D. Jalabert, E. Monroy, T. Shibata, M. Tanaka, et B. Daudin, *Structure of GaN quantum dots grown under "modified Stranski-Krastanow" conditions on AlN*, J. Appl. Phys. **94**, 2254-61 (2003).
- [21] B. Damilano, N. Grandjean, F. Semond, J. Massies, et M. Leroux, *From visible to white light emission by GaN quantum dots on Si(111) substrate*, Appl. Phys. Lett. **75**, 962-4 (1999).
- [22] B. Damilano, *Nanostructures (Ga,In,Al)N: croissance par épitaxie par jets moléculaires, propriétés optiques, application aux diodes électroluminescentes*, Thesis, Université de Nice-Sophia Antipolis, 2001.
- [23] B. Damilano, N. Grandjean, F. Semond, J. Massies, et M. Leroux, *Violet to orange room temperature luminescence from GaN quantum dots on Si(111) substrates*, Phys. stat. sol. B **216**, 451-5 (1999).
- [24] M. Arlery, J. L. Rouviere, F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, et H. Mariette, *Quantitative characterization of GaN quantum-dot structures in AlN by high-resolution transmission electron microscopy*, Appl. Phys. Lett. **74**, 3287-9 (1999).
- [25] F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, Y. Samson, J. L. Rouviere, et N. Pelekanos, *Growth kinetics and optical properties of self-organized GaN quantum dots*, J. Appl. Phys. **83**, 7618-24 (1998).
- [26] F. Widmann, J. Simon, B. Daudin, G. Feuillet, J. L. Rouviere, N. T. Pelekanos, et G. Fishman, *Blue-light emission from GaN self-assembled quantum dots due to giant piezoelectric effect*, Phys. Rev. B **58**, R15989-92 (1998).
- [27] J. Simon, N. T. Pelekanos, C. Adelman, E. Martinez-Guerrero, R. Andre, B. Daudin, Le-Si-Dang, et H. Mariette, *Direct comparison of recombination dynamics in cubic and hexagonal GaN/AlN quantum dots*, Phys. Rev. B **68**, 35312-1-7 (2003).
- [28] N. Gogneau, F. Fossard, E. Monroy, S. Monnoye, H. Mank, et B. Daudin, *Effects of stacking on the structural and optical properties of self-organized GaN/AlN quantum dots*, Appl. Phys. Lett. **84**, 4224-6 (2004).
- [29] J. Brown, F. Wu, P. M. Petroff, et J. S. Speck, *GaN quantum dot density control by rf-plasma molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **84**, 690-2 (2004).
- [30] J. L. Rouviere, J. Simon, N. Pelekanos, B. Daudin, et G. Feuillet, *Preferential nucleation of GaN quantum dots at the edge of AlN threading dislocations*, Appl. Phys. Lett. **75**, 2632-4 (1999).
- [31] Xu-Qiang-Shen, S. Tanaka, S. Iwai, et Y. Aoyagi, *The formation of GaN dots on Al_xGa_{1-x}N surfaces using Si in gas-source molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **72**, 344-6 (1998).
- [32] S. Tanaka, S. Iwai, et Y. Aoyagi, *Self-assembling GaN quantum dots on Al_xGa_{1-x}N surfaces using a surfactant*, Appl. Phys. Lett. **69**, 4096-8 (1996).
- [33] P. Ramvall, P. Riblet, S. Nomura, Y. Aoyagi, et S. Tanaka, *Optical properties of GaN quantum dots*, J. Appl. Phys. **87**, 3883-90 (2000).
- [34] M. Miyamura, K. Tachibana, et Y. Arakawa, *High-density and size-controlled GaN self-assembled quantum dots grown by metalorganic chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. **80**, 3937-9 (2002).
- [35] A. D. Andreev et E. P. O'Reilly, *Theory of the electronic structure of GaN/AlN hexagonal quantum dots*, Phys. Rev. B **62**, 15851-70 (2000).

- [36] A. D. Andreev, J. R. Downes, D. A. Faux, et E. P. O'Reilly, *Strain distributions in quantum dots of arbitrary shape*, J. Appl. Phys. **86**, 297-305 (1999).
- [37] A. D. Andreev, in *Theory of Intersubband transitions in GaN/AlN quantum dots*, Evolène, Switzerland, 2003.
- [38] A. D. Andreev et E. P. O'Reilly, *Theoretical analysis of the electronic structure of truncated-pyramidal GaN/AlN quantum dots*, Physica E **10**, 553-60 (2001).
- [39] A. D. Andreev et E. P. O'Reilly, in *Theoretical analysis of optical transitions in GaN-based quantum dot structures*, 2001 (Mater. Res. Soc, Warrendale, PA, USA), p. xiii+366.
- [40] V. Ranjan, G. Allan, C. Priester, et C. Delerue, *Self-consistent calculations of the optical properties of GaN quantum dots*, Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics **68**, 115305-1-7 (2003).
- [41] V. A. Fonoberov et A. A. Balandin, *Excitonic properties of strained wurtzite and zinc-blende GaN/Al/sub x/Ga/sub 1-x/N quantum dots*, J. Appl. Phys. **94**, 7178-86 (2003).
- [42] E. Deleporte, S. Hameau, J. N. Isaia, Y. Guldner, O. Verzellen, R. Ferreira, G. Bastard, J. Zeman, et J. M. Gerard, *Strong electron-phonon coupling regime in self-assembled quantum dots*, Phys. stat. sol C **1**, 1391-1396 (2004).
- [43] S. Kalliakos, T. Bretagnon, P. Lefebvre, T. Taliercio, B. Gil, N. Grandjean, B. Damilano, A. Dussaigne, et J. Massies, *Photoluminescence energy and linewidth in GaN/AlN stackings of quantum dot planes*, J. Appl. Phys. **96**, 180-5 (2004).
- [44] T. Bretagnon, S. Kalliakos, P. Lefebvre, P. Valvin, B. Gil, N. Grandjean, A. Dussaigne, B. Damilano, et J. Massies, *Time dependence of the photoluminescence of GaN/AlN quantum dots under high photoexcitation*, Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics **68**, 205301-1-5 (2003).
- [45] J. J. Song et W. Shan, *Optical properties and lasing in GaN*, dans *Group III Nitride Semiconductor Compounds, Physics and Applications*, Ed. B. Gil (Clarendon Press, Oxford, 1998), p. 182-241.
- [46] K. Moumanis, A. Helman, F. Fossard, M. Tchernycheva, A. Lusson, F. H. Julien, B. Damilano, N. Grandjean, et J. Massies, *Intraband absorptions in GaN/AlN quantum dots in the wavelength range of 1.27-2.4 μm* , Appl. Phys. Lett. **82**, 868-70 (2003).
- [47] G. Salvati, O. Martinez, M. Mazzoni, F. Rossi, N. Armani, P. Gucciardi, A. Vinattieri, D. Alderighi, M. Colocci, M. A. Gonzalez, L. F. Sanz-Santacruz, et J. Massies, *Optical and structural characterization of GaN/AlN quantum dots grown on Si(111)*, Journal of Physics: Condensed Matter **14**, 13329-36 (2002).
- [48] O. Martinez, M. Mazzoni, F. Rossi, N. Armani, G. Salvati, P. P. Lottici, et D. Bersani, *Cathodoluminescence and micro-Raman characterisation of GaN/AlN QDs grown on Si(111)*, Phys. stat. sol. A **195**, 26-31 (2003).
- [49] J. Kudrna, P. G. Gucciardi, A. Vinattieri, M. Colocci, B. Damilano, F. Semond, N. Grandjean, et J. Massies, *Steady-state and time-resolved near-field optical spectroscopy of GaN/AlN quantum dots and InGaN/GaN quantum wells*, Phys. stat. sol. A **190**, 155-60 (2002).
- [50] P. Vagos, *Transitions intersousbandes photo-induites dans les puits quantiques et super-réseaux GaAs/(Al,Ga)As*, Thesis, Université de Paris-Sud, 1994.
- [51] P. Voisin, *Optical and magneto-optical absorption in quantum wells and superlattices*, dans *Heterojunctions and Semiconductor Superlattices*, Ed. G. Allan, G. Bastard, N. Boccara, M. Lannoo, et M. Voos (Springer-Verlag, Berlin, 1986).
- [52] S. Kalliakos, P. Lefebvre, et T. Taliercio, *Photo-induced interband absorption in group-III nitride quantum wells*, Physica E **17**, 247-9 (2003).
- [53] A. Helman, F. Fossard, M. Tchernycheva, K. Moumanis, A. Lusson, F. Julien, B. Damilano, N. Grandjean, J. Massies, C. Adelman, B. Daudin, et D. Le-Si-Dang, *Intraband spectroscopy of self-organized GaN/AlN quantum dots*, Physica E **17**, 60-3 (2003).

Conclusions

Avec ce travail de thèse, nous avons démarré la recherche sur les matériaux nitrures d'éléments III pour les optoélectronique unipolaire à l'Institut d'Electronique Fondamentale. Les résultats obtenus ont prouvé les potentialités des hétérostructures de GaN/AlN pour les applications aux longueurs d'onde des télécommunications. En particulier, les transitions intrabandes ont été démontrées à $\lambda \approx 1.55 \mu\text{m}$ dans les puits et les boîtes quantiques de GaN/AlN en phase wurtzite.

Dans les puits quantiques, les absorptions inter-sous-bandes sont ajustables dans la gamme des longueurs d'onde entre 1.4-2.1 μm en faisant varier l'épaisseur du puits GaN. La comparaison entre les mesures structurales de RBS, rayons-X et TEM d'une part et les mesures optiques de photoluminescence et d'absorption inter-sous-bandes d'autre part, a permis de mettre en évidence les phénomènes de localisation des porteurs dus aux fluctuations d'épaisseur aux interfaces. Une forte interaction entre les étapes de croissance, la caractérisation structurale et les mesures optiques s'est révélée indispensable et fructueuse tout au cours de ce travail. En dépit des gros progrès des techniques de croissance, les matériaux nitrures n'ont toujours pas atteint une qualité cristalline comparable à celle des autres semiconducteurs III-V. Le contrôle du dopage et la densité des dislocations élevée restent des points qui nécessitent amélioration.

Le modèle de calcul auto-coherent Schrödinger-Poisson, élaboré au laboratoire par M.Tchernycheva, a démontré l'importance des effets du dopage sur l'énergie des transitions inter-sous-bandes qui ont été, jusqu'à présent, négligés dans la littérature. Ce modèle permet d'expliquer, à travers l'interaction d'échange, le décalage vers les hautes énergies de la transition inter-sous-bande avec la densité des porteurs dans les puits. La comparaison des résultats expérimentaux avec les calculs a permis d'affiner certains paramètres de matériaux, connus jusqu'à présent avec une forte incertitude. Il s'agit de la discontinuité de polarisation ($\Delta P/\epsilon\epsilon_0$) à l'interface GaN/AlN que nous estimons à $9 \pm 1 \text{MV/cm}$, ainsi que de la valeur de la discontinuité en bande de conduction dépendant de la contrainte et proche de 1.78 eV.

Une contribution originale a été donnée par la démonstration des absorptions dans la bande de conduction des boîtes de GaN/AlN auto-organisées. Ce système c'est montré extrêmement riche, mais aussi complexe, due au confinement dans les trois directions dans l'espace et à la présence des champs internes. Une distinction doit être faite entre les nanostructures d'une taille supérieure à 2 nm selon la direction de croissance et les nanostructures plus petites avec une dimension verticale inférieure. Dans les premières, que ce soient des boîtes ou des puits

quantiques, le confinement est défini par la valeur du champ interne. Dans les deuxièmes, c'est effectivement la taille des nanostructures qui détermine la positions des niveaux et permet d'obtenir des transitions à 1.55 μm .

En tenant compte des spécificités de ces matériaux, il est possible à l'heure actuelle d'envisager la conception et l'élaboration des premiers dispositifs unipolaires à base de GaN/AlN. Un premier pas a été fait dans ce travail vers la réalisation des photodétecteurs à puits et à boîtes quantiques fonctionnant dans le proche infrarouge. L'optimisation du dessin de la structure et des procédés technologiques devrait, dans un futur proche, conduire à la démonstration des premiers dispositifs.

Liste des publications

- [1] A. Helman, M. Tchernycheva, A. Lusson, E. Warde, F. H. Julien, K. Moumanis, G. Fishman, E. Monroy, B. Daudin, D. L. S. Dang, E. Bellet-Amalric, et D. Jalabert
Intersubband spectroscopy of doped and undoped GaN/AlN quantum wells grown by molecular-beam epitaxy
Applied Physics Letters **83**, 5196-8 (2003).
- [2] A. Helman, F. Fossarda, M. Tchernycheva, K. Moumanis, A. Lusson, F. Julien, B. Damilano, N. Grandjean, J. Massies, C. Adelman, B. Daudin, et D. Le-Si-Dang
Intraband spectroscopy of self-organized GaN/AlN quantum dots
Physica E **17**, 60-3 (2003).
- [3] K. Moumanis, A. Helman, F. Fossard, M. Tchernycheva, A. Lusson, F. H. Julien, B. Damilano, N. Grandjean, et J. Massies
Intraband absorptions in GaN/AlN quantum dots in the wavelength range of 1.27-2.4 μm
Applied Physics Letters **82**, 868-70 (2003).
- [4] A. Helman, M. Tchernycheva, A. Lusson, E. Warde, F. H. Julien, E. Monroy, F. Fossard, Le-Si-Dang, et B. Daudin,
Intersubband absorptions in doped and undoped GaN/AlN quantum wells at telecommunication wavelengths grown on sapphire and 6H-SiC substrates
GaN and Related Alloys 2003 Symposium. 1, Boston, MA, USA, 2004
Mater. Res. Soc, Warrendale, PA, USA, p. xxi+834.
- [5] A. Helman, K. Moumanis, M. Tchernycheva, A. Lusson, F. Julien, B. Damilano, N. Grandjean, J. Massies, C. Adelman, F. Fossard, D. Le-Si-Dang, et B. Daudin,
Spectroscopy of intraband electron confinement in self-assembled GaN/AlN quantum dots
GaN and Related Alloys 2003 Symposium. 1, Boston, MA, USA, 2004
Mater. Res. Soc, Warrendale, PA, USA, p. xxi+834.
- [6] A. Helman, M. Tchernycheva, K. Moumanis, A. Lusson, F. H. Julien, F. Fossard, E. Monroy, B. Daudin, D. Le Si Dang, B. Damilano, et N. Grandjean
Spectroscopy of the electron states in self-organized GaN/AlN quantum dots
Physica Status Solidi C **1**, 1456-60 (2004).
- [7] A. Helman, M. Tchernycheva, A. Lusson, E. Warde, F. H. Julien, E. Monroy, F. Fossard, D. Le Si Dang, et B. Daudin
Intersubband absorptions in doped and undoped GaN/AlN quantum wells at telecommunication wavelengths
Physica Status Solidi C **1**, 1454-1455 (2004).

- [8] A. Helman, M. Tchernycheva, K. Moumanis, A. Lusson, E. Warde, F. H. Julien, E. Monroy, F. Fossard, B. Daudin, et D. Le Si Dang,
Intraband transitions in GaN/AlN quantum wells grown on sapphire (0001) and 6H-SiC substrates
10th International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Lyon, France, 2003
Materials Science Forum, Trans Tech Publications LTD, p. 1589-1592.
- [9] M. Hermann, E. Monroy, A. Helman, B. Baur, M. Albrecht, B. Daudin, O. Ambacher, M. Stutzmann, et M. Eickhoff
Vertical transport in group III-nitride heterostructures and application in AlN/GaN resonant tunneling diodes
Physica Status Solidi C **1**, 2210-2227 (2004).
- [10] F. Fossard, A. Helman, G. Fishman, F. H. Julien, J. Brault, M. Gendry, E. Peronne, A. Alexandrou, S. E. Schacham, G. Bahir, et E. Finkman
Spectroscopy of the electronic states in InAs quantum dots grown on $In_xAl_{1-x}As/InP(001)$
Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics **69**, 155333-1-6 (2004).
- [11] F. Fossard, A. Helman, F. H. Julien, M. Gendry, J. Brault, E. Peronne, A. Alexandrou, S. E. Schacham, et E. Finkman
Intraband spectroscopy of self-organized InAs/InAlAs nanostructures grown on InP(001)
Physica E **17**, 82-3 (2003).