



HAL
open science

Nitrures semiconducteurs III-V : croissance, transport électronique et applications aux transistors

Robert Mouillet

► **To cite this version:**

Robert Mouillet. Nitrures semiconducteurs III-V : croissance, transport électronique et applications aux transistors. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2004. Français. NNT: . tel-00011499

HAL Id: tel-00011499

<https://theses.hal.science/tel-00011499>

Submitted on 20 Sep 2006

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

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

ECOLE NORMALE SUPERIEURE

Département de Physique



Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI

Spécialité : Sciences des Matériaux

Présentée par

Robert Mouillet

Pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS VI

Sujet de Thèse :

Nitrides semiconducteurs III-V:

croissance, transport électronique et applications aux transistors

Soutenue le 22 Mars 2004 devant le jury composé de :

F. Alexandre

Examineur

J.-Y. Duboz

Rapporteur

Y. Guldner

Directeur de thèse

J.-C. Harmand

Examineur

E. Tournié

Rapporteur

W. Sacks

Examineur

*Je dédie cette thèse à mes parents,
et rends hommage à mes grands-parents*

Remerciements

Une partie de cette thèse me donne l'occasion de revenir en arrière dans le temps et d'exprimer ma gratitude à Messieurs A.-P. Legrand et T. Ootani qui m'ont aidé à partir en stage au Japon en troisième année de l'ESPCI. C'est en effet au cours de ce stage que j'ai décidé de me spécialiser dans les semiconducteurs, et c'est aussi grâce à A.-P. Legrand que j'ai fait alors la connaissance d'A. Hirano. Ce dernier me proposa d'effectuer mon CSN sur un sujet qui allait par la suite orienter mon sujet de thèse : la détection de flamme par les nitrures III-V. Je ne pourrai jamais remercier suffisamment A. Hirano pour les efforts innombrables qu'il a déployés pour faciliter mon séjour, mais aussi pour m'avoir donné l'occasion de connaître un exemple japonais de génie. Je m'incline très respectueusement devant Monsieur T. Kagajou qui m'a accepté au Département de Recherche d'Osakagas, et devant Messieurs M. Takeuchi et H. Nakano pour le montage du contrat au sein du Kansai Research Institute.

Je décidai de retourner en France lorsque Y. Guldner me fit l'honneur de prendre la direction de cette thèse, car j'avais apprécié la qualité exceptionnelle de son enseignement lorsqu'il fut mon professeur de DEA. De fait, il s'averra être aussi un directeur de thèse idéal: je le trouvai toujours à mon écoute malgré ses multiples fonctions, et ses explications impeccables jalonnèrent mes recherches. Merci Yves!

Il a su s'entourer d'une équipe joyeuse qui a guidé avec beaucoup d'attentions mes expériences de résonance cyclotron: E. Deleporte (présente au début), S. Hameau et L.-A. de Vaulchier; je vous souhaite de beaux résultats avec la nouvelle bobine. Je remercie également le service de cryogénie de l'ENS pour sa disponibilité.

J.-C. Harmand fut, par les faits, mon co-directeur de thèse au LPN: je lui dois l'apprentissage passionnant de l'épitaxie, un nombre incalculable d'heures à discuter de résultats, d'idées et de perspectives, durant lesquelles son optimisme et sa passion pour la recherche auront fait contrepoids à mon scepticisme parfois exacerbé par les résultats, et d'autres heures encore qu'il passa à corriger et à rendre plus compréhensibles mes écrits. Merci Jean-Christophe!

La liste est longue de ceux à qui je sais gré d'un service ou d'une aide – A. Cavanna et A. Nedelcu (Hall), F. Pardo et J.-L. Pelouard (mesures TBH), P. Hisope (He₁), R. Teissier et C. Dupuis (process), L. Largeau (RX), L. Travers (épitaxie), V. Sallet (TBH), L. Couraud, X. Lafosse et L. Leroy (métallisation), O. Oria, E. Halbwachs et E. Eusèbe (S. I.) – et la liste est plus longue encore de ceux avec qui j'ai passé de bons moments au réfectoire, au foot ou en

soirées et qui ont contribué à ce que je garde un excellent souvenir du LPN. Je vous souhaite à tous une bonne continuation.

Le lecteur comprendra que cette thèse est le fruit du travail de nombreuses personnes, aussi sympathiques que motivées, et de la collaboration efficace entre plusieurs laboratoires. J'adresse en ce sens mes sincères remerciements à E. Tournié et son ancienne équipe pour les résultats et les échantillons du CRHEA, à F. Alexandre pour les plaques MOCVD qu'il a bien voulu épitaxier *in extremis*, à A. Raymond pour les expériences d'effet Hall quantique, ainsi qu'aux personnes de Picogiga —notamment H. Lahrèche, G. Ungaro, P. Bove et R. Langer— qui nous ont dépannés pendant le déménagement du LPN. Je suis reconnaissant envers C. Delalande et M. Voos de m'avoir laissé pénétrer dans ce temple de la Science qu'est l'ENS, et je suis tout autant reconnaissant envers M. Bensoussan et J.-Y. Marzin pour avoir joué pleinement le jeu de la collaboration en m'accueillant durant 3 ans au LPN.

J'exprime ma plus profonde gratitude à E. Tournié et J.-Y. Duboz pour leurs rapports très fouillés, et à F. Alexandre et W. Sacks pour avoir accepté de faire partie du jury.

Last but not least, je salue chaleureusement mon frère, ma sœur, ma famille en Italie, et mes amis du Japon et de France qui, par leur présence, ont inscrit dans le temps cette période floue qu'est la thèse. Puisse Isabelle profiter de ma meilleure humeur maintenant que la "phase terminale" est passée.

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION..... | 4 |
| CHAPITRE I INTERET DES MATERIAUX Ga(IN,Sb)AsN..... | 7 |
| I.A. <i>Enjeux économiques</i> | 7 |
| I.B. <i>Une solution possible : les matériaux $Ga_{1-z}(In_zSb_y)As_{1-x-y}N_x$</i> | 8 |
| I.C. <i>Historique et état de l'art</i> | 9 |
| I.C.1. Avancées technologiques..... | 9 |
| I.C.2. Synthèse des données scientifiques sur les matériaux Ga(In, Sb)AsN..... | 12 |
| I.C.2.a. Propriétés communément admises..... | 13 |
| I.C.2.b. Localisation des porteurs..... | 16 |
| I.C.2.c. Effet du recuit..... | 20 |
| I.C.2.d. Les interprétations et modèles actuels..... | 21 |
| CHAPITRE II CROISSANCE DES ECHANTILLONS..... | 25 |
| II.A. <i>Pourquoi l'Epitaxie par Jet Moléculaire (EJM)?</i> | 25 |
| II.B. <i>Introduction d'azote dans les couches épitaxiées</i> | 25 |
| II.B.1. Fonctionnement de la source plasma..... | 25 |
| II.B.2. Mesure de la concentration en azote..... | 29 |
| II.C. <i>Croissance bidimensionnelle des couches azotées</i> | 30 |
| II.C.1. Nécessité de la croissance 2D et mise en évidence par RHEED..... | 30 |
| II.C.2. Etude de la croissance bidimensionnelle dans GaAsN..... | 32 |
| II.C.3. En résumé..... | 40 |
| II.D. <i>Croissance des structures à modulation de dopage</i> | 42 |
| II.D.1. Caractéristiques des couches..... | 42 |
| II.D.2. Arrêt de croissance : gestion de la température de croissance..... | 44 |
| CHAPITRE III CARACTERISATION DU MATERIAU PAR EFFET HALL ET RESONANCE CYCLOTRON .. | 46 |
| III.A. <i>Mobilité et concentration de porteurs de couches épaisses</i> | 46 |
| III.A.1. Couches (In)GaAsN dopées <i>n</i> | 47 |
| III.A.2. Comparaison avec les couches épitaxiées aux organométalliques..... | 50 |
| III.A.3. Couches (In)GaAs(Sb)N dopées <i>p</i> | 51 |
| III.A.4. Effet du recuit..... | 52 |
| III.A.5. En résumé..... | 54 |

| | |
|---|-----------|
| <i>III.B. Etude de la mobilité électronique de 4,2K à 295K dans les GE2D.....</i> | <i>55</i> |
| III.B.1. Etude de la mobilité du GE2D en fonction de la concentration d'azote | 55 |
| III.B.1.a. Mesures de la mobilité et de la densité de porteurs..... | 55 |
| III.B.1.b. Simulations des processus de diffusion et discussion | 59 |
| III.B.2. Effets de la température de croissance | 65 |
| III.B.3. Hétérostructures avec une barrière en GaAs..... | 66 |
| III.B.4. En résumé..... | 67 |
| <i>III.C. Résonance cyclotron dans les gaz bidimensionnels.....</i> | <i>68</i> |
| III.C.1. Résonance cyclotron à fréquence d'excitation fixe | 68 |
| III.C.2. Résonance cyclotron à fréquence d'excitation variable | 69 |
| III.C.2.a. Cas de l'hétérojonction avec un canal en GaAs | 70 |
| III.C.2.b. Cas des hétérostructures avec un canal en GaAsN | 71 |
| III.C.2.c. Discussion sur la valeur de la masse effective | 73 |
| III.C.2.d. Discussion sur l'origine du deuxième minimum de transmission | 74 |
| III.C.3. En résumé..... | 79 |
| CHAPITRE IV TRANSISTORS..... | 80 |
| <i>IV.A. Rappel des objectifs</i> | <i>80</i> |
| <i>IV.B. Choix des matériaux et structures des TBH.....</i> | <i>81</i> |
| IV.B.1. Discontinuités de bande | 81 |
| IV.B.2. Structures d'épitaxie | 82 |
| IV.B.3. Simulations de bandes: gradualité des jonctions..... | 82 |
| IV.B.4. Contact métallique sur p-Ga(In,Sb)AsN..... | 84 |
| <i>IV.C. Mesures de courants de base et de collecteur</i> | <i>86</i> |
| IV.C.1. Structure de référence | 86 |
| IV.C.2. TBH avec une base en GaAsSbN | 88 |
| IV.C.3. TBH avec une base en GaAsN..... | 93 |
| IV.C.4. Effets du recuit..... | 96 |
| IV.C.5. Réduction de la tension d'ouverture..... | 98 |
| IV.C.6. Comparaison avec l'état de l'art..... | 99 |
| IV.C.7. Résumé et améliorations possibles | 100 |

| | |
|---|-----|
| <i>Effet du recuit sur le blueshift</i> | 104 |
| <i>Mode opératoire de la croissance épitaxiale</i> | 106 |
| <i>Présentation du RHEED</i> | 110 |
| <i>Calcul de la densité volumique d'électrons</i> | 112 |
| <i>Procédé de mise en forme des transistors</i> | 114 |
| <i>Contact NiGeAu</i> | 118 |
| <i>Contact In</i> | 119 |
| | |
| <i>Détection d'U.V. par les matériaux grand gap (Al)GaN</i> | 120 |

Introduction

J'ai effectué mes travaux de recherche dans le cadre du projet REGINAL¹. Ce projet a pour objectif de déterminer le potentiel des nouveaux matériaux semiconducteurs de type Ga(In,Sb)As_{1-x}N_x pour les Transistors Bipolaires à Hétérojonction (TBH). En effet, ces matériaux ont la propriété de pouvoir être épitaxiés sur un substrat de GaAs tout en ayant une énergie de bande interdite plus petite que le GaAs. Ils sont donc a priori de bons candidats pour fabriquer de manière compétitive les circuits d'amplification de puissance à très faible tension d'alimentation indispensables pour les prochaines générations de téléphones portables. Les propriétés électroniques de ces matériaux sont cependant encore mal connues du fait de leur nouveauté. Nous comptons donc apporter une contribution expérimentale significative à la connaissance des propriétés de transport qui sont pertinentes pour la mise en œuvre des applications TBH. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux points suivants:

-La qualité de l'interface (Al)GaAs/Ga(In,Sb)AsN est un critère important pour l'hétérojonction émetteur-base, tant pour l'énergie d'injection des porteurs dans la base que pour le facteur d'idéalité de la jonction.

-L'efficacité de dopage des couches actives, la mobilité et la masse effective des porteurs sont les paramètres basiques pour les applications en micro-électronique.

-Les centres recombinants (centres profonds, défauts, dislocations...) liés aux impuretés ou à la qualité structurale du matériau lui-même, limitent le rendement des dispositifs.

¹ Projet financé par le Ministère de la Recherche et Technologie, auquel ont participé 3 laboratoires CNRS et 1 industriel:

-LPMC: Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Ecole Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France.

-LPN: Laboratoire de Photonique et Nanostructures, Route de Nozay, 91460 Marcoussis, France.

-CRHEA: Centre de Recherche sur l'Hétéroépitaxie et ses Applications, CNRS, Rue Bernard Grégory, Parc Sophia Antipolis, F-06560 Valbonne, France.

-S.A. Picogiga, Z. A. Courtabœuf, Les Ulis 91.

Ma thèse s'articule autour du thème principal de la croissance épitaxiale par jets moléculaires. Les expériences ont été menées au LPN et au LPMC et les résultats sont présentés dans le manuscrit selon les chapitres suivants:

Chapitre I :

L'intérêt des matériaux Ga(In,Sb)AsN est décrit, suivi d'un état de l'art synthétisant les résultats d'une décennie de recherche sur ces matériaux.

Chapitre II :

Les méthodes d'épitaxie par jet moléculaire (EJM) et de détermination des concentrations des différents constituants sont brièvement décrites. Nous² avons déterminé les **conditions de croissance** pour lesquelles il est possible:

- de faire une croissance bidimensionnelle du GaAsN indispensable à l'obtention d'interfaces abruptes avec les différents matériaux III-V.
- d'effectuer des variations de température de croissance qui optimisent la qualité des hétérostructures et qui permettent la comparaison entre les différents échantillons.

Chapitre III :

Nous avons étudié les **propriétés de transport des matériaux à faible teneur en azote**, par effet Hall classique³ et par résonance cyclotron dans l'infrarouge lointain⁴.

-Les caractérisations ont d'abord porté sur la **mobilité et la concentration de porteurs de type p et n dans les couches massives de Ga(In,Sb)AsN**. D'une part, cette étude permet de se faire une idée du transport des électrons à travers la base du transistor, bien qu'il s'agisse ici de transport de porteurs majoritaires et non de porteurs minoritaires. D'autre part, cela permet de vérifier l'efficacité du dopage p de la base constituée du matériau azoté. En effet, une base doit pouvoir être suffisamment fine pour limiter le temps de transit des électrons, et par conséquent doit être fortement dopée pour en réduire la résistance d'accès.

-Le transport dans le matériau massif fait apparaître des comportements fortement modifiés par la présence d'azote. Nous avons voulu éclaircir ce point en nous intéressant à **la mobilité et à la masse effective des électrons dans des hétérostructures à modulation de dopage** qui permettent de séparer les porteurs des dopants ionisés. Nous nous sommes alors concentrés sur

² LPN, groupe Elphyse.

³ LPN, groupe Elphyse et Phydys.

⁴ LPMC-ENS, équipe Y. Guldner.

l'étude du ternaire GaAsN plutôt que celui des quaternaires Ga(In,Sb)AsN car il nous est apparu que, d'une part l'azote est le facteur largement dominant des propriétés étudiées, d'autre part la présence d'un nouvel élément ne pouvait que compliquer l'interprétation de phénomènes déjà soumis à de nombreux paramètres intriqués et liés à l'incorporation d'azote.

Chapitre IV :

L'ingénierie des dispositifs **transistors** à base de Ga(In,Sb)AsN est décrite, et nous présentons les caractéristiques électriques⁵ de transistors Ga(Sb)AsN.

Annexes:

Outre des précisions étayant le contenu du manuscrit, le lecteur trouvera à la fin du manuscrit une annexe présentant brièvement les recherches que j'ai effectuées au Département de Recherche et Développement de la compagnie japonaise Osaka Gas⁶, de septembre 1999 à décembre 2000. Il s'agit de la détection d'UV par les matériaux grand gap Al(GaN).

⁵ LPN, groupe Phydys.

⁶ Fundamental Research Laboratories, R & D Department, Osaka Gas Co., Ltd. 5F KRP 3rd Building, Chudoji-Awata-Machi 1, Kyoto 600-8815 sous contrat avec le Kansai Research Institute International Inc., 3F KRP 1st Building, 17 Chudoji-Minami-Machi, Shimogyo-Ku, Kyoto 600

Chapitre I Intérêt des matériaux Ga(In,Sb)AsN

I.A. Enjeux économiques

Le marché des circuits TBH connaît une progression extrêmement forte depuis quelques années grâce aux téléphones portables. En effet, le TBH présente de réels atouts pour la partie amplification de puissance du signal émis par les téléphones. Selon une étude réalisée en 98, plus de 30 % des amplificateurs de puissance GaAs étaient fabriqués en technologie TBH.

Une caractéristique importante du TBH est la tension $V_{\text{Base-Emetteur}}$ qu'il faut appliquer à la base par rapport à l'émetteur pour que le collecteur reçoive une densité de courant donnée. Cette "tension d'ouverture" est directement liée à la largeur de bande interdite du matériau qui constitue la base. A titre d'exemple, $V_{\text{ouverture}}$ vaut 1 volt dans les générations actuelles de TBH dont la base est en GaAs (bande interdite de 1,43 eV).

La tension d'alimentation délivrée par la batterie des appareils actuels est de 3 volts, contre 7 volts pour les générations antérieures. Cette tension baissera encore, car elle répond à une double logique : l'augmentation des performances globales du combiné (autonomie, poids, ...) et la baisse des prix de revient (un seul élément de batterie). De plus, des circuits CMOS en 0,18 μm fonctionnant sous 1,5 volt existent et seront intégrés aux téléphones portables dès que les coûts de fabrication le permettront. Ainsi, la future génération de téléphones fonctionnera avec des tensions d'alimentation d'environ 1,5 volt. Alors que les TBH à base de GaAs fonctionnent convenablement avec 3 volts, car il reste 2 volts utilisables, ce ne sera pas le cas lorsqu'il ne restera que 0,5 volt de tension utile.

Seuls les TBH sur substrat InP peuvent fonctionner à plus faible tension d'alimentation, car le matériau constitutif de la base est alors $\text{Ga}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As}$. Avec sa bande interdite de 0,75 eV, il permet une tension d'ouverture d'environ 0,5 volt. La solution des TBH sur InP n'est cependant pas compétitive sur le plan industriel. En effet, les substrats d'InP, trois fois plus chers que les substrats de GaAs à taille comparable, sont aussi beaucoup plus fragiles. Les substrats ne sont ainsi disponibles en volume qu'en 75 mm de diamètre. C'est ce dernier point qui en limite le développement industriel.

En revanche, l'industrie du GaAs a prouvé sa compétitivité dans le marché des amplificateurs de puissance pour téléphones portables, marché extrêmement concurrentiel. Les fonderies GaAs 150 mm ont atteint un degré de productivité approchant leurs homologues du silicium. Le

recours à des fréquences de fonctionnement toujours plus élevées (2 GHz, puis la bande des 2,4 - 6 GHz) avantage les solutions GaAs par rapport au silicium.

En résumé, on peut voir qu'aucune des technologies actuelles ne satisfera aux exigences futures en terme de compromis : tension d'alimentation / fréquence de fonctionnement / prix. Le développement de matériaux de nouvelle génération est donc indispensable.

I.B. Une solution possible : les matériaux $\text{Ga}_{1-z}(\text{In}_z, \text{Sb}_y) \text{As}_{1-x-y}\text{N}_x$

Les matériaux III-V à faible teneur en azote suscitent un intérêt croissant depuis une dizaine d'années, et des laboratoires de plus en plus nombreux publient des travaux sur ces matériaux. Parmi les alliages étudiés, le GaInAsN déposé sur GaAs est celui qui retient la plus grande attention car il permet d'obtenir de petites énergies de bandes interdites sur substrat GaAs, les plus faibles valeurs publiées au début de ma thèse approchant 0,9 eV⁷. Il permet donc d'étendre la gamme d'énergies de bande interdite disponible sur ce substrat. Par ailleurs, le GaInAsN peut s'accorder à la maille du GaAs pour un rapport de compositions In/N d'environ 3. Cette condition permet de s'affranchir de la limitation sur l'épaisseur qui existe dans l'épitaxie de couches contraintes pseudomorphiques du type GaInAs. Cette nouvelle famille d'alliages apporte donc un renouvellement important dans l'ingénierie des hétérostructures réalisées sur GaAs.

Bien que le matériau GaInAsN fasse l'objet de nombreux travaux visant à la réalisation de lasers émettant à 1,3μm, son potentiel pour la micro-électronique est peu connu lorsque le projet est initié en 2000. L'objectif principal est totalement inédit en épitaxie par jet moléculaire: le développement de cet alliage pour son incorporation dans une structure TBH. De plus, le projet propose l'étude d'un alliage alternatif sur lequel aucune investigation n'a été menée et pour lequel sont pressenties des caractéristiques mieux adaptées que celles du GaInAsN pour les TBH de type *npn*. Cet alliage est le GaSb_yAs_{1-x-y}N_x, dans lequel l'antimoine joue un rôle équivalent à celui de l'indium dans Ga_{1-z}In_zAs_{1-x}N_x. La différence principalement attendue concerne une optimisation des discontinuités de bande aux interfaces avec les autres III-V.

Par ailleurs, le développement de la famille des matériaux GaAsN a un potentiel qui dépasse la seule application TBH. Étudiée initialement pour l'optoélectronique et les lasers pour télécommunications optiques, elle s'applique aussi aux cellules photovoltaïques à très haut rendement.

⁷ A présent, le quinaire GaInSbAsN permet d'atteindre des énergies de luminescence encore plus basses.

I.C. Historique et état de l'art

Présentation synthétique des propriétés de Ga(In,Sb)AsN apparaissant dans les publications.

I.C.1. Avancées technologiques

Au début des années 90, les semiconducteurs III-V du type (Al, Ga, In)-(As,P) sur des substrats InP et GaAs sont à la base d'une vaste gamme de composants électroniques et optoélectroniques. L'ensemble des gammes de compositions accessibles ont été explorées, et l'obtention de nouvelles propriétés, notamment de nouvelles longueurs d'onde, s'obtiennent en faisant varier la dimensionnalité des systèmes (exemple: les boîtes quantiques InGaAs/GaAs). Il est cependant tentant d'explorer les autres éléments des colonnes III-V pour multiplier les choix de compositions. En particulier, compte tenu de l'énergie de bande interdite du GaN, l'ajout de l'élément N de la colonne V devrait en principe permettre d'obtenir des matériaux couvrant tout le spectre du visible. Or, les études portant sur l'incorporation d'azote ont été limitées jusque là à des concentrations de type impureté (i.e. $[N] < 10^{19} \text{cm}^{-3}$). Le dopage N de GaP a été largement étudié en raison de son importance dans la fabrication de diodes émettant dans le vert. En effet, les paires NN_i dans GaP donnent naissance à des centres de recombinaison radiative très efficaces pour les diodes luminescentes. La longueur d'onde d'émission peut être fixée du vert pour l'azote isolé, jusqu'au jaune et orange pour les différentes paires NN_i . Le mécanisme qui régit cette radiation a été expliqué par un effet de bande dans lequel le potentiel très localisé de N se mélange avec le caractère Γ de la fonction d'onde de l'électron formant l'exciton.

Le dopage N de GaAs est beaucoup moins courant à cette époque; il faut attendre 1984 pour que soit rapporté la luminescence d'une recombinaison excitonique liée à l'atome d'azote dans GaAs⁸, par application d'une forte pression hydrostatique. A ma connaissance, la première publication date de 1985⁹, dans laquelle le matériau est épitaxié en phase vapeur en présence d'ammoniaque, et présente de nombreux pics de luminescences dans le gap. Elle est suivie de seulement trois publications jusqu'en 92¹⁰. La prévision d'une très faible miscibilité entre GaN et GaAs pourrait expliquer cet apparent désintéressement de la communauté scientifique. En effet, des calculs thermodynamiques avaient prévu que la concentration en azote dans le GaAs ne

⁸ D.J. Wolford, J. A. Bradley, K. Fry and J. Thompson, in Proceedings of the 17th international conference on physics of Semiconductors, edited by J.D. Chadi and W.A. Harrison, springer-verlag, Newyork, 1984 p.627

⁹ R. Schwabe, W. Seifert, F. Bugge, R. Bindemann, V. F. Agekyan, S. V. Pogarev Solid State Commun. **55** 167 (1985)

¹⁰ J. Leymarie, M. Leroux, G. Neu Semic. Sci. Technol. **4** 235 (1989)

X. Liu, M.-E. Pistol, L. Samuelson, S. Schwetlick and M. Seifert Appl. Phys. Lett. **56** 1451 (1990)

X. Liu, M. E. Pistol, L. Samuelson, S. Schwetlick and W. Seifert Phys. Rev. B **42** 7504 (1990)

pourrait dépasser $\sim 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ sans séparation de phase¹¹. Cette très faible miscibilité serait due à la grande différence de taille et d'électronégativité entre l'azote et les atomes de la colonne III et V. Pourtant, l'avènement de sources d'azote efficaces pour la croissance de GaN et ses dérivés, et pour le dopage N des semi-conducteurs II-VI, ainsi que l'amélioration des techniques de croissance hors équilibre telles que l'EJM ou l'EPVOM, vont permettre d'atteindre des concentrations d'azote bien plus importantes. Le premier véritable alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ($x=1.6\%$) est obtenu en 1992¹² par MOCVD et craquage plasma de NH_3 , et marque le début d'un intérêt international pour les matériaux à base de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$. L'intérêt premier était d'ordre fondamental: étude de la croissance et des propriétés électroniques d'un alliage contenant des atomes très différents. Or la publication de 92¹² révèle un phénomène totalement inattendu qui va devenir le point crucial de l'intérêt suscité par ces matériaux : l'énergie de bande interdite de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ *diminue* très rapidement avec la teneur en azote ($\sim 180 \text{ meV} / \%\text{N}$).

Les premières études de ce nouveau matériau se sont d'abord concentrées sur l'évolution de l'énergie de bande interdite en fonction de la concentration d'azote, avec en toile de fond la compétition pour l'obtention des plus fortes concentrations sans séparation de phase¹³. La première épitaxie par jets moléculaires est réalisée en 94¹⁴ avec un bâti source-gaz et un plasma d' N_2 , et souligne déjà l'importance des conditions de croissance, notamment la nécessité de diminuer la température de croissance pour introduire l'azote. Le maximum de concentration d'azote sans séparation de phase est atteint en 97 avec $x=14,8\%$ ¹⁵. Cette grande différence de concentration entre les prédictions thermodynamiques et les résultats expérimentaux peut s'expliquer par des effets de surface qui permettent une situation métastable, que la croissance hors équilibre à forte vitesse "enterre" et maintient dans le volume¹⁶.

Le véritable engouement vient en 1995 lorsque la croissance et l'utilisation de l'alliage $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ sont suggérées pour des applications optoélectroniques¹⁷. Le quaternaire InGaAsN est un alliage particulièrement intéressant puisqu'il offre la possibilité, jusque là inaccessible, de créer une gamme d'alliages accordés en maille avec GaAs mais de bande

-
- | | | |
|-----------|--|--|
| 11 | G. B. Stringfellow G. B. Stringfellow, G. Hom I. H. Ho and G. B. Stringfellow | J. Electrochem. Soc. 119 1780 (1972) J. Electrochem. Soc. 124 1806 (1977) J. Cryst. Growth 178 1 (1997) |
| 12 | M. Weyers, M. Sato and H. Ando M. Weyers, M. Sato | Jpn. J. Appl. Phys. 31 L853 (1992) Appl. Phys. Lett. 62 1396 (1992) |
| 13 | J. W. Orton Y. Qiu, A. Nikishin, H. Temkin, V.A. Elyukhin and Yu. A. Kudravytsev Y. Qiu, A. Nikishin, H. Temkin, N. N. Faleev, Yu. A. Kudravytsev K. Uesugi, I. Suemune | J. Electron. Mater. 24 263 (1994) Appl. Phys. Lett. 70 2831 (1997) Appl. Phys. Lett. 70 3242 (1997) Jpn. J. Appl. Phys. 36 L1572 (1997) |
| 14 | M. Kondow, K. Uomi, K. Hosomi, T. Mozume | Jpn. J. Appl. Phys. 33 L1056 (1994) |
| 15 | W. G. Bi, C. W. Tu | Appl. Phys. Lett. 70 1608 (1997) |
| 16 | S. B. Zhang and A. Zunger S. B. Zhang and S. U. Huei | Appl. Phys. Lett. 71 677 (1997) Phys. Rev. Lett. 86 1789 (2001) |

interdite plus faible ($E_g < 1.4$ eV). En effet, l'indium et l'azote agissent de façons opposées sur le paramètre de maille, mais leurs effets sur la variation d'énergie de bande interdite se cumulent (voir §I.C.2.a.(ii)). Cette énergie peut théoriquement descendre bien en dessous de 1 eV. Ce matériau ouvre donc la voie à une nouvelle ingénierie des hétérostructures de semi-conducteurs sur substrat GaAs. Concrètement, l'amélioration des méthodes de croissance et l'usage systématique du recuit post-croissance ont permis l'obtention de sources infrarouge efficaces pour les télécommunications par fibre optique. Aujourd'hui, les résultats les plus avancés concernent les sources lasers vers $1,3\mu\text{m}$ mettant en œuvre des puits quantiques de InGaAsN. Des laboratoires ont démontré des structures lasers dont les densités de courant de seuil sont inférieures à $200\text{mA}/\text{cm}^2$. Des lasers à émission par la surface (VCSELs) ont été réalisés et leur fonctionnement en pompage électrique a été démontré à température ambiante. Pour une revue sur l'historique des dispositifs optiques à base de nitrures, le lecteur pourra consulter les articles de Ustinov et al. et de Kondow et al.¹⁸ (avec cependant le risque d'une certaine subjectivité...). A présent, les laboratoires sont en compétition pour la recherche de dispositifs émettant à $1.55\mu\text{m}$ ¹⁹. Les recherches sur les techniques d'incorporation d'azote continuent, mais elles portent moins sur la quantité que sur l'amélioration de la qualité et l'interprétation des mécanismes d'incorporation²⁰, notamment dans les quaternaires. Ces résultats mettent en

-
- 17** M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, Y. Yazawa Jpn. J. Appl. Phys. **35** 1273 (1996)
- 18** V. M. Ustinov, A. E. Zhukov Semic. Sci. Technol. **15** R41 (2000)
M. Kondow, T. Kitatani IEEE Proc.-Optoelectron **150** 9 (2003)
- 19** M. Fischer, M. Reinhardt, A. Forchel Electron. Lett. **36** 1208 (2000)
E. Tournie, M.-A. Pinault, S. Veizian, J. Massies, O. Tottereau Appl. Phys. Lett. **77** 2189 (2000)
V. M. Ustinov, A. E. Zhukov Semicond. Sci. Technol. **15** R41 (2000)
Harmand, Ungaro, Ramos, Rao, Saint-Girons, Teissier, Le Roux, Largeau, Patriarche J. Cryst. Growth **227** 553 (2001)
M. Kawaguchi, T. Miyamoto, E. Gouardes, T. Kondo, F. Koyama, K. Iga Appl. Phys. Lett. **80** 962 (2002)
D. Gollub, M. Fischer, A. Forchel Electron. Lett. **38** 812 (2002)
W. K. Loke, S. F. Yoon, T. K. Ng, S. Z. Wang, W. J. Fan J. Vac. Sci. Technol. B **20** 2091 (2002)
K. Uesugi, I. Suemune, H. Machida, N. Shimoyama Appl. Phys. Lett. **82** 898 (2003)
M. Fischer, D. Gollub, M. Reinhardt, M. Kamp, A. Forchel J. Cryst. Growth **251** 353 (2003)
L. H. Li, G. Patriarche, A. Lemaitre, L. Largeau, L. Travers, J. C. Harmand J. Cryst. Growth **251** 403 (2003)
- 20** R. Bhat, C. Caneau, L. Salamanca-Riba, W. Bi and C. W. Tu J. Cryst. Growth **195** 427 (1998)
Mars, Babic, Kaneko, Chang, Subramanya, Kruger, Perlin, Weber J. Vac. Sci. Technol. B **17** 1272 (1999)
T. Kitatani, M. Kondow, K. Nakahara, MC. Larson, Y. Yazawa, M. Okai, K. Uomi Journal of C. G. **201/202** 351 (1999)
Z. Pan, T. Miyamoto, D. Schlenker, F. Koyama, K. Iga Jpn. J. Appl. Phys. **38** 1012 (1999)
H. P. Xin, C. W. Tu and M. Geva Appl. Phys. Lett. **75** 1416 (1999)
I. A. Buyanova, W. M. Chen, B. Monemar, H. P. Xin and C. W. Tu Appl. Phys. Lett. **75** 3781 (1999)
T. Miyamoto, T. Kageyama, S. Makino, D. Schlenker, F. Koyama, K. Iga J. Cryst. Growth **209** 339 (2000)
Z. Pan, L. H. Li W. Zhang, Y. W. Li, R. H. Wu Appl. Phys. Lett. **77** 214 (2000)
W. Li, M. Pessa, J. Likonen Appl. Phys. Lett. **78** 2864 (2001)
M.-A. Pinault, E. Tournier Appl. Phys. Lett. **79** 3404 (2001)
D. Gotthold, S. Govindaraju, J. Reifsnider, G. Kinsey, J. Campbel, A. Holmes Jr. J. Vac. Sci. Technol. B **19** 1400 (2001)
Adamcyk, Tixier, Ruck, Schmidt, Tiedje, Fink, Jeffries, Karaiskaj, Kavanagh, Thewalt J. Vac. Sci. Technol. B **19** 1417 (2001)
Moody, Barletta, El-Masri, Roberts, Aumer, LeBoeuf, Bedair Appl. Phys. Lett. **80** 2475 (2002)
W. J. Fan, S. F. Yoon, T. K. Ng, S. Z. Wang, W. K. Loke, R. Liu, A. Wee Appl. Phys. Lett. **80** 4136 (2002)
V. A. Odnoblyudov Technical Physics Letters **28** 517 (2002)
C. Jin, S. A. Nikishin, V. I. Kuchinskii, H. Temkin and M. Holtz J. Appl. Phys. **91** 56 (2002)
S. Z. Wang, S. F. Yoon, W. K. Loke, T. K. Ng, W. J. Fan J. Vac. Sci. Technol. B **20** 1364 (2002)
W. K. Loke, S. F. Yoon, T. K. Ng, S. Z. Wang, W. J. Fan J. Vac. Sci. Technol. B **20** 2091 (2002)
J. M. Reifsnider, S. Govindajaru, A. L. Holmes Jr. J. Cryst. Growth **243** 396 (2002)
M. Kondow, T. Kitatani Semic. Sci. Technol. **17** 746 (2002)
I. Suemune, K. Uesugi, T.-Y. Seong Semic. Sci. Technol. **17** 755 (2002)
S. Blanc, A. Arnoult, H. Carrère, C. Fontaine Sol. Stat. Electron. **47** 395 (2003)

évidence une qualité optique du matériau GaInAsN suffisamment avancée pour rivaliser avec les performances des hétérostructures III-V plus classiques. Il est à noter que l'EJM présente historiquement de meilleurs résultats que la MOCVD dans ces dispositifs.

Comparativement, très peu de résultats sont publiés en ce qui concerne les dispositifs de transport. Trois publications concernent les photodiodes à cavité résonante²¹ et les cellules solaires multi-jonctions à haut rendement²². A notre connaissance, il n'existe que deux équipes ayant publié des résultats de TBH avec une base en InGaAsN^{23,24}. Très récemment, la revue "III-Vs Review"²⁵ a publié un article sur les avancées technologiques du InGaAsN et présente des entreprises susceptibles de commercialiser bientôt des dispositifs de transport. S'agit-il d'un effet d'annonce? Quoi qu'il en soit, il s'agit de travaux réalisés en MOCVD et l'originalité de nos travaux dans le cadre du projet REGINAL en EJM reste entière. Qui plus est, nous avons proposé d'essayer l'antimoine à la place de l'indium, ce qui constitue une nouveauté dans le domaine des propriétés de transport électronique.

I.C.2. Synthèse des données scientifiques sur les matériaux Ga(In, Sb)AsN

L'essentiel de la recherche a été motivée par l'obtention de sources laser à 1.3µm, puis à 1.55µm, pour les télécommunications par fibre optique. Les techniques optiques telles que photoluminescence, spectroscopie d'excitation de la photoluminescence, réflexion et absorption photomodulée, transitions interbandes par électroluminescence et spectroscopie ellipsométrique, spectroscopie Raman, ont donc été largement utilisées. Les résultats sont assez dispersés et il est encore difficile de se faire une idée précise du matériau; cela dit, il est possible de tirer les conclusions suivantes communément admises [(i)-(vii)], tant en EJM qu'en MOCVD. Les effets de localisation, de recuit, et les interprétations et différents modèles sont ensuite décrits. Les

| | | | | |
|--|--------------------------|------------|------|--------|
| H. Carrère, A. Arnoult, A. Ricard, X. Marie, T. Amand, E. Bedel-Pereira | Sol. Stat. Electron. | 47 | 399 | (2003) |
| Kurtz, Geisz, Keyes, Metzger, Friedman, Olson, Ptak, King, Karam | Appl. Phys. Lett. | 82 | 2634 | (2003) |
| H. Dumont, L. Auvray, J. Dazord, Y. Monteil, C. Bondoux, G. Patriarcho | J. Cryst. Growth | 243 | 441 | (2003) |
| G. Mussler, L. Däweritz, K. H. Ploog | J. Cryst. Growth | 251 | 399 | (2003) |
| A. Nishikawa, R. Katayama, K. Onabe, Y. Shiraki | J. Cryst. Growth | 251 | 427 | (2003) |
| ²¹ J. B. Heroux, X. Yang and W. I. Wang | Appl. Phys. Lett. | 75 | 2716 | (1999) |
| D. Gotthold, S. Govindaraju, J. Reifsnider, G. Kinsey, J. Campbell, A. Holmes Jr. | J. Vac. Sci. Technol. B | 19 | 1400 | (2001) |
| ²² S. R. Kurtz, A. A. Allerman, E. D. Jones, J. M. Gee, J. J. Banas and B. E. Hammons | Appl. Phys. Lett. | 74 | 729 | (1999) |
| ²³ P. C. Chang, A. G. Baca, N. Y. Li, X. M. Xie, H. Q. Hou, E. Armour | Appl. Phys. Lett. | 76 | 2262 | (2000) |
| P. C. Chang, A. G. Baca, N. Y. Li, P. R. Sharps, H. Q. Hou, J. R. Laroche and F. Ren | Appl. Phys. Lett. | 76 | 2788 | (2000) |
| P. W. Li, N. Y. Li and H. Q. Hou | Sol. State Electron. | 44 | 1169 | (2000) |
| Monier, Chang, Li, LaRoche, Baca, Hou, Ren, Pearnton | Sol. State Electron. | 44 | 1515 | (2000) |
| N. Y. Li, P. C. Chang, A. G. Baca, X. M. Xie, P. R. Sharps, H. Q. Hou | Electron. Lett. | 36 | 81 | (2000) |
| C. Monier, A. G. Baca, P. C. Chang, N. Y. Li, H. Q. Hou, F. Ren, S. J. Pearnton | Electron. Lett. | 37 | 198 | (2001) |
| Chang, Li, Baca, Hou, Monier, Laroche, Ren, Pearnton | IEEE Electron Dev. Lett. | 22 | 113 | (2001) |
| ²⁴ R. Welser, N. Pan, C. R. Lutz, D. P. Vu, P. J. Zampardi, R. L. Pierson, B. T. Mc Dermott | IEEE Electron Dev. Lett. | 21 | 196 | (2000) |
| R.E. Welser, P. M. DeLuca, N. Pan | IEEE Electron Dev. Lett. | 21 | 554 | (2000) |
| ²⁵ Roy Szweda | III-Vs Review | 16 | 36 | (2003) |

propriétés de transport publiées par les autres laboratoires ne sont pas présentées ici, mais on les trouvera dans les discussions de nos résultats au chapitre III.

I.C.2.a. Propriétés communément admises

- (i) Le niveau de l'azote substitutionnel dans le GaAsN fut déterminé par des mesures de PL à basse température en fonction de la pression, pour des concentrations diluées d'azote (de l'ordre de 10^{15} - 10^{16} cm⁻³). A pression ambiante, ce niveau n'est pas observable en PL. A partir d'une pression d'environ 24kbar, le niveau d'azote apparaît dans le gap de GaAs. L'extrapolation de ce niveau à pression ambiante donne un niveau situé à environ 180meV au dessus du point Γ du GaAs. Liu *et al.* ont mené une expérience similaire avec une concentration d'azote de l'ordre de 10^{17} cm⁻³. A cette concentration, des paires (ou "amas") d'azote sont visibles dans le gap environ 150meV en-dessous de la bande de conduction. Cependant aucun déplacement significatif de la bande de conduction n'est observé. Pour les concentrations supérieures à qqcs 10^{17} cm⁻³, l'incorporation d'azote s'accompagne d'une diminution de l'énergie de gap.
- (ii) Le gap fondamental E_0 de Ga(In,Sb)AsN est direct et le minimum de la bande de conduction est au point Γ . E_0 diminue de façon monotone avec l'addition de N²⁶, mais cette diminution est fortement non linéaire. En effet, le paramètre de courbure b ($E_g = xE_{gGaAs} + (1-x)E_{gGaN} - bx(1-x)$) est estimé à environ 20eV pour les concentrations d'azote étudiées dans cette thèse²⁷. A titre de comparaison, dans le cas de InGaAs, $b=0.45$ eV. La réduction de gap est d'environ 180meV pour 1% et 300meV pour 2% d'N, comme le confirme des mesures effectuées au LPN. La connaissance de cette valeur est importante pour l'ingénierie des bandes dans la base de nos structures TBH.

²⁶ M. Weyers, M. Sato and H. Ando *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** L853 (1992)
M. Weyers and M. Sato *Appl. Phys. Lett.* **62** 1396 (1992)
G. Pozina, I. Ivanov, B. Monemar, J. V. Thordson, T. G. Andersson *J. Appl. Phys.* **84** 3830 (1998)
I. A. Buyanova, W. M. Chen, G. Pozina, J. P. Bergman, B. Monemar, H. P. Xin, C. W. Tu *Appl. Phys. Lett.* **75** 501 (1999)
J. D. Perkins, A. Mascarenhas, Y. Zhang, J. F. Geisz, D. J. Freidman, J. M. Olson, S. R. Kurtz *Phys. Rev. Lett.* **82** 3312 (1999)
J. Sik, M. Schubert, G. Leibiger, V. Gottschalch, G. Kirpal and J. Humlicek *Appl. Phys. Lett.* **76** 2859 (2000)
Y. Zhang, A. Mascarenhas, H. P. Xin, C. W. Tu *Phys. Rev. B* **63** 161303 (2001)
R. Chtourou, F. Bousbih, S. Den Bouzid, F. F. Charfi, J. C. Harmand, G. Ungaro, L. Largeau *Appl. Phys. Lett.* **80** 2075 (2002)

²⁷ M. Kondow, K. Uomi, K. Hosomi and T. Mozume *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** L1056 (1994)
W. G. Bi and C. W. Tu *Appl. Phys. Lett.* **70** 1608 (1997)
T. Makimoto, H. Saito, T. Nishida and N. Kobayashi *Appl. Phys. Lett.* **70** 2984 (1997)
G. Pozina, I. Ivanov, B. Monemar, J. V. Thordson and T. G. Andersson *J. Appl. Phys.* **84** 3830 (1998)
Onabe *et al* *Phys. Stat. Solidi A* **176** 231 (1999)
R. Chtourou, F. Bousbih, S. Ben Bouzid, F. F. Charfi, J. C. Harmand, G. Ungaro, L. Largeau *Appl. Phys. Lett.* **80** 2075 (2002)
U. Tisch, E. Finkman, J. Salzman *Appl. Phys. Lett.* **81** 463 (2002)
A. Nishikawa, R. Katayama, K. Onabe, Y. Shiraki *J. Cryst. Growth* **251** 427 (2003)

- (iii) Au contraire, les transitions E_1 et $E_1+\Delta_1$ du GaAs, associées à la vallée L, sont déplacées vers les hautes énergies par adjonction d'azote²⁸. Il en est de même pour la transition dite "E₊" (et $E_++\Delta_0$) qui apparaît dans les composés azotés ($[N]>0.8\%$) et dont le déplacement est à peu près égal en valeur absolue à celui de E_0 ²⁹. En revanche, un changement en E_2 , associé à la vallée X, n'a pas été observé³⁰. Une transition supplémentaire E^* a été observée récemment³¹. Ces différentes observations impliquent des perturbations importantes et complexes de la bande de conduction qui peuvent affecter les mécanismes de transport électronique.
- (iv) La présence d'azote diminue de façon notable l'influence de la température et de la pression sur l'énergie fondamentale de Ga(In)As³².
- (v) La présence d'azote perturbe essentiellement la bande de conduction, mais il est difficile de dire si l'effet sur la bande de valence est totalement négligeable. Dans une hétérostructure GaAs/GaAsN, les électrons seront confinés dans le GaAsN. Cependant, le confinement des trous dans une telle hétérostructure n'est pas encore clairement établi, i. e. si une telle hétérostructure est de type I ou II. En effet les deux types ont été rapportés par la littérature³³. Il est en tout cas raisonnable de penser que la discontinuité de la bande

-
- ²⁸ J. Sik, M. Schubert, G. Leibiger, V. Gottschalch, G. Kirpal and J. Humlicek Appl. Phys. Lett. **76** 2859 (2000)
 G. Leibiger, V. Gottschalch, B. Rheinlander, J. Sik and M. Schubert Appl. Phys. Lett. **77** 1650 (2000)
 J. Wagner, K. Kohler, P. Ganser and N. Herres Appl. Phys. Lett. **77** 3592 (2000)
 W. K. Hung, M. Y. Chern, Y. F. Chen, Z. L. Yang, Y. S. Huang Phys. Rev. B **62** 13028 (2000)
 S. Matsumoto, H. Yaguchi, S. Kashiwase, T. Hashimoto, S. Yoshida, D. Aoki, K. Onabe J. Cryst. Growth **221** 481 (2000)
 G. Leibiger, V. Gottschalch, B. Rheinlander, J. Sik and M. Schubert J. Appl. Phys. **89** 4927 (2001)
 U. Tisch, E. Finkman, J. Salzman Phys. Rev. B **65** 153204 (2002)
- ²⁹ Shan, Walukiewicz, Ager III, Haller, Geisz, Friedman, Olson, Kurtz Phys. Rev. Lett. **82** 1221 (1999)
 S. Matsumoto, H. Yaguchi, S. Kashiwase, T. Hashimoto, S. Yoshida, D. Aoki, K. Onabe J. Cryst. Growth **221** 481 (2000)
 Klar, Grüning, Heimbrod, Koch, Höhnsdorf, Stolz, Vicente, Camassel Appl. Phys. Lett. **76** 3439 (2000)
 G. Leibiger, V. Gottschalch, B. Rheinlander, J. Sik and M. Schubert Appl. Phys. Lett. **77** 1650 (2000)
 J. Wagner, K. Kohler, P. Ganser and N. Herres Appl. Phys. Lett. **77** 3592 (2000)
 W. K. Hung, M. Y. Chern, Y. F. Chen, Z. L. Yang, Y. S. Huang Phys. Rev. B **62** 13028 (2000)
 J. D. Perkins, A. Mascarenhas, J. F. Geisz, D. J. Friedman Phys. Rev. B **64** 121301 (2001)
- ³⁰ S. Matsumoto, H. Yaguchi, S. Kashiwase, T. Hashimoto, S. Yoshida, D. Aoki, K. Onabe J. Cryst. Growth **221** 481 (2000)
- ³¹ J. D. Perkins, A. Mascarenhas, J. F. Geisz, H. P. Xin, C. W. Tu Phys. Rev. B **64** 121301 (2001)
- ³² P. Perlin, S. G. Subramanya, D. E. Mars, J. Kruger, N. A. Shapiro, H. Siegle, E. R. Weber Appl. Phys. Lett. **73** 3703 (1998)
 K. Uesugi, I. Suemune, T. Hasegawa, T. Akutagawa and T. Nakamura Appl. Phys. Lett. **76** 1285 (2000)
 A. Polimeni, M. Capizzi, M. Geddo, M. Fischer, M. Reinhardt, A. Forchel Appl. Phys. Lett. **77** 2870 (2000)
 I. Suemune, K. Uesugi and W. Walukiewicz Appl. Phys. Lett. **77** 3021 (2000)
 P. G. Szwacki and P. Boguslawski Phys. Rev. B **64** 161201 (2001)
 S. A. Lourenço, I. F. L. Dias, L. C. Poças, J. L. Duarte, J. B. B. de Oliveira, J. C. Harmand J. Appl. Phys. **93** 4475 (2003)
 A. Nishikawa, R. Katayama, K. Onabe, Y. Shiraki J. Cryst. Growth **251** 427 (2003)
- ³³ M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, Y. Yazawa Jpn. J. Appl. Phys. **35** 1273 (1996)
 T. Miyamoto, K. Takeuchi, F. Koyama, K. Iga IEEE Photonics Technol. Lett. **9** 1448 (1997)
 T. Kitatani, M. Kondow, T. Kikawa, Y. Yazawa, M. Okai and K. Uomi Jpn. J. Appl. Phys. **38** 5003 (1999)
 M. Hetterich, M. D. Dawson, A. Yu. Egorov, D. Bernklau and H. Riechert Appl. Phys. Lett. **76** 1030 (2000)
 B. Q. Sun, D. S. Jiang, X. D. Luo, Z. Y. Xu, Z. Pan, L. H. Li and R. H. Wu Appl. Phys. Lett. **76** 2862 (2000)
 Y. Zhang, A. Mascarenhas, H. P. Xin and C. W. Tu Phys. Rev. B **61** 4433 (2000)
 P. Krispin, S. G. Spruytte, J. S. Harris and K. H. Ploog J. Appl. Phys. **88** 4153 (2000)
 P. Krispin, S. G. Spruytte, J. S. Harris and K. H. Ploog J. Appl. Phys. **90** 2405 (2001)

de valence dépasse une dizaine de meV pour 1% d'azote; de fait, dans nos structures TBH, nous avons considéré que cette valeur était négligeable devant la discontinuité due aux autres éléments.

- (vi) Les échantillons contenant de l'azote voient leur propriété de photoluminescence fortement dégradée^{34,35,36,37,38,39,40,41}: diminution de l'intensité de plusieurs ordres de grandeur et élargissement des raies d'émission. Il est donc raisonnable de penser que l'incorporation d'azote crée une multitude de centres recombinants (élargissement) parmi lesquels des centres non-radiatifs (diminution de l'intensité).
- (vii) Le recuit thermique post-croissance a des effets importants, tant sur les échantillons épitaxiés par EJM que par EPVOM. Il augmente notamment l'intensité de photoluminescence de Ga(In,Sb)AsN, parfois de plusieurs ordres de grandeur, et diminue la largeur de raie (FWHM) de moitié environ. D'autre part, la position du maximum de PL est déplacée après recuit. La Figure I.C-1 présente les valeurs de ce déplacement d'après un ensemble de publications (les publications correspondantes sont présentées sous forme de tableau en annexe). Comme on peut le voir, les valeurs sont très dispersées, mais dans l'ensemble, le système est perturbé de plusieurs dizaines de meV. L'effet est donc important et les conséquences du recuit sur les propriétés de transport seront donc évaluées dans cette thèse.

| | | | | | |
|-----------|--|-----------------------|------------|-------|--------|
| | Klar, Gruning, Heimbrodt, Koch, Stolz, Vicente, Kamal Saadi, Lindsay, O'Reilly | Phys. Status Solidi B | 223 | 163 | (2001) |
| | I. A. Buyanova, G. Pozina, P. N. Hai, W. M. Chen, H. P. Xin, C. W. Tu | Phys. Rev. B | 63 | 33303 | (2001) |
| | Egorov, Odnobludov, Mamutin, Zhukov, Tsatsul'nikov, Kryzhanovskaya, Ustinov, Hong, Tu | J. Cryst Growth | 251 | 417 | (2003) |
| 34 | E. V. K. Rao, A. Ougazzden, Y. Le Bellego and M. Juhel | Appl. Phys. Lett. | 72 | 1409 | (1998) |
| 35 | G. Ungaro, G. Leroux, R. Teissier, J. C. Harmand | Electron. Lett. | 35 | 1246 | (1999) |
| 36 | I. A. Buyanova, W. M. Chen, G. Pozina, J. P. Bergman, B. Monemar, H. P. Xin, C. W. Tu | Appl. Phys. Lett. | 75 | 501 | (1999) |
| 37 | H. P. Xin, K. L. Kavanagh, Z. Q. Zhu and C. W. Tu | Appl. Phys. Lett. | 74 | 2337 | (1999) |
| 38 | Harmand, Ungaro, Ramos, Rao, Saint-Girons, Taissier, Le Roux, Largeau, Patriarche | J. Cryst. Growth | 227 | 553 | (2001) |
| 39 | Grenouillet, Bru-Chevalier, Guillot, Gilet, Duvaut, Vannuffel, Million, Chenevas-Paule | Appl. Phys. Lett. | 76 | 2241 | (2000) |
| 40 | A. Polimeni, M. Capizzi, M. Geddo, M. Fischer, M. Reinhardt, A. Forchel | Appl. Phys. Lett. | 77 | 2870 | (2000) |
| 41 | M.-A. Pinault and E. Tournier | Appl. Phys. Lett. | 78 | 1562 | (2001) |

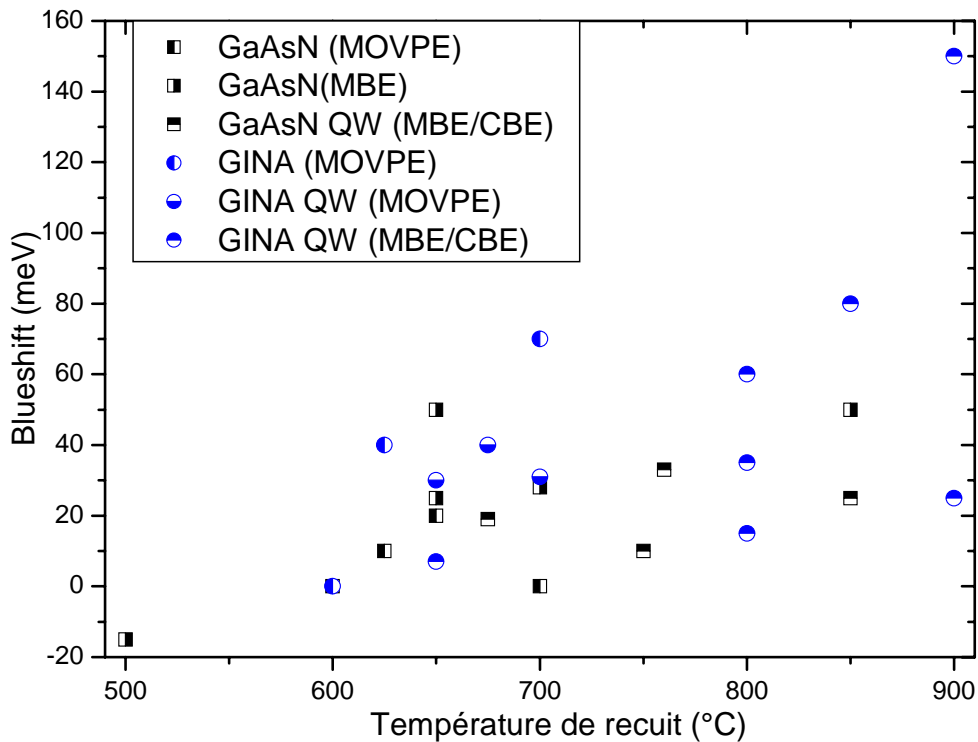


Figure I.C-1 Effet du recuit postcroissance sur la position du maximum de PL.

I.C.2.b. Localisation des porteurs

Ce paragraphe a pour objet de présenter les phénomènes de localisation de porteurs observés dans les expériences d'optique des alliages azotés, particulièrement en luminescence (PL)⁴². Comme il est probable que ces phénomènes de localisation influencent la mobilité des porteurs, il est d'un intérêt primordial de connaître leur origine.

A. Preuves de la localisation des porteurs

L'allure de la PL dans les matériaux azotés est typiquement une raie asymétrique avec une coupure franche aux hautes énergies et une décroissance exponentielle aux basses énergies. La queue de haute énergie de la PL présente une pente dont la dépendance en température suit le facteur de Boltzmann; cela indique que ce sont des particules libres qui sont impliquées dans les recombinaisons. En revanche, la forme de la queue de basse énergie suggère une distribution d'états localisés^{43,44}. Les mesures de photoluminescence résolue en temps dans la queue de basse énergie ont montré que l'intensité, après excitation pulsée, décroît lentement suivant une

⁴² I. A. Buyanova, W. M. Chen, B. Monemar
et références citées dans cet article

MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **6** 2 (2001)

⁴³ A. Polimeni, M. Capizzi, M. Geddo

Phys. Rev. B **63** 195320 (2001)

⁴⁴ R. A. Mair, J. Y. Lin, H. X. Jiang, E. D. Jones, A. A. Allerman, S. R. Kurtz

Appl. Phys. Lett. **76** 188 (2000)

exponentielle³⁶. Selon Buyanova *et al.*³⁶, cette queue de basse énergie peut être attribuée à la recombinaison d'excitons piégés par des fluctuations de potentiel du bas de la bande de conduction, dues à une distribution aléatoire de composition. Cependant, une publication récente a étudié le temps de montée de l'intensité de PL et démontré qu'il ne pouvait pas s'agir non plus de recombinaison excitonique⁴⁵; il s'agirait alors de recombinaisons entre électrons liés et trous libres.

La dépendance en température de l'énergie du maximum de PL est inhabituelle: cette énergie diminue fortement de 10K à environ 70K, puis augmente de 80 à 140K environ; elle diminue de nouveau aux températures plus élevées, avec une évolution similaire aux III-V habituels (loi de Bose-Einstein ou de Varshni). Cela donne une forme en "S" à la PL en fonction de la température ("S-shape")^{38,39,43,46,47,48}, qui traduit la localisation de porteurs à basse température (Figure I.C-2).

On peut enfin constater la localisation de porteurs par la différence d'énergie entre absorption ou photoréflectance, et émission (PL) : des valeurs de 10 à 30 meV ont été publiées^{43,49,50}.

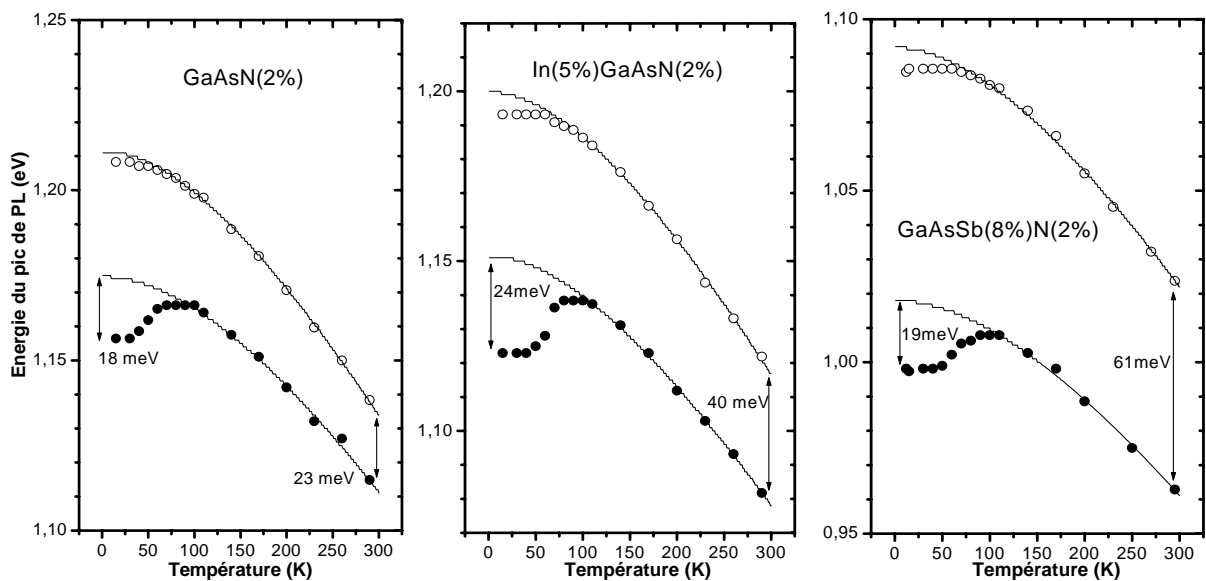


Figure I.C-2 Localisation des porteurs en PL, et effet du recuit à 800°C, 10' (cercles). [J. C. Harmand, LPN]

⁴⁵ B. Q. Sun, M. Gal, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish

⁴⁶ A. Kaschner, T. Lüttger, H. Born, A. Hoffmann, A. Yu. Egorov, H. Riechert, H. Yaguchi, S. Kikuchi, Y. Hijikata, S. Yoshida, D. Aoki, K. Onabe

⁴⁷ M.-A. Pinault, E. Tournier

⁴⁸ A. Polimeni, M. Capizzi, M. Geddo, M. Fischer, M. Reinhardt, A. Forchel

⁴⁹ M. Kondow, K. Uomi, K. Hosomi, T. Mozume

⁵⁰ K. Onabe, D. Aoki, J. Wu, H. Yaguchi, Y. Shiraki

Appl. Phys. Lett. **81** 4368 (2002)

Appl. Phys. Lett. **78** 1391 (2001)

Phys. Status Solidi B **228** 273 (2001)

Appl. Phys. Lett. **78** 1562 (2001)

Appl. Phys. Lett. **77** 2870 (2000)

Jpn. J. Appl. Phys. **33** L1056 (1994)

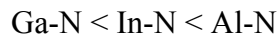
Phys. Status Solidi A **176** 231 (1999)

B. Origine de la localisation dans GINA

Xin *et al*³⁷ font état de variations de contrainte et d'un comportement type boîte quantique d'excitons localisés sur des niveaux profonds, dûs à la formation de régions riches en In et N dans des puits quantiques de GINA. Le recuit thermique renforce la séparation entre In et N d'une part et As de l'autre, en raison de la propension de l'azote à se placer dans les régions riches en In. Similairement, des nanodomains assimilables à des boîtes quantiques sont parfois observés au microscope électronique à transmission⁵¹, même dans des couches fines de 7nm de GINA⁵². Dans une expérience de diffusion Raman, l'introduction d'In dans GaAsN perturbe fortement la liaison Ga-N (470cm^{-1}) et provoque la formation d'une fraction importante de liaisons In-N⁵³, favorisées par un recuit 950°C pendant 15s ⁵⁴. Une expérience de spectroscopie de photoélectrons X⁵⁵ confirme la préférence de la liaison In-N sur la liaison Ga-N. Citons aussi la comparaison MBE/MOCVD réalisée par Kurtz *et al.* en transmission IR dans des couches de GINA⁵⁶: en MOCVD, le recuit 900°C pendant 10s fait apparaître des signaux relatifs aux liaisons In-N, tandis que le signal Ga-N disparaît; en MBE, un phénomène similaire se produit tandis que le signal Ga-N reste présent. Enfin, des modèles expliquent le blue-shift consécutif au recuit par les proportions relatives de liaisons N-(Ga_{4-n}, In_n) [n=0-4] avant et après recuit⁵⁷.

Par ailleurs, dans le cas de l'alliage AlGaAsN, la liaison Al-N (450cm^{-1}) est exclusive⁵⁸ dès 5% d'Al⁵⁴. Cela oblige à séparer systématiquement les couches AlGaAs et GaAsN par un tampon GaAs, par exemple dans les hétérostructures que nous avons étudiées (voir chapitre correspondant).

Ainsi, dans une matrice GaAs l'azote s'assemble préférentiellement de la façon suivante:



Cet ordre traduit certainement la compétition entre énergie de contrainte liée aux tailles des atomes $\text{Al} < \text{Ga} < \text{In}$ et énergie de liaison $\text{In-N} < \text{Ga-N} < \text{Al-N}$. On peut penser que les recuits révèlent d'autant plus cet ordre qu'ils transforment le cristal de son état métastable, dû à une croissance hors équilibre (MBE, MOCVD), à un état plus proche de l'équilibre thermodynamique.

-
- ⁵¹ P. R. Chalker, H. Davock, S. Thomas, T. B. Joyce, T. J. Bullough, R. J. Potter, N. Balkan J. Cryst. Growth **233** 1 (2001)
⁵² Volovik et al. Semic. Sci. Technol. **16** 186 (2001)
⁵³ J. Wagner, T. Geppert, K. Köhler, P. Ganser, N. Herres J. Appl. Phys. **90** 5027 (2001)
⁵⁴ J. Wagner, T. Geppert, K. Kohler, P. Ganser, M. Maier Sol. Stat. Electron. **47** 461 (2003)
⁵⁵ W. Chang, J. Lin, W. Zhou, S. J. Chua, Z. C. Feng Appl. Phys. Lett. **79** 4497 (2001)
⁵⁶ S. R. Kurtz, J. F. Klem, A. A. Allerman, R. M. Sieg, C. H. Seager, E. D Jones Appl. Phys. Lett. **80** 1379 (2002)
⁵⁷ Klar, Gruning, Koch, Schafer, Volz, Stolz, Heimbrodt, Kamal Saadi, Lindsay, O'Reilly Phys. Rev. B **64** 121203 (2001)
Duboz, Gupta, Wasilewski, Ramsey, Williams, Aers, Riel, Sproule Phys. Rev. B **66** 85313 (2002)
⁵⁸ A. Hashimoto Phys. Status Solidi B **228** 283 (2001)

De fait, il est probable que cette "hiérarchie" des premiers voisins de l'azote provoque des inhomogénéités de composition dans le GINA. De nombreuses publications suggèrent que ce sont ces inhomogénéités qui sont à l'origine de la localisation des porteurs dans GINA : fluctuations de compositions, d'épaisseur de puits ou de contrainte, qui devraient être a-priori observables sur plusieurs distances atomiques et former des régions dans le cristal^{37,41,44,47}, ou variations de composition à l'échelle de quelques voisins qui forment des amas ("clusters") de In-N et qui s'apparentent à des défauts ponctuels⁴³.

C. Origine de la localisation dans GaAsN

L'origine de la localisation dans les alliages azotés ne peut pas être attribuée à la seule répartition relative des atomes In et N. Tout d'abord, les premières expériences^{8,9,10} de photoluminescence dans GaAsN révélèrent déjà une forêt de pics excitoniques située sous la transition fondamentale, traduisant la présence de niveaux localisés sous la bande de conduction. Ensuite, le S-shape est observé à la fois dans GaAsN⁵⁹, GINA et GaAsSbN^{38,60}.

Même si des fluctuations de potentiel du bas de la bande de conduction peuvent provenir d'une fluctuation de composition et/ou de contrainte^{36,61}, la localisation dans le GaAsN est souvent associée à des "amas d'azote". Ce terme désigne les configurations qui diffèrent de l'azote substitutionnel situé "loin" des autres atomes d'azotes. Il peut s'agir d'une paire d'azote sur le même site ($[N-N]_{As}$) ou d'un azote substitutionnel apparié à un azote interstitiel ($N_{As}-N_i$), mais l'azote s'introduit principalement en site substitutionnel⁶². Il est donc plus probable que la localisation provienne de n-uplets d'azotes substitutionnels en position de j^{ième} plus proche voisin ($GaN_iN_j\dots$)^{8,9,10,63}. La nature et la concentration d'un type d'amas dépend de la probabilité qu'un atome d'azote se trouve proche d'un autre atome d'azote. Cette probabilité peut être le résultat d'une répartition aléatoire des atomes au moment de la croissance, ou peut s'écarter du pur aléatoire en raison d'une propension de l'azote à se regrouper. En effet, le GaAsN est difficile à

-
- | | | | | |
|---|-----------------------|------------|-------|--------|
| ⁵⁹ X. D. Luo, Z. Y. Xu, W. K. Ge, Z. Pan, L. H. Li, Y. W. Lin | Appl. Phys. Lett. | 79 | 958 | (2001) |
| H. Yaguchi, S. Kikuchi, Y. Hijikata, S. Yoshida, D. Aoki, K. Onabe | Phys. Status Solidi B | 228 | 273 | (2001) |
| Grenouillet, Bru-Chevallier, Guillot, Gilet, Ballet, Duvaut, Rolland, Million | J. Appl. Phys. | 91 | 5902 | (2002) |
| ⁶⁰ S. A. Lourenço, I. F. L. Dias, L. C. Poças, J. L. Duarte, J. B. B. de Oliveira, J. C. Harmand | J. Appl. Phys. | 93 | 4475 | (2003) |
| ⁶¹ I. A. Buyanova, W. M. Chen, B. Monemar, H. P. Xin, C. W. Tu | Mat. Sci. and Eng. B | 75 | 166 | (2000) |
| K. Matsuda, T. Saiki, M. Takahashi, A. Moto, S. Takagishi | Appl. Phys. Lett. | 78 | 1508 | (2001) |
| ⁶² Soo, Huang, Kao, Chen, Hulbert, Geisz, Kurtz, Olson, Kurtz, Jones, Allerman | Phys. Rev. B | 60 | 13605 | (1999) |
| ⁶³ T. Makimoto, N. Kobayashi | Appl. Phys. Lett. | 67 | 688 | (1995) |
| T. Makimoto, H. Saito, N. Kobayashi | Jpn. J. Appl. Phys. | 36 | 1694 | (1997) |
| T. Makimoto, H. Saito, T. Nishida, N. Kobayashi | Appl. Phys. Lett. | 70 | 2984 | (1997) |
| Mintairov, Blagnov, Melehin, Faleev, Merz, Qiu, Nikishin,, Temkin | Phys. Rev. B | 56 | 15836 | (1997) |
| H. Saito, T. Makimoto, N. Kobayashi | J. Cryst. Growth | 170 | 372 | (1997) |
| S. Francoeur, S. A. Nikishin, C. Jin, Y. Qiu, H. Temkin | Appl. Phys. Lett. | 75 | 1538 | (1999) |
| P. R. C. Kent, Alex Zunger | Appl. Phys. Lett. | 79 | 2339 | (2001) |
| Y. Zhang, A. Mascarenhas, J. F. Geisz, H.P. Xin, C. W. Tu | Phys. Rev. B | 63 | 85205 | (2001) |
| P. R. C. Kent, A. Zunger | Appl. Phys. Lett. | 82 | 559 | (2003) |

synthétiser en raison de sa tendance à se séparer en deux phases GaAs et GaN. C'est notamment le cas si on travaille à température usuelle de croissance du GaAs, vers 600°C. La croissance du GaAsN nécessite une température bien inférieure, et les meilleurs résultats en optique sont obtenus pour une croissance vers 440°C. Cela suggère qu'on empêche le regroupement de l'azote à la surface de croissance en limitant sa migration.

D. En conclusion

La répartition des différents atomes dans les alliages azotés (GaAsN, GINA, GaAsSbN) joue un rôle prépondérant dans les propriétés de ces alliages, notamment en luminescence pour laquelle les effets de localisation/piégeage de porteurs ont été mis en évidence. C'est l'*environnement* de l'azote qui régit partiellement ces effets. Il est probable que cet environnement influence aussi fortement la mobilité des porteurs.

I.C.2.c. Effet du recuit

Geisz⁶⁴, Saito⁶⁵ et Xin⁶⁶ ont postulé que l'hydrogène est à l'origine de la baisse d'intensité de photoluminescence dans les alliages azotés. En effet ils ont observé que durant la croissance par EPVOM et par EJM à source gaz, de l'hydrogène provenant des sources d'éléments V s'incorporait dans les couches; cette concentration d'hydrogène diminue après recuit thermique d'un facteur 2 environ tandis que l'intensité de PL s'accroît. Cependant, Miyamoto *et al*⁶⁷ trouvent également une amélioration de l'intensité de PL par recuit en EPVOM et en CBE assistée par plasma RF, alors que la concentration d'H est plus d'un ordre de grandeur plus basse en CBE qu'en EPVOM. Plus récemment, des expériences d'hydrogénation⁶⁸ ont montré que l'hydrogène passive totalement les effets de l'azote sur les diminutions de gap et d'intensité, tandis que le recuit les restitue. Ces effets sont donc contradictoires avec le postulat sus-cité. L'hydrogène ne peut donc pas être seul responsable de la dégradation des propriétés optiques.

Le premier effet du recuit est certainement une guérison de défauts ponctuels liés aux basses température de croissance, dont une manifestation pourrait être l'augmentation de l'intensité de PL. Un second effet est la redistribution des atomes qui change l'environnement

| | | | | |
|---|-------------------|------------|--------|--------|
| Luo, Huang, Xu, Yang, Liu, Ge, Zhang, Mascarenhas, Xin, Tu | Appl. Phys. Lett. | 82 | 1697 | (2003) |
| ⁶⁴ J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, S. R. Kurtz and B. M. Keyes | J. Cryst. Growth | 195 | 401 | (1998) |
| ⁶⁵ H. Saito, T. Makimoto, N. Kobayashi | J. Cryst. Growth | 195 | 416 | (1998) |
| ⁶⁶ H. P. Xin, C. W. Tu and M. Geva | Appl. Phys. Lett. | 75 | 1416 | (1999) |
| ⁶⁷ T. Miyamoto, T. Kageyama, S. Makino, D. Schlenker, F. Koyama, K. Iga | J. Cryst. Growth | 209 | 339 | (2000) |
| ⁶⁸ A. Janotti, S. B. Zhang, S.-H. Wei, C. G. Van de Walle | Phys. Rev. Lett. | 89 | 086403 | (2001) |
| Buyanova, Izadifard, Chen, Polimeni, Capizi, Xin, Tu | Appl. Phys. Lett. | 82 | 3662 | (2003) |

proche de l'azote, avec des conséquences importantes sur les propriétés du matériau, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent.

I.C.2.d. Les interprétations et modèles actuels

Nous avons vu en (i) que le niveau de l'azote substitutionnel "isolé" apparaît dans le gap pour une pression supérieure à 24kBar. La faible dépendance du niveau d'azote avec la pression montre que ce niveau ne suit pas le bas de bande de conduction X, L ou Γ . C'est un comportement que l'on retrouve pour les impuretés profondes et cela signifie une très forte liaison à courte distance. Cela implique que l'azote perturbe fortement le cristal et tous les états de la zone de Brillouin du cristal hôte.

Il existe trois principaux modèles pour expliquer les propriétés (ii)-(v) du Ga(In)AsN :

1. La compréhension du matériau a beaucoup progressé avec le modèle d'anticroisement de bandes de Shan *et al*, reconnu par de nombreuses équipes⁶⁹. Même si il est discuté, ce modèle est une explication simple et efficace des phénomènes (ii)-(v). En voici une présentation sommaire: l'azote substitutionnel crée une bande d'états liés dont l'énergie est située au-dessus du minimum de la bande de conduction du GaAs. Ces états interagissent avec les états de la bande de conduction et conduisent à un anticroisement de bande comme schématisé en Figure I.C-3, avec la création de deux bandes E_+ et E_- . Le nouveau bas de bande de conduction correspond au bas de la bande E. en $k=0$. On s'attend à une diminution du gap, à une distorsion de la courbure de bande et à une augmentation de la masse effective. Cependant, ce modèle ne prévoit aucun effet de localisation, compte-tenu du fait que le bas de la bande E. est essentiellement constitué d'états de la bande de conduction de GaAs.

⁶⁹ Shan, Walukiewicz, Ager III, Haller, Geisz, Friedman, Olson, Kurtz Phys. Rev. Lett. **82** 1221 (1999)
 C. Skierbiszewski, P. Perlin, P. Wisniewski, T. Suski, W. Walukiewicz, W. Shan, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, S. R. Kurtz Phys. Status Solidi B **216** 135 (1999)
 A. Lindsay, E. P. O'Reilly Solid State Commun. **112** 443 (1999)
 K. Uesugi, I. Suemune, T. Hasegawa, T. Akutagawa and T. Nakamura Appl. Phys. Lett. **76** 1285 (2000)
 C. Skierbiszewski Appl. Phys. Lett. **76** 2409 (2000)
 I. Suemune, K. Uesugi and W. Walukiewicz Appl. Phys. Lett. **77** 3021 (2000)
 W. Shan Phys. Rev. B **62** 4211 (2000)
 A. Polimeni, M. Capizzi, M. Geddo Phys. Rev. B **63** 195320 (2001)
 P. J. Klar, Gruning, Koch, Schafer, Volz, Stolz, Heimbrodt, Kamal Saadi, Lindsay, O'Reilly Phys. Rev. B **64** 121203 (2001)
 W. J. Fan, S. F. Yoon J. Appl. Phys. **90** 843 (2001)
 Klar et al. Semic. Sci. Technol. **17** 830 (2002)
 E. P. O'Reilly, A. Lindsey, S. Tomic, M. Kamal-Saadi Semic. Sci. Technol. **17** 870 (2002)
 R. Chtourou, F. Bousbih, S. Den Bouzid, F. F. Charfi, J. C. Harmand, G. Ungaro, L. Largeau Appl. Phys. Lett. **80** 2075 (2002)
 Duboz, Gupta, Wasilewski, Ramsey, Williams, Aers, Riel, Sproule Phys. Rev. B **66** 853313 (2002)
 F. Bousbih, S. Ben Bouzid, R. Chtourou, FF. Charfi, J. C. Harmand, G. Ungaro Material Science and engineering C **21** 251 (2002)

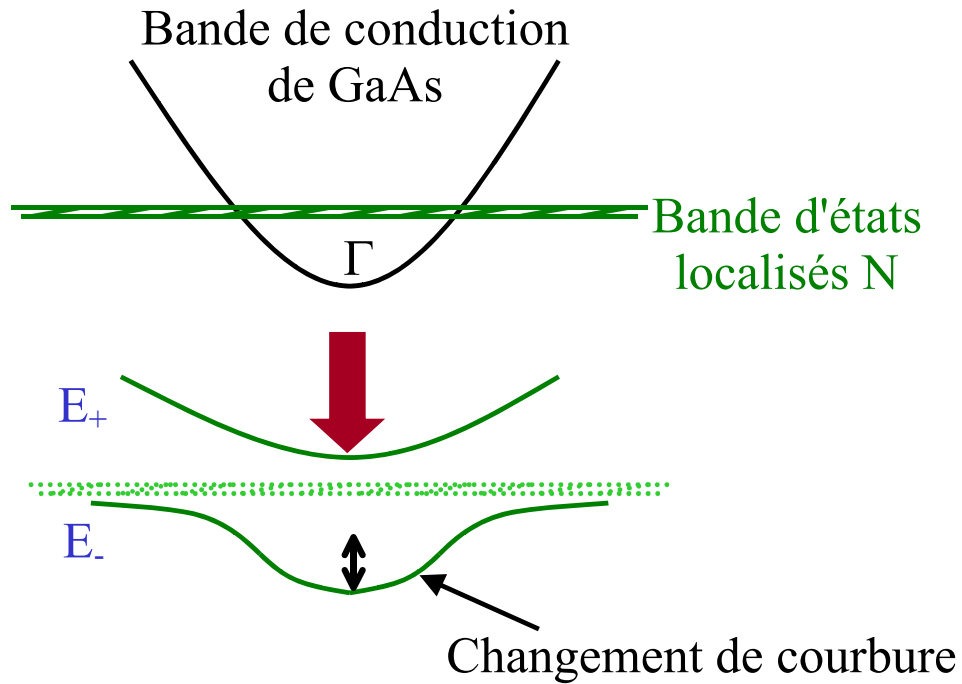


Figure I.C-3 Modèle d'anticroisement de bande

2. Le deuxième modèle fait aussi intervenir les mélanges d'états pour expliquer la diminution du gap. Cependant, l'origine même de ce mélange est complètement différente: il s'agit d'un couplage intrabande entre les niveaux Γ , L, X et dans une moindre mesure du niveau de l'azote, conséquence d'une rupture de symétrie cristalline engendrée par la présence d'azote⁷⁰. En effet, on peut remarquer que le GaN est un cristal qui se forme dans la géométrie hexagonale Wurzite et non dans la Blende, comme c'est le cas pour GaAs. De fait, lorsque l'atome d'azote, très différent en taille et en électronégativité, est introduit dans la matrice GaAs en site de symétrie Td, il crée une rupture de symétrie qui redéfinit la symétrie des états de la façon suivante: Γ_{1c} devient $a_1(\Gamma_{1c})$; L_{1c} devient $a_1(L_{1c})$ et $t_2(L_{1c})$; X_{1c} devient $a_1(X_{1c})$ et $e(X_{1c})$. Les états de symétrie a_1 peuvent alors se coupler entre eux et avec l'état $a_1(N)$ de l'azote (état résonant d'impureté, très localisé dans l'espace réel donc très délocalisé dans l'espace réciproque). Zunger *et al* ont déterminé par des calculs

⁷⁰ Pour une revue complète des études de Zunger et collaborateurs :
Présentations synthétiques:
et:
Dernier article:
Autres publications faisant référence à ces études:
Mintairov, Blagnov, Melehin, Faleev, Merz, Qiu, Nikishin, Temkin
T. Prokofieva, T. Sauncy, M. Seon, M. Holtz, Y. Qiu, S. Nikishin, H. Temkin
J. D. Perkins, A. Mascarenhas, Y. Zhang, J. F. Geisz, D. J. Freidman, J. M. Olson, S. R. Kurtz
E. D. Jones, N. A. Modine, A. A. Allerman, S. R. Kurtz, A. F. Wright, S. T. Tozer, X. Wei
Kozhevnikov, Nayanaramurti, Reedy, Xin, Tu, Mascarenhas, Zhang
J. Wagner, K. Kohler, P. Ganser and N. Herres
L. W. Wang
P. G. Szwacki, P. Boguslawski
U. Tisch, E. Finkman, J. Salzman

| | | | |
|-------------------|------------|--------|--------|
| Phys. Rev. B | 64 | 115208 | (2001) |
| Phys. Stat. Sol. | 216 | 117 | (1999) |
| Phys. Stat. Sol. | 228 | 253 | (2001) |
| Appl. Phys. Lett. | 82 | 559 | (2003) |
| Phys. Rev. B | 56 | 15836 | (1997) |
| Appl. Phys. Lett. | 73 | 1409 | (1998) |
| Phys. Rev. Lett. | 82 | 3312 | (1999) |
| Phys. Rev. B | 60 | 4430 | (1999) |
| Phys. Rev. B | 61 | 7861 | (2000) |
| Appl. Phys. Lett. | 77 | 3592 | (2000) |
| Appl. Phys. Lett. | 78 | 1565 | (2001) |
| Phys. Rev. B | 64 | 161201 | (2001) |
| Phys. Rev. B | 65 | 153204 | (2002) |

atomistiques basés sur des pseudopotentiels empiriques, que le bas de la bande de conduction E. de GaAsN est essentiellement formé d'états $a_1(\Gamma_{1c})$ et $a_1(L_{1c})$, avec une légère composante $a_1(N)$ et $a_1(X_{1c})$. Le "poids" relatif de $a_1(L_{1c})$ augmente au fur et à mesure que la concentration d'azote augmente. Or les états $a_1(L_{1c})$ ont une masse effective plus lourde que les états $a_1(\Gamma_{1c})$. Ce modèle prévoit donc aussi une augmentation de la masse effective. D'autre part, le bas de bande de conduction descend au fur et à mesure qu'augmente la concentration d'azote, et finit par recouvrir les niveaux liés aux clusters d'azotes situés dans le gap du GaAs. Ces niveaux contribuent à leur tour à la diminution du gap et introduisent une composante localisée supplémentaire aux états de la bande de conduction.

3. Le troisième modèle s'inspire de ce qui se passe avec le Si dans GaAs: la diminution de l'énergie de bande interdite provient de la formation d'une bande d'impuretés sous le minimum de bande de conduction⁷¹. Zhang et Mascarenhas ont estimé que le gap de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ diminue approximativement en $x^{2/3}$ pour les x faibles, alors que cette évolution est en $x^{1/3}$ pour le GaAs fortement dopé (par exemple au Si) et en x^1 pour un alliage (type $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$). Ils interprètent cela en terme de bande formée de paires d'azote peu profondes qui agissent comme des dopants isoélectroniques.

On constate donc que, malgré le nombre considérable de travaux sur les nouveaux matériaux (In)GaAs(Sb)N, l'origine physique de leurs propriétés électroniques demeurent largement incomprise.

⁷¹ Y. Zhang, A. Mascarenhas, H. P. Xin and C. W. Tu
 Y. Zhang, A. Mascarenhas, J. F. Geisz, H. P. Xin, C. W. Tu
 Y. Zhang, A. Mascarenhas, H. P. Xin, C. W. Tu

Phys. Rev. B **61** 7479 (2000)
 Phys. Rev. B **63** 85205 (2001)
 Phys. Rev. B **63** 161303 (2001)

Chapitre II Croissance des Echantillons

II.A. Pourquoi l'Épitaxie par Jet Moléculaire (EJM)?

Nous avons choisi, dans le cadre du projet Reginal, l'EJM comme méthode de croissance pour les raisons suivantes:

-Les matériaux GINA épitaxiés par jets moléculaires montraient de meilleures propriétés optoélectroniques que ceux réalisés en EPVOM, ce qui laissait penser que la qualité du matériau était meilleure en EJM. On pouvait donc espérer bénéficier de cet avantage pour les dispositifs micro-électroniques.

-D'un point de vue environnemental, l'EJM est un procédé moins contraignant que la technique alternative d'épitaxie en phase vapeur (EPVOM). En effet, dans l'EJM, fondée sur l'ultravide, il n'y a ni emploi ni rejet de gaz toxiques tels que les hydrures (ex.: arsine). Or les normes environnementales sont strictes dans l'industrie de l'épitaxie. L'emploi de l'EJM permet donc à Picogiga, coordinateur industriel du projet, de bénéficier d'une réglementation beaucoup moins contraignante, ce qui assure un avantage compétitif supplémentaire.

-Par ailleurs, la technique EPVOM est protégée par un brevet international de la société Rockwell. La technique EJM est au contraire librement exploitable.

II.B. Introduction d'azote dans les couches épitaxiées

Dans ce paragraphe, nous précisons les conditions dans lesquelles l'azote est introduit dans les échantillons épitaxiés au LPN. En ce qui concerne les généralités sur la technique EJM, le lecteur pourra se référer aux ouvrages cités en note de page⁷². Par ailleurs, notre mode opératoire d'épitaxie est décrit en annexe.

II.B.1. Fonctionnement de la source plasma

En EJM, deux sources primaires d'azote moléculaire sont communément utilisées: l'ammoniaque NH_3 et l'azote diatomique N_2 . NH_3 présente l'avantage d'être plus facilement dissociable mais implique la présence d'hydrogène durant la croissance. N_2 est commercialement

⁷² par exemple :
C. Thomas Foxon, *Acta Electronica*, **21**, 139 (1978)
A. Y. Cho and J. R. Arthur, *Progress in Solid-State Chemistry*, **10**, 157 (1975)
K. Ploog, *Crystal Growth, Properties and Applications*, Vol 3, p73 (1980)
J. Y. Tsao, *Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy*, Academic Press, San Diego (1993)

disponible avec une pureté atteignant 7N ($1-10^{-7}$) mais présente l'inconvénient d'être difficilement dissociable dans une cellule thermique classique (énergie de liaison de 7eV). On utilise donc des cellules à plasma pour dissocier N_2 en espèces actives telles qu'atomes, molécules excitées neutres, espèces chargées. Il existe trois types d'excitation du plasma: continue (DC), résonance cyclotron (RC) et radio-fréquence (RF). Les sources DC et RC présentent l'inconvénient de produire une plus grande quantité d'espèces ionisées, qui peuvent acquérir une énergie suffisante pour endommager l'état de surface de l'échantillon. Nous avons donc utilisé une source RF à 13,7MHz. La conception d'une telle source doit permettre le confinement du gaz à une pression adéquate pour l'établissement du plasma, et l'effusion contrôlée d'espèces actives vers le substrat.

Une source prototype a été mise au point au LPN⁷³. Elle est constituée d'une cavité plasma en nitrure de bore pyrolitique (PBN) dans laquelle arrive N_2 (Figure II.B-1). La sortie vers la chambre d'épitaxie des espèces actives se fait par 130 trous de 100 μ m de diamètre (Figure II.B-2). La caractéristique originale de cette cellule est la présence d'un cache qui coulisse devant la source, de sorte que les espèces issues du plasma n'arrivent pas directement sur l'échantillon. Cela permet de réduire d'un facteur 5000 le nombre d'espèces chargées et énergétiques non désirables, tout en conservant une incorporation significative d'espèces actives. Lorsque le débit d' N_2 (0.3~0.7scc) et la puissance (300~500W) du plasma sont fixés, la distance entre le cache et la sortie de la source permet de régler la quantité d'azote incorporée (Figure II.B-3).

⁷³ Giovanni Ungaro, Thèse de Doctorat soutenue en Octobre 200, Université Paris VI; une publication récente décrit le même type de cellule:
S. Z. Wang, S. F. Yoon, W. K. Loke, T. K. Ng, W. J. Fan J. Vac. Sci. Technol. B **20** 1364 (2002)

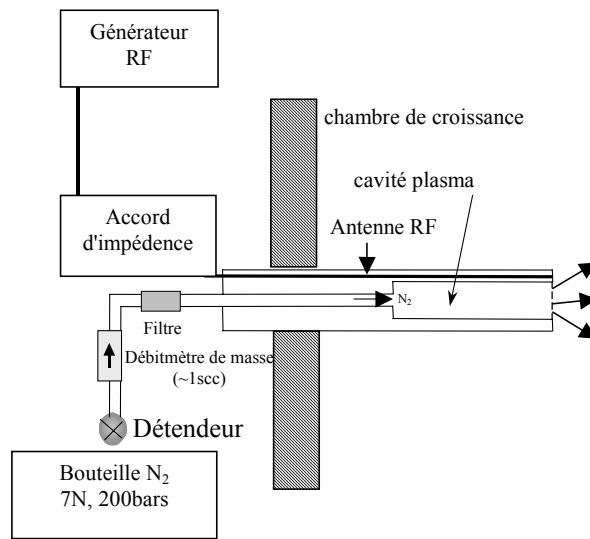


Figure II.B-1: Cellule plasma RF pour la production d'azote actif.

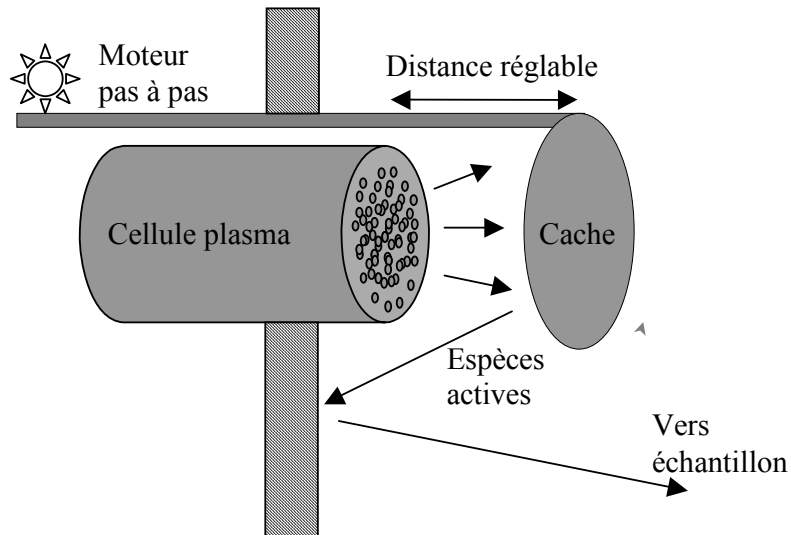


Figure II.B-2: Réglage de la distance cellule-cache pour la concentration en azote incorporé.

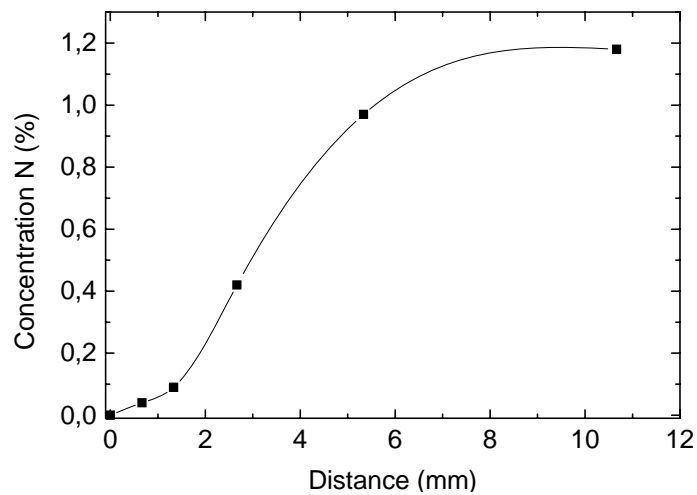


Figure II.B-3: Concentration d'azote incorporé en fonction de la distance cellule-cache, pour un débit d' N_2 et une puissance de plasma fixés.

Si l'extinction du plasma peut s'obtenir instantanément, permettant ainsi des interfaces abruptes de matériaux azotés à non-azotés, il n'en est pas de même de son allumage. En effet, ce dernier se fait en trois étapes :

1. Introduction d' N_2 dans la cellule, dont la sortie est la chambre d'épitaxie. Il est alors nécessaire de couper la pompe ionique qui n'est pas adaptée au pompage rapide de l'azote dont le débit est d'environ 0,5sccm (standard cm^3/mn); un vide résiduel d'environ $3 \cdot 10^{-6}$ Torr est alors maintenu par la pompe cryogénique.
2. Allumage qui doit se faire à une pression d' N_2 de quelques milli-Torr, mais qui reste peu efficace pour la production d'espèces actives (régime de « basse brillance » du plasma).
3. Fonctionnement à basse pression qui génère plus d'espèces actives (régime de « haute brillance »).

Les trois étapes prennent au moins 1 minute et nous prévoyons donc par sécurité 3' pour assurer l'allumage du plasma. En général, la couche azotée est précédée d'une couche non-azotée A. Comme nous n'interrompons pas la croissance pendant l'allumage du plasma, cela signifie que pendant les trois dernières minutes de croissance de la couche A :

1. La pression résiduelle est de $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ Torr avec présence d' N_2 .
2. La cellule produit une quantité négligeable d'espèces actives en régime de basse brillance.
3. Puis, la cellule produit une quantité non-négligeable d'espèces actives en régime de haute brillance (voir figure).

En ce qui concerne le premier point, on considère que la présence d' N_2 n'a pas d'influence sur la qualité des couches épitaxiées ni sur leur composition en azote en raison de l'inertie chimique de l' N_2 . En revanche il faut tenir compte du troisième point. En effet, même si le cache de la cellule plasma se trouve à la distance "0" de la cellule (Figure II.B-2), il laisse échapper quelques espèces actives résiduelles. La concentration en azote résultante dans une couche de GaAs est de quelques $10^{18} cm^{-3}$. C'est d'ailleurs de cette façon que nous avons réalisé nos échantillons de plus basses concentrations en azote. Or, il faut en tenir compte dans l'ingénierie des échantillons : il est préférable que l'extinction du plasma se déroule du côté où il est essentiel d'avoir une interface abrupte azote/pas d'azote. Nos structures à modulation de dopage GaAsN/AlGaAs sont basées sur les structures GaAs/AlGaAs classiques, pour lesquelles les meilleures performances sont obtenues avec la barrière se trouvant au dessus du canal (i.e. gaz bidimensionnel se trouvant en fin de canal, voir Chap. III). Cela est bien compatible avec l'extinction du plasma.

II.B.2. Mesure de la concentration en azote

La quantité d'azote incorporé dans les couches GaAsN est déterminée par deux manières différentes suivant la concentration. Pour les concentrations de l'ordre de 1%, nous avons fait appel aux compétences de L. Largeau (LPN), qui maîtrise les techniques de diffraction des rayons X (HRXRD). La haute résolution de cette technique permet de connaître la concentration d'azote à 0.05% près à condition que la couche soit suffisamment épaisse ($\sim 1\mu\text{m}$) et de connaître parfaitement son état de contrainte. Par contre, cette technique ne permet pas de déterminer des concentrations d'azote inférieures à $\sim 0,1\%$ pour lesquelles la différence de paramètre de maille entre le substrat (ou le buffer) et la couche épitaxiée est trop faible pour séparer suffisamment les pics de diffractions du GaAs et du GaAsN. C'est notamment le cas pour nos structures à modulation de dopage dans lesquelles nous avons mis moins de 0,5% d'azote. Dans ce cas, nous avons fait faire des mesures SIMS par Probion©.

Les couches quaternaires GINA et GaAsSbN utilisées dans cette étude contiennent environ 1-2% d'azote. Dans le cas du GINA, la présence d'In ne change pas le taux d'incorporation (ou coefficient de collage) de l'azote en EJM⁷⁴. Par conséquent, des couches de ternaire GaAsN ont été calibrées puis, avec les mêmes conditions d'incorporation d'azote, des couches GINA ont été épitaxiées et mesurées aux HRXRD pour déterminer la concentration d'In. En revanche dans le cas de GaAsSbN, la présence d'Sb influence l'incorporation d'azote⁷⁴. Il faut donc de nouveau faire appel au SIMS pour connaître les compositions précises. Il reste cependant possible de savoir par HRXRD si le quaternaire est à l'accord de maille avec GaAs, ce qui correspond à un rapport de concentration $[\text{Sb}]/[\text{N}] \sim 3$ (de même $[\text{In}]/[\text{N}] \sim 3$).

⁷⁴ J. C. Harmand, G. Ungaro, L. Largeau, G. Leroux

II.C. Croissance bidimensionnelle des couches azotées

II.C.1. Nécessité de la croissance 2D et mise en évidence par RHEED

Dans notre étude, nous avons épitaxié des hétérostructures pour des transistors bipolaires à hétérojonction et pour des gaz électroniques bidimensionnels (GE2D) à dopage modulé. Les interfaces entre les diverses couches doivent être, autant que possible, planes à la monocouche atomique près. En effet, dans le canal du GE2D la moindre variation d'épaisseur d'une couche conduit à une fluctuation de potentiel à l'interface. Il en résulte une perturbation des états électroniques pour le GE2D. Ces fluctuations agissent comme des centres diffusants qui affectent le transport du GE2D. Pour le transistor, une rugosité d'interface peut constituer une cause de courant de recombinaison parasite. Nous nous sommes donc attachés à nous placer dans des conditions de croissance qui permettent l'obtention d'interfaces abruptes. Pour cela, il est *nécessaire* de réaliser une croissance dite bidimensionnelle. Dans ce mode, la croissance se fait monocouche après monocouche. Le pendant de ce mode est la croissance tridimensionnelle dans laquelle les atomes arrivant à la surface se regroupent en îlots de plusieurs monocouches. Le RHEED est l'outil qui permet le contrôle in-situ du mode de croissance. Son principe de fonctionnement est rappelé en annexe.

Mise en évidence de la croissance bidimensionnelle par RHEED

Dans le cas général de la diffraction par un cristal 3D, l'intersection entre la sphère d'Ewald et le réseau réciproque est un diagramme de points. Lorsque l'incidence des électrons est faible sur une surface suffisamment plane, la diffraction concerne essentiellement les premières monocouches de surface et s'assimile à une diffraction par un cristal bidimensionnel. Le diagramme est alors un ensemble de tâches allongées (« raies ») perpendiculaires au plan diffractant et passant par les nœuds du réseau réciproque associé aux atomes de surface (tâches spéculaires). Ce cas se produit lorsque la croissance est bidimensionnelle. A l'inverse, en croissance tridimensionnelle, les électrons du RHEED rasant la surface "voient" les îlots de croissance comme autant de cristaux 3D et les raies tendent à disparaître au profit des tâches spéculaires. Nous vérifions donc la croissance bidimensionnelle par la présence de raies dans le spectre de diffraction.

Reconstructions de surface

Pour chaque atome de surface, l'absence d'un plan supérieur laisse deux liaisons dites « pendantes ». Dans le cas des atomes III, les liaisons pendantes sont dirigées suivant la direction

[110], alors que dans le cas des atomes V les liaisons pendantes sont dirigées suivant l'axe [1-1 0] (voir Figure II.C-5, p.37). Cette situation est instable et les atomes de surface se réorganisent pour minimiser l'énergie de surface : c'est la reconstruction de surface. Ces reconstructions induisent une nouvelle symétrie de surface différente de la symétrie de volume ; cette symétrie étant d'ordre moins élevé (plus « pauvre ») que celle du cristal, des raies de diffraction supplémentaires apparaissent. La maille de surface est caractérisée par rapport à la maille de volume selon la notation de Wood. Ces reconstructions sont fortement dépendantes de la température et de la stœchiométrie de la surface. Par exemple, pour un substrat de GaAs sous pression d'arsenic constante et en élevant la température de surface, on observe successivement les reconstructions⁷⁵ décrites au Tableau II.C-1. Ces reconstructions successives correspondent à des taux de recouvrement de la surface en arsenic de plus en plus faible lorsqu'on augmente la température, l'arsenic étant désorbé préférentiellement au gallium. Les reconstructions C (4×4), (2×4) et (3×1) sont dites stabilisées As, et la (4×2) stabilisée Ga.

L'introduction d'un troisième élément tel que l'azote perturbe ces reconstructions de surface, comme on le verra au paragraphe suivant.

| Composition de surface | Reconstruction de surface [110] × [1-1 0] | Température de transition en évaporation libre |
|------------------------|--|---|
| Très riche en As | C (4×4) | T <~ 460°C |
| Riche en As | (2×4) | T <~ 550°C |
| | (3×1) | T <~ 585°C |
| Riche en Ga | (4×2) | T > 585°C |

Tableau II.C-1 Reconstructions de surface pour du GaAs en évaporation libre

Pour résumer:

- Un diagramme de points est caractéristique d'une surface rugueuse qui peut être la conséquence d'une croissance tridimensionnelle ou d'une mauvaise préparation du substrat.
- Un diagramme de raies est caractéristique d'une surface lisse.
- Une sur-structure due à la différence des mailles de surface et de volume est la conséquence d'une reconstruction de surface.

⁷⁵ J. Massies, P. Etienne, F. Dezaly, N. T. Linh

II.C.2. Etude de la croissance bidimensionnelle dans GaAsN

Les échantillons azotés nécessitent une température de croissance (T_c) moins élevée que le GaAs et les meilleures propriétés optiques sont obtenues pour $T_c \sim 440^\circ\text{C}$. En revanche, il est connu que les meilleures propriétés de transport dans GaAs s'obtiennent pour une T_c de l'ordre de 600°C , alors qu'une température de 440°C induit des défauts liés notamment à un excès d'As. Nous avons donc pensé qu'il y avait un compromis à trouver pour l'application au transport entre température basse favorable à la croissance de GaAsN (du point de vue des propriétés optiques) et température haute favorable au transport dans la matrice GaAs. C'est l'objet de l'étude de la mobilité en fonction de T_c menée au chapitre III, dans les hétérostructures. Préliminairement à cette étude, nous avons voulu vérifier la gamme de T_c et de concentration d'azote ($[N]$) dans laquelle on peut épitaxier le GaAsN sans croissance 3D observable au RHEED. Les expériences suivantes sont menées:

-on fixe $[N] \sim 1,2\%$ et on fait varier T_c de 450°C à $\sim 585^\circ\text{C}$.

-on fixe $T_c \sim 570^\circ\text{C}$, et on regarde la gamme de $[N]$ qui permet la croissance 2D.

Nous avons déterminé les conditions de croissance des hétérostructures à modulation de dopage à partir de ces observations.

N. B. : Les concentrations d'azote sont évaluées dans des couches épitaxiées à $1\mu\text{m/h}$ et 450°C . Cependant, aucune mesure précise de la concentration d'azote n'ayant été effectuée pour les couches étudiées au RHEED, les concentrations mentionnées ici ne sont qu'une indication. Par ailleurs, la vitesse de croissance est de $\sim 2\text{\AA/s}$ pour toute l'étude, et la pression équivalente du flux d'As est de l'ordre de 1.10^{-5} Torr.

Les Figure II.C-1 et Figure II.C-2 montrent les diagrammes RHEED typiques observés sur les azimuts $[110]$ ("azimut $\frac{1}{2}$ ") et $[1-10]$ ("azimut $\frac{1}{4}$ ") correspondant à la reconstruction (2×4) , et leur évolution possible lors de l'incorporation d'azote. Les reconstructions sont appelées $\frac{1}{4}$ (a), $\frac{1}{2}$ (d) et $\frac{1}{3}$ (e); la $\frac{1}{3}$ apparaît après introduction d'azote dans certaines conditions. Le caractère tridimensionnel de la croissance se traduit par la concentration de l'intensité de diffraction sur les tâches spéculaires ((c) et (f)), avec, pour l'azimut $\frac{1}{4}$, la formation progressive de lignes en V dues à la diffusion inélastique des électrons (c). Un fait particulier est la "disparition" du milieu de la reconstruction $\frac{1}{4}$ (b) lorsqu'on introduit l'azote dans certaines conditions; cette reconstruction est différente de la $\frac{1}{3}$ (e), et ressemble à ce qui peut être observé dans le GaAs de façon intermédiaire lorsqu'on passe d'une reconstruction de surface (2×4) à une (3×1) (Tableau II.C-1, p.31).

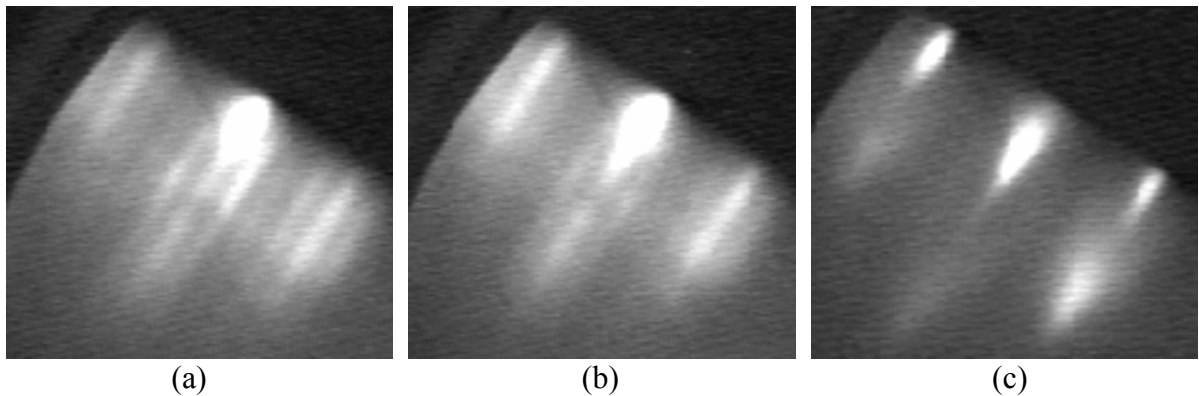


Figure II.C-1 Azimut $\frac{1}{4}$. (a) : reconstruction $\frac{1}{4}$ normale; (b) : milieu de $\frac{1}{4}$ disparu; (c) : caractère 3D

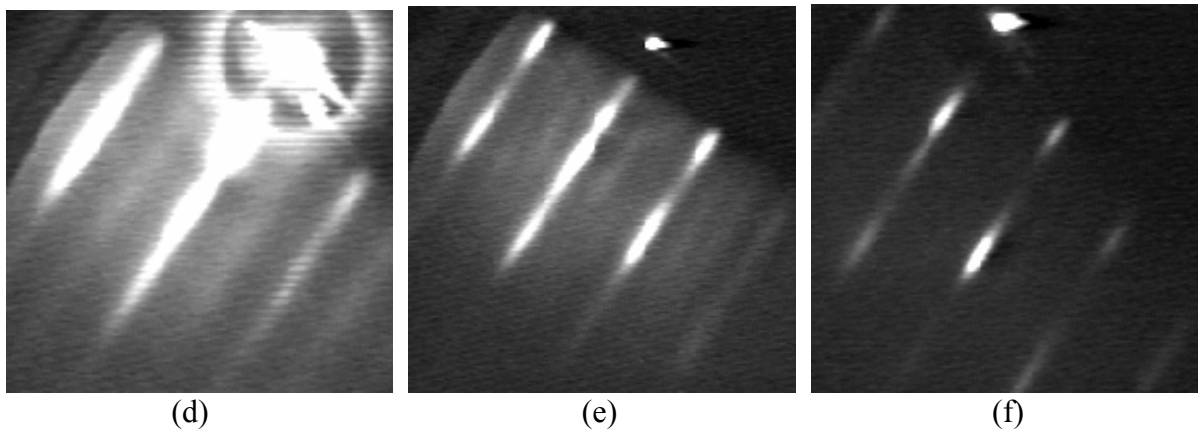


Figure II.C-2 Azimut $\frac{1}{2}$. (d) : reconstruction $\frac{1}{2}$ normale; (e) : reconstruction $\frac{1}{3}$; (f) : caractère 3D

A. Observations en fonction de la température

Le flux d'azote est maintenu constant tel que $[N] \sim 1,2\%$, et on fait varier la température de croissance T_c de 450°C à 585°C . Les mesures d'intensité RHEED des tâches spéculaires (Figure II.C-3) permettent de déterminer les domaines de température suivants:

Pour $T_c \leq 520^\circ\text{C}$, la croissance est bidimensionnelle et les reconstructions restent $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{4}$.

A $T_c \sim 530^\circ\text{C}$, la disparition du milieu de la raie $\frac{1}{4}$ et le passage $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{3}$ se font rapidement. L'intensité RHEED ne se stabilise pas et se concentre progressivement sur les tâches spéculaires; le diagramme se transforme alors en points caractéristiques d'une croissance 3D. C'est l'expression d'une rugosité ayant atteint une certaine extension verticale (typiquement quelques monocouches). Après coupure de l'azote, cette rugosité se transmet aux couches supérieures: le retour à un front de croissance type GaAs se fait lentement (Figure II.C-3, 530°C) par lissage progressif de la surface. Cependant, après une croissance prolongée de GaAsN ($\sim 7^\circ$), l'arrêt de l'azote ne suffit pas à retrouver une croissance 2D: il est alors nécessaire de faire un arrêt de croissance sous flux d'As pour "lisser" la surface. Les mêmes observations sont faites à 550°C et à $\sim 575^\circ\text{C}$.

Au delà de $T_c \sim 585^\circ\text{C}$, aucune évolution n'est observée. Nous avons alors testé la concentration d'azote aux rayons X: celle-ci est inférieure à la limite de détection de l'appareil ($\sim 0,1\%$). Pourtant, dans les mêmes conditions de croissance et de plasma, une couche épitaxiée à 450°C contient $1,2\%$; l'azote s'incorpore donc difficilement dans le GaAs à haute température de croissance.

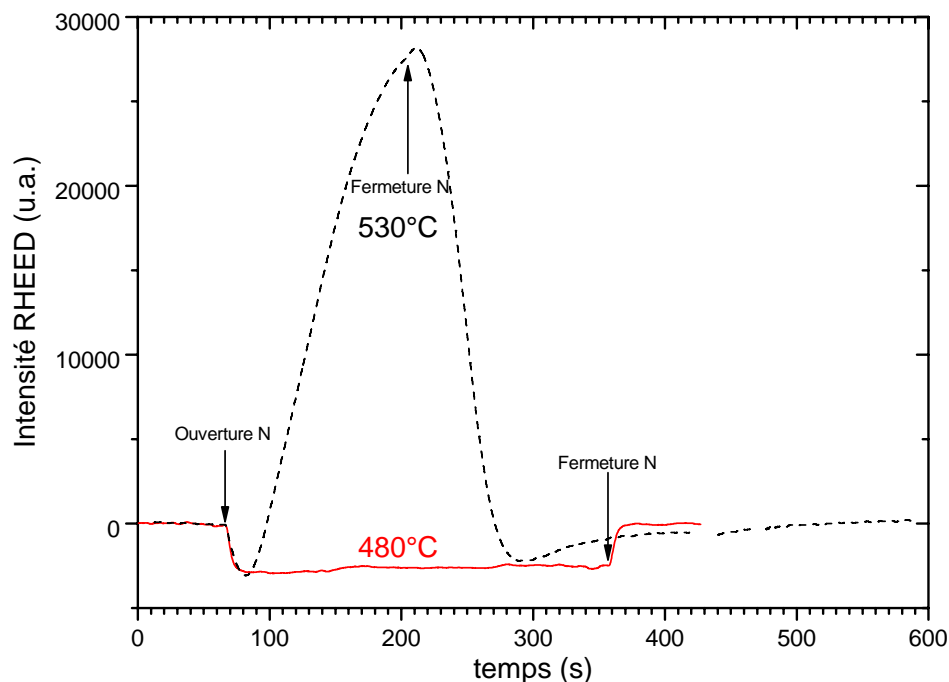


Figure II.C-3 Observation de tâches spéculaires suivant l'azimut $\frac{1}{2}$ à $T_c = 480^\circ\text{C}$ et 530°C . La fermeture d'azote à 530°C est réalisée préventivement pour éviter la formation d'une surface "irré récupérable".

B. Observations en fonction de la concentration d'azote

Pour étudier l'influence de $[N]$, nous nous plaçons à $\sim 570^\circ\text{C}$ dans le domaine des températures intermédiaires décrit précédemment où des changements importants sont observés. Les changements de reconstruction de surface et les passages à une croissance 3D sont observés à l'œil nu⁷⁶, et on chronomètre le temps entre l'ouverture de la vanne d'azote et le changement observé (Figure II.C-4). L'augmentation de $[N]$ accélère la transformation du front de croissance et notamment le passage au 3D. Cependant, pour une concentration inférieure à $\sim 0,2\%$, aucun changement n'est observé sur une durée de $\sim 5'$. Cette durée est supérieure au temps nécessaire à la croissance du canal dans nos structures à modulation de dopage ($\sim 500\text{\AA}$, 250s). On peut donc croître ces structures à T_c élevée de manière 2D jusqu'à $[N] \sim 0,2\%$, mais au-delà on risque d'avoir une rugosité d'interface importante. Pour pouvoir faire une croissance 2D à $[N] > 0,2\%$, il faut baisser T_c en dessous de 520°C comme nous l'avons vu précédemment. Cela fixe les conditions de croissance de nos hétérostructures.

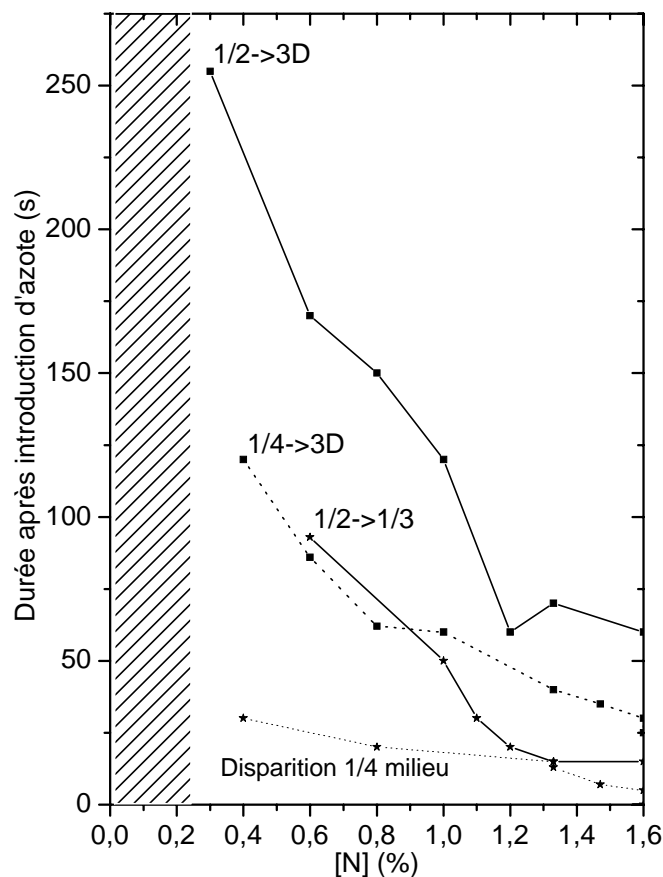
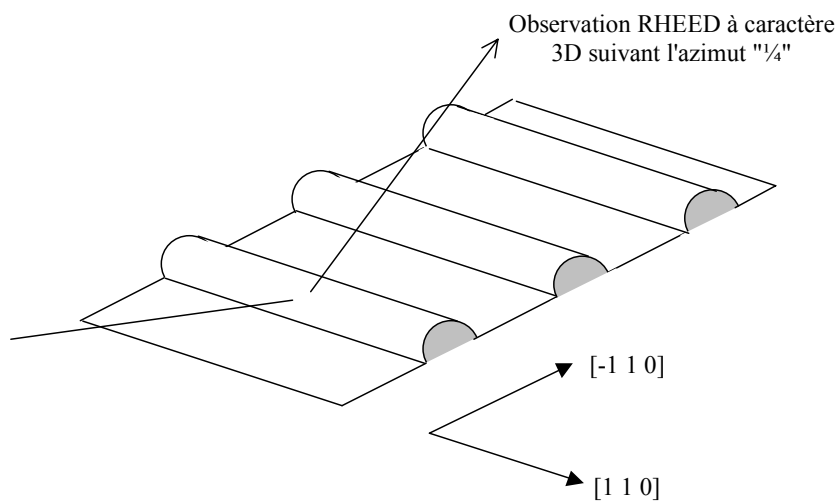


Figure II.C-4 Evolutions du diagramme RHEED suivant les azimuts $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{4}$ après introduction d'azote. $T_c \sim 570^\circ\text{C}$.

⁷⁶ Le critère est donc subjectif, mais cependant bien marqué pour les fortes concentrations d'azote.

Nous attribuons la disparition du milieu de la reconstruction $\frac{1}{4}$ à la rugosité induite par la présence d'azote: une corrélation entre les intensités des raies d'ordre fractionnaire et la rugosité de surface a en effet été observée dans une étude comparative STM/RHEED dans GaAs⁷⁷. Il est probable que la reconstruction $\frac{1}{3}$ trouve aussi son origine dans cette rugosité qui modifie l'énergie de surface et donc la répartition des dimères minimisant cette énergie.

Un fait remarquable est la différence qui existe entre les azimuts " $\frac{1}{2}$ " et " $\frac{1}{4}$ ": on continue à observer une croissance 2D suivant l'azimut $\frac{1}{2}$ alors qu'elle est déjà 3D suivant $\frac{1}{4}$. Cela implique que la croissance se développe *préférentiellement* dans les plans (-110) ⁷⁸, comme représenté sur la Figure II.C-5.



⁷⁷ J. Zhou, Q. Xue, H. Chaya, T. Hashizume, T. Sakurai

Appl. Phys. Lett. **64** 583 (1994)

⁷⁸ Un résultat similaire a été observé en croissance EPVOM sur une surface analysée par AFM. Cependant, l'orientation déterminée dans ce cas est perpendiculaire à celle que nous observons :

I. Suemune, N. Morooka, K. Uesugi, Y.-W. Ok, T.-Y. Seong

J. Cryst. Growth **221** 546 (2000)

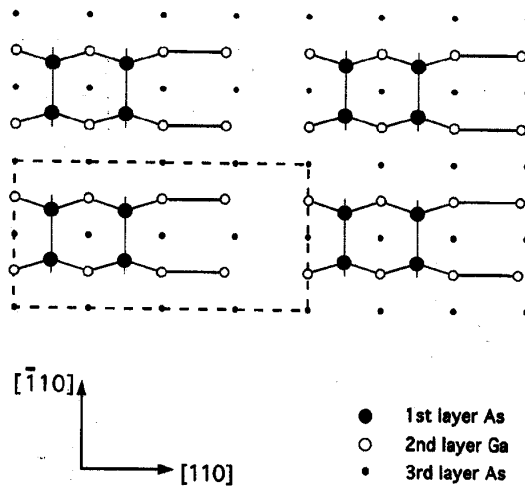


Figure II.C-5 Rugosité de surface GaAsN. Schéma de reconstruction 2×4 de GaAs (d'après Kneedler et al.⁷⁹).

C. Interprétations:

Nous proposons ici un modèle simplifié pour expliquer les observations précédentes, en considérant une surface parfaitement terminée Ga de GaAs et en supposant que les atomes d'As adsorbés ont un effet moyen sur toute la surface.

On représente en Figure II.C-6 l'alignement des atomes Ga suivant [110]. L'espèce active N* adsorbée interagit avec les atomes de surface par l'intermédiaires de forces Coulombiennes. On admet que N* "voit" un potentiel de surface Es périodique avec des minima Es(1) et des maxima Es(2).

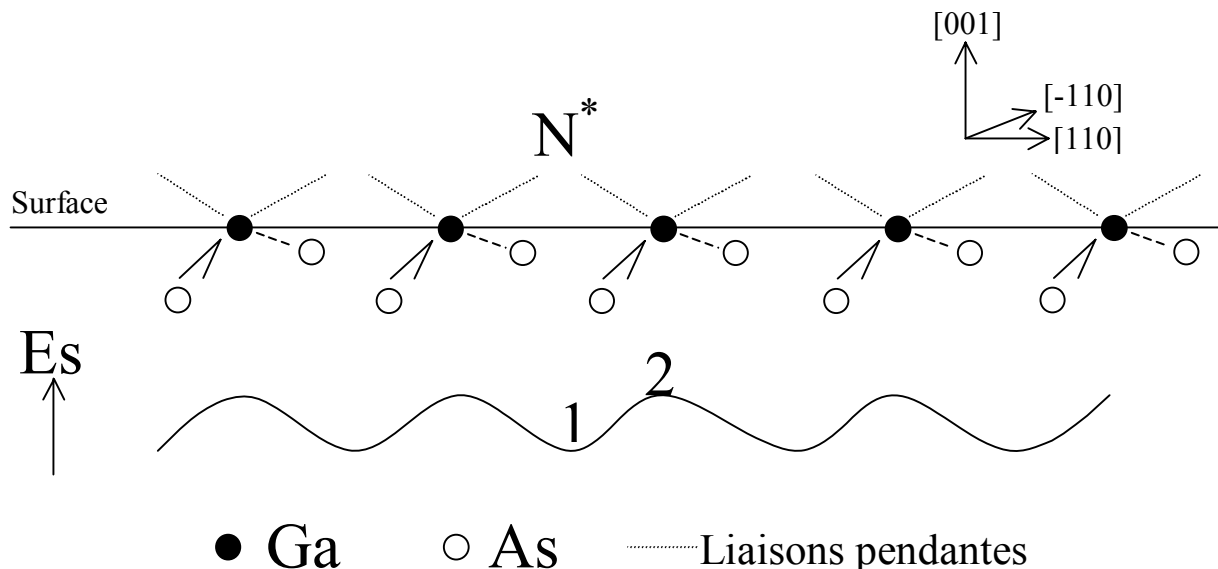
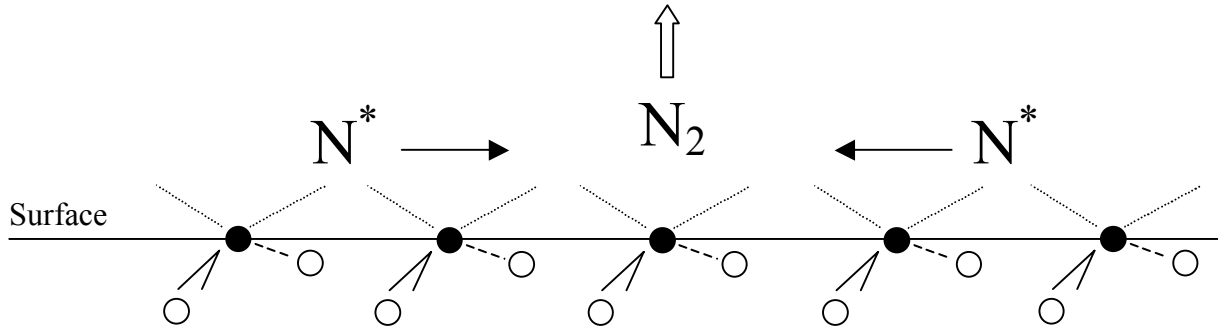


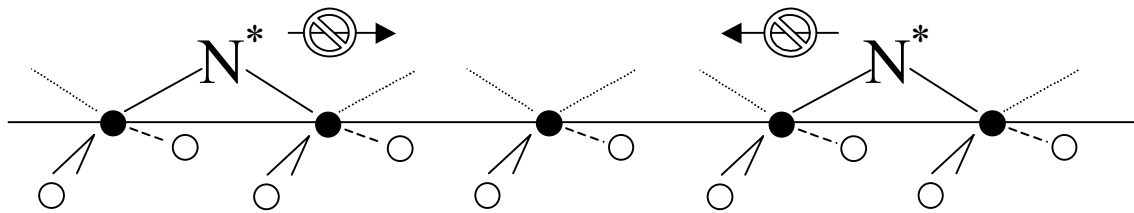
Figure II.C-6 Représentation schématique d'une surface parfaite de GaAs, et potentiel de surface Es associé.

⁷⁹ E. M. Kneedler, B. T. Jonker, P. M. Thibado, R. J. Wagner, B. V. Shanabrook, L. J. Whitman

A haute température de croissance, $T_c \geq 585^\circ\text{C}$, l'énergie d'agitation thermique liée à la température du substrat (i.e. T_c) permet à N^* de franchir aisément la barrière de potentiel $E_s(2)$ - $E_s(1)$. N^* se déplace alors facilement en surface et finit par désorber ou par s'associer à un autre azote pour former une molécule inactive (N_2). Autrement dit, l'azote "flotte" sur le front de croissance sans s'incorporer.



A basse $T_c < 520^\circ\text{C}$, l'agitation thermique est suffisamment faible pour que la molécule active crée rapidement des liaisons covalentes (représentées par un trait plein). L'azote se regroupe moins facilement et sa répartition correspond davantage aux positions aléatoire des espèces actives arrivant sur la surface.



Aux températures intermédiaires $530^\circ\text{C} < T_c < 580^\circ\text{C}$, l'énergie thermique est juste supérieure à la barrière $E_s(2)$ - $E_s(1)$. A priori, N^* s'incorpore difficilement comme aux hautes températures. Par contre, la présence d'un élément stabilisant va abaisser légèrement l'énergie $E_s(1)$, ce qui va favoriser l'incorporation de l'azote sur ce site. En l'occurrence, on pense que les atomes d'azote déjà incorporés constituent cet élément stabilisant: N^* est donneur d'électrons (élément V avec un doublet d'électrons libre); il sera attiré par un atome de Ga sur lequel se trouve déjà un autre atome d'azote, ou à proximité, car la présence de cet atome de forte électronégativité polarise les nuages électroniques des atomes voisins, dont celui du Ga en surface qui acquiert une charge partielle δ^+ (Figure II.C-8). Par ailleurs, deux azotes voisins induisent moins de contraintes dans la matrice que deux azotes éloignés, ces contraintes étant dues aux différences de longueurs de liaisons Ga-As et Ga-N ainsi qu'aux différences de tailles des atomes. La présence d'un atome d'azote entraîne donc un gain de stabilité pour N^* qui

abaisse le niveau d'énergie de l'état 1 (Figure II.C-7). Si on considère le domaine de température pour lequel ce phénomène a lieu, $\sim 50\text{K}$, on peut estimer le gain d'énergie à $\sim 4\text{meV}$.

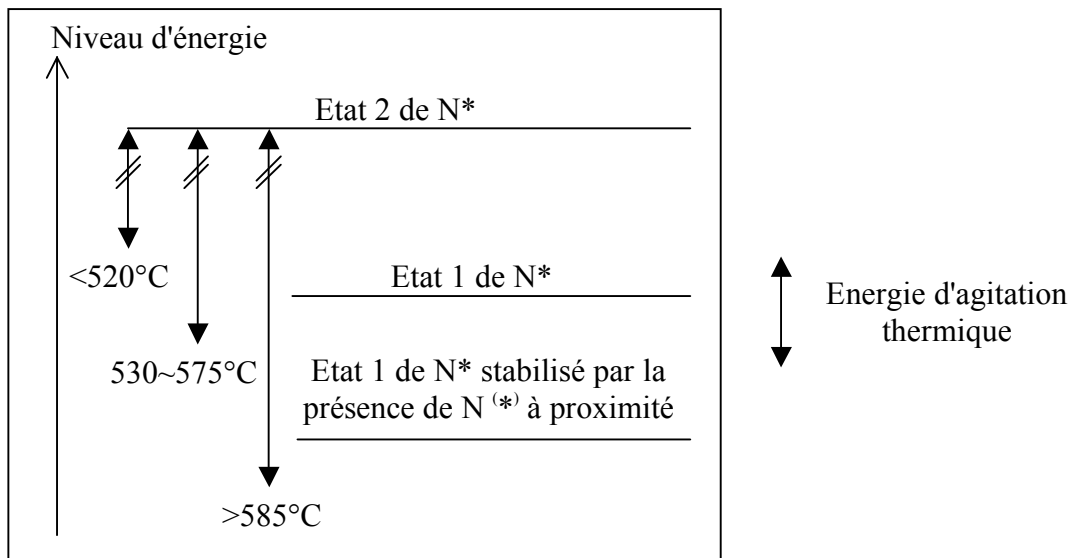


Figure II.C-7 Gain de stabilité d'un atome adsorbé près d'un autre atome d'azote.

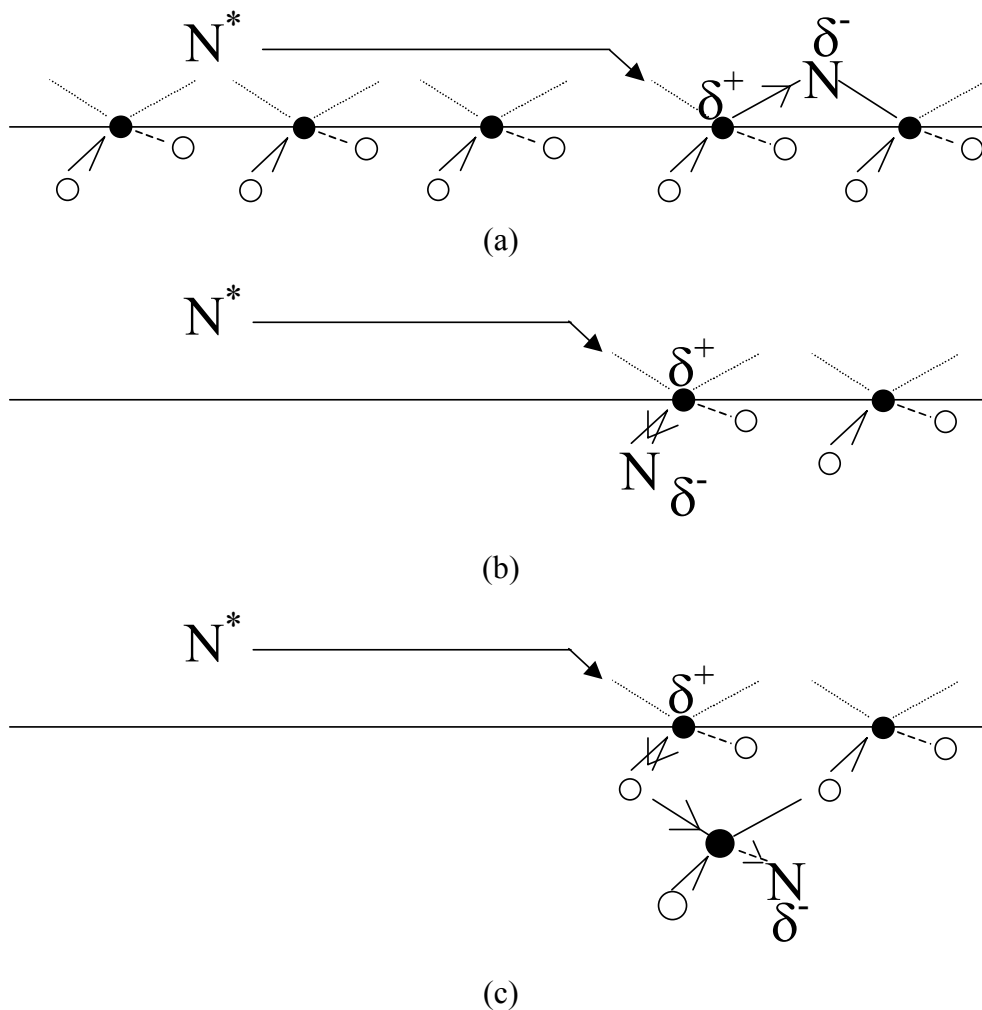


Figure II.C-8 Déplacements des nuages électroniques et charges partielles associées à la présence de N .

Différents possibilités d'adsorption de N^* en présence d'un autre N sont présentées en Figure II.C-8. On remarquera que les deux azotes peuvent se situer dans le même plan perpendiculaire à la surface contenant les atomes de gallium (cas a et c) ou dans deux plans différents (b). Par ailleurs, ils peuvent se situer aussi bien dans la même monocouche (a) que dans des couches différentes (b et c). De fait, les atomes d'azote se regroupent horizontalement et verticalement. Nous pensons que c'est ce regroupement qui crée une rugosité supérieure à celle de la surface de croissance de GaAs. Lorsqu'on augmente le flux d'azote, les espèces actives en surface sont plus denses: la rugosité se forme plus vite comme observé en Figure II.C-4. On sait que dans le cas extrême, cela conduit à une séparation de phase GaAs/GaN. Par ailleurs, nous avons observé une légère accélération des changements lorsqu'on diminue la pression d'As, i.e. le rapport V/III. En effet, la compétition N/As tend en faveur de l'azote dont la densité relative augmente en surface de croissance: là aussi le regroupement des atomes d'azote est facilité. On préférera donc travailler avec un flux d'As élevé. Pour finir, notons que le développement plus important de la croissance dans les plans (-110) (Figure II.C-5) suggère un arrangement des azotes préférentiellement suivant les cas (a) et (c) de la Figure II.C-8, pour lesquels les azotes s'accumulent dans le plan (-110).

II.C.3. En résumé

- Pour une concentration en azote inférieure à $\sim 0,2\%$, on peut croître le GaAsN jusqu'à 580°C sur une durée de $\sim 5'$ sans rugosité significative. Ce temps est supérieur à ce qui est nécessaire pour la croissance du canal GaAsN dans nos hétérostructures ($\sim 500\text{\AA}$ à 2\AA/s).
- Pour une concentration en azote dépassant 1% , il existe une frontière de température de croissance vers 525°C au-delà de laquelle la croissance devient tridimensionnelle. Cependant, au-delà de 585°C , l'azote ne s'incorpore plus dans le GaAs et aucun changement n'est observé.
- Une diminution du flux d'As entraîne une rugosification plus rapide. On préférera donc garder un flux d'As élevé.

L'ensemble de ces observations peuvent s'expliquer par une tendance de l'azote à se regrouper à la surface de l'échantillon, qui entraîne une rugosité supplémentaire de surface. Ce regroupement d'azote est facilité par une forte concentration d'azote, une haute température de croissance ou par la diminution du flux d'As. Lorsqu'un ou plusieurs de ces paramètres dépassent un certain seuil, le taux de regroupement des atomes d'azote est suffisant pour que la rugosité conduise à une croissance 3D.

II.D. Croissance des structures à modulation de dopage

II.D.1. Caractéristiques des couches

Dans le chapitre III, nous étudions les propriétés électroniques de structures à modulation de dopage qui permettent de séparer les porteurs de leurs dopants originels. Dans cette structure, un matériau non dopé, le canal, est mis en présence d'un matériau dopé au Si, la barrière. La barrière a une bande de conduction (**BC**) située plus haut en énergie que la BC du canal, typiquement le cas de AlGaAs et GaAs(N) respectivement. Pour égaliser les potentiels chimiques, les électrons transfèrent de la barrière vers le canal. Le champ électrique ainsi créé par les électrons transférés d'une part, par les impuretés ionisées d'autre part, courbe les bandes de valence et de conduction. Les électrons sont alors confinés dans le canal, à l'interface canal/barrière, par le champ électrique et par la différence d'énergie de bande de conduction ΔE_C . En raison de l'égalité des niveaux de Fermi à l'équilibre, la courbure de bande (i.e. le champ électrique) est d'autant plus importante que ΔE_C est grande; si ΔE_C est suffisamment grande, on peut considérer que les électrons sont confinés dans un puits de potentiel triangulaire dont la largeur est inférieure à la longueur de Debye des électrons. Il se forme alors un *gaz électronique bidimensionnel (GE2D)*. Si, de plus, on introduit une fine couche de barrière non dopée près de l'interface (espaceur de quelques nm), alors on éloigne le GE2D de l'influence des dopants ionisés, et les propriétés de transport du GE2D sont alors essentiellement déterminées par le matériau constitutif du canal, et par la qualité de l'interface canal/barrière. C'est le cas de nos hétérostructures AlGaAs/GaAsN à modulation de dopage dont la bande de conduction est schématisée en Figure II.D-1.

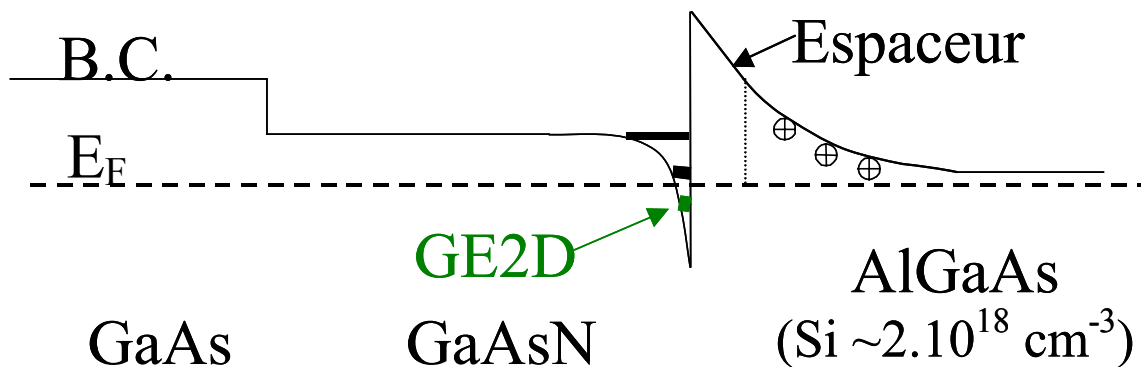


Figure II.D-1 Formation d'un GE2D à l'interface canal GaAsN / Barrière AlGaAs dopée Si

Le schéma d'épitaxie de ces hétérostructures est présenté en Figure II.D-2 et les propriétés des couches constituantes sont résumées au Tableau II.D-1. La gestion des températures de croissance est expliquée au paragraphe suivant. Le rôle du super-réseau AlGaAs/GaAs est d'empêcher la diffusion d'impuretés du substrat vers les couches actives. La "cap layer" protège la barrière AlGaAs de l'oxydation et facilite les contacts électriques. Par rapport à une structure classique, on remarquera la présence de deux espaceurs au lieu d'un seul. L'espaceur AlGaAs (Al~26%-30%) rempli le rôle classique d'éloignement des dopants ionisés par rapport au canal. L'espaceur de 3 à 4 monocouches de GaAs permet d'éviter le contact direct entre la couche azotée et l'espaceur riche en Al. En effet, il a été montré (voir historique et état de l'art) que l'azote forme préférentiellement une liaison Al-N au détriment de la liaison Ga-N. En l'absence de cet espaceur, il se formerait des amas d'azote autour des atomes d'Al, ce qui conduirait à une inhomogénéité de composition juste à l'interface. Ces inhomogénéités d'interface ont été observées au TEM au LPN.

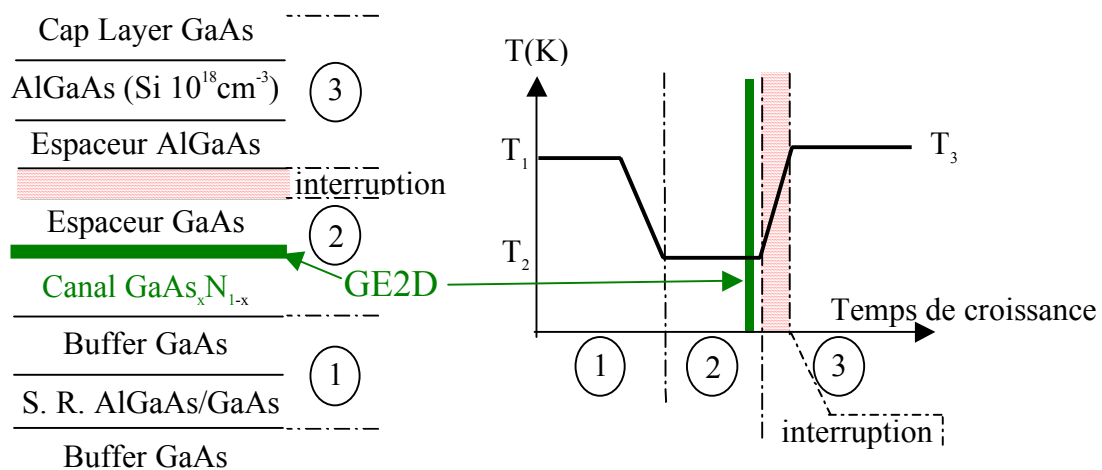


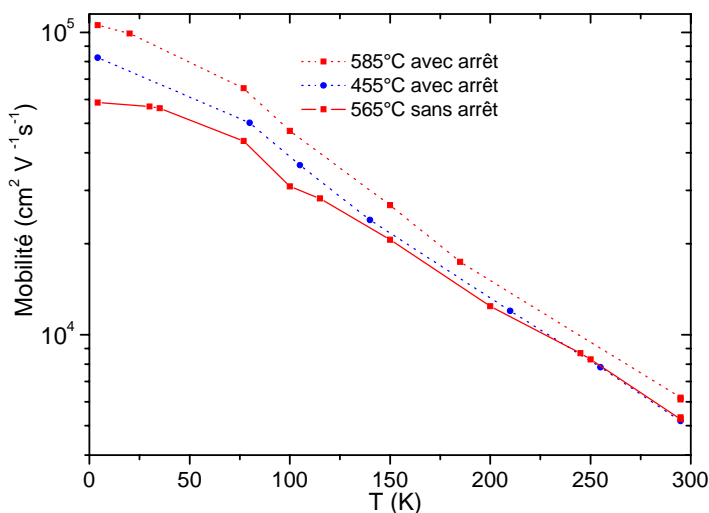
Figure II.D-2 Schéma des hétérostructures à modulation de dopage et de leur condition de croissance.

| | | |
|--------------------|--|------------|
| GaAs | Cap layer | 44 Å |
| AlGaAs | Barrière dopée $1,7 \cdot 10^{18}$ e^- dans GaAs | 350 Å |
| AlGaAs | Espaceur | 35 Å |
| Arrêt 1'30 | montée en température | |
| GaAs | Espaceur | 10 Å |
| GaAsN _x | Canal | 525 Å |
| GaAs | Buffer | 3500 Å |
| 20×AlGaAs/GaAs | Super réseau | 20×44/44 Å |
| GaAs | Substrat S.- I. | |

Tableau II.D-1 Rôle et épaisseur des différentes couches des hétérostructures à modulation de dopage.

II.D.2. Arrêt de croissance : gestion de la température de croissance

Dans nos structures à modulation de dopage, le canal GaAsN est épitaxié à basse température tandis que la barrière AlGaAs fournissant les électrons est épitaxiée vers 560°C, température plus favorable à la croissance de ce matériau. Il est donc nécessaire d'effectuer un changement de température entre ces deux couches contiguës. Dans notre configuration de chauffage de substrat, le passage de la température basse à une température de 560°C stabilisée s'effectue en environ 1'30. Il est possible d'effectuer ce changement tout en commençant à faire croître la barrière, mais cela signifie que le cristal subit des variations de contrainte et/ou de qualité cristalline dont l'impact est difficile à mesurer sur la qualité de l'hétérojonction. De plus, cet aspect rend difficile la comparaison directe entre deux hétérojonctions dont les canaux sont épitaxiés à deux températures différentes. Il est donc préférable d'interrompre la croissance durant le réchauffement. Par ailleurs, on peut espérer mettre à profit l'arrêt de croissance de 90s pour lisser l'interface canal/barrière. Or, une interruption de croissance peut entraîner l'accumulation d'impuretés résiduelles à l'interface critique canal/barrière. Nous avons donc testé l'impact d'un tel arrêt de croissance sur des hétérojonctions de référence: GaAs/AlGaAs sans azote. La Figure II.D-3 montre la mobilité de Hall en température du GE2D formé à l'interface d'hétérostructures dont les canaux ont été épitaxiés à basse température (~470°C) et à haute température (~575°C), avec ou sans arrêt de croissance de 1'30. La barrière a été épitaxiée vers 575°C dans les trois cas. Les trois échantillons ont une mobilité comparable, avec un léger avantage pour les échantillons avec arrêt de croissance. On explique cette amélioration par le lissage du front de croissance durant l'arrêt; cet arrêt de croissance constitue aussi un recuit *in situ* qui peut avoir un effet bénéfique de guérison de certains défauts ponctuels liés à la faible température de croissance du canal. Par conséquent, toutes nos hétérostructures à modulation de



dopage ont été épitaxiées avec un arrêt de croissance d'1mn30 entre le canal et la barrière, pendant lequel nous avons effectué les changements de température.

Figure II.D-3 Influence de l'arrêt de croissance sur des hétérojonctions de référence GaAs/AlGaAs.

Chapitre III Caractérisation du matériau par effet Hall et résonance cyclotron

Ce chapitre présente les caractéristiques de transport de couches azotées. Dans un cas, nous avons étudié le transport des porteurs majoritaires dans des couches épaisses de GaAsN, InGaAsN et GaAsSbN, dopées massivement au Be et au Si. Dans l'autre, nous avons réalisé des hétérostructures à modulation de dopage Si, avec un canal en GaAsN, permettant de séparer les électrons de la zone de dopage. Ces structures permettent en général d'atteindre des mobilités beaucoup plus élevées que dans le matériau massif à basse température, et de pouvoir ainsi se placer en régime quantique favorable à la mesure précise de la masse effective du matériau.

III.A. Mobilité et concentration de porteurs de couches épaisses

La réalisation d'un transistor nécessite la connaissance précise de la concentration des porteurs dans les différentes couches. Cette concentration de porteurs dépend du niveau de dopage et de la nature du matériau dopé. Si les dopages au Si et au Be sont bien connus dans (Al)GaAs, il n'en est pas de même des matériaux azotés pour lesquels il n'existe pas de données établies. Nous avons donc évalué l'efficacité du dopage des matériaux utilisés dans nos transistors: dopage n (Si) dans GaAsN et InGaAsN, et p (Be) dans GaAsN, InGaAsN et GaAsSbN, avec une concentration d'azote variant de 0 à 2%. Ces mesures sont effectuées par effet Hall, qui donne aussi la mobilité des porteurs majoritaires. Ces mesures de mobilité sont une bonne indication du potentiel des matériaux azotés pour les dispositifs de transport.

Les échantillons GaAsN et GaAsSbN sont épitaxiés au LPN, les échantillons InGaAsN (GINA) à Picogiga et au CRHEA. La couche dopée est épitaxiée sur un buffer GaAs non intentionnellement dopé, lui-même sur un substrat GaAs semi-isolant. Le buffer GaAs a un gap supérieur ou égal à celui de la couche d'essai, ce qui évite la formation d'une couche d'accumulation du côté buffer, et il a un résiduel très inférieur au niveau de dopage; par conséquent, les effets de conduction parallèle sont négligeables et ne perturbent pas les mesures de mobilité et de densité surfacique des porteurs majoritaires de la couche dopée. La détermination de la densité volumique d'électrons à partir de la densité surfacique doit tenir compte de la couche de déplétion de surface, dont le calcul est présenté en annexe.

III.A.1. Couches (In)GaAsN dopées n

La Figure III.A-1 montre l'évolution en fonction de $[N]$ de la densité et de la mobilité des électrons dans des couches massives de GaAsN, avec un dopage Si constant d'environ $2,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Deux effets différents sont observés lorsqu'on augmente $[N]$: la densité électronique diminue régulièrement sur toute la gamme de $[N]$, tandis que la mobilité chute brutalement pour $[N] < 0,3\%$, et évolue peu au-delà. **La valeur de la mobilité dans GaAsN et InGaAsN à $[N] > 1\%$ est alors comprise entre ~ 100 et $300 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ suivant le niveau de dopage** (Figure III.A-2).

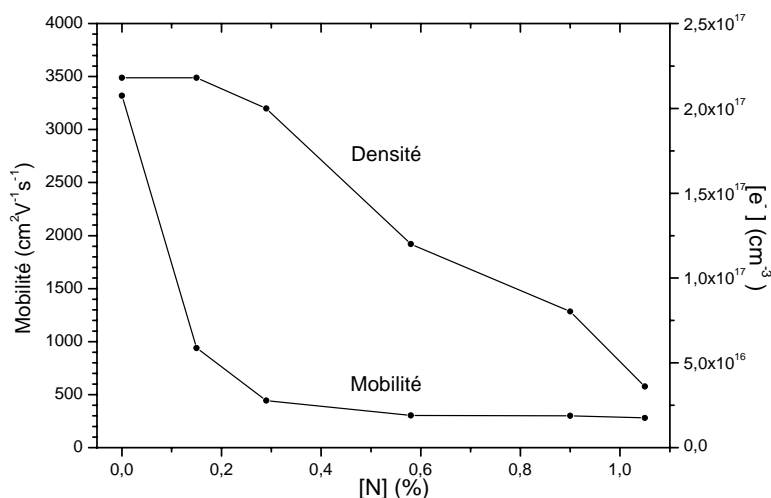


Figure III.A-1 Mobilité et densité des électrons à $T=300\text{K}$ en fonction de $[N]$, à dopage constant

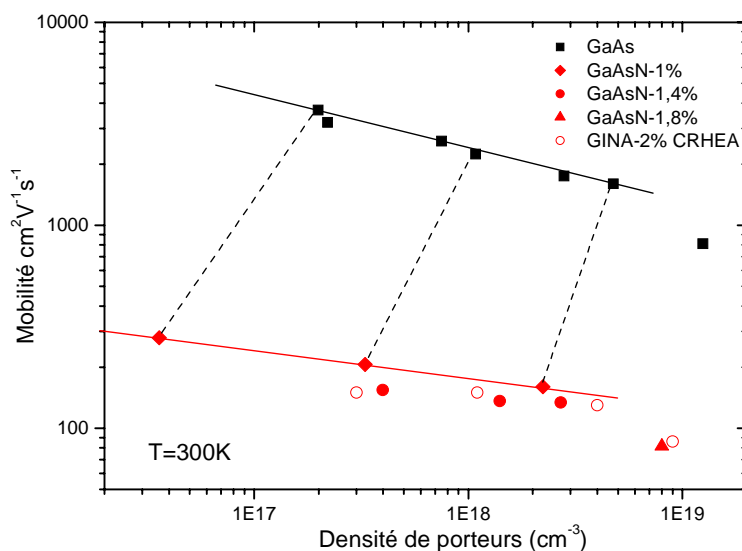


Figure III.A-2 Mobilité et densité des électrons mesurées à $T=300\text{K}$ dans des couches massives dopées Si. Les lignes continues sont des repères. Les lignes pointillées relient deux échantillons de même dopage. Les échantillons GaAs sont épitaxiés vers 590°C , les GaAsN vers 470°C . Les résultats du GINA (accordé à GaAs) sont fournis par le CRHEA.

L'origine de la chute de la mobilité sera étudiée en détail dans le paragraphe présentant les hétérojonctions. Nous allons interpréter ici la diminution du nombre de porteurs, qui est par ailleurs aussi observée dans InGaAsN-1,6%⁸⁰ : elle suggère soit la passivation du Si, soit la présence de pièges dont le nombre dépend de [N]. Nous allons privilégier cette dernière hypothèse⁸¹ et essayer de caractériser ces pièges. Pour cela nous utilisons les résultats de la Figure III.A-2 qui présente 3 couples d'échantillons GaAs et GaAsN_{0,01} de même dopage (échantillons reliés par une ligne pointillée). Le tableau ci-dessous montre les valeurs de la différence de densité électronique $\Delta = [e^-]_{\text{GaAs}} - [e^-]_{\text{GaAsN}}$ et du ratio $R = [e^-]_{\text{GaAsN}} / [e^-]_{\text{GaAs}}$ pour ces couples d'échantillons.

| | | | |
|---|------|--------------------|------|
| $[e^-]_{\text{GaAs}} (10^{17} \text{ cm}^{-3})$ | 2 | 11 | 47.5 |
| $\Delta (10^{17} \text{ cm}^{-3})$ | 1,6 | 7,5 | 25 |
| R | 0,18 | 0,30 ⁸² | 0,47 |

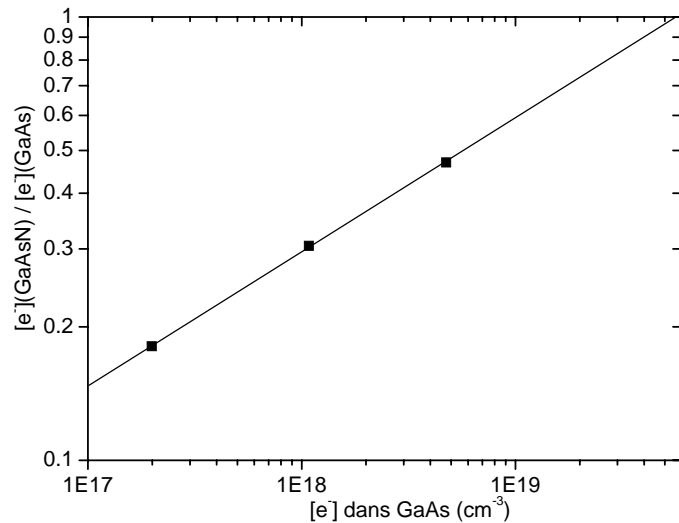


Figure III.A-3 Rapport de densités électroniques pour des couples GaAsN / GaAs de même dopage.

Bien que Δ augmente avec le dopage, le rapport R tend vers 1 pour un dopage de l'ordre de $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (Figure III.A-3), c'est-à-dire qu'on dope GaAsN d'autant plus efficacement que le niveau de dopage est élevé. L'augmentation de la différence Δ avec le dopage peut paraître contradictoire avec l'hypothèse d'un nombre de pièges ne dépendant que de la concentration d'azote. En réalité, le niveau de Fermi varie avec la concentration électronique; nos expériences sont réalisées à 295K et les pièges situés assez près du niveau de Fermi, i.e. à quelques 25meV, sont par conséquent plus ou moins remplis : le nombre d'électrons piégés peut donc varier avec la densité électronique. Le niveau donneur du Si est très peu profond dans GaAs (~5meV) et forme, à fort niveau de dopage comme c'est probablement le cas pour $[4,75 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}]$, une bande qui recouvre le bas de la bande de conduction, et les électrons sont alors dégénérés. On peut alors

⁸⁰ W. Li, M. Pessa, J. Toivonen, H. Lipsanen

⁸¹ Nous observerons en effet une diminution du nombre de porteurs dans le canal des hétérostructures à dopage modulé lorsque N augmente, ce qui exclut l'hypothèse de la passivation de Si puisque le dopant est séparé de l'azote dans ces structures.

évaluer le nombre de pièges par la perte Δ d'électrons à fort dopage, soit $\sim 2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. La présence de ces pièges est liée à l'incorporation d'azote et leur nombre représente de l'ordre de 1% de la quantité d'azote incorporée: $[\text{N}] \sim 2,3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Les calculs de Zunger *et al.*⁸³ ont montré que les clusters d'azote forment des niveaux profonds sous la bande de conduction de GaAs, et selon les estimations de Grenouillet *et al.* basées sur la statistique de Bernouilli⁸⁴, des clusters contenant deux ou trois azotes ont une probabilité de présence de l'ordre de 1%, ce qui est compatible avec le nombre de pièges que nous avons déterminé. Nous pensons donc que **des clusters d'azote sont à l'origine des pièges.**

⁸² Une valeur similaire est obtenue par A. Fleck, B. J. Robinson, D. A. Thompson

Appl. Phys. Lett. **78** 1694 (2001)

⁸³ P. R. C. Kent, A. Zunger

Phys. Rev. B **64** 115208 (2001)

⁸⁴ $P = C_{n_i}^j \times x^j \times (1 - x)^{n_i - j}$, pour un j-uplet dont les atomes sont situés sur les $i^{\text{ème}}$ plus proches anions, n_i étant le nombre de ces anions ($n_1=12, n_2=6, n_3=24, n_4=8$); L. Grenouillet, Thèse de l'INSA de Lyon, 2001.

III.A.2. Comparaison avec les couches épitaxiées aux organométalliques

La Figure III.A-4 présente les résultats publiés par des laboratoires réalisant l'épitaxie aux organométalliques (EPVOM). Par souci de clarté, nos mesures sont remplacées par les droites-repères utilisées dans la Figure III.A-2 et représentant les évolutions de la mobilité dans GaAs et GaAsN_{0,01}. Les différentes séries d'échantillons sont indicées de (A) à (D), pour lesquelles nous sommes conduits aux conclusions suivantes:

L'In_{0,03}GaAsN_{0,01} (A)⁸⁵ présente une mobilité 2 à 3 fois supérieure à celle de nos échantillons épitaxiés par EJM et contenant la même concentration d'azote. De même, les GaAsN (B, N=1,4%)⁸⁶ et (D, N~0,85%)⁸⁷ présentent une mobilité supérieure à nos échantillons. Les échantillons de GINA accordé sur GaAs (C)⁸⁸, N~1,8%, sont dopés à l'étain; leur mobilité augmente avec la densité électronique contrairement à ce que nous observons.

La mobilité semble donc légèrement plus élevée en EPVOM qu'en EJM, mais une comparaison systématique est nécessaire pour confirmer cette tendance. En tout état de cause, la forte chute de la mobilité est commune aux deux techniques et aux deux alliages GaAsN et GINA, ce qui suggère que l'effet est attribuable à l'azote même.

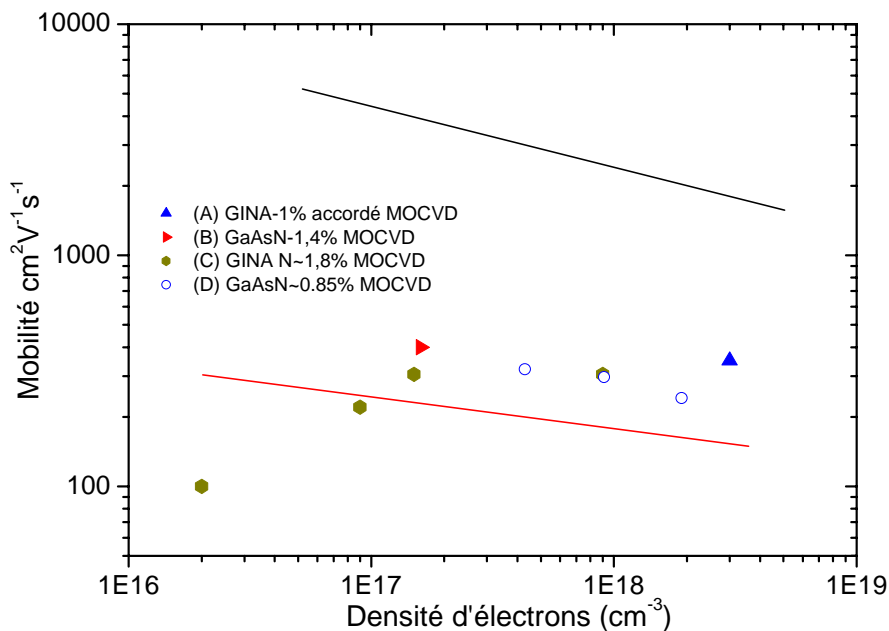


Figure III.A-4 Mobilité et densité électroniques dans des couches dopées n épitaxiées aux organométalliques. Les droites représentent l'évolution de la mobilité dans nos échantillons GaAs (haut) et GaAsN (bas).

⁸⁵ C. Monier, P. C. Chang, N. Y. Li, J. R. LaRoche, A. G. Baca, H. Q. Hou, F. Ren, S. J. Pearton *Solid. State. Electron.* **44** 1515 (2000)
N.B. : La concentration électronique de la figure correspond à la valeur du dopage, seule valeur fournie.

⁸⁶ Skierbiszewski et al. *Phys. Stat. Sol. (b)* **216** 135 (1999)

⁸⁷ Résultats fournis par F. Alexandre, Opto+, Route de Nozay, 91460 Marcoussis, France

⁸⁸ S. R. Kurtz, A.A. Allerman, C. H. Seager, R. M. Sieg, E. D. Jones *Appl. Phys. Lett.* **77** 400 (2000)
N.B. Les résultats reporté sur la figure correspondent aux échantillons recuits 650°C 30'

III.A.3. Couches Ga(In,Sb)AsN dopées p

Nous vérifions ici l'efficacité de dopage par le Be dans les matériaux azotés, car nous allons utiliser ces matériaux pour la base des transistors npn présentés au chapitre IV. La Figure III.A-5 présente les mobilités et concentrations de nos couches de GaAsN et GaSbAsN, ainsi que les résultats en GINA fournis par les partenaires du projet, le CRHEA et Picogiga.

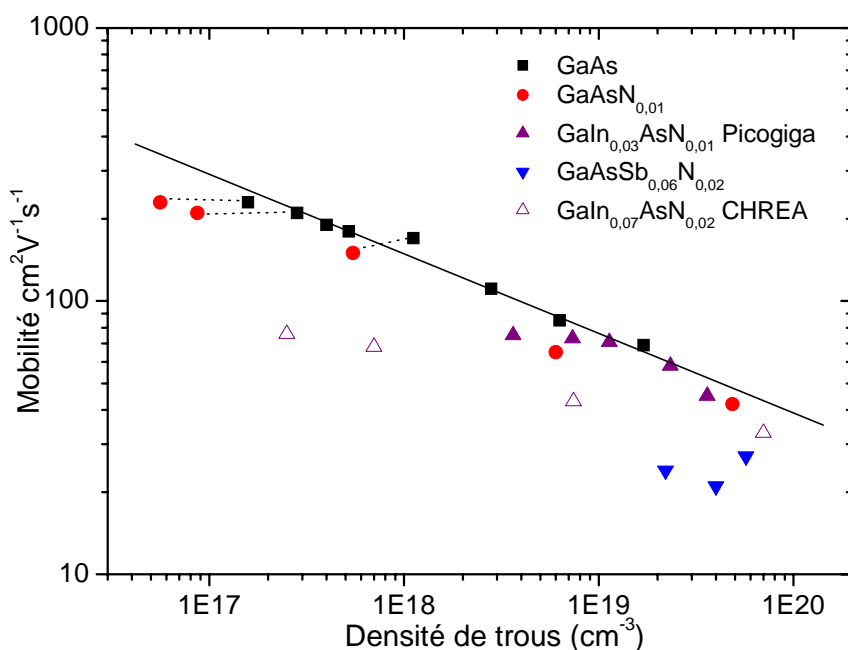


Figure III.A-5 Couches massives dopées au Be. La droite est un repère pour l'évolution de la mobilité des couches GaAs. Les lignes pointillées relient deux échantillons de même dopage.

A faible niveau de dopage, le nombre de porteurs p diminue lorsque l'azote est incorporé. Des mesures SIMS ont révélé que de l'hydrogène est introduit en même temps que l'azote ($[H] \sim 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour $[N] \sim 1\%$); cet élément est susceptible de passer une partie des Be. Une autre explication possible est la présence de pièges en bas de bande interdite, rapportée dans la littérature **Erreur ! Signet non défini.** A fort niveau de dopage, la diminution du nombre de porteurs devient négligeable: c'est le cas des échantillons GINA de Picogiga pour un dopage supérieur à 10^{19} cm^{-3} , et c'est aussi ce que nous observons pour les échantillons GaAsN et GaAsSbN vers quelques 10^{19} cm^{-3} . D'autre part, la diminution de la mobilité est nettement moins importante que dans le cas des couches dopées n (d'un facteur $\sim 1,5$ pour $N=1\%$, ~ 2 pour $N=2\%$). Il est donc possible de doper efficacement la base du transistor vers $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ sans que la mobilité des trous soit fortement dégradée par rapport au GaAs. On s'attend donc à ce qu'il n'y ait pas de problème majeur de résistance d'accès de la base par rapport à un transistor AlGaAs/GaAs classique.

III.A.4. Effet du recuit

Le recuit post-croissance joue un rôle important dans les dispositifs optiques des alliages azotés: il augmente notamment l'intensité de luminescence de plusieurs ordres de grandeur, ce qui suggère l'élimination de centres recombinants non radiatifs. Il est donc a priori susceptible d'améliorer la densité de porteurs, voire la mobilité, dans les couches dopées p et n.

En réalité, contre toute attente, le recuit n'apporte pas d'amélioration aux propriétés de transport du GaAsN_{0,01}⁸⁹ comme on peut le voir dans les Figure III.A-6 et Figure III.A-7: la mobilité et la densité électroniques des échantillons dopés n varient peu; le nombre de porteurs des échantillons p augmente légèrement, dû peut-être à l'activation d'une partie des dopants Be⁹⁰, mais la mobilité diminue d'autant, de sorte que la résistivité reste constante.

Ces observations montrent que les propriétés de transport des matériaux azotés ne sont pas attribuables à des défauts qui sont généralement "réparés" par un recuit: on peut donc par exemple exclure les interstitiels et antisites, les lacunes, ou encore les éventuels défauts cristallins liés à l'utilisation du plasma d'azote. Au contraire, l'azote substitutionnel est fortement lié à la matrice GaAs et diffusera peu. Le peu d'effet du recuit est donc une indication que **l'azote substitutionnel est responsable des propriétés de transport**.

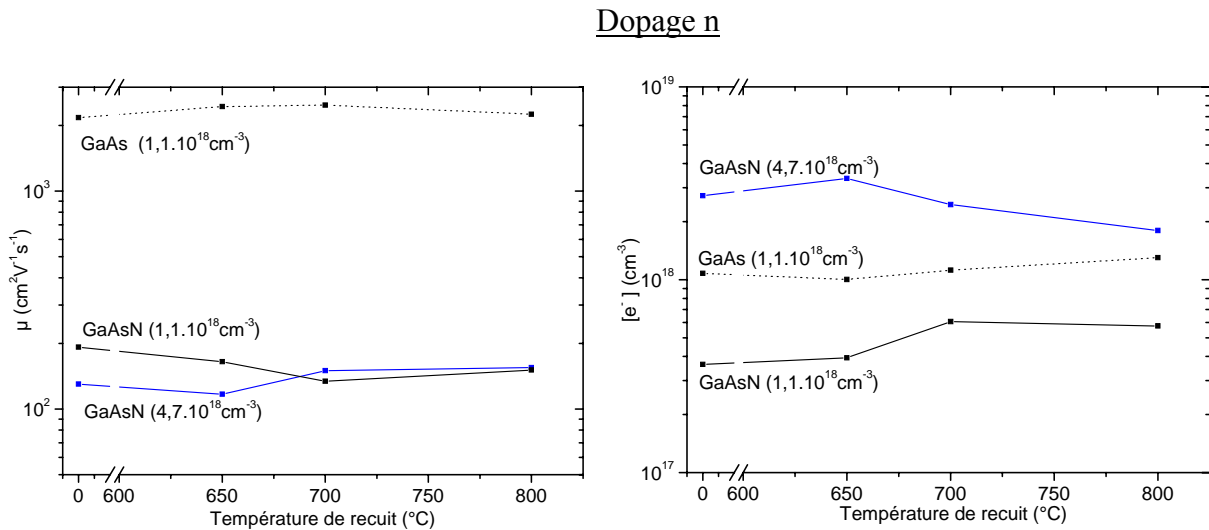


Figure III.A-6 Densité et mobilité de n-GaAsN (1%), en fonction de la température de recuit (1minute). Le dopage est indiqué entre parenthèses.

⁸⁹ les mêmes observations ont été faites par Li *et al.* dans InGaAsN

⁹⁰ Eventuellement par départ de l'hydrogène qui passive le Be, voir paragraphe précédent.

Dopage p

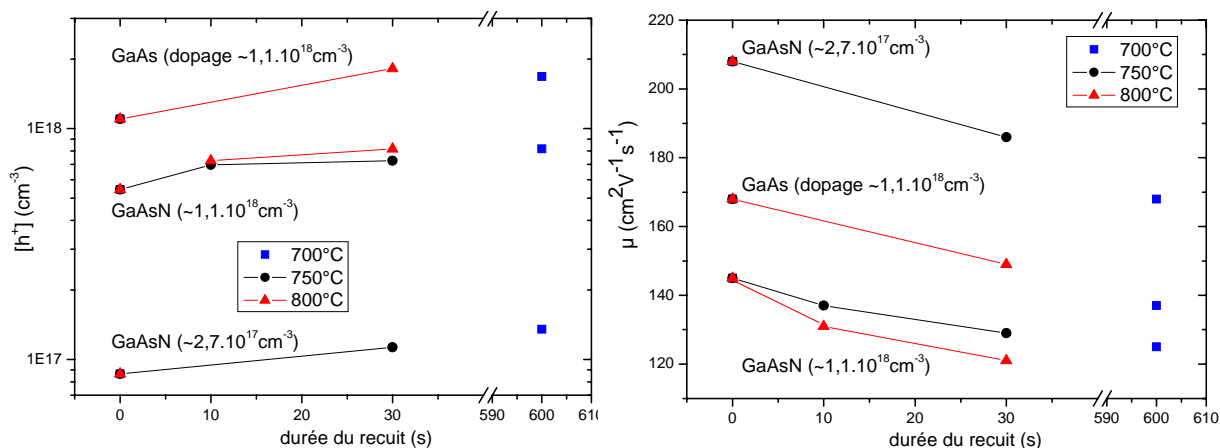


Figure III.A-7 Densité et mobilité de couches *p*-GaAsN (1%), en fonction de la durée du recuit.

On peut se poser la question: *pourquoi le recuit a t'il tant d'effet en optique (blueshift, variation d'intensité et de FWHM...) et si peu en transport?* Premièrement, rappelons que l'effet Hall détecte les électrons en mouvement et ignore ceux qui sont piégés; c'est un peu l'inverse qui se produit en PL, puisqu'on observe principalement les électrons ayant perdu leur quantité de mouvement (en excluant les répliques phonons). Dans les échantillons azotés, le bas de la bande de conduction est constitué d'un enchevêtrement d'états localisés liés aux clusters d'azote et d'états délocalisés de la bande de conduction, eux-mêmes perturbés par la présence de l'azote isolé. Grossièrement, on peut dire que plus on descend en énergie dans la bande de conduction, plus les états sont localisés. De fait, l'effet Hall détecte les électrons non localisés les plus éloignés du bas de la bande de conduction et des clusters; à l'inverse, la PL détecte ceux du bas de la bande de conduction et est donc particulièrement sensible à la distribution des clusters. Nous pensons que le recuit provoque des changements de configurations des clusters: il peut s'agir de l'échange d'un atome d'As avec un N voisin qui va ajouter ou soustraire un atome d'azote dans un cluster, ou simplement changer l'orientation d'un cluster^{83,91}; en particulier, le nombre d'atomes d'azote "isolés", à l'origine du red shift, peut diminuer au profit du nombre d'azotes impliqués dans les clusters. On change ainsi la distribution des clusters déterminée initialement par la croissance hors équilibre : cela peut expliquer les changements importants observés en PL. La dispersion des valeurs de blue-shift après recuit (Figure I.C-1) reflète d'ailleurs probablement la diversité des distributions obtenues pour des conditions de croissance diverses. En revanche, changer la distribution des clusters par recuit change peu le comportement des électrons délocalisés détectés par effet Hall.

⁹¹ Il est possible en effet qu'il y ait des orientations préférées dans l'arrangement des atomes d'azote; voir Chap. II.

III.A.5. En résumé

La présence d'azote entraîne une forte chute de la mobilité des électrons entre $[N]=0\%$ et $0,3\%$, tant dans GaAs que dans InGaAs. Différentes équipes observent cette chute de mobilité en EJM et en EPVOM, ce qui montre qu'il s'agit d'une propriété intrinsèque des matériaux azotés. Le recuit a peu d'influence dans notre cas, ce qui montre que les "défauts" à l'origine de la diminution de mobilité et de nombre de porteurs sont stables dans la matrice. Ces observations nous amènent à conclure que l'azote substitutionnel est bien responsable de la baisse de mobilité.

Par ailleurs, l'incorporation d'azote entraîne la présence de pièges électroniques profonds. Là encore, la diminution du nombre de porteurs étant observée par d'autres équipes et étant insensible au recuit, l'azote substitutionnel est à mettre en cause. Comme, de plus, nous avons déterminé que le nombre de pièges représentait environ 1% de la concentration totale d'azote, il est raisonnable de penser que les clusters d'azote sont à l'origine de ces pièges.

D'autres pièges sont probablement présents en bas de bande interdite et font aussi diminuer le nombre de trous dans le GaAsN dopé Be. Néanmoins, les effets de compensation du Be sont négligeables à fort niveau de dopage, et la mobilité des trous n'est pas autant dégradée que celle des électrons. Il est donc possible de doper efficacement au Be la base azotée d'un transistor npn, et on s'attend à ce qu'il n'y ait pas de problème majeur de résistance d'accès de la base par rapport à un transistor AlGaAs/GaAs classique.

III.B. Etude de la mobilité électronique de 4,2K à 295K dans les GE2D

Nous avons vu précédemment que la présence d'azote perturbe fortement la mobilité et la concentration des électrons dans les couches massives dopées. Dans de telles structures, il est difficile de faire la part entre l'effet du dopant et celui de l'azote sur les électrons. Une structure de choix pour séparer les électrons de leurs dopants originels est l'hétérojonction GaAsN/Al_{0,28}GaAs à modulation de dopage, décrite au chapitre II. Une série de ces structures, dont le canal contient des concentrations évanescences d'azote (N=0,02-0,2%) et des concentrations plus importantes (N=0,32-1,2%), a été épitaxiée. Nous présentons ici les mesures de mobilité du gaz électronique bidimensionnel (GE2D) de ces structures.

III.B.1. Etude de la mobilité du GE2D en fonction de la concentration d'azote

III.B.1.a. Mesures de la mobilité et de la densité de porteurs

Les Figure III.B-1 et Figure III.B-2 présentent les mobilités de GE2D dans des canaux GaAsN à faible concentration d'azote, avec deux échelles différentes mettant en valeur les comportements à haute et basse température.

Deux échantillons sans azote servent de référence. L'un est épitaxié sans changement de température, à 560°C; l'autre a subi un changement de température pour la croissance du canal autour de 450°C, comme pour tous les canaux contenant de l'azote⁹². La mobilité de l'échantillon haute température est de $1,5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 4,2K; c'est une valeur usuelle pour une hétérojonction GaAs/AlGaAs épitaxiée par EJM avec un espaceur fin de $\sim 50 \text{ \AA}$. L'échantillon basse température présente une mobilité réduite mais la dépendance en température $\mu(T)$ reste typique d'un gaz bidimensionnel: $\mu(T)$ présente un plateau à basse température et une diminution à plus haute température due à la diffusion par les phonons optiques polaires.

Les échantillons contenant de l'azote dans le canal présentent une nette diminution de la mobilité dès les concentrations évanescences d'azote. A basse température, $\mu(T)$ augmente lorsque la température augmente: cette évolution, déjà visible pour N=0.02%, devient de plus en plus marquée pour les échantillons à plus forte concentration d'azote. L'échantillon N=1,2% n'est pas mesuré à basse température en raison de sa forte résistivité.

⁹² à l'exception de l'échantillon N=0,05% pour lequel $T_c \sim 505^\circ\text{C}$.

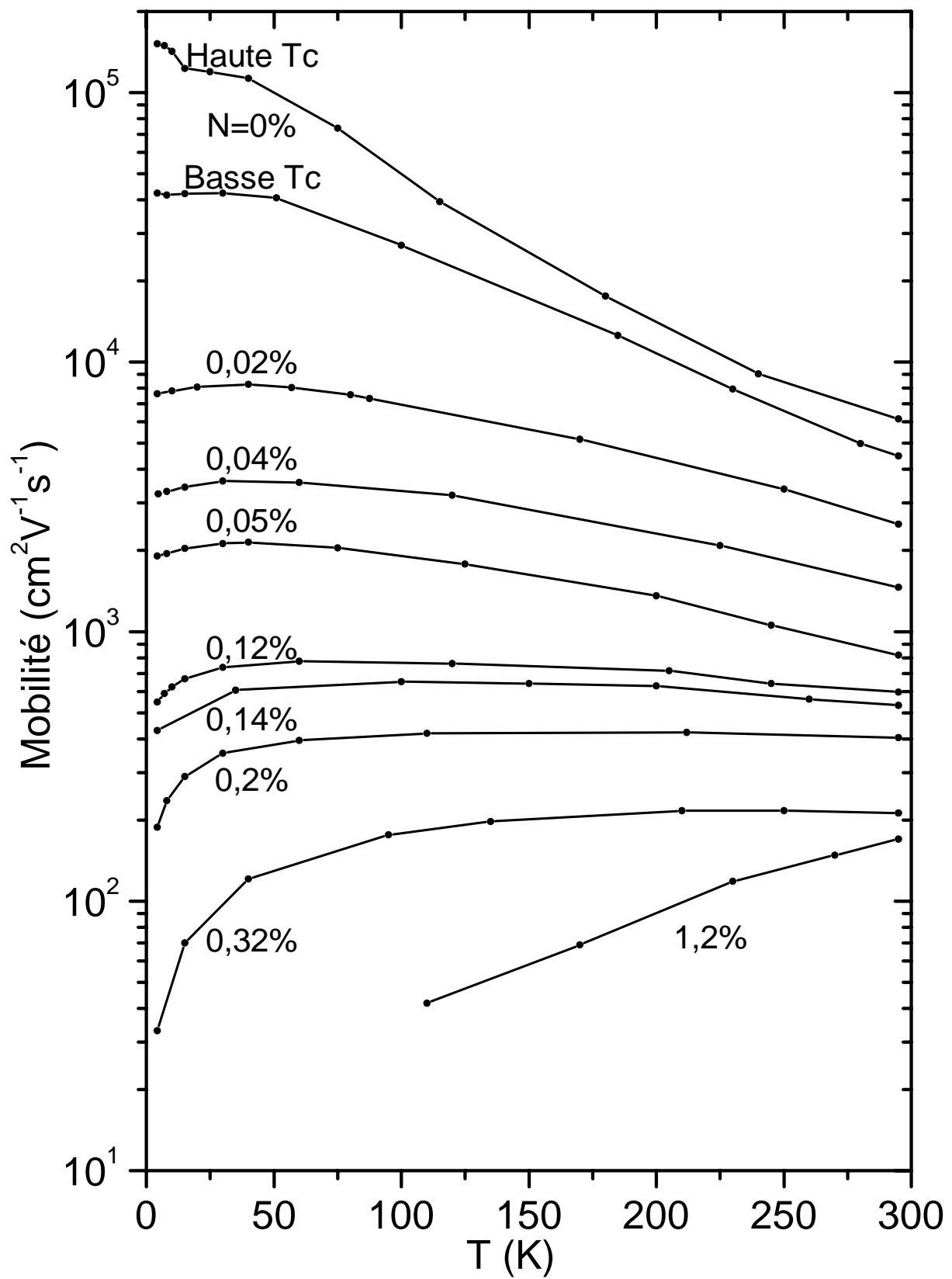


Figure III.B-1 Mobilité de Hall d'hétérostructures à modulation de dopage.
Le canal est épitaxié à ~450°C, la barrière à ~560°C.

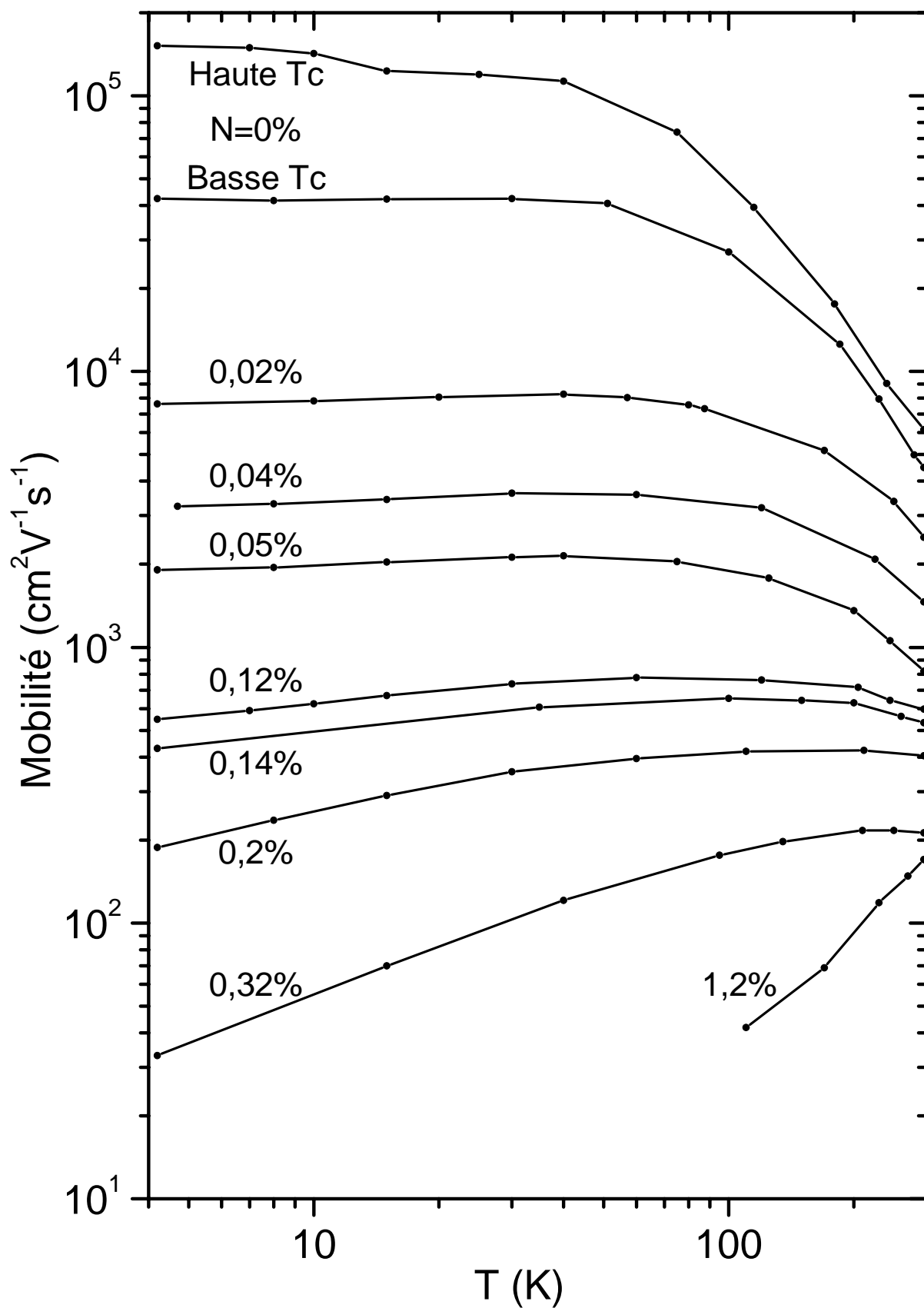


Figure III.B-2 Mobilité de Hall d'hétérostructures à modulation de dopage.
Le canal est épitaxié à $\sim 450^\circ\text{C}$, la barrière à $\sim 560^\circ\text{C}$.

La Figure III.B-3 présente des concentrations électroniques $C(T)$ des échantillons précédents. On définit $\Delta=C(300K)-C(4,2K)$. Les valeurs de Δ sont représentées ci-dessous:

| [N] (%) | 0 | 0,04 | 0,12 | 0,2 | 1,2 |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------------|
| Δ (10^{12}cm^{-2}) | 0,39 | 0,40 | 0,60 | 0,71 | 0,7 (110K) |

Les échantillons dont la concentration d'azote est inférieure à 0,1% ont une $C(T)$ typique d'une hétérostructure AlGaAs/GaAs: une chute rapide de 300 à $\sim 130\text{K}$ de l'ordre de $\Delta=0,4.10^{12}\text{cm}^{-2}$, suivie d'une valeur indépendante de la température. Ce phénomène est expliqué, par certains, par l'activation électrique des dopants dans l'AlGaAs, par d'autres, par la présence de centres DX profonds dans l'AlGaAs. Pour les échantillons dont la concentration est supérieure à 0,1%, on observe une diminution supplémentaire de $C(T)$, qui s'accroît avec la concentration d'azote, comme dans le cas des couches massives dopées. Le dopant étant situé dans la barrière, inchangée, la diminution de $C(T)$ ne peut être due à une passivation du Si. Les électrons sont donc capturés par des pièges provenant de l'incorporation d'azote. De fait, pour $N=1,2\%$ la mesure de Hall à basse température est difficile en raison d'une faible valeur de $C(T)$ entraînant une forte résistivité de l'échantillon (Figure III.B-3). Pour 0,1-0,2% d'azote, la diminution supplémentaire de $C(T)$ est d'environ 2 à 3.10^{11}cm^{-2} . Pour une extension spatiale du GE2D de $\sim 50\text{\AA}$, cela représente une densité volumique d'électrons piégés de $\sim 4.10^{17}\text{cm}^{-3}$, soit environ 1% de la concentration totale d'azote incorporé; on retrouve ainsi une proportion de pièges similaire à celle des couches massives, et les centres profonds créés par les clusters d'azote sont probablement à l'origine de cette diminution du nombre d'électrons.

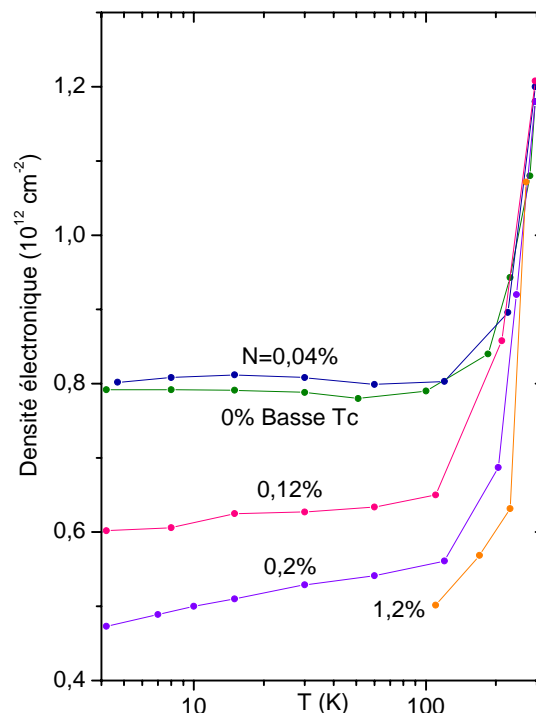


Figure III.B-3 Concentrations électroniques dans les GE2D

III.B.1.b. *Simulations des processus de diffusion et discussion*

On peut vérifier par les GE2D de référence sans azote (Figure III.B-1) que la baisse de mobilité dans les GE2D avec azote n'est pas attribuable à la seule baisse de température de croissance, mais bien à l'incorporation d'azote. La Figure III.B-4 montre que l'essentiel de la baisse de mobilité à 295K a lieu entre $[N]=0$ et $\sim 0,3\%$, comme dans le cas des couches massives précédemment étudiées. Il est donc primordial d'examiner les phénomènes de diffusion à ces faibles concentrations. L'évolution $\mu=f([N]<0,32\%)$ du GE2D est bien reproduite par: $\mu \propto 1/[N]^p$, et $p=f(T)$ est tracé en Figure III.B-5.

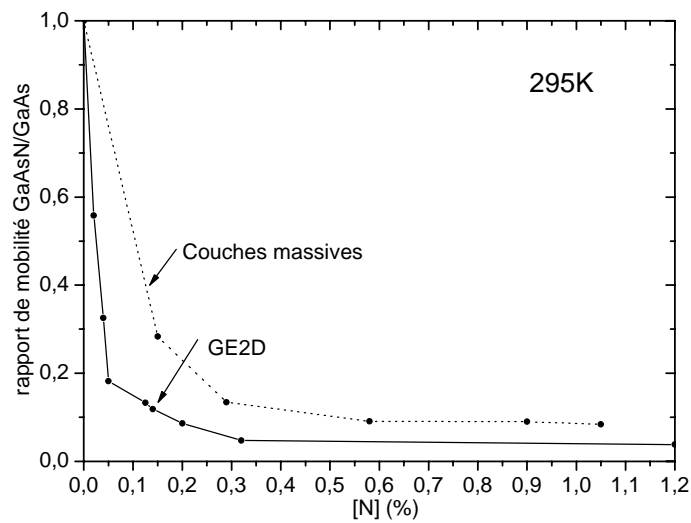


Figure III.B-4 Baisse de mobilité à 295K: rapport GaAsN/GaAs (basse Tc)

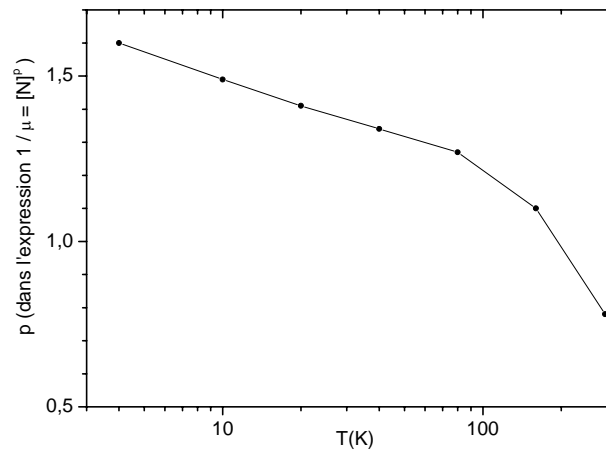


Figure III.B-5 Exposant p de l'expression $1/\mu \propto [N]^p$, en fonction de la température

Sauf pour une température particulière, l'exposant p n'est pas égal à 1. La diffusion simple des électrons par l'impureté neutre que constitue l'azote substitutionnel "isolé" ⁹³ ne peut donc justifier à elle seule la faible mobilité des échantillons. Par ailleurs, la rupture de la courbe $\rho=f(T)$ vers 80K-100K suggère une nette différence des mécanismes de diffusion à haute et à basse température.

Nous allons postuler ici que la mobilité de nos échantillons s'exprime à partir de la diffusion par les phonons optiques polaires, dominante à haute température, et d'une diffusion dominante à basse température:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_p} + \frac{1}{\mu_i}$$

La diffusion par les phonons dans le GaAs est généralement modélisée par :

$$\mu_p = a \times (300/T)^b, \text{ où } b \text{ est égal à } 2,3,$$

et on pose : $\mu_i = c \times T^d$.

Pour commencer, nous déterminons la valeur de a et c pour l'échantillon GaAs épitaxié à haute température, en prenant $b=2,3$ et $d=0$ ($d=0$ correspond donc à une diffusion ne dépendant pas de la température). On obtient un résultat convainquant avec $a=6156$ et $c=152000$ ⁹⁴. Partant de ces paramètres indicatifs, on optimise les quatre paramètres pour les autres échantillons. Les valeurs suivantes permettent de reproduire fidèlement les mesures expérimentales, comme on peut le voir en Figure III.B-6:

$$1/\mu = 1/[a \times (300/T)^b] + 1/[c \times T^d]$$

| [N]% | a | b | c | d |
|--------------|------|-------|--------|-------|
| 0 (haute Tc) | 6156 | 2,3 | 152000 | 0 |
| 0 (basse Tc) | 4935 | 2,46 | 40280 | 0,024 |
| 0,02 | 3490 | 2,16 | 7130 | 0,045 |
| 0,04 | 2200 | 2,27 | 2950 | 0,059 |
| 0,05 | 1225 | 2,16 | 1740 | 0,060 |
| 0,12 | 1310 | 1,29 | 435 | 0,16 |
| 0,2 | 780 | 0,675 | 119 | 0,34 |
| 0,32 | 470 | 0,98 | 15 | 0,57 |

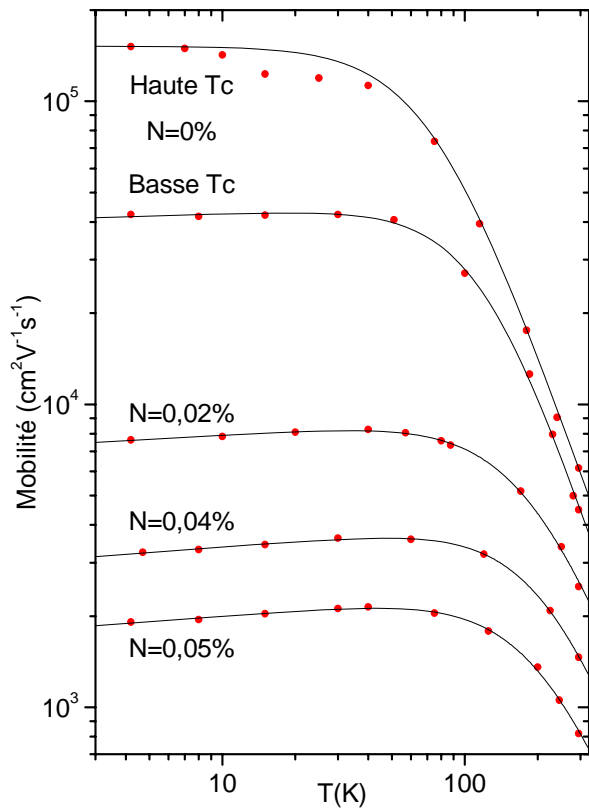
⁹³ B. K. Ridley, "Quantum Processes in Semiconductors", p. 176, Oxford University Press, New York.

⁹⁴ Les écarts observés pour les températures de l'ordre de 10-40K sont attribuables à d'autres mécanismes tels que les phonons accoustiques piézoélectriques et n'apparaissent que pour les hautes mobilités. Voir par ex.:

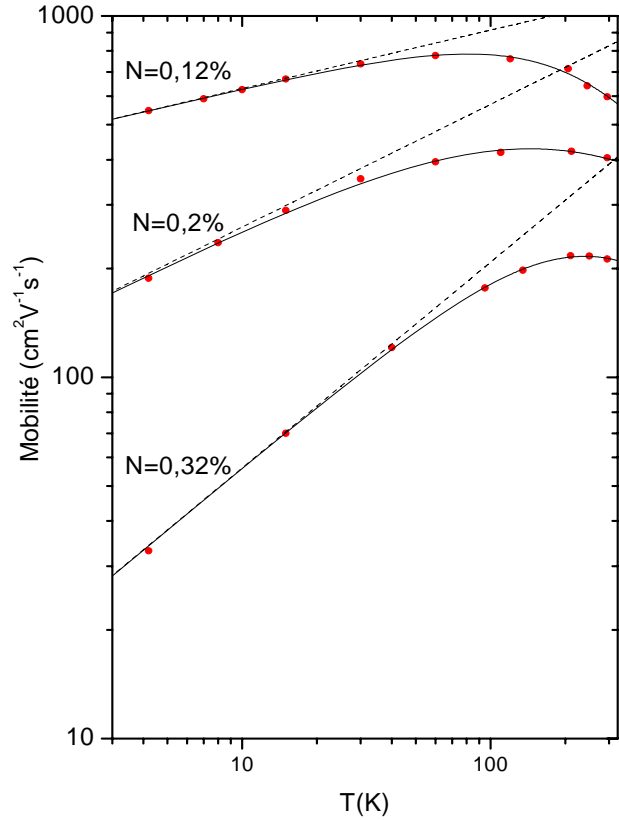
N. Sano, H. Kato, S. Chika

J. C. M. Hwang, A. Kastalski, H. L. Stormer, V. G. Keramidias

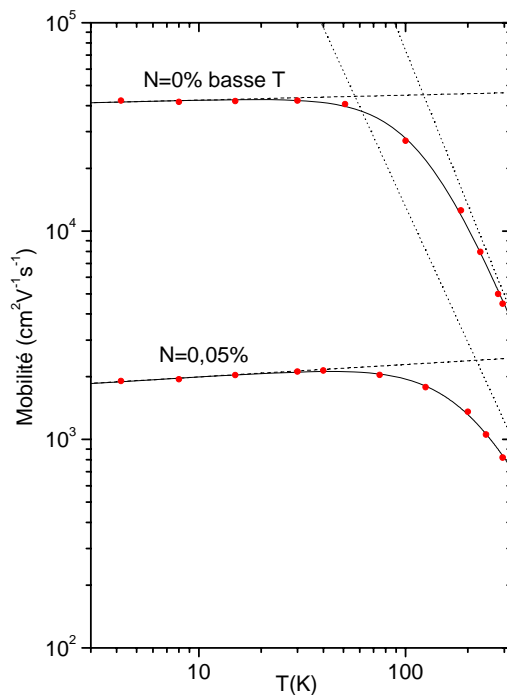
Sol. State Com. **49** 123 (1984)
 Appl. Phys. Lett. **44** 802 (1984)



(a)



(b)



(c)

Figure III.B-6 Courbes de simulation des processus de diffusion.
 Les lignes en tirets représentent la mobilité due à la seule diffusion par les "ions", μ_i .
 Les lignes pointillées représentent la mobilité due à la seule diffusion par les phonons, μ_p .

Pour les concentrations d'azote inférieures à 0,12%, le paramètre **b** reste très proche de la valeur 2,3 du GaAs. Cette constance du paramètre **b** signifie que le mécanisme de diffusion reste celui des phonons optiques polaires. En revanche, le paramètre **a** diminue régulièrement lorsque [N] augmente, ce qui signifie une diffusion plus efficace des électrons par les phonons. Cela se traduit dans la Figure III.B-6(c) par une translation vers le bas de la courbe de mobilité liée aux phonons μ_p , dissociable de la translation vers le bas de la courbe de mobilité μ_i . Pour les concentrations supérieures à 0,12%, fixer la valeur du paramètre **b** à $\sim 2,3$ ne permet pas de simuler correctement $\mu(T)$, ce qui signifie un changement dans les mécanismes de diffusion. Parallèlement, la diffusion associée à $\mu_i = c \times T^d$ prend de plus en plus d'importance même à température ambiante: pour $N=0,2\%$ et $N=0,32\%$, $\mu_i \sim \mu_p \sim 2 \times \mu$ (295K, Figure III.B-6(b)), et pour $N=1.2\%$, il semble qu'elle domine entièrement les processus de diffusion. Dans tous les cas, le comportement à $T \leq 30K$ est bien décrit par la seule composante $\mu_i = c \times T^d$. Le paramètre **d** augmente continûment avec [N]: on passe ainsi d'une situation classique avec un plateau de mobilité à basse température, à une situation rarement observée pour un GE2D où la mobilité augmente lorsque la température augmente. Nous allons maintenant discuter de l'origine des processus de diffusion.

Discussion sur les processus de diffusion à basse température

Dans les GE2D, la fréquence de diffusion des électrons par les impuretés chargées à basse température est généralement considérée comme constante en T ^{93,95,96}, ce qui justifie l'existence du plateau de mobilité à basse température. Cependant, des publications^{96,97} font état d'une augmentation de la mobilité lorsque la température augmente, dans le cas particulier des hétérostructures GaAs/AlGaAs avec de faibles concentrations de porteurs dans le GE2D et des espaceurs fins. Ces conditions correspondent à un renforcement de l'influence des potentiels coulombiens, car la diminution du nombre d'électrons affaiblit la faculté du gaz d'électrons d'écranter les fluctuations de potentiel sur de courtes distances, tandis que le rétrécissement de l'espaceur rapproche les impuretés ionisées du GE2D. Nous sommes ici dans une situation semblable car les pièges ionisés, mis en évidence dans les couches massives et qui se manifestent par une diminution du nombre d'électrons dans les hétérostructures, sont présents *dans le GE2D*

⁹⁵ M. Lundstrom, "Fundamentals of carrier transport", Cambridge University Press 2000, Cambridge.

C. M. Wolfe, N. Holonyak Jr., G. E. Stillman, "Physical properties of semiconductors", Prentice-Hall 1989, New Jersey.

G. Bastard, "Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures", Les éditions de physique 1988, Les Ulis, France.

J. S. Blakesmore

J. Appl. Phys. **53** R168 (1982)

T. Ando, A. B. Fowler, F. Stern

Rev. Mod. Phys. **54** 437 (1982)

D. Chattopadhyay, H. J. Queisser

Rev. Mod. Phys. **53** 75 (1981)

⁹⁶ K. Hirakawa, H. Sakaki

Phys. Rev. B **33** 8291 (1986)

⁹⁷ B. J. F. Lin, D. C. Tsui, M. A. Paalanen, A. C. Gossard

Appl. Phys. Lett. **45** 695 (1984)

puisque'il s'agit des clusters d'azote. **L'évolution $\mu(T)$ dans GaAsN à basse température s'explique donc probablement par la présence des clusters d'azote qui forment des centres chargés dans le GE2D et dont le nombre augmente avec la concentration d'azote.** Le terme de facteur d'écrantage est alors extrêmement difficile à calculer en fonction de la température. On notera par ailleurs que l'évolution $\mu(T)$ pour $[N]=1,2\%$ rappelle une activation thermique (Figure III.B-1). Il n'est pas improbable qu'il s'agisse là d'un mécanisme de "hopping" des électrons, la majorité (voire la totalité) d'entre eux étant piégés par les clusters lorsque la concentration d'azote est suffisamment élevée, comme le montre les mesures de concentration électronique (Figure III.B-3).

Discussion sur les processus de diffusion à haute température

La Figure III.B-6(c) montre sans ambiguïté que **la diffusion par les phonons optiques polaires est exacerbée aux concentrations évanescences d'azote.** A elle seule, cette diffusion fait baisser la mobilité de 4000 à 1000cm²V⁻¹s⁻¹. Son efficacité est surprenante compte-tenu de la très faible concentration d'azote. Par une analyse des spectres de PL avec l'expression de Bose-Einstein, Yaguchi *et al.*⁹⁸ ont montré une augmentation anormale de la force d'interaction électron-phonon, qu'ils expliquent par une interaction des électrons localisés au voisinage de l'azote avec le mode de vibration local Ga-N. Cependant, leur expérience porte sur des concentrations d'azote supérieures à 0,43%, et il n'existe pas d'étude similaire aux concentrations évanescences.

Rappelons le mécanisme de diffusion par les phonons optiques: la vibration crée une rupture de la neutralité électrique *locale* dans GaAs, qui engendre une polarisation électrique et donc un champ associé auquel sont sensibles les électrons. La liaison Ga-As est peu polaire en raison de la faible différence d'électronégativité entre les 2 atomes: $\chi_{Ga} = 1,81$ et $\chi_{As} = 2,18$ (Pauling); en revanche l'atome d'azote est très différent en taille et en électronégativité ($\chi_N = 3,04$), et la liaison Ga-N est plus forte que Ga-As. L'azote est donc susceptible d'agir de 3 manières:

- 1° Il introduit une polarisation locale forte en raison des différences d'électronégativité; le champ électrique associé au dipôle est donc nettement plus important.
- 2° Les différences de constantes élastiques et de masses mises en jeu dans les liaisons Ga-N et Ga-As font apparaître de nouveaux modes locaux de phonons.

M. A. Paalanen, D. C. Tsui, A. C. Gossard, J. C. M. Hwang
⁹⁸ H. Yaguchi, S. Kikuchi, Y. Hijikata, S. Yoshida, D. Aoki, K. Onabe

Phys. Rev. B **29** 6003 (1984)
 Phys. Status Solidi B **228** 273 (2001)

3° La faible taille de l'azote et la force de la liaison Ga-N par rapport à Ga-As peuvent entraîner une perturbation du déplacement normal des liaisons Ga-As voisines lors du passage d'un phonon, c'est-à-dire une perturbation du champ électrique créé par leur dipôle.

On s'attend à ce que ces différents effets varient suivant le nombre d'azotes présents localement. Les phonons excitent ainsi un ensemble de dipôles électriques reflétant la disposition des atomes d'azote. Aux très faibles concentrations d'azote, cette disposition reproduit peu la périodicité du cristal, ce dont le mouvement des électrons s'accommode mal. Cela peut expliquer l'efficacité de la diffusion même pour les très faibles quantités d'azote, et donc justifier la diminution du paramètre **a** pour les échantillons $[N] \leq 0.05\%$.

Pour $[N] > 0.05\%$, le paramètre **b** change et la diffusion par les phonons en $T^{-2,3}$ n'explique plus la composante μ_p , et l'importance croissante de la composante μ_i rend difficile l'interprétation de μ_p . Des mesures à $T > 300K$ permettraient peut-être d'apporter des précisions. Notons cependant que lorsque $[N] \leq 0.05\%$, la diminution du gap n'excède pas 25meV ⁹⁹ et les états des clusters d'azote ne sont pas recouverts par le bas de la bande de conduction. Au contraire, pour une concentration d'azote de l'ordre de $0,1\%$ ¹⁰⁰, le bas de la bande de conduction commence à recouvrir ces états. *Zunger et al.*⁸³ suggèrent alors une localisation de la fonction d'onde des électrons, mais leurs calculs numériques ne permettent pas d'estimer la mobilité.

⁹⁹ On peut considérer: 1. un modèle linéaire pour lequel $\Delta E_g \propto [N]$, alors $\Delta E_g ([N]=0,05\%) \sim 9\text{meV}$; 2. le modèle de Zhang pour lequel $\Delta E_g \propto [N]^{0,66}$, alors $\Delta E_g ([N]=0,05\%) \sim 25\text{meV}$; le modèle de Zunger pour lequel $\Delta E_g \propto [N]^{0,76}$, alors $\Delta E_g ([N]=0,05\%) \sim 12\text{meV}$. Par ailleurs, à la fin du chapitre IV sur les transistors, nous mesurons une diminution du gap de 23meV pour $[N]$ de l'ordre de $0,1\%$.

¹⁰⁰ $0,2-0,25\%$ selon L. Grenouillet, Thèse de L'INSA de Lyon, 2001; entre $0,07\%$ et $0,27\%$ selon le CRHEA, communication privée.

III.B.2. Effet de la température de croissance

Il est connu qu'une température de croissance (T_c) inférieure à 450°C optimise les propriétés optiques des matériaux (In)GaAsN; en revanche, on ignore l'influence de T_c sur les propriétés de transport. Nous avons donc comparé les mobilités d'hétérostructures épitaxiées à des T_c différentes. Nous nous sommes limités aux plus basses concentrations d'azote pour lesquelles la croissance se fait de manière bidimensionnelle aux températures d'essais (voir chapitre II) et avons vérifié la croissance bidimensionnelle durant la croissance; on s'attend donc à ce que l'interface reste plane. Dans ce domaine de concentrations d'azote où la mobilité varie fortement pour une concentration variant de seulement 0,01% (voir Figure III.B-2), 2 facteurs rendent difficile la réalisation de cette étude: 1° Le taux d'incorporation peut changer avec T_c . 2° A T_c donnée et pour des conditions de fonctionnement de la cellule d'azote, la concentration peut varier jusqu'à 0,1%. Nous avons donc épitaxié une série d'échantillons à différentes T_c dans des conditions similaires d'utilisation de la cellule azote, et c'est *a posteriori*, après détermination de la concentration au SIMS, que nous comparons des échantillons présentant exactement la même concentration d'azote et des T_c différentes: d'une part $N=0,2\%$ à 460°C et 500°C ; d'autre part $N=0,12\%$ à 440°C , 550°C et à $T_c \leq 390^\circ\text{C}$. Les résultats sont présentés en **Figure III.B-7**.

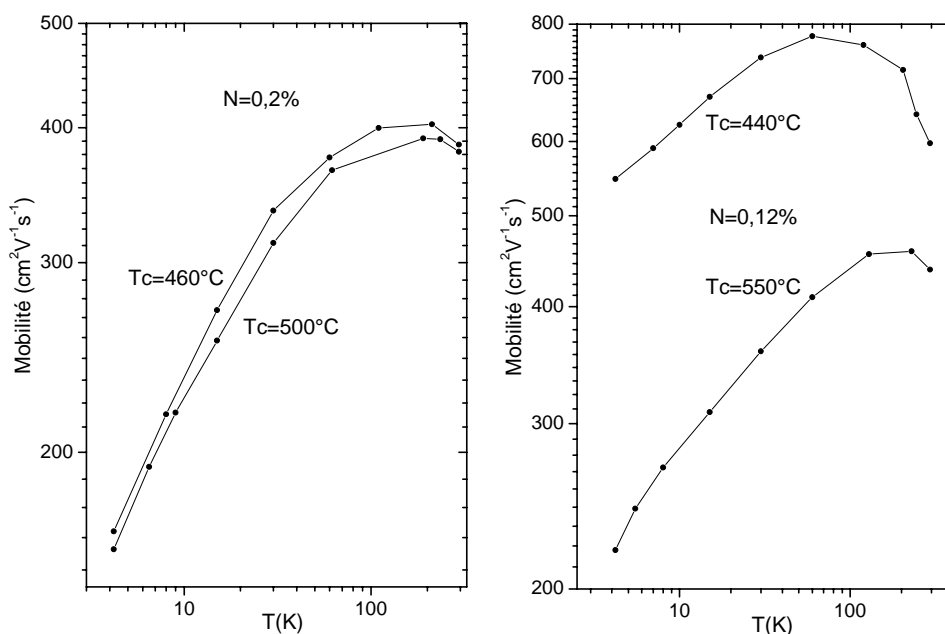


Figure III.B-7 Effet de la température de croissance du canal dans les hétérostructures.

Il y a une très légère baisse de mobilité pour $T_c=500^\circ\text{C}$ au lieu de 460°C . La diminution est nettement plus importante lorsque T_c est élevée à 550°C , température qui est pourtant plus favorable au transport dans le GaAs. Nous avons vu au chapitre II qu'une température de croissance élevée facilitait le mouvement des atomes sur le front de croissance et permettait aux

atomes d'azote de se regrouper. Ici, la faible concentration d'azote évite le développement d'une rugosité à grande échelle et permet une croissance 2D. On peut donc exclure la rugosité d'interface d'être à l'origine de la baisse de mobilité. Néanmoins, on peut penser que le regroupement local des atomes d'azote, i.e. la formation de clusters, est favorisée par la hausse de T_c . Il y a alors davantage de pièges ionisés dans le GE2D, et la diffusion des électrons est plus importante. Il n'est donc pas avantageux pour les propriétés de transport d'augmenter T_c . A l'opposé, l'échantillon à $T_c \leq 390^\circ\text{C}$ est très résistif et des mesures précises d'effet Hall n'ont pu être réalisées. Nous attribuons cela à une détérioration de la qualité cristalline de la matrice GaAs. Une T_c au-delà de 500°C et en-deçà de 390°C ne semble donc pas favorable aux propriétés de transport dans les matériaux azotés. Des échantillons de différentes concentrations épitaxiés entre 430 et 480°C (dont ceux de la Figure III.A-1) nous permettent d'affirmer qu'il n'y a pas d'amélioration notable de la mobilité dans cette gamme de température. Il apparaît donc que la température de croissance qui optimise les propriétés de transport est proche de celle qui optimise les propriétés optiques: vers 400 - 450°C .

III.B.3. Hétérostructures avec une barrière en GaAs

Nous nous sommes intéressés à des hétérostructures avec une barrière en GaAs. En effet, l'abaissement d'environ 180meV de l'énergie de la bande de conduction dans $\text{GaAsN}_{0.01}$ est suffisant pour créer un gaz d'électrons confiné par une hétérojonction GaAsN/GaAs. Notamment la perspective de faire des structures dites "inverses", i.e. pour lesquelles la barrière est épitaxiée avant le (en-dessous du) canal, était extrêmement intéressante. En effet, historiquement, les GE2D des structures inverses AlGaAs/GaAs présentent de mauvaises mobilités; cette mauvaise mobilité est attribuée au front de croissance de l'AlGaAs, rugueux et charriant les impuretés du milieu de croissance. Ce problème a pu être en partie résolu en intercalant des fines couches d'AlAs faisant office de pièges à impuretés. Cependant, les performances de ces structures n'atteignent pas celles des structures normales GaAs/AlGaAs. En faisant des structures inverses GaAs/GaAsN, on s'affranchirait du problème lié à l'Al. Nous avons donc testé des structures normales (canal GaAsN en dessous) et inverses (GaAsN au-dessus). Malheureusement, le niveau donneur du Si est très peu profond dans GaAs et forme, à fort niveau de dopage comme c'est le cas dans nos barrières, une bande qui recouvre le bas de la bande de conduction. Il se forme alors un gaz d'électrons dégénérés dans la barrière GaAs. Les mesures obtenues par effet Hall sont dominées par la conduction parallèle de ce gaz d'électrons. A contrario, cela veut dire que la mobilité du GE2D ainsi formé n'est pas meilleure.

III.B.4. En résumé

L'introduction d'azote entraîne une chute importante de mobilité dans les GE2D, tant à basse qu'à haute température, et ce dès les concentrations évanescences d'azote.

Le comportement $\mu(T)$ à basse température est bien décrit par $\mu=c \times T^d$ et résulte de la diffusion des électrons par des centres chargés. Les pièges mis en évidence dans l'étude des couches dopées et attribuées aux clusters d'azote sont probablement à l'origine de ces centres chargés: nous sommes confortés dans cette idée par la baisse de densité électronique observée dans les GE2D lorsque la concentration d'azote augmente.

L'essentiel de la chute de mobilité à température ambiante a lieu pour $[N] \leq 0.32\%$ comme pour les couches dopées. La diffusion par les phonons optiques polaires est d'abord dominante, puis relayée par l'influence grandissante de la diffusion par les centres chargés.

La température de croissance optimale pour les propriétés de transport est proche de celle des propriétés optiques, vers 400-450°C. Ce résultat est surprenant car, pour les concentrations évanescences étudiées, on s'attendrait à voir une T_c optimale correspondant à celle de la matrice GaAs, vers 600°C. En réalité, comme nous l'avons vu au chapitre II, la haute température du front de croissance épitaxiale favorise le regroupement des atomes d'azote en clusters qui constituent des pièges et donc des centres diffusants présents dans les GE2D.

III.C. Résonance cyclotron dans les gaz bidimensionnels

Nous avons étudié la résonance cyclotron des gaz bidimensionnels à modulation de dopage (GE2D) du paragraphe précédent, par des mesures de transmission T en incidence normale sous champ magnétique dans l'infrarouge lointain. Nous avons réalisé deux types d'expérience selon la gamme des fréquences dans laquelle nous avons travaillé:

- Mesure de $T(B)$ en fixant l'énergie d'excitation.
- Mesure de $T(\nu)$ en fixant la valeur du champ magnétique.

Dans toutes les expériences, le champ magnétique est dirigé selon l'axe de croissance des échantillons. La direction de propagation de la lumière est parallèle au champ magnétique (configuration de Faraday); on mesure donc la transmission en incidence normale.

III.C.1. Résonance cyclotron à fréquence d'excitation fixe

Il existe peu de sources intenses accordables sur une large bande spectrale dans le domaine des ondes millimétriques et submillimétriques. Dans ce domaine énergétique, nous avons utilisé une source carcinotron^{101,102} qui émet un ensemble de raies autour de 250GHz. L'expérience consiste à envoyer une onde monochromatique sur l'échantillon refroidi à $T=1,6K$, et à mesurer l'onde transmise en fonction du champ magnétique à l'aide d'un bolomètre.

La Figure III.C-1 présente les signaux de transmission, en fonction du champ magnétique, des hétérostructures contenant $N=0\%$, 0.02% et 0.05% , à $\nu=249GHz$. La présence d'oscillations quantiques montre sans ambiguïté que les signaux obtenus sont ceux d'une résonance cyclotron d'un GE2D¹⁰³. Ces oscillations périodiques en B^{-1} permettent de déterminer la concentration de porteurs des trois échantillons: proche de $10^{12}cm^{-2}$, en bon accord avec les mesures d'effet Hall.

Le minimum de transmission donne accès à la masse effective m^* par l'expression de la résonance cyclotron $2\pi\nu=eB/m^*$. Cependant, un tel minimum n'est clairement observable que si la relation $2\pi\nu\tau>1$, où τ est le temps de vie de collision élastique, est vérifiée. C'est le cas de l'échantillon où le canal est en GaAs ($2\pi\nu\tau\sim 2,4$). Par contre, dans le cas des échantillons avec azote, l'élargissement de la raie de transmission, lié à la chute de mobilité, ne permet pas de déterminer avec précision la masse effective et il est préférable d'étudier la transmission $T(\nu)$ à champ magnétique fixé en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier.

¹⁰¹ L.A. de Vaulchier, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (1995), "Transmission dans l'infrarouge lointain de couches minces d' $YBa_2Cu_3O_7$ -Détermination de la profondeur de pénétration du champ électromagnétique"

¹⁰² P. Goy, Thèse d'Etat, Paris (1970), "Résonance cyclotron dans les matériaux en ondes millimétriques et submillimétriques"

¹⁰³ T. Ando

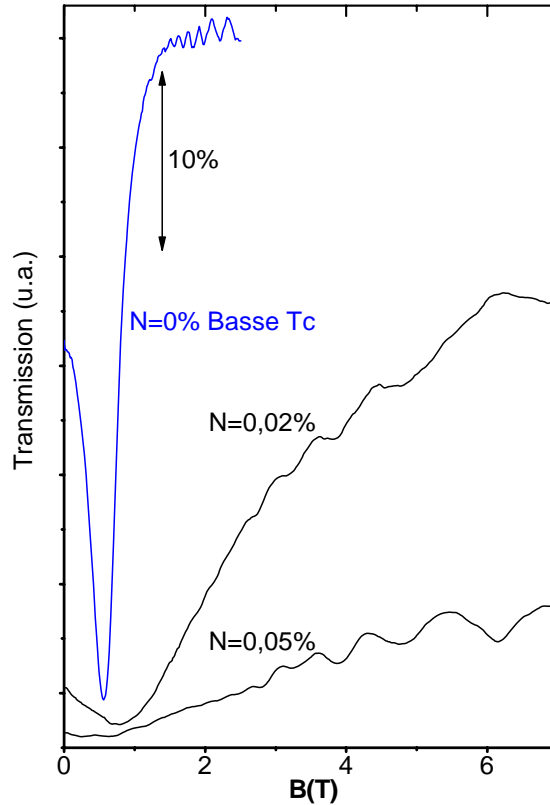


Figure III.C-1 RC à $\nu=249\text{GHz}$ et $T=1,6\text{K}$ des hétérostructures à modulation de dopage.

III.C.2. Résonance cyclotron à fréquence d'excitation variable

Dans l'expérience précédente, la masse effective m^* est difficilement mesurable pour les échantillons à canal GaAsN, car la relation $2\pi\nu\tau > 1$ n'est plus vérifiée. Sachant que $\mu = e\tau/m^*$, cette relation reste vérifiée pour les faibles mobilités si on augmente ν en contrepartie. Nous avons donc changé de dispositif expérimental¹⁰⁴ afin d'avoir accès à des fréquences d'excitations plus élevées : on étudie alors la transmission à 4,2K et à champ magnétique fixé en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier couvrant la gamme spectrale $1/\lambda = \nu/c$ de ~ 30 à 2000cm^{-1} , soit $\nu > 900\text{GHz}$. Sachant que la fréquence cyclotron est donnée par $\nu = eB/2\pi m^*$, $\nu \sim B \times 400\text{GHz}$ dans GaAs et on s'attend à voir la résonance cyclotron pour $B > 3\text{T}$. A chaque champ B variant de 3T à 12T correspond une position $1/\lambda_m$ du minimum de transmission. La pente de la droite $1/\lambda_m$ est égale à $(e/2\pi cm^*) \times B$ et permet d'accéder à la valeur de la masse effective.

Pour éliminer la dépendance spectrale de la source et des éléments du spectromètre, nous faisons le rapport entre l'intensité transmise par l'échantillon et celle transmise par le même

¹⁰⁴ S. Hameau, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (1999)

échantillon à champ magnétique nul. Chaque spectre correspond à l'accumulation d'une centaine de spectres permettant l'amélioration du rapport signal/bruit.

III.C.2.a. Cas de l'hétérojonction avec un canal en GaAs

La Figure III.C-2 présente les spectres de transmission d'un échantillon dont le canal est en GaAs pur. Ces spectres présentent chacun un minimum qui correspond à la résonance cyclotron des électrons libres et dont la position (i.e. l'énergie d'excitation) varie avec le champ magnétique. Cette position repérée par rapport au champ magnétique (Figure III.C-3) donne une masse effective $m^*(\text{GaAs}_{\text{GE2D}})$ située entre $0.069m_0$ et $0.070m_0$. Cette valeur est supérieure à la valeur théorique de $0.066m_0$ dans le GaAs en raison du confinement des électrons. Par ailleurs, la largeur à mi-hauteur de la raie de résonance varie en fonction du champ magnétique, en raison de la variation du remplissage des niveaux de Landau lorsque B varie. Cette variation conduit à des fluctuations d'écrantage, l'écrantage étant minimal lorsque le niveau de Fermi est situé entre deux niveaux de Landau. On a alors des niveaux entièrement pleins ou totalement vides, ce qui rend impossible l'écrantage électronique. Cette situation correspond sur la Figure III.C-3 aux 2 maxima de largeur observés vers 4 et 8 Teslas.

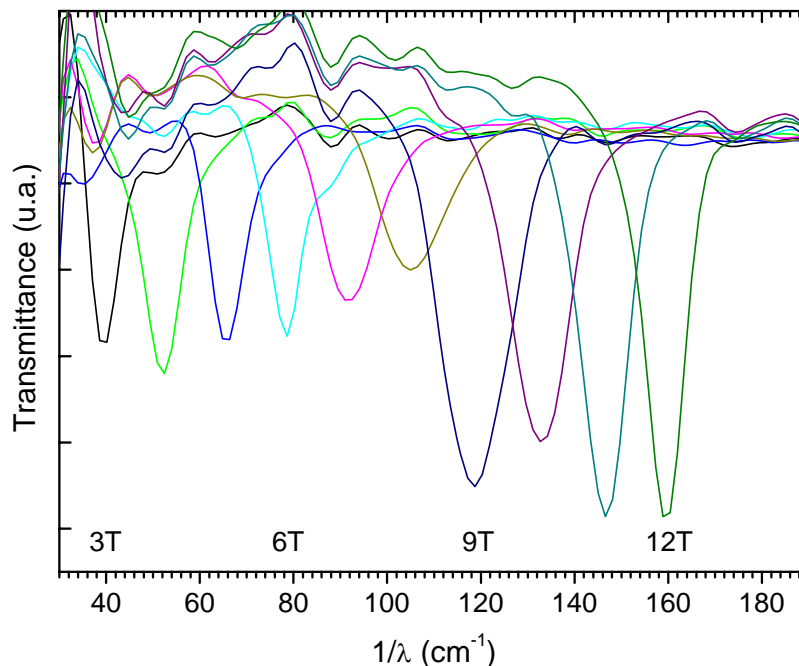


Figure III.C-2 Résonance cyclotron du GE2D dans GaAs, à champ fixe (l'échelle verticale est arbitraire). Les mesures sont faites pour différents champs entre 3 et 12T par pas de 1Tesla.

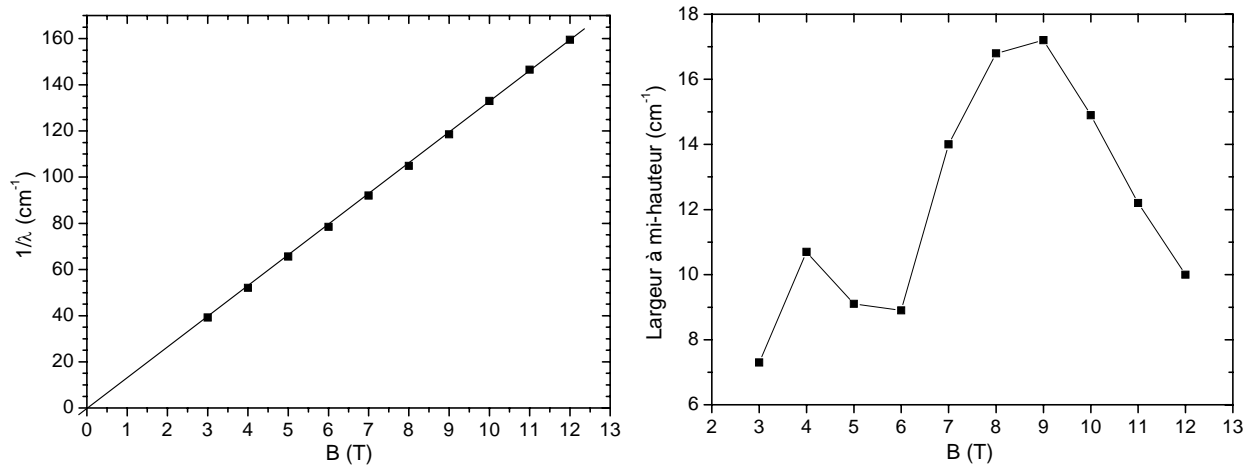


Figure III.C-3 Position du minimum de transmission (RC) et largeur à mi-hauteur dans GaAs.

III.C.2.b. Cas des hétérostructures avec un canal en GaAsN

La Figure III.C-4 présente les spectres de transmission obtenus pour l'échantillon N=0.02%. Cet échantillon présente deux minima (\Leftrightarrow 2 pics d'absorption) (1) et (2) dont les positions $1/\lambda_m=f(B)$ sont représentées sur la Figure III.C-4. L'énergie du pic (1) s'extrapole à 0cm^{-1} pour $B=0\text{T}$, comme pour le cas du GaAs, tandis que le pic (2) est constamment situé $\sim 1\text{meV}$ (12cm^{-1}) au-dessus du pic (1). Nous interprétons le pic (1) comme la résonance cyclotron des électrons libres du GE2D dans l'alliage GaAsN. La masse cyclotron déduite de la pente est **0.073m₀**, alors qu'une masse cyclotron de $0.070m_0$ est obtenue dans l'hétérojonction identique mais sans azote. L'origine du deuxième pic et la valeur de la masse effective seront discutées par la suite.

Les spectres de transmission de l'échantillon N=0,12% présentent un seul minimum bien marqué dont la position énergétique est la même que celle du pic 2 de l'échantillon N=0,02% (Figure III.C-5), tandis que le pic des électrons libres n'est plus visible. Nous n'avons pas pu distinguer de signal pour les concentrations d'azote supérieures à 0,12%.

Quant à l'échantillon de concentration intermédiaire N=0,05%, il se caractérise par une résonance large située dans la gamme $0\text{-}220\text{cm}^{-1}$. La détermination de la position du minimum de transmission $1/\lambda_m$ étant difficile, nous avons multiplié les mesures dans différentes conditions. Elle se situe entre celles des pics 1 et 2 de l'échantillon N=0,02% (Figure III.C-6).

Ces résultats suggèrent que l'intensité du pic 1 diminue lorsque la concentration d'azote augmente, alors que celle du pic 2 varie peu. Ainsi, dans le cas de N=0,05%, les deux pics possèdent une intensité comparable et ils ne sont pas résolus.

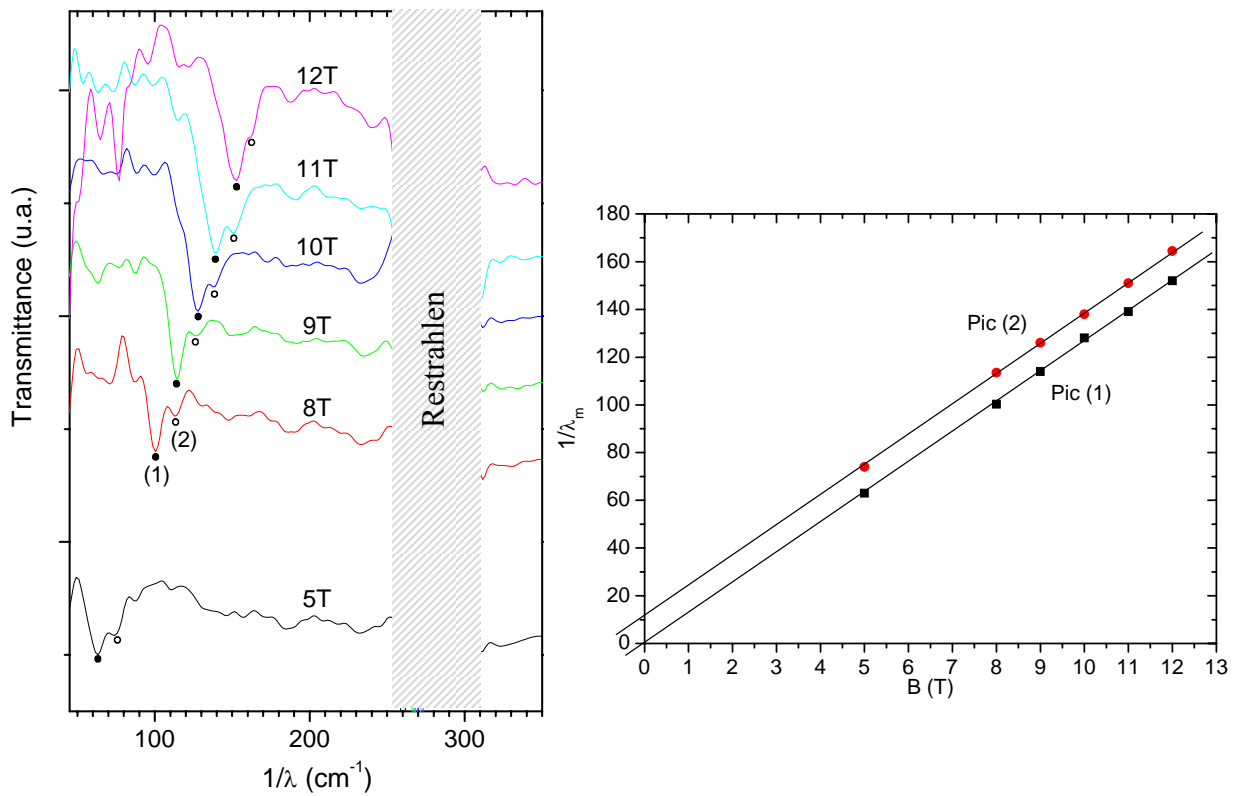


Figure III.C-4 Spectres de transmission et position des pics d'absorption pour le GE2D avec $N=0,02\%$.

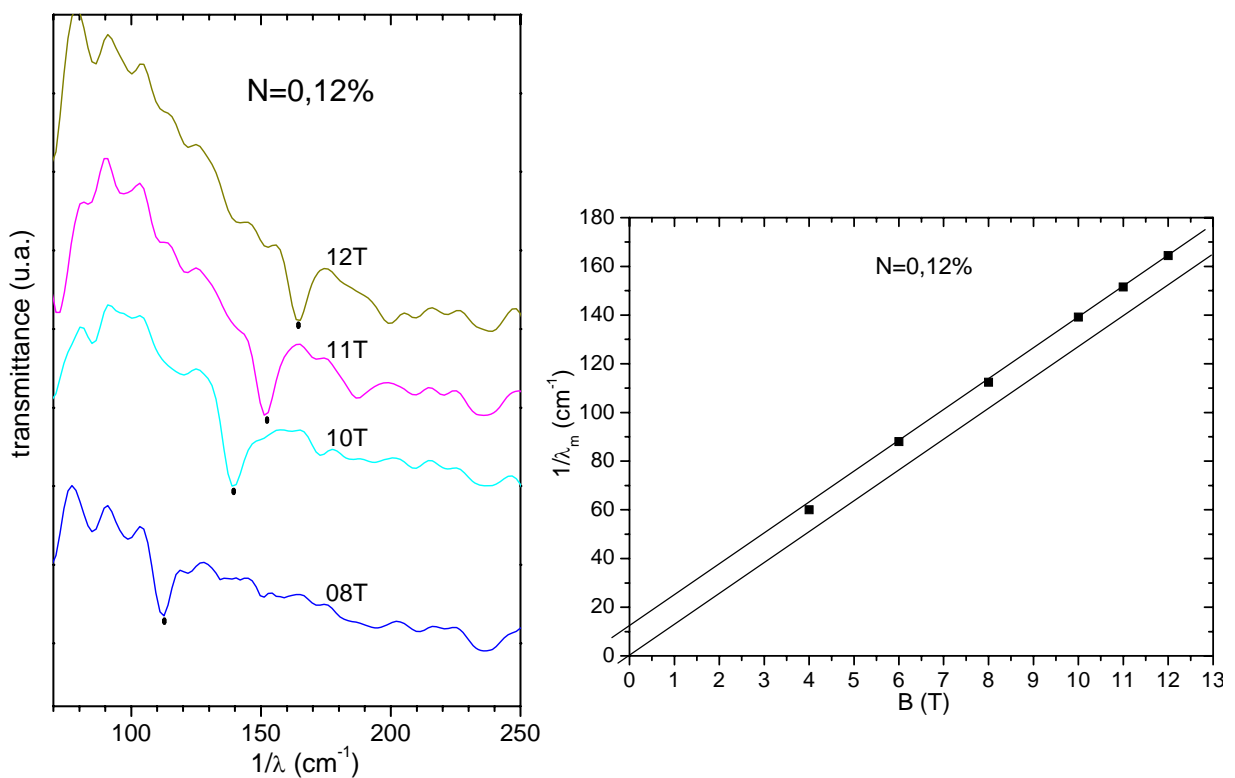


Figure III.C-5 Spectres de transmission et position des pics pour l'hétérostructure avec $N=0,12\%$.
Les deux droites représentent les positions des pics de l'échantillon $N=0,02\%$.

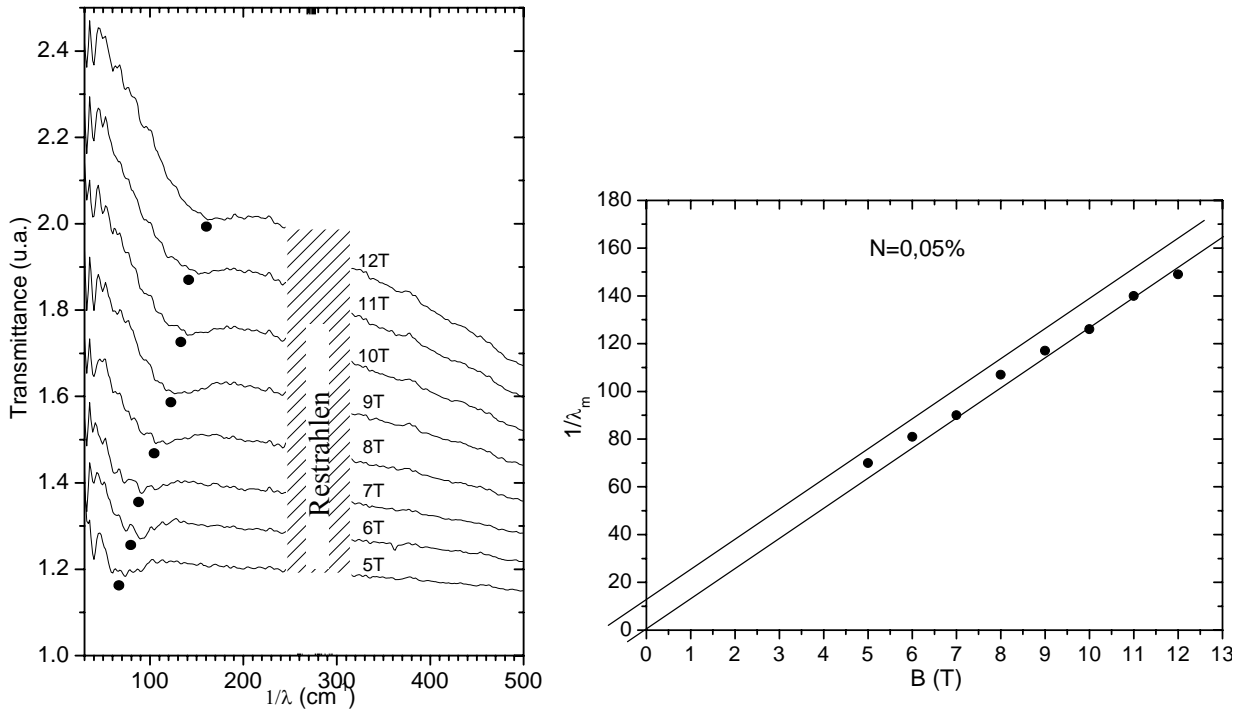


Figure III.C-6 Spectres de transmission de l'hétérostructure avec $N=0,05\%$, et position des pics déterminée pour un ensemble de spectres.

III.C.2.c. Discussion sur la valeur de la masse effective

La plupart des publications évaluent la masse effective dans les matériaux azotés à partir de simulations d'énergie de photoluminescence¹⁰⁵, de réflectivité^{106, 107, 108, 109} ou de mesures photovoltaïques¹¹⁰. En majorité, les auteurs montrent que la masse effective est prévisible par le modèle d'anticroisement de bande^{108, 111}. Le rapport $m^*(\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x) / m^*(\text{GaAs})$ prévu par cette théorie est représentée en Figure III.C-7, soit donc une augmentation monotone de la masse effective à partir de la valeur dans GaAs. Zhang et al. soutiennent une théorie alternative dans laquelle l'augmentation de la masse se justifie par la formation d'une bande d'impureté sous la bande de conduction provenant de l'incorporation d'N. Ils déterminent une masse 10 fois plus élevée dans $\text{GaAsN}_{0,01}$ que dans GaAs; la masse décroît alors à partir de cette valeur pour des concentrations d'azote plus importantes.

¹⁰⁵ M. Hetterich, M. D. Dawson, A. Yu. Egorov, D. Bernklau, H. Riechert

Appl. Phys. Lett. **76** 1030 (2000)

¹⁰⁶ C. Skierbiszewski et al.

Appl. Phys. Lett. **76** 2409 (2000)

¹⁰⁷ J. B. Héroux, X. Yang, W. I. Wang

J. Appl. Phys. **92** 4361 (2002)

¹⁰⁸ J. Wu et al.

Phys. Rev. B **64** 85320 (2001)

¹⁰⁹ Y. Zhang, A. Mascarenhas, H. P. Xin, C. W. Tu

Phys. Rev. B **61** 7479 (2000)

¹¹⁰ Z. Pan, L. H. Li, Y. W. Lin, B. Q. Sun, D. S. Jiang, W. K. Ge

Appl. Phys. Lett. **78** 2217 (2001)

¹¹¹ W. Shan et al.

Phys. Rev. Lett. **82** 1221 (1999)

Les différentes publications citées ci-dessus estiment la masse effective à partir de simulations dont la masse est un paramètre. La publication de Hai *et al.*¹¹² est la première à présenter une mesure expérimentale directe de la masse effective dans des puits quantiques de GaAsN, en résonance cyclotron détectée par photoluminescence: les auteurs trouvent $m^*=0,066m_0$, $0,12m_0$ et $0,19m_0$ pour $N=0$, 1,2 et 2% respectivement, et soutiennent le modèle d'anticroisement. Plus récemment, une expérience de magnéto-photoluminescence¹¹³ montre que $m^* = 0,065m_0$, $0,074m_0$ et $\sim 0,13m_0$ pour $N=0\%$, 0.043% et pour les concentrations supérieures à 0,1%, respectivement.

De ces publications, il ressort que la masse effective augmente par adjonction d'azote. Les valeurs sont dispersées, et les observations directes sont rares. L'augmentation de masse effective que nous mesurons est d'environ 5% par rapport à la structure équivalente en GaAs, en accord convenable avec le modèle d'anticroisement qui prévoirait pour cette concentration une augmentation de 2,6%, et avec l'expérience de magnéto-photoluminescence¹¹³ qui montre une augmentation de 13,8% pour $N=0,04\%$.

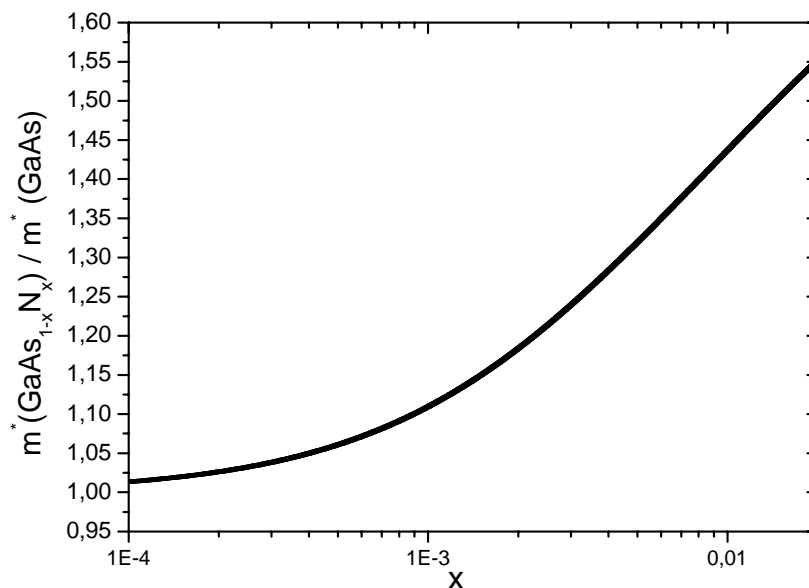


Figure III.C-7 Augmentation de la masse effective suivant le modèle d'anticroisement de bande.

III.C.2.d. Discussion sur l'origine du deuxième minimum de transmission

L'existence d'une deuxième résonance (pic 2), située à une énergie plus haute que celle des électrons libres (pic1), a été précédemment observée dans des hétérojonctions à dopage modulé AlGaAs/GaAs avec des fluctuations de potentiel au niveau du GE2D. Pour créer

¹¹² P. N. Hai, W. M. Chen, I. A. Buyanova, H. P. Xin and C. W. Tu

Appl. Phys. Lett. **77** 1843 (2000)

¹¹³ F. Massia, A. Polimeni, G. Baldassarri, M. Bissiri, M. Capizzi, P. J. Klar, W. Stolz

Appl. Phys. Lett. **82** 4474 (2003)

intentionnellement ces fluctuations de potentiel, une couche δ de dopant Be est placée à proximité du GE2D¹¹⁴; les Be chargés négativement se comportent alors comme des centres coulombiens répulsifs. Lorsque l'expérience est menée avec une couche δ de dopant donneur, le deuxième pic apparaît cette fois à une énergie plus basse que les électrons libres: le donneur est placé au-dessus du niveau de Fermi, à proximité du GE2D; il est alors chargé positivement et constitue un centre coulombien attractif.

L'interprétation donnée est la suivante: des vallées de potentiel existent entre les centres répulsifs; les électrons situés dans ces vallées de potentiel couplent leur caractère d'oscillateur harmonique avec le potentiel "parabolique" des vallées, ce qui a pour effet de décaler les fréquences de résonance. Ils écrivent alors la nouvelle fréquence sous la forme $\omega^2 = \omega_0^2 + \Delta\omega^2$. Ce modèle pose problème : la répartition aléatoire des Be devrait créer des vallées de différentes largeurs et donc de potentiels de confinement différents, or une seule valeur précise de $\Delta\omega$ est observée. Merkt¹¹⁵ met en avant le caractère collectif des électrons pour justifier que $\Delta\omega$ est unique et correspond à une distance moyenne entre les centres répulsifs. Si cette l'hypothèse du comportement collectif est vraie, on ne comprend pas alors pourquoi on observe ω_0 simultanément avec ω .

Une interprétation alternative consiste à considérer que des électrons effectuent leur orbite cyclotron autour des centres chargés. Dans un semi-conducteur 3D, un électron de conduction ne peut se lier à un accepteur ionisé, de charge négative, puisqu'il est repoussé par l'interaction coulombienne. Cependant, dans une structure 2D, la présence d'un champ magnétique perpendiculaire permet de confiner l'électron sur une orbite cyclotron et empêche l'électron de s'éloigner de l'accepteur. Des états d'impuretés accepteurs existent donc sous l'action combinée du potentiel de confinement et du champ magnétique¹¹⁶. L'énergie qui sépare les niveaux localisés du centre des niveaux de Landau est de quelques meV au plus, et les transitions entre niveaux de Landau et états liés sont autorisées¹¹⁷. Ces transitions ont été "vues" pour la première fois en 1995 par P. Vicente et collaborateurs en photoluminescence¹¹⁸. En transport, le premier résultat a été publié par Haug *et al.* en 1987¹¹⁹. Ils observent un très net décalage des plateaux de Hall quantiques: accepteurs et donneurs décalent les plateaux de manière opposée. Des expériences similaires ont été entreprises depuis 1997 par l'équipe d'André Raymond de

¹¹⁴ J. Richter, H. Sigg, K. Von Klitzing, K. Ploog

Phys. Rev. B **39** 6268 (1989)

¹¹⁵ U. Merkt

Phys. Rev. Lett. **76** 1134 (1996)

¹¹⁶ M. Kubisa, W. Zawadski

Semicond. Sci. and Technol. **11** 1263 (1996)

¹¹⁷ Y. M. Meziani, Thèse de doctorat, soutenue le 15 Juin 2001, Université Montpellier 2 (2001)

¹¹⁸ P. Vicente, A. Raymond, B. Couzinet, M. Kubisa, W. Zawadski, B. Etienne, M. Kamal Saadi Solid State Commun. **96** 901 (1995)

¹¹⁹ R.J. Haug, R. R. Gerhads, K. Von Klitzing, K. Ploog

Phys. Rev. Lett. **59** 1349 (1987)

l'Université Montpellier 2, dans le cadre d'un programme expérimental sur les comportements anormaux de l'effet Hall quantique (EHQ)¹²⁰. Ils ont en outre observé ces états en résonance cyclotron, dans des structures AlGaAs/GaAs intentionnellement dopées au Be¹²¹.

Nous avons demandé à l'équipe de Montpellier 2 de tester par EHQ nos échantillons ainsi que des hétérostructures à concentrations évanescentes d'azote épitaxiées par le CRHEA, partenaire du projet Reginal, afin de corroborer nos résultats. Ces dernières structures sont appelées N0005 ([N]=0,005%) et N001 ([N]=0,01%) par la suite. Les mesures EHQ de N0005 sont présentées en Figure III.C-8. Les centres des plateaux de Hall ne coïncident pas avec la droite moyenne de l'EHQ (ligne en tirets): les plateaux sont décalés vers les hauts champs magnétiques, comme cela a été observé pour les structures intentionnellement dopées avec des accepteurs, i.e. des centres répulsifs.

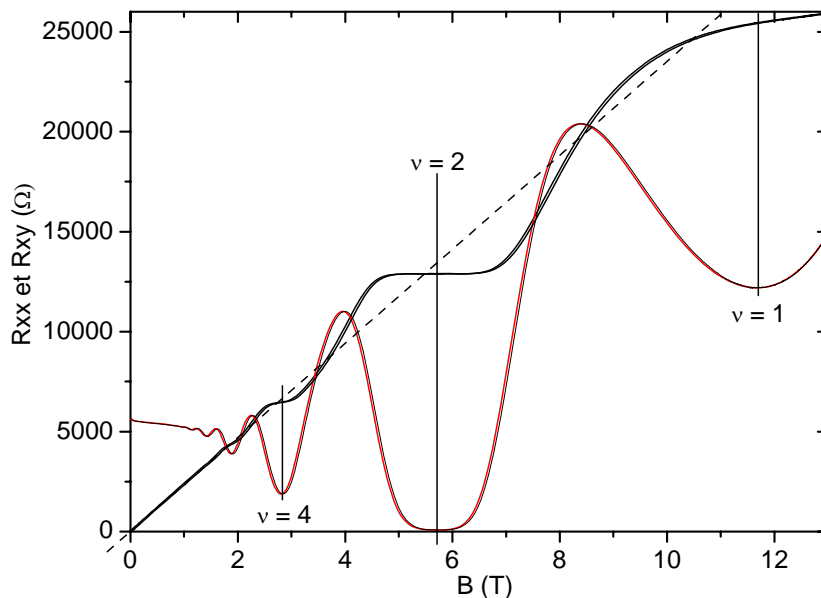


Figure III.C-8 Effet Hall quantique de l'échantillon GaAsN-0.005% du CRHEA. T=4,2K.
(ν désigne le facteur de remplissage)

La densité électronique calculée à partir de la position du centre des plateaux de Hall est de $2,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Ce GE2D contient moins d'électrons que ceux réalisés au LPN ($\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$), donc sa faculté d'écrantage des potentiels électrostatiques est moins grande et on peut s'attendre à ce qu'il soit plus sensible aux effets des centres répulsifs. La Figure III.C-9 présente les spectres de RC de cet échantillon, et la Figure III.C-10 les positions $1/\lambda_m=f(B)$ de cet échantillon ainsi que celles du N001. La présence de deux pics de résonance sur la gamme 5,5-10,5 Tesla pour N0005 rappelle les résultats de N002(LPN). De même N001 présente un seul pic de résonance décalé vers les hautes énergies (spectres non présentés), comme pour N012 (LPN). Il y a donc des

¹²⁰ C. Chaubet, Diplôme d'Habilitation à diriger des recherches, Université Montpellier 2 (2003)

similitudes de comportement, mais aussi des différences dont l'interprétation demande une étude approfondie qui sort du cadre de cette thèse. Nous retiendrons que, tant dans les échantillons du CRHEA que dans ceux du LPN, les mesures de RC et d'effet Hall quantique montrent que des centres répulsifs apparaissent dans ou à proximité du GE2D lorsqu'on introduit l'azote.

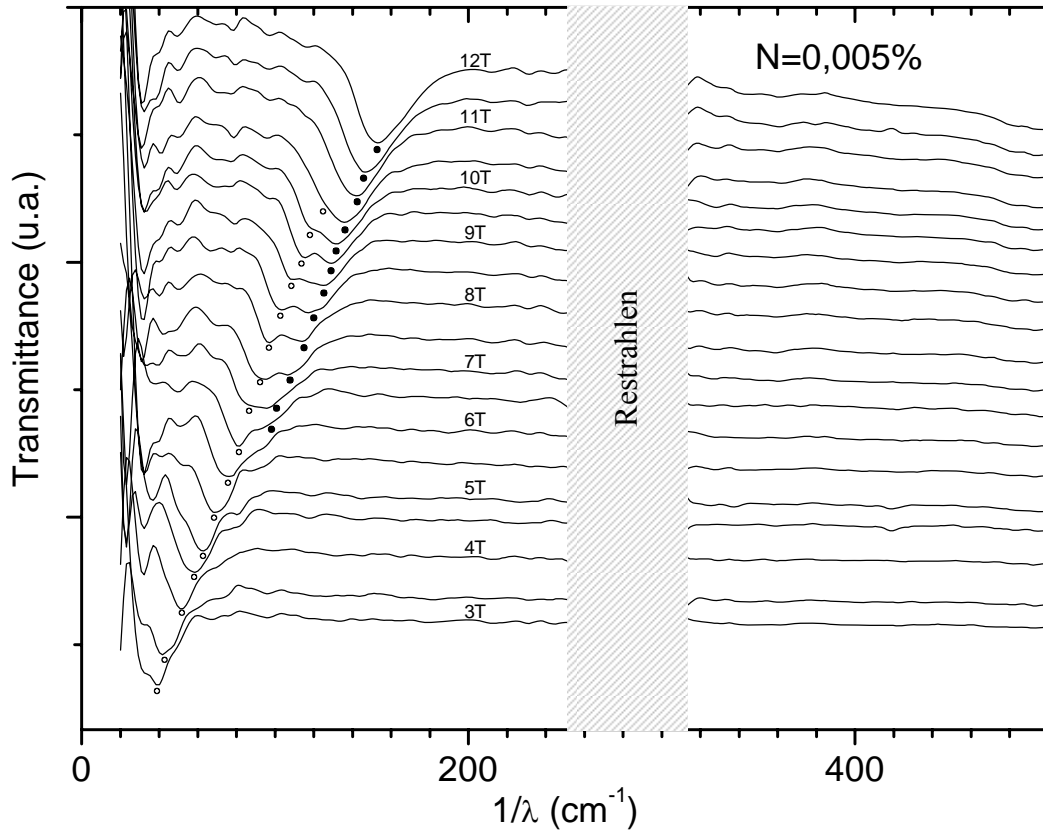


Figure III.C-9 Spectres de transmission de l'hétérostructure avec N=0,005% (CRHEA)

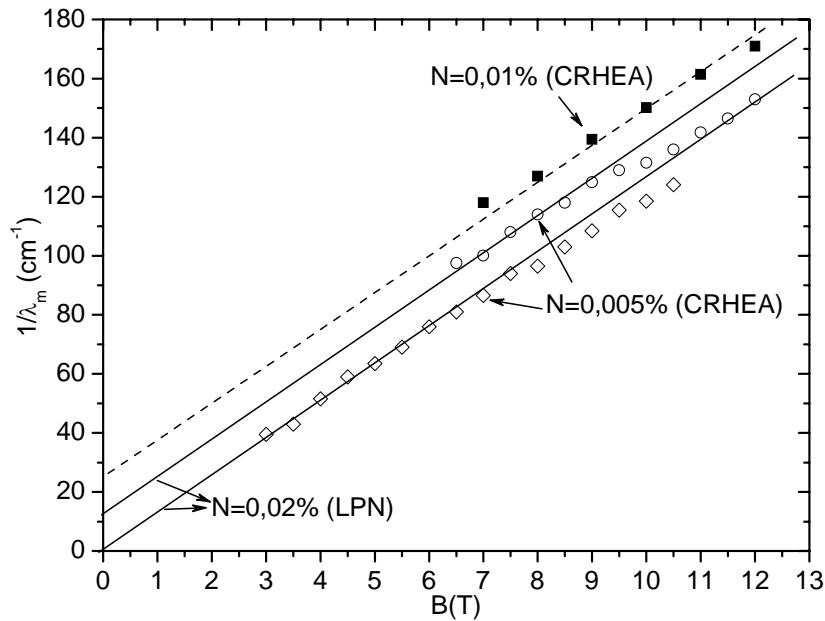


Figure III.C-10 Position des pics d'absorption des hétérostructures du CRHEA. Les lignes continues représentent les positions des pics 1 et 2 du N=0,02% du LPN. La ligne discontinue est un guide.

Estimation de la concentration des centres répulsifs:

Point de vue de l'orbite cyclotron:

L'échantillon N=0.02% d'azote présente à la fois le pic d'électrons libres et le pic des électrons perturbés par les centres répulsifs. On peut donc penser qu'il existe des régions du cristal où l'électron est perturbé par la présence d'un centre, et d'autres où l'électron en est suffisamment loin. Il en est de même pour l'échantillon N=0,05%. En revanche, l'échantillon à 0,12% d'azote ne présente plus que le pic décalé: les centres chargés sont suffisamment rapprochés pour qu'il n'y ait plus assez de "place" pour qu'un électron effectue une orbite complète sans être perturbé. Nous sommes donc, vers N=0,05%, à la concentration limite C_L des centres chargés qui laisse juste assez de place pour une orbite libre des électrons. En prenant un rayon $r_a \sim 150 \text{ \AA}$ pour le centre chargé¹²² et en le comparant avec le rayon cyclotron $r \sim 145 \text{ \AA} / \sqrt{B}$ ¹²³, on obtient une estimation de $C_L = 1 / [(r + r_a)]^2 \sim 1,2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. La concentration d'azote dans un GE2D d'environ 100 Å d'extension spatiale avec N=0,05% est de $\sim 1,1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. En conclusion, suivant ce raisonnement; la densité des centres répulsifs représente de l'ordre de 1% de la totalité de l'azote incorporé.

Point de vue de Sigg et al.¹²⁴:

Des effets similaires à l'incorporation de Be près du GE2D sont obtenus par bombardement électronique¹²⁴. Les auteurs contrôlent alors le nombre de centres répulsifs et trouvent une corrélation entre ce nombre et la différence d'énergie qui existe entre la résonance des électrons libres et celle des électrons perturbés par les centres. Ils obtiennent une différence d'énergie de $15\text{-}30 \text{ cm}^{-1}$ pour une densité de centres répulsifs de quelques 10^{10} cm^{-2} . Dans notre échantillon à 0,02% d'azote, on trouve une différence de $\sim 12 \text{ cm}^{-1}$. On peut donc raisonnablement penser que la densité de centres répulsifs présente dans notre hétérostructure est aussi de quelques 10^{10} cm^{-2} . Considérant que $[N] \sim 4,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ dans notre GE2D lorsque N=0,02%, la densité des centres répulsifs représente donc environ 1% de la totalité de l'azote incorporé.

On retrouve l'estimation du raisonnement précédent.

Rapprochement avec les mesures d'effet Hall

Nous avons déterminé une concentration de $\sim 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pièges électroniques dans les couches massives de GaAsN dopées n. La concentration d'azote était alors de 1,05%, soit

¹²² Comme pour un donneur dans GaAs auquel on applique le modèle hydrogénoïde.

¹²³ $\hbar\omega = mV^2/2 = m r^2 \omega^2/2$, soit $r = \sqrt{(2 \hbar / m \omega)} = \sqrt{(2 \hbar / eB)}$ car $\omega = eB/m$.

¹²⁴ H. Sigg, D. Weiss, K. Von Klitzing

$\sim 2,3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. De même, nous avons observé une diminution de $2 \sim 3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ électrons dans les GE2D avec $[N]=0,12 \sim 0,2\%$. On retrouve donc la même proportion de pièges d'environ 1% de la quantité d'azote incorporé, pour $0,02\% < [N] < 1,2\%$.

Origine des centres répulsifs

On a soupçonné en premier l'incorporation accidentelle d'impuretés du type accepteur pendant la croissance. Le comportement "normal" des hétérostructures sans azote exclut cependant la possibilité d'une pollution générale du bâti. Si une pollution existe, elle accompagne donc forcément l'incorporation d'azote lors de la croissance; il peut s'agir notamment du carbone, élément accepteur dans GaAs et susceptible de polluer la ligne d'alimentation de la cellule plasma d'azote. Des mesures SIMS de la concentration de carbone dans des couches $\text{GaAsN}_{0,01}$ ont montré que cet élément était en quantité insuffisante, $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, pour justifier des centres observés. Enfin, la similitude des résultats observés pour les échantillons du CRHEA avec un autre type de cellule plasma est une indication supplémentaire que l'origine des centres répulsifs est l'azote lui-même. Il est très probable qu'il s'agisse des clusters d'azote qui forment des pièges électroniques et qui sont chargés négativement dans le GE2D.

III.C.3. En résumé

La résonance cyclotron a permis de vérifier la formation d'un gaz bidimensionnel et a confirmé la chute de mobilité des électrons dans GaAsN dès les concentrations évanescences d'azote. Cette baisse interdit la mesure précise de la masse effective par résonance cyclotron, sauf pour l'échantillon de plus faible concentration $[N]=0,02\%$: sa masse augmente de $\sim 5\%$ par rapport au GaAs, en accord convenable avec le modèle d'anticroisement; cette augmentation de masse ne justifie pas la baisse de mobilité, de $40000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour le GaAs à $7500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour $\text{GaAsN}_{0,0002}$. L'origine de cette baisse se trouve davantage dans les pièges électroniques induits par l'introduction d'azote. Ces pièges sont chargés négativement dans les GE2D et constituent donc des centres répulsifs pour les électrons. Cela se manifeste d'une part par des plateaux de Hall excentrés, d'autre part par l'observation d'une résonance cyclotron décalée. Le nombre de ces pièges est évalué à environ 1% de la concentration totale d'azote, résultat qui attribue une fois de plus la responsabilité des centres chargés aux clusters d'azote.

Chapitre IV Transistors

Ce chapitre présente les résultats obtenus dans des transistors bipolaires à hétérojonctions (TBH) dont la base est constituée de matériaux (In)GaAsN(Sb). Ils ont été épitaxiés, mis en forme et mesurés¹²⁵ au LPN. Après un bref rappel sur l'intérêt de ces matériaux, nous présentons les différentes couches constituantes des TBH ainsi que des simulations de bandes. Nous présentons ensuite les caractéristiques $(I_b, I_c) = f(V_{be}, V_{bc})$ des transistors.

IV.A. Rappel des objectifs

Idéalement, la tension d'ouverture d'un transistor bipolaire à *homo*jonction est gouvernée par les propriétés du matériau de base, notamment par son énergie de bande interdite. L'utilisation de GaInAsN ou de GaSbAsN, d'énergie plus petite que GaAs, doit réduire la tension à appliquer sur la jonction émetteur-base pour obtenir un courant collecteur donné. De plus, l'utilisation d'une *hétéro*jonction abrupte de type AlGaAs/(In)GaAsN(Sb) doit permettre d'injecter les électrons dans la base avec un excédent d'énergie cinétique, ce qui modifie la nature du transport électronique dans le TBH GaAs pour passer d'une nature diffusive à un transport balistique beaucoup plus rapide, comparable à celui observé dans les TBH sur substrat InP.

Nous avons donc réalisé des TBH npn dont l'émetteur est en $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ et dont la base contient de l'azote. L'étude du comportement statique de ces TBHs permet de caractériser les conditions d'injection à la jonction émetteur-base, les répartitions des différentes composantes de courants, les limites du gain en courant et la tenue sous polarisation inverse de la jonction base-collecteur; en somme, il s'agit d'évaluer la qualité de ces TBH comme composants microélectroniques.

¹²⁵ Mesures électriques réalisées par F. Pardo et J. L. Pelouard, groupe Phydys, LPN.

IV.B. Choix des matériaux et structures des TBH

IV.B.1. Discontinuités de bande

Le tableau suivant donne une indication¹²⁶ des discontinuités Δ de bande de conduction (BC) et de valence (BV), par rapport au GaAs, pour différents ternaires:

| Ternaire | Al(30%)GaAs | GaAsN(1%) | GaAsN(2%) | In(6%)GaAs | GaAsSb(6%) |
|-------------------|-------------|-----------|-----------|------------|------------|
| Δ BC (meV) | +245 | -180 | -305 | -46 | +16 |
| Δ BV (meV) | -130 | $<\pm 15$ | $<\pm 20$ | +23 | +74 |

On prend comme hypothèse que les discontinuités calculées précédemment sont additives lorsqu'on forme un quaternaire à partir de 2 ternaires, et on néglige l'influence de l'azote sur la BV. Dans ces conditions, voici les discontinuités de bande que l'on obtient en mettant un émetteur Al(30%)GaAs en contact avec les bases suivantes:

| Base | GaAs | GaAsN(1%) | GaAsN(2%) | In(6%)GaAsN(2%) | GaAsN(2%)Sb(6%) |
|-------------------|------|-----------|-----------|-----------------|-----------------|
| Δ BC (meV) | 245 | 425 | 550 | 596 | 534 |
| Δ BV (meV) | 130 | 130 | 130 | 153 | 204 |

Pour un émetteur AlGaAs en contact avec du GaAsN(2%), la discontinuité de BC est importante: 550meV, soit le double d'une jonction AlGaAs/GaAs. Si on ajoute 6% d'In, les variations relatives de Δ BC et Δ BV sont faibles par rapport à GaAsN(2%); en revanche, en ajoutant 6% d'antimoine, on augmente beaucoup Δ BV. Or, un des intérêt principaux de l'hétérojonction d'un transistor npn est l'existence d'une discontinuité de BV qui renforce le confinement des trous dans la base. Cela diminue le courant de diffusion de la base vers l'émetteur et augmente le gain statique β défini par I_c/I_b . Il est donc intéressant d'utiliser l'antimoine comme quatrième élément de la base afin de renforcer le confinement des trous tout en ayant une diminution importante de la BC. Par ailleurs, l'utilisation de ce quaternaire est fondamentalement intéressante puisqu'il n'a jamais été étudié dans un dispositif de transport.

¹²⁶ Pour AlGaAs, InGaAs et GaAsSb, Δ BV et Δ BC sont évalués à partir de calculs.

La valeur Δ BC de GaAsN-2% est tirée d'une mesure PL faite au LPN. Pour GaAsN-1%, il s'agit d'une moyenne observée.

IV.B.2. Structures d'épitaxie

| | | | |
|-----------------------------|---|------------|------------|
| Contact Emetteur | GaAs : Si $1,4 \cdot 10^{19}$ | 1000Å | Tc=545°C |
| <i>Graduel Al (0.3 → 0)</i> | <i>AlGaAs : Si $2 \cdot 10^{17}$</i> | <i>500</i> | <i>545</i> |
| Emetteur | $Al_{0,3}GaAs$: Si $2 \cdot 10^{17}$ | 1000 | 545 |
| <i>Graduel Al (0 → 0.3)</i> | <i>AlGaAs : Si $2 \cdot 10^{17}$</i> | <i>500</i> | <i>545</i> |
| Espaceur | GaAs | 30 | 545 |
| Espaceur | $GaAs_{1-x-y}Sb_yN_x$ | 20 | 450 |
| Base | $GaAsSbN$: Be 10^{19} | 1000 | 450 |
| Espaceur | $GaAs_{1-x-y}Sb_yN_x$ | 50 | 450 |
| <i>Graduel N (0 → x)</i> | <i>$GaAsN_x$: Si 10^{17}</i> | <i>500</i> | <i>450</i> |
| Collecteur | GaAs : Si 10^{17} | 2000 | 585 |
| Contact Collecteur | GaAs : Si $1,4 \cdot 10^{19}$ | 2000 | 545 |
| Buffer | GaAs Semi-Isolant | 2000 | 585 |

La composition typique des couches épitaxiées pour les TBH est présentée dans le tableau ci-dessus. Les couches de contact sont surdopées afin de faciliter le passage des électrons à travers la barrière de surface (obtention de contacts ohmiques). Deux espaceurs fins en matériau azoté servent de couches tampons pour éviter la diffusion du Be dans l'interface active. Comme pour les hétérostructures à modulation de dopage, un espaceur supplémentaire en GaAs permet d'éviter le contact direct entre Al et N. La base est fortement dopée afin de diminuer sa résistance d'accès, ce qui permet aussi l'obtention de contacts ohmiques. Enfin, l'utilité des couches "Graduel" est décrite au paragraphe suivant.

IV.B.3. Simulations de bandes: gradualité des jonctions

Les Figure IV.B-1 et Figure IV.B-2 présentent les simulations¹²⁷ de BC et de BV de la structure TBH décrite au tableau précédent, avec N=2% et Sb=6%.

Dans le cas de la Figure IV.B-1, les couches graduelles sont absentes de la structure de simulation; les jonctions sont dites abruptes. Dans ce cas, on constate la présence de deux barrières de potentiel de B.C. à la jonction émetteur-base et à la jonction base-collecteur. La barrière de la jonction E-B peut limiter le courant d'électrons vers la base et donc vers le collecteur, augmentant dans les faits la tension d'ouverture qu'on cherche pourtant à diminuer. De même, la barrière de la jonction B-C empêche les électrons de s'échapper de la base vers le collecteur; le courant de base augmente alors tandis que le courant collecteur et le gain diminuent. Ces deux barrières de potentiel sont dues à la discontinuité abrupte de B.C. entre les

¹²⁷ Logiciel "BCBV", J.-F. Palmier, Opto+. Pour le quaternaire GaAsSbN, nous avons pris les mêmes paramètres que pour GaAs, à l'exception des valeurs de la bande de conduction (-196meV) et de valence (+106meV). On néglige donc les effets de masse effective et de constante dié.

matériaux. On peut limiter leur formation en lissant la discontinuité, c'est à dire en utilisant des couches de composition graduelle. Les simulations de la Figure IV.B-2 illustre l'effet de ces couches ¹²⁸. Les transistors présentés ici contiennent donc systématiquement les couches graduelles d'Al, ainsi que la couche graduelle d'N lorsque leur base contient une concentration significative d'azote.

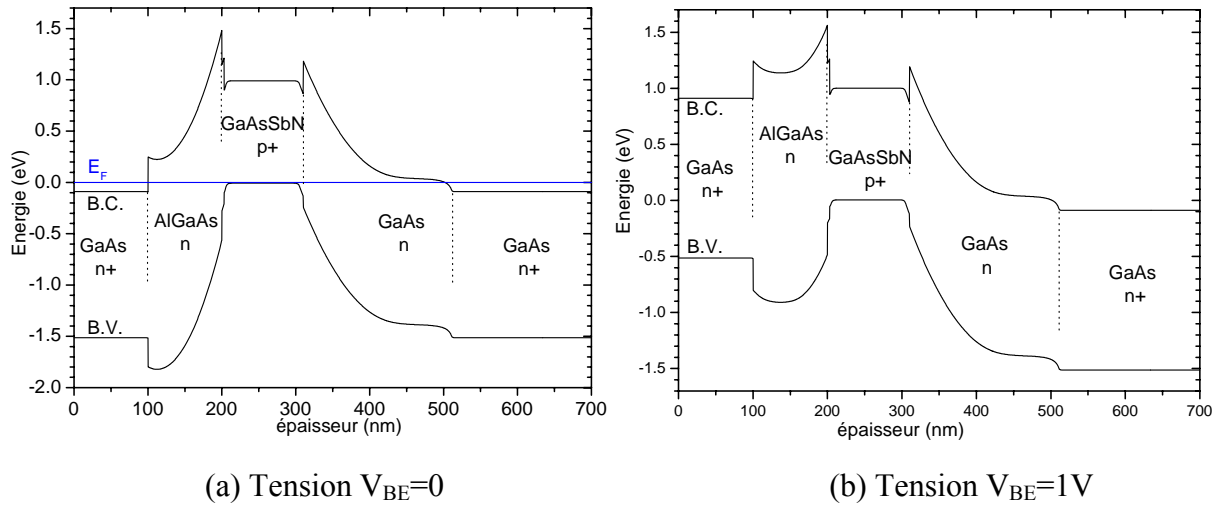


Figure IV.B-1 TBH AlGaAs/GaAsSbN sans couches graduelles de composition.

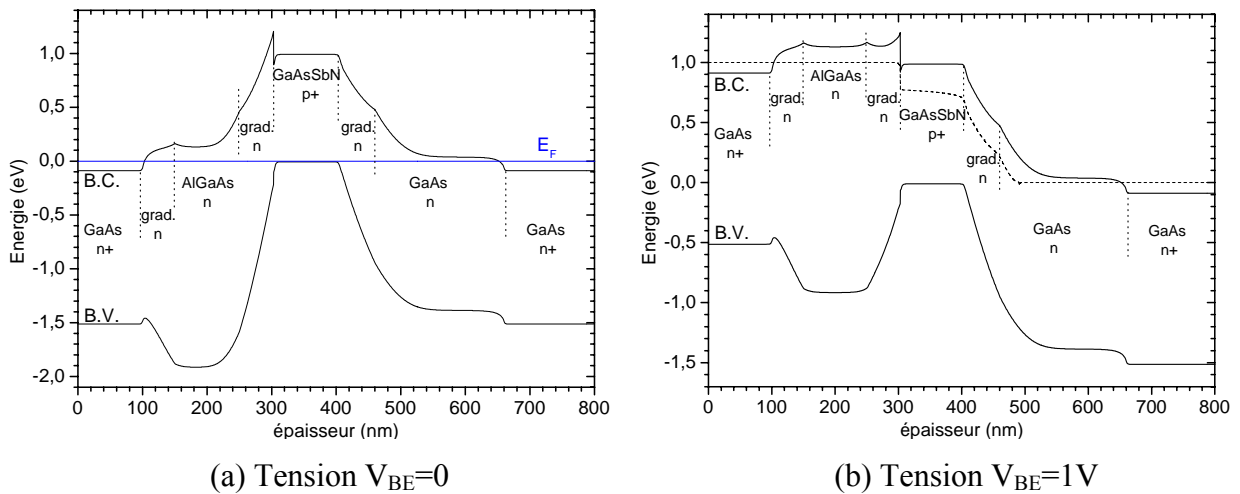


Figure IV.B-2 TBH AlGaAs/GaAsSbN avec les couches graduelles de composition.

¹²⁸ Dans ces simulations, nous faisons varier les compositions d'azote et d'antimoine côté collecteur. Dans nos structures, nous ne faisons varier que la concentration d'azote; cela fait peu de différence au niveau de la bande de conduction.

IV.B.4. Contact métallique sur p-Ga(In,Sb)AsN

Les TBHs sont réalisés dans la technologie double-mésa. Les dimensions du TBH sont: $120 \times 120 \mu\text{m}^2$ pour l'émetteur, $340 \times 340 \mu\text{m}^2$ pour la base. La technique de lithographie optique employée est classique¹²⁹: de la résine est déposée sur la surface de l'échantillon; cette résine est mise en forme par insolation, laissant apparaître des zones exemptes de résine. Ces parties d'échantillon mises à nu peuvent être gravées ou faire l'objet d'un dépôt métallique pour les contacts électriques. Les couches dopées n ont été contactées avec un contact NiGeAu classique¹²⁹. En revanche, lorsque nous avons réalisé les premiers TBHs, nous ne disposions pas d'informations sur les contacts de type p des matériaux azotés. Nous nous sommes donc basés sur les contacts utilisés pour le p-GaAs. Des essais avec NiAu (réalisés à Picogiga©) et MnAu (F.-R. Ladan, ENS Paris) ont été réalisés: les contacts se sont révélés trop diffusifs et traversaient la base du TBH pour atteindre le collecteur. Nous avons alors essayé le contact PtTiAu sur une couche de GaAsSbN dopée p à $1,3 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$. Le Pt est un métal ($9.85 \mu\Omega\text{cm}$) avec un travail d'extraction élevé (working function = 5.32eV) qui facilite le passage par effet tunnel des trous entre le semiconducteur et le métal. Le Ti joue le rôle de couche d'accrochage, limite la diffusion de l'Au et favorise l'homogénéité du contact en cas de recuit. L'Au sert de couche de contact extérieur, particulièrement dans le cas de la thermocompression de fils de contact. Les épaisseurs utilisées sont celles proposées par Yu *et al*¹³⁰ : Pt 100 / Ti 300 / Pt 800 / Au 2000 (Å). L'ensemble forme un contact non diffusif utile pour les dispositifs de petite dimension avec une faible épaisseur de base.

La procédure la plus couramment utilisée pour déterminer les résistances spécifiques de contact est la méthode dite des "lignes de transmission", T. L. M., proposée par Shockley. Elle est fondée sur l'hypothèse que la résistance de contact est déterminée par l'interface métal-semiconducteur et que la résistivité sous le contact est uniforme. La résistance entre deux contacts distants de L est alors donnée par $R = R_s L/W + 2(R_c + R_f)$, où W est la largeur des contacts, R_s la résistance de la couche active de semiconducteur, R_f la résistance des fils de connexion, et R_c la résistance de contact. L'extrapolation de la courbe à $R=0$ (voir figure suivante) donne la longueur effective de contact l_T . Cette valeur abstraite correspond à la distance en deçà de laquelle la résistance spécifique de contact est prépondérante sur la résistance du matériau. Shockley a montré que la résistance spécifique de contact ρ_c était donnée par la relation $\rho_c = R_s \times l_T^2$.

¹²⁹ Décrit plus en détail en annexe.

La Figure IV.B-3 montre les résultats pour le contact PtTiPtAu; les valeurs sont reproductibles pour une tension de mesure variant de 5mV à 5V. On obtient $l_T \sim 3 \mu\text{m}$, valeur très inférieure aux dimensions des TBHs étudiés ici ($>100\mu\text{m}$), ce qui montre que les résistances de contact peuvent être négligées ici devant la résistance du matériau. La résistance spécifique de contact est estimée à environ $6.10^{-5} \Omega.\text{cm}^2$, valeur comparable à ce qui est obtenu pour p-GaAs de même dopage. Nous avons donc utilisé ce contact de base dans nos TBH.

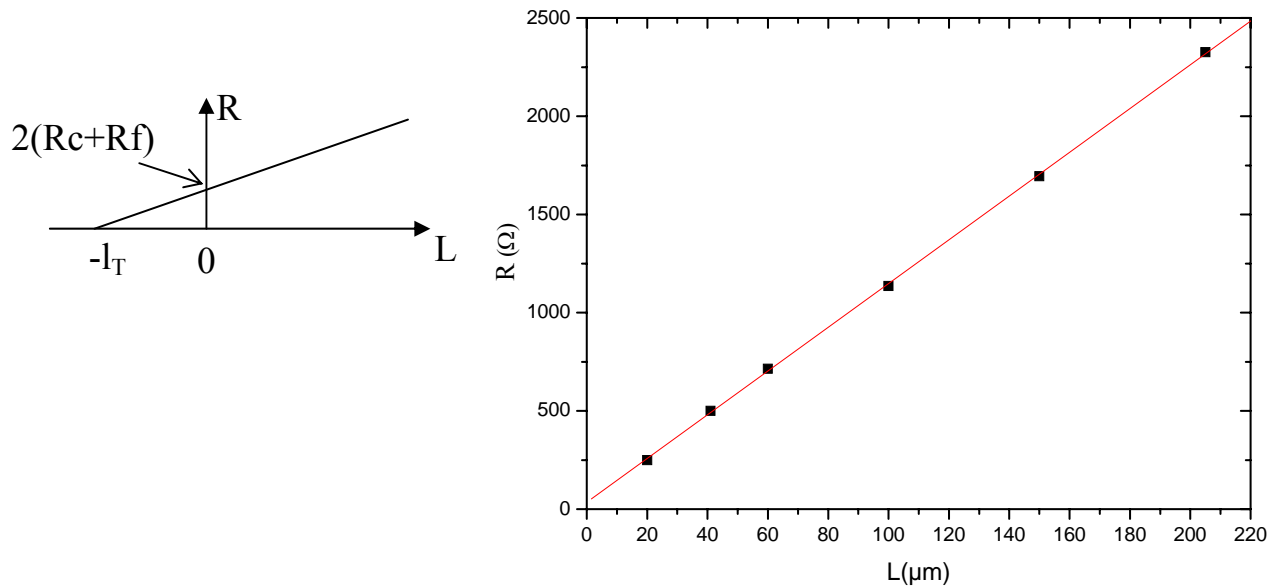


Figure IV.B-3 TLM du contact PtTiPtAu sur p-GaAsSbN

IV.C. Mesures de courants de base et de collecteur

On effectue des mesures de I_b et I_c (resp. base et collecteur), en montage base commune, en fonction de la tension émetteur-base V_{EB} , désignée par V . V_{BC} est maintenu à 0 sauf dans certains cas précisés. Pour un type de transistor donné, les mesures sont effectuées sur un grand nombre de transistors (15 à 90), et on vérifie qu'elles sont reproductibles.

On définit la "zone de fonctionnement linéaire" où les courants I_b et I_c peuvent se mettre sous la forme $I_{b,c} = I_{b,c0} \times \exp(qV_{BE}/n_{b,c}kT)$, où $n_{b,c}$ désigne le facteur d'idéalité qui donne de précieux renseignements sur les mécanismes régissant le transport dans le TBH¹³¹. Aux faibles courants, typiquement $I < 10^{-10}$ A, l'influence des courants parasites tels que fuite de jonction, bruit de mesure etc... n'est plus négligeable et l'expression ci-dessus n'est pas valable. A l'opposé, aux forts courants, les résistances d'accès doivent être prises en compte et $I = I_0 \times \exp(qV'/nkT)$ avec $V' \sim V - RI'$, où $RI' \sim R_b I_b - R_e I_e$. Pour l'analyse comparative des différents TBH, on déterminera $I_{b,c0}$ et $n_{b,c}$ dans la zone linéaire. Par ailleurs, pour chaque transistor on détermine le gain $\beta = I_c/I_b$ obtenu à $V = -1,4V$, dans la zone non linéaire. L'interprétation physique du gain dans cette zone est difficile, mais la valeur du gain est une bonne indication du potentiel d'utilisation du transistor en tant que composant micro-électronique. L'utilisation pratique pour les transistors de puissance nécessite un gain de plusieurs dizaines d'unités.

IV.C.1. Structure de référence

Nous avons épitaxié un TBH avec une base en GaAs, aux mêmes températures de croissance que pour les TBH avec une base azotée; la base est donc épitaxiée à 450°C au lieu d'une température de 550°C optimale pour la croissance du GaAs fortement dopé au Be. Ce TBH ne contient évidemment pas de couche graduelle d'azote au niveau du collecteur. Par la suite, ce transistor sera désigné par "**Référence**". La Figure IV.C-1 présente les mesures de ce TBH. Les facteurs d'idéalité sont $n_c=1$ et $n_b=2$ pour le collecteur et pour la base, respectivement.

$n_c=1$ traduit le comportement idéal de la jonction émetteur-base; en effet le courant collecteurs I_c est celui des électrons, injectés par l'émetteur dans la base suivant la loi en $\exp(qV/kT)$ caractéristique d'une diode idéale, et atteignant le collecteur sans être recombinaisonnés.

$n_b=2$ montre que le courant de base est dominé par les recombinaisons e-t au niveau de la zone de charge d'espace de la jonction émetteur-base¹³¹. Un tel comportement est usuel dans le

¹³¹ G. Rey, P. Leturcq, Théorie approfondie du transistor bipolaire, Masson et Cie, Paris, 1972
J. J. Liou, Principles and analysis of AlGaAs/GaAs heterojunction bipolar transistors, Artech House, London, 1996

cas d'un émetteur en Al(30%)GaAs car ce matériau contient de nombreux centres profonds qui facilitent les recombinaisons près du niveau intrinsèque de la jonction.

Le gain à $V_{EB} = -1,4V$ est de 65, tandis que le gain obtenu pour un transistor équivalent dont la base est épitaxiée à température de croissance "normale" est de 90 (550°C, non présenté). La diminution de gain est due essentiellement à une légère augmentation de la résistance d'accès, qui peut être attribuée à une diminution de la qualité cristalline. Cependant, dans la zone linéaire, les courants I_b et I_c sont similaires avec des facteurs d'idéalité identiques, c'est-à-dire que les mécanismes de recombinaison restent les mêmes. Il est donc judicieux de prendre le transistor basse température comme référence des transistors avec azote.

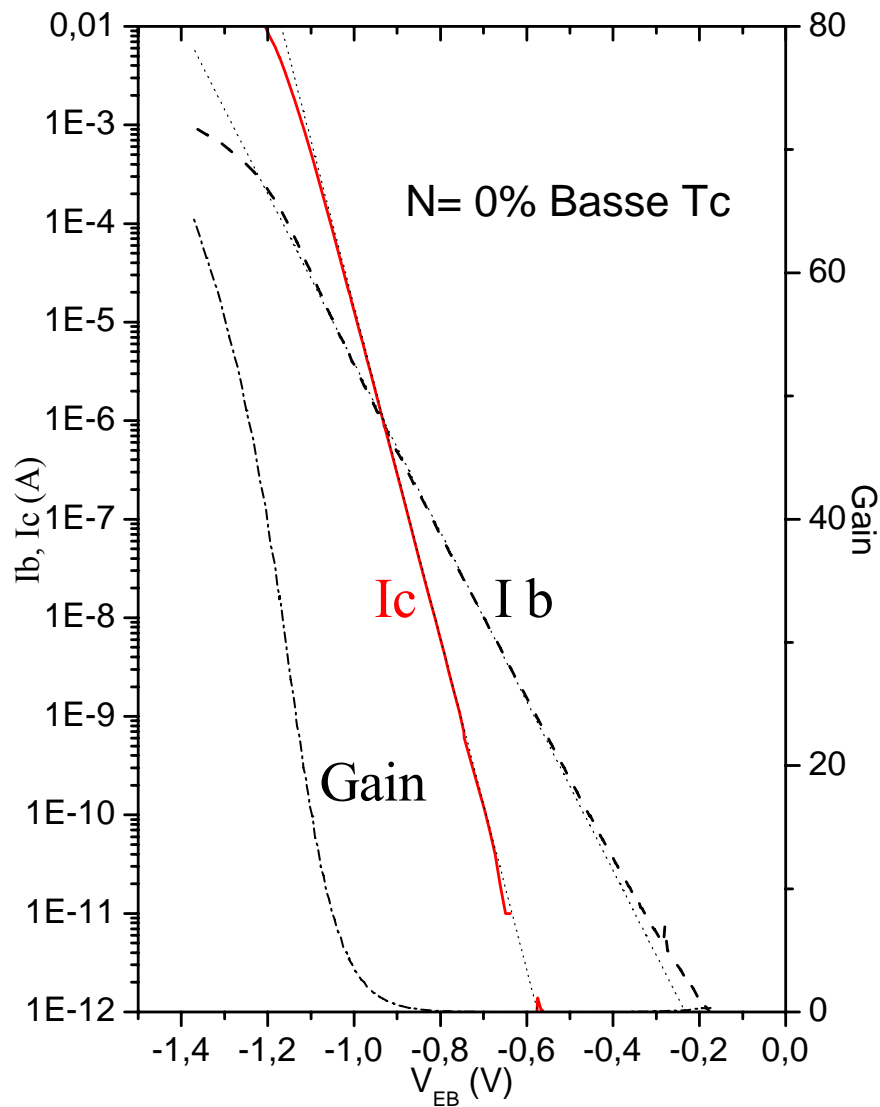


Figure IV.C-1 Courants de base et de collecteur, et gain du TBH avec base GaAs à basse Tc. Les lignes pointillées représentent les simulations de la zone linéaire.

IV.C.2. TBH avec une base en GaAsSbN

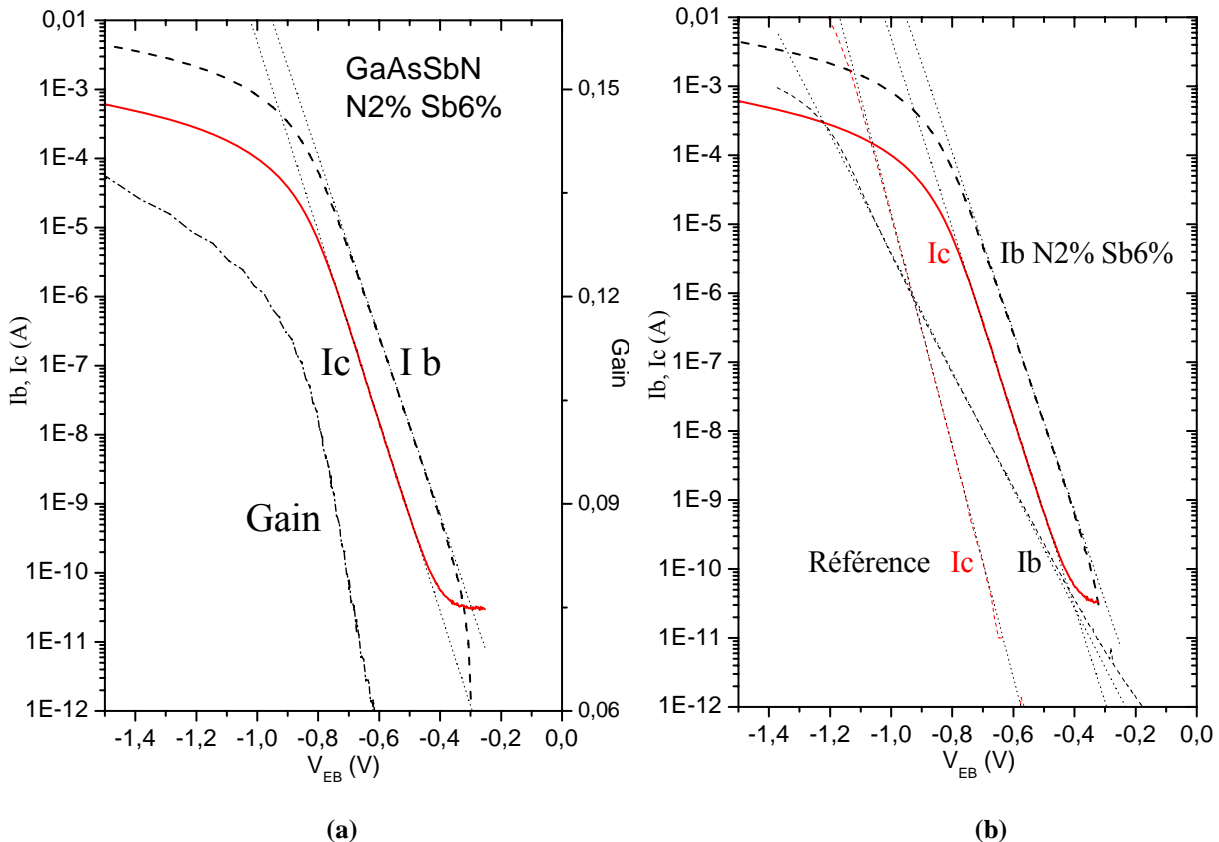


Figure IV.C-2 Transistor GaAsSbN: mesures et simulations de la zone linéaire.
 (a): mesure de Ic, Ib et du gain; (b): comparaison avec la référence GaAs basse Tc.

La Figure IV.C-2(a) présente les résultats du TBH "N2Sb6" avec une base dont la composition est : GaAsN(2%)Sb(6%). Le gain est de $\sim 0,14$, soit une diminution d'un facteur 460 par rapport à la référence, ce qui rend son utilisation impossible dans un dispositif électronique performant. Dans la suite de l'étude, nous allons déterminer les raisons de cette chute importante de gain.

La Figure IV.C-2(b) présente les mesures du TBH N2Sb6 comparées à celles de la référence. Le courant Ib est celui qui subit le plus grand changement de comportement entre Référence et N2Sb6: visiblement, les recombinaisons e-t au niveau de la jonction émetteur-base, pour lesquels $n_b=2$, ne sont plus la principale source de courant Ib. Normalement, les électrons injectés par l'émetteur traversent la base pour être collectés par le collecteur. Ici, les courants Ic et Ib sont quasi parallèles et Ib est supérieur à Ic. Cela suggère que les électrons injectés sont recombinaisonnés dans la base avant d'atteindre le collecteur.

Nous avons donc d'abord vérifié la qualité de la jonction B-C. En effet, l'hétérojonction GaAsSbN/GaAsN(graduelle) est susceptible de créer une barrière de potentiel qui empêche le passage des électrons de la base vers le collecteur; si tel était le cas, l'application de V_{BC} devrait

faire varier les courants I_b et I_c . La Figure IV.C-3 montre que ça n'est pas le cas de ce transistor. Par ailleurs, nous avons eu confirmation de la qualité de la jonction B-C en réalisant un transistor avec une homojonction B-C en GaAsSbN, pour lequel les résultats sont similaires au transistor présenté ici. Nous excluons donc l'hypothèse d'un problème d'échappement des électrons de la base vers le collecteur.

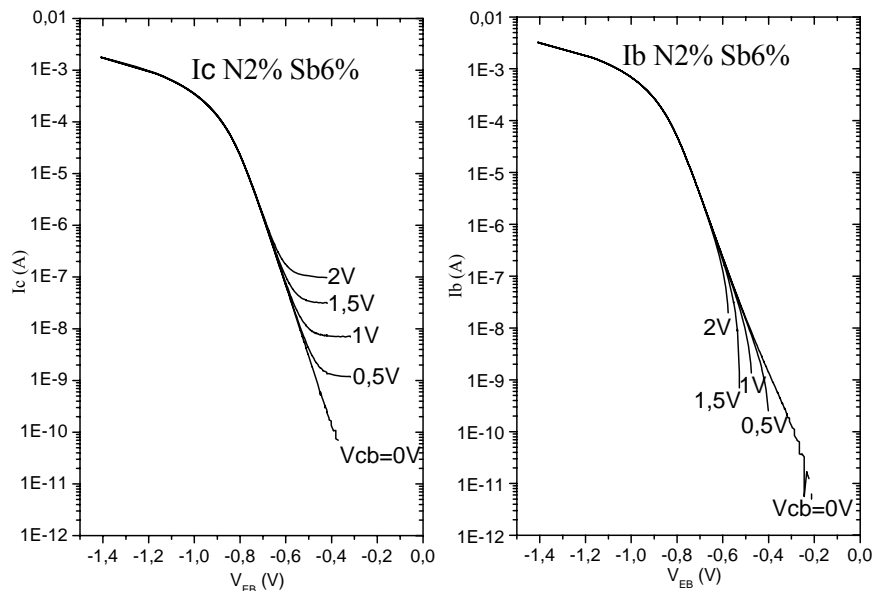


Figure IV.C-3 Effets de V_{BC} sur les courants I_b et I_c du TBH N2Sb6

Le facteur d'idéalité de la base n_b est de 1,32. Une valeur comprise entre 1 et 2 est en général¹³¹ associée à des recombinaisons de surface particulièrement efficaces. Pour tester cette hypothèse, nous avons réalisé un TBH similaire à celui-ci, mais avec une base de 500Å au lieu de 1000Å. Les mesures de ce transistor, comparées à N2Sb6, sont présentées en Figure IV.C-4. La figure (b) est un détail de la figure (a); on relève dans la zone linéaire, pour $V=-0,7V$:

$I_c(1000\text{Å})=0,37.10^{-6}A$, $I_c(500\text{Å})=1,39.10^{-6}A$, soit une augmentation du courant de $1,02.10^{-6}A$ pour un rapport de 3,7.

$I_b(1000\text{Å})=4,7.10^{-6}A$, $I_b(500\text{Å})=3,65.10^{-6}A$, soit une diminution du courant de $1,06.10^{-6}A$ pour un rapport de 1/1,3.

Il y a donc un transfert du courant, en valeur absolue, de I_b vers I_c . Cela change peu le courant de base, comme on peut le voir en figure (a), mais quadruple le courant collecteur. De fait, le gain est égal à 0,53 au lieu de 0,14 , soit environ une multiplication par 4 pour une base deux fois plus fine.

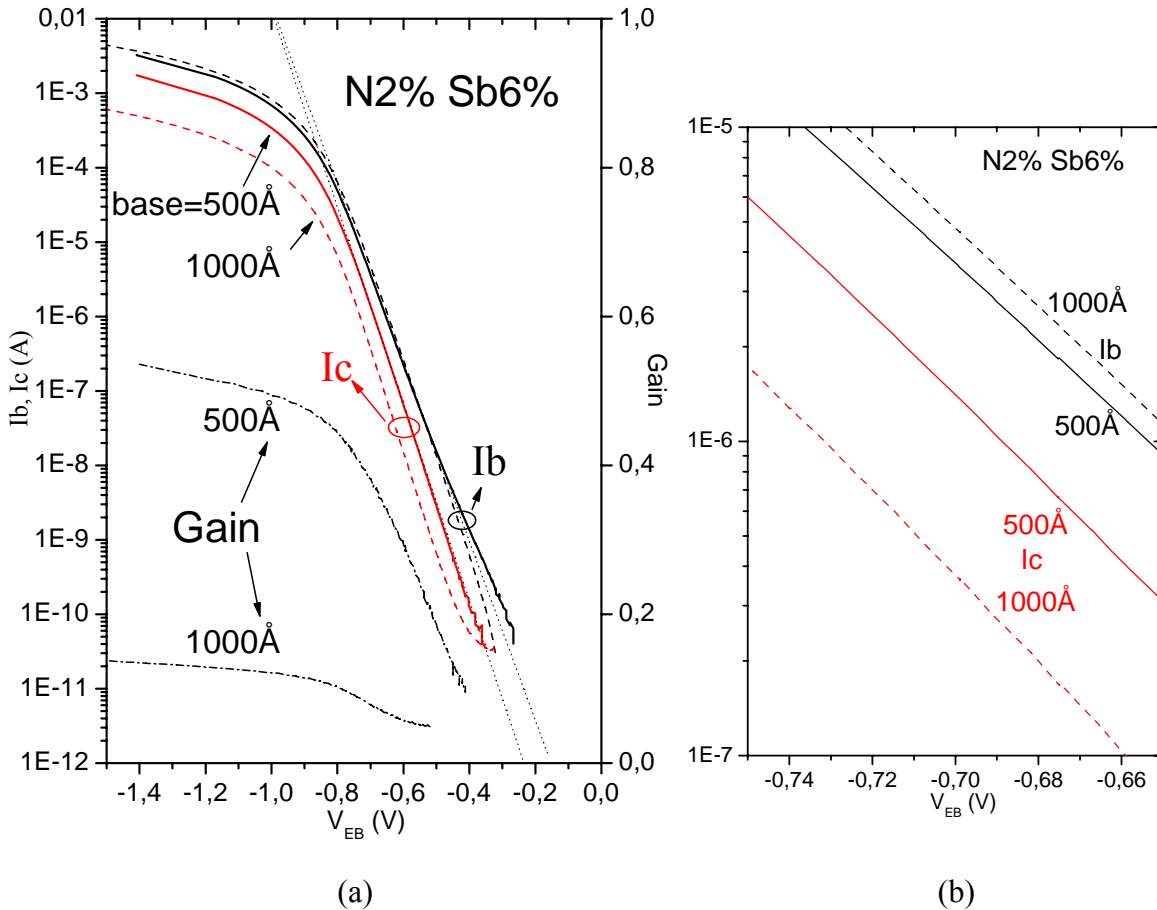


Figure IV.C-4 Transistors GaAsN(2%) Sb(6%) avec une largeur de base de 500Å (ligne continue) et 1000Å (discontinue). (a): mesure complète. (b): détail.

Or, les dimensions de la surface externe du transistor changent peu en augmentant de 500Å l'épaisseur de base. Si les recombinaisons de surface expliquaient le fort courant de base et le faible courant collecteur, on ne devrait pas voir de variation significative de ces courants, ce qui est pourtant le cas ici. L'hypothèse la plus probable est donc un courant de recombinaisons dans le volume de la base qui varie avec son épaisseur. Dans le cas d'un transport diffusif, le courant associé s'écrit:

$$I_r = I_o(1-\alpha), \text{ avec } \alpha = 1/\cosh[w/L].$$

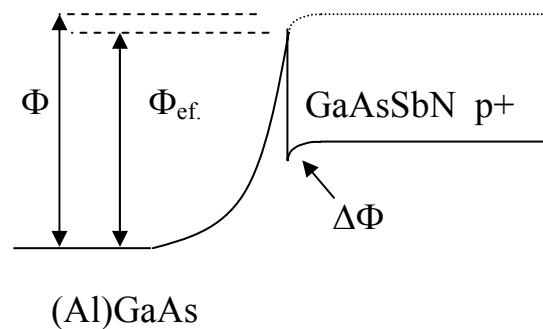
I_o est le courant d'électrons injectés par l'émetteur. W est l'épaisseur de la zone quasi-neutre de la base que l'on assimile à l'épaisseur d'épitaxie en raison du fort niveau de dopage de la base. $L=(D\tau)^{0,5}$ est la longueur de diffusion des électrons. Dans un transistor AlGaAs/GaAs, la longueur de diffusion L est nettement supérieure¹³² à la largeur de base w , donc $\alpha \sim 1$, I_r est petit, et le courant de base est dominé par les recombinaisons e-t dans la zone de charge d'espace, comme nous l'avons vu. Dans les matériaux azotés, les résultats du chapitre III montrent que la

¹³² De l'ordre de quelques microns dans GaAs fortement dopé au Be.

mobilité chute, et le nombre de porteurs diminue en raison de la présence de pièges à électrons lorsqu'on incorpore l'azote. On s'attend donc à ce que: d'une part la constante de diffusion D diminue en raison de la relation d'Einstein $D=kT\mu/q$, d'autre part le temps de vie τ des porteurs diminue en raison de la présence des pièges, en haut et en bas de bande interdite, qui facilitent la recombinaison des électrons injectés dans la base. Il est donc probable que L devienne plus petit que w , de sorte que l'essentiel des électrons est recombiné dans la base; le courant de base est alors dominé par I_r . On a donc $I_b \sim I_r = I_o(1-\alpha)$ et $I_c \sim \alpha I_o$.

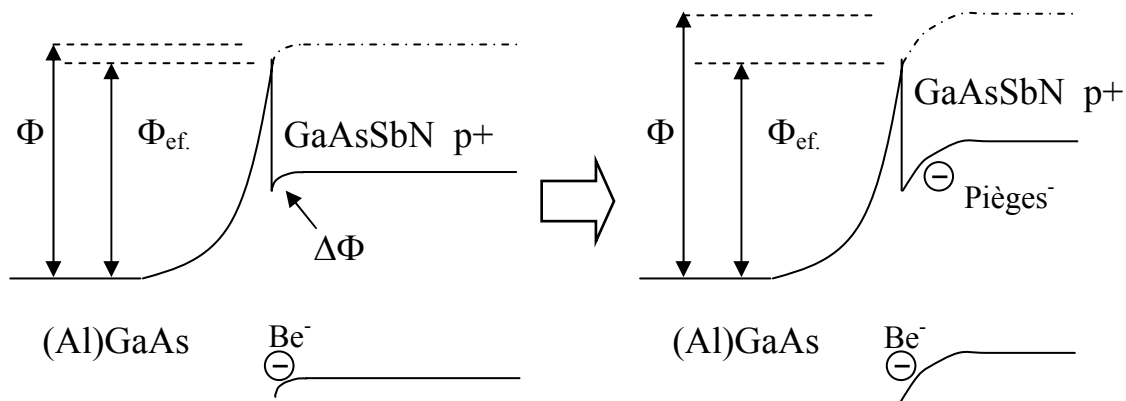
Considérons les cas $w_1=1000\text{\AA}$ et $w_2=500\text{\AA}=1/2w_1$. Les jonctions émetteur-base et les matériaux sont identiques, donc le courant d'injection I_o et la longueur de diffusion L sont les mêmes dans les deux cas. On a donc $I_c(w_1) \sim I_o \times \alpha(w_1)$, $I_c(w_2) \sim I_o \times \alpha(w_1/2)$ et $I_c(w_1)/I_c(w_2) = 3,7 = \cosh(w_1/2L)/\cosh(w_1/L)$. La résolution graphique de cette équation donne: $w_1/L = 2,75$, soit $L=360\text{\AA}$. Cette valeur, inférieure à la largeur de la base de nos transistors, montre que la majorité des électrons injectés par l'émetteur se recombinent dans la base avant d'atteindre le collecteur. D'autre part, on peut en déduire une estimation de $\tau=L^2/D=L^2/(\mu kT/q)$ à partir de la valeur de la mobilité des porteurs dans les couches massives étudiées au chapitre III: on a vu que $\mu(n\text{-GaAsN}1,8\%) \sim 80\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$ et $\mu(p\text{-GaAsSbN}2\%) \sim 20\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$. Si on suppose que la mobilité des électrons dans la base $p\text{-GaAsSbN}2\%$ est de $\sim 40\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$, alors $\tau \sim 20\text{ps}$, en bon accord avec des mesures de temps de vie de photoluminescence¹³³ qui montrent que τ est au plus de quelques dizaines de ps lorsque $N=2\%$.

Il s'agit à présent de commenter la valeur $n_c=1,25$ du facteur d'idéalité de I_c . Normalement il devrait être de 1 pour une jonction E-B idéale. Un écart à cette valeur est généralement observé dans les hétérojonctions, pour lesquelles le potentiel effectif Φ_{ef} ressenti par les électrons est inférieur au potentiel Φ appliqué. La différence correspond à la différence de potentiel $\Delta\Phi$ au niveau de la zone de charge d'espace de la base, et $n_c = \Phi/\Phi_{ef} \sim 1 + (\epsilon N)_E/(\epsilon N)_B$



, où ϵ désigne la constante diélectrique et N le dopage. Si on suppose que ϵ est à peu près égal dans les 2 matériaux, on devrait avoir, avec $N_B \sim 10^{19}\text{cm}^{-3} \gg N_E \sim 2 \cdot 10^{17}\text{cm}^{-3}$, $n_c \sim 1.02$. En réalité, la situation est plus compliquée dans nos structures où il y a une couche graduelle. D'après les simulations, $\Delta\Phi \sim 75\text{meV}$ et $\Phi \sim 600\text{meV}$, ce qui donne $n_c \sim 1,12$. Il "manque" donc un $\Delta\Phi$

supplémentaire pour justifier de la valeur $n_c \sim 1,25$. Pour cela, nous proposons que ce sont les pièges du matériau de base, mis en évidence au chapitre III, qui accumulent les électrons, de sorte qu'ils se chargent négativement et donnent naissance à un potentiel électrostatique qui s'oppose au courant d'injection. Le nombre de pièges ionisés à un instant donné est la résultante d'un équilibre entre le courant injecté et le courant de recombinaison. Nous avons vu au chapitre III qu'environ 1% de la quantité d'azote incorporée formait des pièges électroniques. Pour $N=2\%$, cela représente une concentration de pièges d'environ 5.10^{18}cm^{-3} . Si tous ces pièges étaient ionisés dans la base de 500\AA , cela créerait une différence de potentiel de 8V, largement supérieure à la $\Delta\Phi$ que nous cherchons. En réalité, l'essentiel des pièges chargés se trouve du côté de l'interface E-B (schéma ci-dessous) en raison du gradient de concentration d'électrons à l'origine du courant de diffusion, et la proportion de pièges ionisés à un instant donné doit être faible.



Effet des pièges sur l'augmentation du facteur d'idéalité n_c

Rappelons que cette différence $\Delta\Phi$ entre le potentiel ressenti par les électrons et le potentiel appliqué se justifie par la présence de l'hétérojonction. Cette hétérojonction existe dans notre transistor car la couche graduelle d'aluminium utilisée n'annule pas complètement la différence d'énergie de conduction entre l'émetteur et la base: la couche émetteur AlGaAs se termine en GaAs, alors que la base est en GaAsSbN, soit $\Delta BC \sim 290 \text{meV}$. L'utilisation d'une couche graduelle qui annule complètement ΔBC est une voie possible pour l'amélioration du facteur d'idéalité n_c et donc du gain.

IV.C.3.

TBH avec une base en GaAsN

Nous venons de voir que les électrons sont presque entièrement recombinés dans la base du transistor N2Sb6 avant même d'atteindre le collecteur, en raison de la chute de mobilité et de la présence de pièges consécutives à l'incorporation d'azote. Pour vérifier que l'azote est bien à l'origine des phénomènes observés, des transistors contenant moins d'azote et pas d'antimoine ont été réalisés : N002 contient environ 0,02% d'azote, N01 de l'ordre de 0,1%, et N1 ~1%. N002 et N01 ne contiennent pas de couche graduelle d'azote au niveau du collecteur. Les mesures sont présentées en Figure IV.C-5.

N002 présente un courant collecteur identique à la référence dans la zone linéaire. Le courant de base a un comportement similaire à celui de la référence, mais il est dix à vingt fois plus élevé. Nous avons vu qu'un facteur d'idéalité de 2 traduisait des recombinaisons e-t par l'intermédiaire de centres recombinants au niveau de la jonction E-B. L'augmentation du courant de base avec le même facteur d'idéalité signifie donc ici une augmentation du nombre de centres favorisant les recombinaisons au niveau de la jonction, ce qui n'est pas étonnant si on considère que l'azote introduit des pièges. On retrouve le même phénomène pour N01, et pour N1 lorsque $|V| < 0,4V$. Malgré ce courant défavorable, les transistors N002 et N01 présentent du gain, et on peut voir que N1 aurait un gain important si le courant I_b était uniquement dû à ces recombinaisons de jonction. Cependant, pour $|V| > 0,5V$, le courant de recombinaisons de volume devient nettement supérieur au courant de recombinaisons de jonction, et on retrouve une situation similaire à celle de N2Sb6: **c'est bien le courant de recombinaison dans le volume de la base qui constitue le facteur limitant du gain et des performances du transistor avec une base en matériau azoté.**

| Nom | Matériau de la base | n_c | n_b | I_{c0} | I_{b0} | $\beta(-1,4V)$ |
|-----------|---------------------------|-------|-------|----------------------|----------------------|----------------|
| Référence | GaAs basse Tc | 1,02 | 2 | $1,1 \cdot 10^{-23}$ | $2,2 \cdot 10^{-15}$ | 65 |
| N002 | GaAsN très dilué, N~0,02% | 1,05 | 2,15 | $6 \cdot 10^{-22}$ | $5 \cdot 10^{-13}$ | 6,6 |
| N01 | GaAsN dilué, N~0,1% | 1,03 | 2,14 | $7 \cdot 10^{-22}$ | $5,3 \cdot 10^{-13}$ | >~4 |
| N1 | GaAsN(1%) | 1,12 | 1,32 | $4 \cdot 10^{-19}$ | $2,7 \cdot 10^{-16}$ | 0,23 |
| N2Sb6 | GaAsN(2%)Sb(6%) | 1,25 | 1,32 | $9 \cdot 10^{-17}$ | $4,3 \cdot 10^{-15}$ | 0,14 |

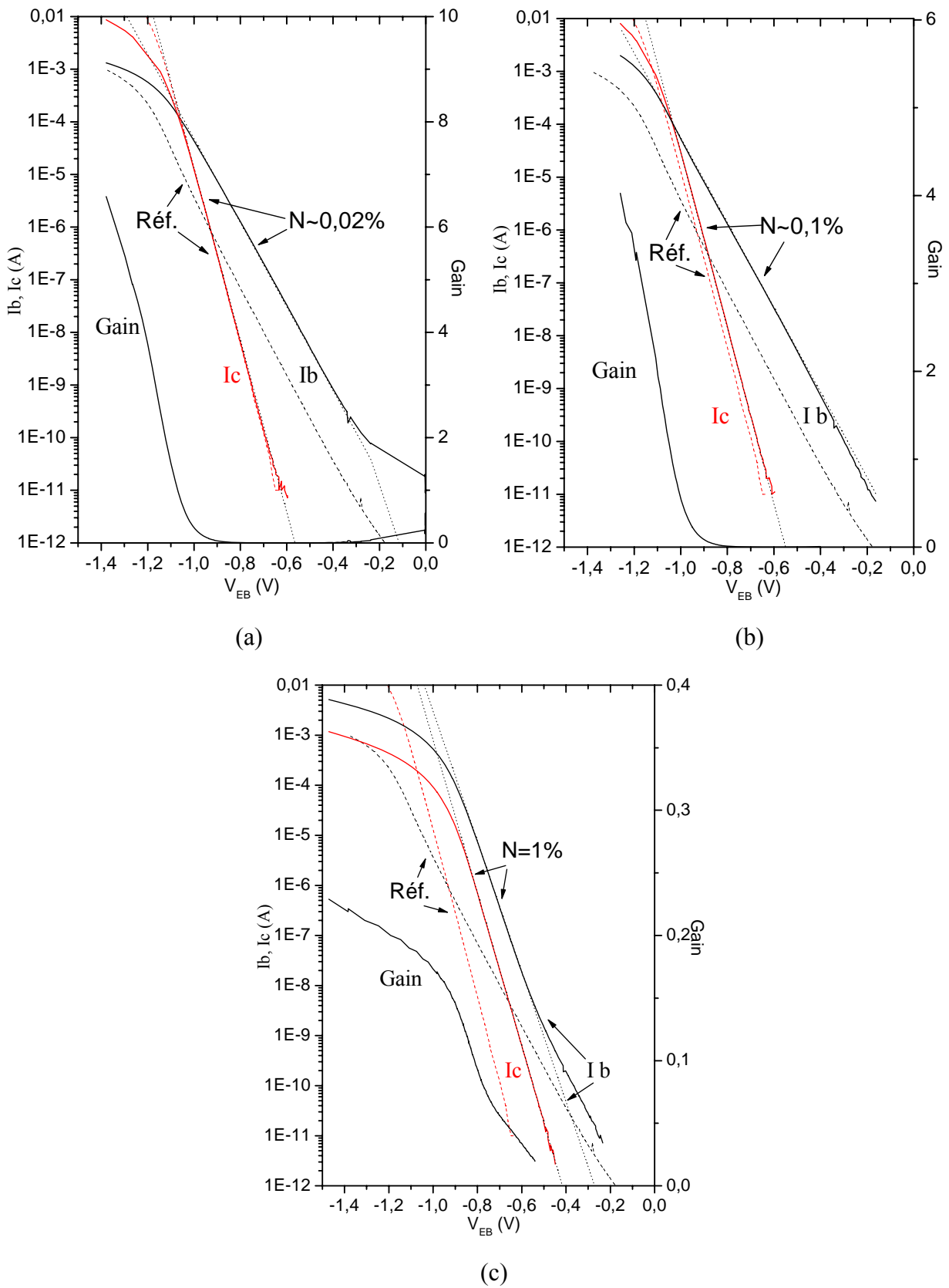


Figure IV.C-5 Comparaisons entre la référence et les TBH N002, N01 et N1.

IV.C.4. Effets du recuit

Un recuit de 700°C pendant 1' a été réalisé sur la structure de référence (Figure IV.C-6). La conséquence de ce recuit est un net décalage des courants I_c et I_b vers les hautes tensions de V_{BE} . Nous attribuons cela au mécanisme bien connu de diffusion du béryllium de la base vers l'émetteur, qui décale l'hétérojonction vers l'émetteur. L'effet est désastreux puisque le gain passe de 65 à 4. Curieusement, cet effet est très atténué dans les échantillons azotés (Figure IV.C-6 et Figure IV.C-7), ce qui tendrait à montrer que la présence d'azote empêche la diffusion du Be. Dans le transistor N01, le recuit se traduit par une nette diminution du courant de recombinaisons de jonction I_b . Pour N2Sb6 recuit à 700°C/1' et 800°C/1', le courant I_b de recombinaisons de volume diminue d'un facteur 4 tandis que I_c diminue d'un facteur 2, ce qui fait que le gain augmente et atteint presque l'unité. L'effet du recuit est donc bénéfique pour le transistor, mais ne permet pas d'atteindre un gain suffisant pour une application micro-électronique.

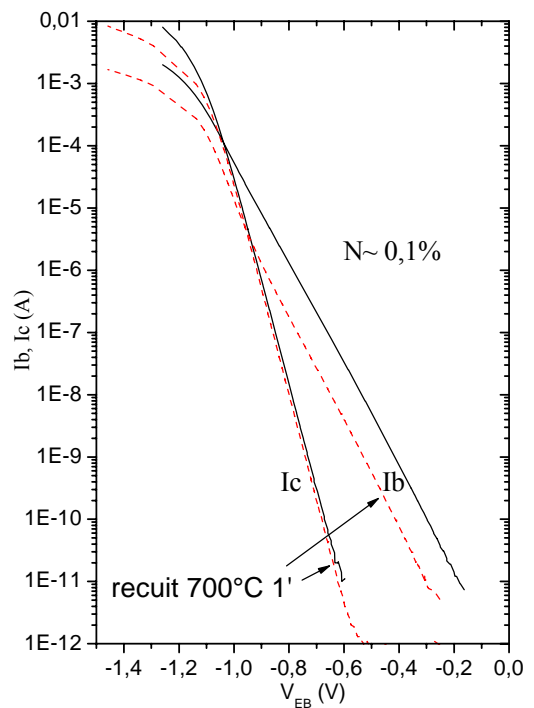
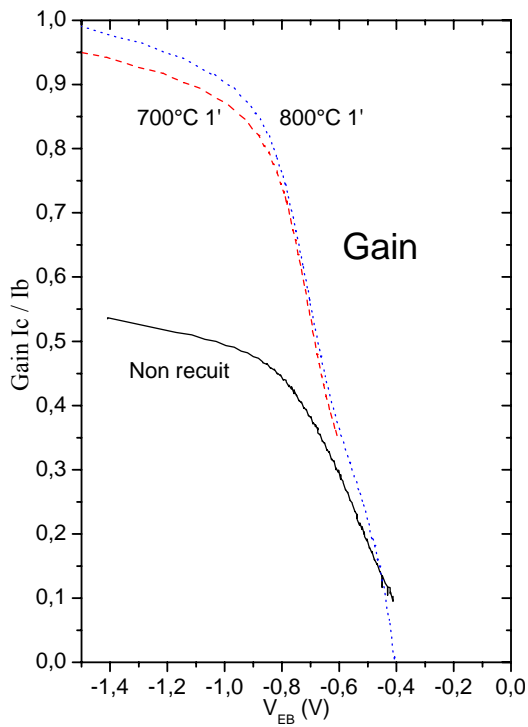
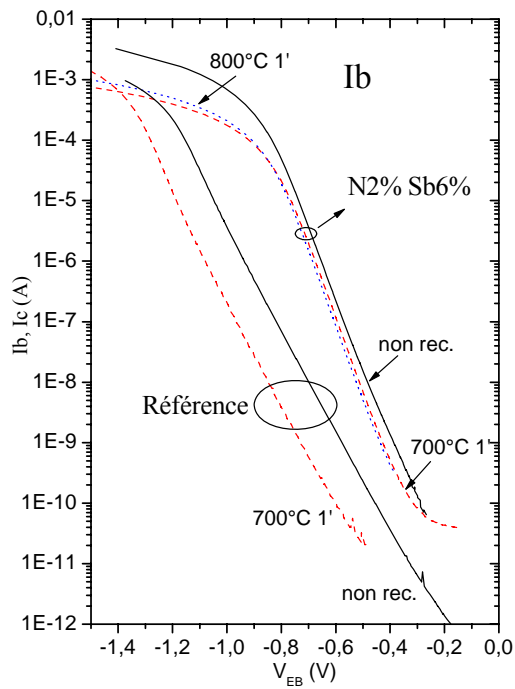
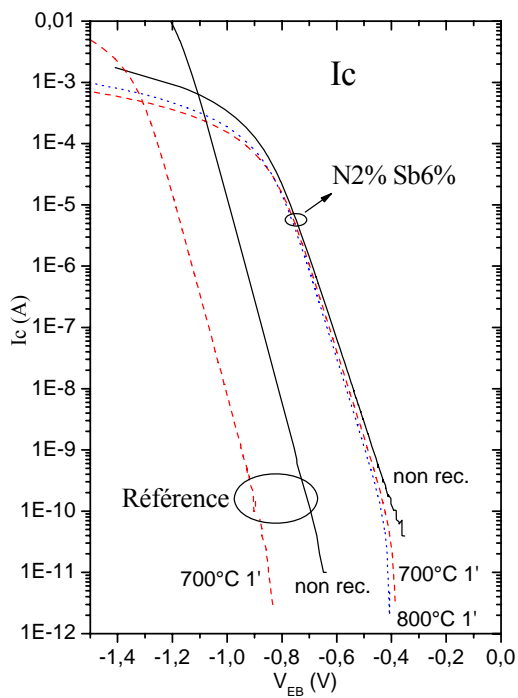


Figure IV.C-6 Effets du recuit sur le transistor N2Sb6

Figure IV.C-7 Recuit du transistor N01

IV.C.5. Réduction de la tension d'ouverture

Nous présentons en Figure IV.C-8 les courants d'injection des différents TBH décrits précédemment: il s'agit du courant collecteur dans les TBH à faible concentration d'azote, et de $I_b+I_c \sim I_b$ pour les TBH avec une forte concentration d'azote¹³⁴. On peut voir en effet un net décalage ΔV des courants d'injection vers les faibles tensions V_{BE} lorsque l'énergie de bande de conduction du matériau diminue. Par rapport à la structure de référence en GaAs et pour un courant d'injection de $10^{-5}A$, $\Delta V(N01)=23mV$, $\Delta V(N1)=187mV$ et $\Delta V(N2Sb6)=269mV$. De ce point de vue, l'objectif de diminuer la tension de fonctionnement du transistor est bien atteint. On notera cependant que cette diminution n'est observable que dans la zone linéaire de fonctionnement du transistor, et non dans la zone de saturation utile aux applications microélectroniques. Seul un transistor avec du gain nous permettrait de déterminer la diminution de la tension de fonctionnement utile.

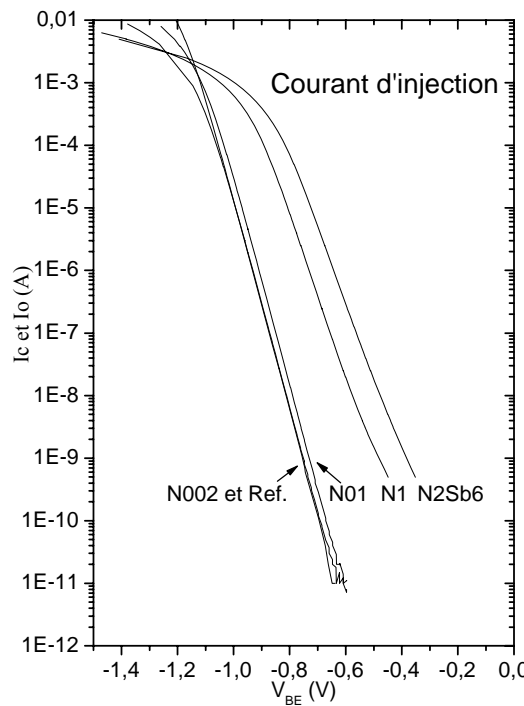


Figure IV.C-8 Réduction de la tension d'ouverture

¹³⁴ Nous tenons compte du fait que la majorité des électrons injectés sont capturés dans la base, dans N1 et N2Sb6.

IV.C.6. Comparaison avec l'état de l'art

Au vu des publications, les transistors TBH à base azotée intéressent essentiellement 2 équipes dans le monde¹³⁵. Elles fabriquent exclusivement des TBH à base InGaAsN et, à notre connaissance, il n'existe pas de résultats portant sur un TBH avec une base GaAsN ou GaAsSbN. Nous retenons de ces publications les points suivants:

1° De meilleurs résultats sont obtenus avec des transistors PNP¹³⁶ qu'avec des NPN¹³⁷. Ce fait corrobore les mesures de mobilité et de densité de porteurs dans les couches massives dopées (Chap. III): l'azote perturbe de manière plus importante les porteurs de la bande de conduction que ceux de valence.

2° Les gains records sont obtenus lorsque la concentration d'azote ne dépasse pas quelques 0,1%¹³⁸. La valeur du gain baisse rapidement au-delà. Dans l'optique de diminuer la tension d'ouverture, on cherchera donc à mettre le moins possible d'azote et le plus possible d'antimoine (ou d'indium).

3° Les résultats en **EPVOM** sont bien plus nombreux qu'en EJM (une seule publication)¹³⁹, malgré le nombre important d'équipes EJM réalisant des matériaux azotés de qualité pour les applications optiques. Dans le chapitre III, nous avons comparé les mobilités des électrons dans les couches épitaxiées par EJM et par EPVOM et nous avons trouvé que celles des EPVOM étaient légèrement meilleures. Nous avons récemment demandé à Opto+ de nous fournir une structure à modulation de dopage similaire aux nôtres et réalisée par EPVOM: le canal GaAsN contient 0,4% d'azote, 4.10^{11}cm^{-2} électrons et présente une mobilité de $970 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ à 295K, bien supérieure à notre structure avec N=0,32% ($\mu \sim 200 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$). Ce résultat est à confirmer par une étude en température. Nous voulons en effet savoir si l'EPVOM peut être plus adaptée aux applications TBH que l'EJM.

¹³⁵ University of California, San Diego La Jolla, en collaboration avec Kopin Corporation ou Hitachi Ltd., d'un côté; Sandia National Laboratories, Emcore Co. et University of Florida de l'autre.

¹³⁶ P. W. Li, N. Y. Li, H. Q. Hou Sol. Stat. Elect. **44** 1169 (2000)
Monier, Chang, Li, Laroche, Baca, Hou, Ren, J. Pearton Sol. Stat. Elect. **44** 1515 (2000)
P. C. Chang, A. G. Baca, N. Y. Li, P. R. Sharps, H. Q. Hou, J. R. Laroche, F. Ren Appl. Phys. Lett. **76** 2788 (2000)
Chang, Li, Baca, Hou, Monier, Laroche, Ren, Pearton IEEE Electron Dev. Lett. **22** 113 (2001)
Monier, Baca, Chang, Li, Hou, Ren, J. Pearton Electron. Lett. **37** 198 (2001)

¹³⁷ P. C. Chang, A. G. Baca, N. Y. Li, X. M. Xie, H. Q. Hou, E. Armour Appl. Phys. Lett. **76** 2262 (2000)
Li, Chang, Baca, Xie, Sharps, Hou Electron. Lett. **36** 81 (2000)
R. J. Welty, H. P. Xin, K. Mochizuku, C. W. Tu, P. M. Asbeck Sol. Stat. Elect. **46** 1 (2002)
P. M. Asbeck, C. W. Tu, R. J. Welty, H. P. Xin, R. E. Welsler Semic. Sci. Technol. **17** 898 (2002)
Monier, Baca, Sun, Armour, Newman, Hou Appl. Phys. Lett. **81** 463 (2002)
Chang, Monier, Baca, Li, Newman, Armour, Q. Hou Sol. Stat. Elect. **46** 581 (2002)
Monier, Baca, Chang, Newman, Li, Sun, Armour, Hou IEEE Trans. Electron Dev. **49** 1329 (2002)

¹³⁸ R. E. Welsler, P. M. De Luca, N. Pan IEEE Electron Dev. Lett. **21** 554 (2000)
De Luca, Lutz, Welsler, Chi, Huang, Welty, Asbeck IEEE Electron Dev. Lett. **23** 582 (2002)

¹³⁹ R. J. Welty, H. P. Xun, K. Mochizuku, C. W. Tu, P. M. Asbeck Sol. Stat. Electron. **46** 1 (2002)

- 4° Le **recuit** améliore le gain dans la plupart des cas.
- 5° De meilleurs résultats sont obtenus en **dopant graduellement la base**: cela crée un champ électrique qui facilite le transfert des électrons. Il est suggéré que cela permet en outre le "hopping" des électrons par dessus les pièges. Une activation thermique du gain est d'ailleurs rapportée: l'énergie d'activation est alors de $\sim 40\text{meV}$.
- 6° Le dernier point est le **choix de l'émetteur**. De bons résultats pour le transistor NPN ($\beta \sim 15$, $N=1\%$) sont obtenus avec un émetteur en InGaP. Pour le transistor épitaxié par EJM, l'émetteur est en GaAs et une couche graduelle GaAs \rightarrow InGaAsN annule la différence de bande de conduction entre l'émetteur et la base en InGaAsN (absence de pic de potentiel). Le gain maximal obtenu alors est de 8; une caractéristique importante par rapport à notre transistor est un facteur d'idéalité n_c proche de 1 au lieu de 1.25, qui permet au courant collecteur de devenir supérieur au courant de base.

IV.C.7. Résumé et améliorations possibles

Les résultats de nos transistors avec une base azotée sont une conséquence logique des propriétés de transport mises en évidence au chapitre III: la chute de mobilité équivaut à une diminution du coefficient de diffusion, tandis que les pièges participent à la recombinaison des porteurs et à la diminution du temps de vie des électrons dans la base. Il en résulte d'une part un courant de recombinaison de jonction plus important, d'autre part une longueur de diffusion des électrons bien inférieure à celle dans GaAs, qui conduit à une diminution importante du gain. Ces propriétés ne prédisposent pas les matériaux azotés à leur utilisation dans les TBH.

Nous comptons cependant améliorer la valeur du gain de deux manières: par un dopage et/ou une composition graduels de la base facilitant le transit des électrons, et par l'adjonction d'une couche de composition graduelle GaAs \rightarrow GaAsSbN annulant la différence d'énergie de conduction existant actuellement, ce qui devrait améliorer le facteur d'idéalité du courant d'injection. Nous espérons alors retrouver un gain suffisant pour les applications micro-électroniques, tout en bénéficiant de la réduction importante de tension d'ouverture observée dans nos TBH lorsqu'on introduit l'azote.

Conclusion

Il s'agissait dans cette étude d'évaluer le potentiel des matériaux Ga(In,Sb)AsN pour leur application aux transistors bipolaires.

Dans un premier temps nous avons fixé les conditions de croissance favorables à l'étude des propriétés de transport. Nous avons pour cela mené une étude RHEED du front de croissance de GaAsN lors de l'incorporation d'azote, et nous en avons déduit que l'azote a tendance à se regrouper en surface de croissance. Les conséquences de ce regroupement sont différentes suivant les conditions de croissance. Lorsque la température de croissance T_c excède 585°C , les espèces actives se combinent en espèces inactives qui ne s'incorporent pas dans GaAs. Pour $T_c > 525^\circ\text{C}$, la surface de croissance est rugueuse: nous observons d'abord des reconstructions de surface différentes du GaAs, puis un passage à la croissance tridimensionnelle, ce qui n'est souhaitable ni pour les TBH ni pour les structures à modulation de dopage. La croissance des couches azotées nécessite donc une température de croissance basse, et nous avons mis au point une procédure de changement de température par arrêt de croissance commune à toutes les hétérostructures. Cependant, le taux de regroupement des azotes est fonction de la densité d'espèces actives en surface, et pour une concentration en azote inférieure à $\sim 0,2\%$, on peut croître le GaAsN à toute température sans rugosité significative. Cela nous a permis de montrer par une étude comparative que la température de croissance optimale pour les propriétés de transport est proche de celle pour l'optique: vers $400\text{-}450^\circ\text{C}$.

L'incorporation d'azote dans GaAs provoque l'apparition de pièges électroniques dont le nombre représente environ 1% de la concentration totale d'azote. Nous attribuons ces pièges aux clusters d'azote qui forment des niveaux profonds dans la bande interdite.

A *basse température*, ces pièges se manifestent par une diminution importante de la concentration d'électrons dans les gaz bidimensionnels des structures à modulation de dopage (GE2D), par une résonance cyclotron décalée vers les hautes énergies, par des plateaux de Hall décalés vers les hauts champs magnétiques, et par une diffusion de type impuretés ionisées dans les GE2D. La mobilité à 4,2K passe ainsi de $150\ 000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour un GE2D dans GaAs, à $300\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour un GE2D dans GaAsN contenant seulement 0,32% d'azote. Dans ces conditions, nous n'avons pu mesurer la masse effective que pour le GE2D avec $[\text{N}] = 0,02\%$, pour lequel nous mesurons une augmentation de 5% de la masse par rapport à GaAs. Cette augmentation ne justifie pas la forte chute de mobilité.

A température ambiante, l'essentiel de la chute de mobilité a lieu pour $[N] < 0,3\%$. La mobilité à $[N] < 0,05\%$ est marquée par une diffusion par les phonons optiques exacerbée par la présence d'azote; nous pensons que les grandes différences de taille et d'électronégativité de l'atome d'azote par rapport à Ga et As, ainsi que les différences entre les liaisons GaAs et GaN, sont à l'origine de ce phénomène inattendu. La diffusion par les phonons optiques polaires est d'abord dominante, puis relayée par l'influence grandissante de la diffusion par les pièges ionisés.

Bien que le recuit ait un effet important sur les propriétés optiques, il a peu d'influence sur la mobilité et la concentration des porteurs majoritaires, ce qui tend à montrer que la qualité cristalline de nos couches azotée est bonne, et confirme que les diminutions de mobilité et de concentration de porteurs sont bien dues à l'azote substitutionnel.

Dans les couches dopées au Be, une partie des trous est piégée, mais leur proportion devient négligeable à fort dopage. Comme leur mobilité diminue relativement peu, il est possible de réaliser des contacts ohmiques PtTiAu de qualité sur des couches GaAs(Sb)N peu résistives. Nous avons donc entrepris de faire des transistors npn dont la base est constituée de ces matériaux.

Les résultats de nos transistors avec une base azotée reflètent les propriétés de transport mises en évidence auparavant: la chute de mobilité équivaut à une diminution du coefficient de diffusion, tandis que les pièges participent à la recombinaison des porteurs et à la diminution du temps de vie des électrons dans la base. Il en résulte un courant de base important qui conduit à une diminution importante du gain. Ces propriétés ne plaident pas en faveur de l'utilisation des matériaux azotés dans les TBH. Néanmoins, la réduction d'énergie de bande interdite typique de ces matériaux permet une diminution conséquente de la tension à appliquer pour un courant d'injection donné, et des améliorations technologiques restent possibles pour améliorer le gain et exploiter cette propriété très intéressante.

Annexes

Effet du recuit sur le blueshift

Le tableau suivant présente des publications faisant référence à l'effet du recuit sur les propriétés optiques des matériaux GaAsN et InGaAsN (GINA). Ces publications font souvent une étude de la température et de temps de recuit; par conséquent, les valeurs indiquées en colonne "Recuit" et "Valeur du blue-shift" sont indicatives des résultats présentés. Dans la mesure du possible, les valeurs "optimales" proposées par les auteurs sont indiquées.

| Matériau | Epitaxie T croissance | Recuit | Valeur du blue-shift (sauf cas du red-shift précisé) | Référence |
|-----------------------------|---------------------------|--|--|--|
| GaAsN | MOVPE | 650-700°C | Beaucoup plus marqué a 10K (230meV) que à 300K (20meV) | E. V. K. Rao, A. Ougazzden, Y. Le Bellego, M. Juhel Appl. Phys. Lett. 72 1409 (1998) |
| GINA QW | MOCVD 500°C | 650°C 1h | ~30 meV. | H. Saito, T. Makimoto, N. Kobayashi J. Cryst. Growth 195 416 (1998) |
| GaAsN GINA GINA QW | MOVPE 475 -600°C | 600-650°C 30mn | 5-15meV dans GaAsN. 16-60meV dans GINA | R. Bhat, C. Caneau, L. Salamanca-Riba, W. Bi and C. W. Tu J. Cryst. Growth 195 427 (1998) |
| GaAsN | MOMBE 400-450°C | 450°C-550°C 5' | <i>Redshift</i> 15meV | S. Francoeur, G. Sivaraman, Y. Qiu, S. Nikishin, H. Temkin Appl. Phys. Lett. 72 1857 (1998) |
| GINA QW | RF-SSMBE à 460°C | 450°C-550°C 5' | Léger <i>redshift</i> | X. Yang, J. B. Heroux, M. J. Jurkovic, W. I. Wang J. Vac. Sci. Technol. B 17 1144 (1999) |
| GINA QW | ECR-MBE 400°C | 850°C 10s | 80meV (850°C 10s) | D. E. Mars, D. I. Babic, Y. Kaneko, Y. L. Chang, S. Subramanya, J. Kruger, P. Perlin, E. R. Weber J. Vac. Sci. Technol. B 17 1272 (1999) |
| GaAsN 3QW GINA QW | RF-CBE 500°C | 600-900°C 30s optimal à 675°C 30s | Augmente dans GINA QW avec la température de recuit (40meV à 675°C), beaucoup moins marqué dans GaAsN triple QW (19meV). | T. Kageyama, T. Miyamoto, S. Makino, F. Koyama K. Iga Jpn. J. Appl. Phys. 38 L298 (1999) |
| GINA QW | LPMOCVD 570°C | 640°C-700°C 5 '-30' <i>in situ</i> | Augmente avec la T de recuit: 31meV pour 5' 700°C. | Z. Pan, T. Miyamoto, D. Schlenker, F. Koyama, K. Iga Jpn. J. Appl. Phys. 38 1012 (1999) |
| GaAsN | LP-MOVPE 530-600°C | Optimum à 750°C 15s ou plus basse plus longtemps | Non spécifié | A. Moto, S. Tanaka, N. Ikoma, T. Tanabe, S. Takagishi, M. Takahashi, T. Katsuyama Jpn. J. Appl. Phys 38 1015 (1999) |
| GINA QW | GSMBE | 10s 900°C | Splitting en 2 composantes avec un blueshift minimal de 150meV | H. P. Xin, K. L. Kavanagh, Z. Q. Zhu, C. W. Tu APL 74 2337(1999) |
| GINA MQW GaAsN | RF-GSMBE 450°C | <i>in situ</i> (30') et <i>ex-situ</i> à 650°C (20'). Amélioration avec le temps de recuit. | 50meV pour le GaAsN, 23meV pour GINA | P. Gilet, A. Chevenas-Paule, P. Duvaut, L. Grenouillet, P. Hollinger, A. Million, G. Rolland, C. Vannuffel Phys. Status Solidi A 176 279 (1999) |
| GaAsN SQW | DC-MBE 450°C- 580°C | optimisée a 750°C 10' ou plus longtemps à plus basse T, mais dépend de la | Blue-shift d'autant plus important que le recuit est élevé (750°C~10meV, 850°C~25meV) | L. H. Li, Z. Pan, W. Zhang, Y. W. Lin, Z. Q. Zhou, R. H. Wu J. Appl. Phys 87 245 (2000) |

| | | | | |
|--------------------|----------------------|---|---|---|
| | | concentration d'azote. | | |
| GINA-QW | DC-MBE | recuit LT (650°C 10') et HT (900°C 5s) | LT: 7meV, HT: 25meV | Z. Pan, L. H. Li, W. Zhang, Y. W. Lin, R. H. Wu, W. Ge Appl. Phys. Lett. 77 1280 (2000) |
| GaAsN et GaAsN MQW | GSMBE 420°C et 580°C | 850°C 10s | ~50meV pour Tc=420 ~9meV pour Tc=580 | I. A. Buyanova, G. Pozina, P. N. Hai, N. Q. Thinh, J. P. Bergman, W. M. Chen, H. P. Xin and C. W. Tu Appl. Phys. Lett. 77 2325 (2000) |
| GINA bulk et SQW | RF-GSMBE 460°C | In situ 1h. Meilleure intensité à 550°C | 0.23meV/°C. Le blueshift dans le QW est dû au blueshift dans le GINA lui-même | T. Kitatani, K. Nakahara, M. Kondow, K. Kuomi, T. Tanaka J. Cryst. Growth 209 345 (2000) |
| GaAsN GINA GINA QW | MOVPE | 1h25' in situ sous As ou sous vide | Pas de shift pour GaAsN QW GINA: 0meV <600°C 70meV >700°C, augmente avec la concentration d'In. | P. J. Klar, Gruning, Koch, Schafer, Volz, Stolz, Heimbrodt, Kamal Saadi, Lindsay, O'Reilly Phys. Rev. B 64 121203 (2001) |
| GaAsN QW | RF-SSMBE 460-500°C | 760°C 1mn | 33meV | S. G. Spruytte, C. W. Coldren, J. S. Harris, W. Wampler, P. Krispin, K. Ploog, M. C. Larson J. Appl. Phys 89 4401 (2001) |
| GaAsN et GaAsN MQW | GSMBE 400-450°C | | 650°C 20' dans GaAsN: 25meV à 300K 700°C 1h dans GaAsN: 28meV à 300K 800°C 10' dans MQW: 31-38meV à 8K suivant la compo d'N; le shift est présent mais presque pas observable à 300K. | L. Grenouillet, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, P. Gilet, P. Ballet, P. Duvaut, G. Rolland and A. Million J. Appl. Phys. 91 5902 (2002) |
| GINA et GINA SQW | RF MBE 460°C | 1h 500-650°C in situ | Blue shift 0.23meV/°C dans le bulk et le SQW; 0.26meV/°C pour le gap par absorption | M. Kondow, T. Kitatani Semic. Sci. Technol. 17 746 (2002) |
| GINA SQW | RF-SSMBE 450-600°C | Optimum à 800°C 60s | Augmente avec la T recuit, >60meV à 800°C | J. A. Gupta, P. J. Barrios, G. C. Aers, R. L. Williams, J. Ramsey, Z. R. Wasilewski Sol. Stat. Electron. 47 399 (2003) |
| GINA QW | RF-MBE 450°C | 720°C 10mn | 70meV à 7K | Albrecht, Grillo, Rimmel, Strunk, Egorov, Dumitras, Riechert, Kaschner, Heitz, Hoffmann Appl. Phys. Lett. 81 2719 (2002) |
| GINA QW | RF-SSMBE 420°C | 800°C | Augmente avec le temps de recuit: 10s: 15 à 35meV, suivant structure | L. H. Li, G. Patriarche, A. Lemaitre, L. Largeau, L. Travers, J. C. Harmand J. Cryst. Growth 251 403 (2003) |

MQW : Multiple quantum well

SQW: Single quantum well

Mode opératoire de la croissance épitaxiale

Le bâti de croissance utilisé est un système Riber MBE 2300 pour substrat 2 pouces, dont voici l'utilisation des différentes unités:

1. Un module d'introduction dont le vide est créé en premier lieu par une pompe turbomoléculaire ($\sim 10^{-7}$ Torr) puis par une pompe ionique ($\sim 10^{-9}$ Torr). Il est remis à la pression atmosphérique sous circulation d'azote pour chaque entrée/sortie d'un échantillon.

2. L'échantillon et le porte-échantillon introduits dans le bâti d'épitaxie ont été mis en contact avec l'air libre ainsi qu'avec les différents outils permettant leur montage. De ce fait, leur surface est contaminée par des gaz adsorbés. Afin de garder la chambre d'épitaxie aussi "propre" que possible, il est préférable de dégazer thermiquement ces espèces dans un module de adéquat. Le dégazage consiste à chauffer l'échantillon à environ 360°C. L'opération dure environ 1h mais dépend de l'état de surface de l'échantillon (i.e. des conditions de stockage de l'échantillon ainsi que des manipulations avant introduction). Pour contrôler l'avancement de cette opération, on vérifie la pression résiduelle (PR) du module de dégazage:

- 1° L'ouverture de la vanne entre le sas d'introduction et celui de dégazage conduit en premier lieu à une augmentation de la PR qui diminue ensuite rapidement après isolement du module et pompage par une pompe ionique ($\sim 10^{-9}$ Torr).
- 2° Cette diminution rapide est suivie d'une remontée de PR correspondant au dégazage progressif de l'échantillon.
- 3° La PR diminue de nouveau lorsque toutes les espèces ont été dégazées de la surface à 360°C. On attend alors la stabilisation de la PR avant de déplacer l'échantillon vers le module de transfert.

Le module de transfert, équipé d'une pompe ionique ($\sim 10^{-10}$ Torr), constitue un tampon entre la partie introduction et la chambre d'épitaxie: elle limite la contamination de la chambre, et constitue une zone de stockage des substrats prêts pour l'épitaxie ou des échantillons sortant de la chambre.

3. La chambre d'épitaxie est maintenue à l'abri des contaminants, et limite la contamination des couches épitaxiées. La pression résiduelle est inférieure à $2 \cdot 10^{-10}$ Torr lorsque le bâti est refroidi à l'azote liquide et les cellules sont à température de travail. Ce vide est assuré par des panneaux cryogéniques refroidis à l'azote, une pompe ionique et un sublimateur de Titane. Les panneaux assurent le piégeage des espèces condensables à 10K et évite les échanges thermiques entre les différentes cellules. Le titane est un élément très réactif qui se combine chimiquement avec presque tous les gaz. Un filament de Ti est chauffé périodiquement par effet Joule.

L'évaporation de Ti qui en résulte se condense sur les parois refroidies des panneaux cryogéniques. Le film ainsi déposé augmente de manière considérable le coefficient de collage des gaz résiduels sur les panneaux froids.

Pendant la croissance des échantillons, la pression résiduelle est de l'ordre $3 \cdot 10^{-8}$ Torr; cependant, la pompe ionique n'est pas adaptée au pompage de l'azote durant la croissance des couches azotées; elle est donc isolée de la chambre de croissance durant l'épitaxie de ces couches, et le vide est alors de $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ Torr. Les différentes pressions résiduelles sont évaluées à partir de jauges ainsi que des courants des pompes ioniques.

L'ensemble du système est réalisé en acier inoxydable et assemblé à l'aide de joints en cuivre argenté. Toutes les pièces susceptibles d'être chauffées à plus de 150°C sont construites en matériaux réfractaires (Ta, Mo, PBN, Al_2O_3). C'est le cas des creusets qui sont en nitrure de bore pyrolithique. Les sources de Ga, Al, In sont solides, mais liquides aux températures d'utilisation. Les Be et Si sont quant à eux sublimés. L'As et l'Sb sont évaporés puis craqués. La cellule d'N est décrite plus précisément par la suite. Le chauffage des creusets est assuré par un filament de tantale alimenté par une source de courant, elle-même associée à un circuit PID qui régule la température à $\sim 0,2^\circ\text{C}$ près. Pour certaines cellules, le système de chauffage est tel que la température en sortie de cellule est plus élevée que la partie vers le fond de la cellule, cela afin d'éviter la formation d'un "point froid" où des polluants pourraient s'accumuler. La température est contrôlée par un thermocouple. Des caches en Molybdène permettent de couper abruptement les flux de matière; la réouverture d'un cache peut entraîner un transitoire de flux en raison du changement d'équilibre thermique de la cellule. C'est notamment le cas de l'Al.

Quelques valeurs typiques de cellules: Ga 940°C , In 680°C , As $350^\circ\text{C}+850^\circ\text{C}$ (craquage), Be $710-790^\circ\text{C}$, Si 1090°C , Al 1100°C , Sb $520^\circ\text{C}+850^\circ\text{C}$. On remarquera l'évolution de la température inverse de celle de la pression de vapeur saturante: plus élevée pour les éléments V et augmentant avec les lignes du tableau périodique.

Le porte-substrat est chauffé par rayonnement par un filament de tantale situé à proximité à l'arrière. Une lecture de la température du substrat par thermocouple est possible mais n'est pas fiable car elle dépend du type de porte-substrat et de la méthode de fixation du substrat sur celui-ci: directement par anneau (cas des substrats 2 pouces), ou par collage Indium sur plaque Si réutilisable (cas des $\frac{1}{4}$ et des $\frac{1}{2}$ plaques de 2 pouces). On préfère la lecture pyrométrique qui consiste à détecter le rayonnement IR émis par le substrat et/ou par le Si. Cette lecture pouvant évoluer dans le temps (dérive de la visée, pollution des hublots), on compare systématiquement

la température de désoxydation affichée par le pyromètre à la température théorique de 585°C (cette valeur varie, suivant les publications, de 560 à 630°C; 585°C semble être cependant la plus représentée). Les températures indiquées dans cette thèse sont les températures "réelles" corrigées de la lecture pyrométrique. Cependant, compte-tenu des conditions de mesure, il est illusoire d'espérer une précision meilleure que $\pm 10^\circ\text{C}$.

Chaque ouverture de la chambre de croissance est suivie d'un étuvage sous caisson chauffant pendant au moins 48h. Toute pièce nouvellement introduite subit auparavant un dégraissage/décapage. En stand-by, i.e. typiquement la nuit, les températures de cellule sont abaissées pour éviter une consommation inutile de matière (et d'énergie) ainsi que pour limiter les risques liés aux hautes températures. Après une période de stand-by, les cellules sont chauffées au-dessus de leur température de fonctionnement normal, caches successivement fermés et ouverts, cela afin d'assurer un dégazage des éventuels polluants accumulés pendant la période de stand-by; la logique étant : "ce qui a dégazé à plus haute température ne dégazera pas à température de croissance". Les températures sont ensuite abaissées aux valeurs typiques de croissance.

Les substrats introduits dans la chambre de croissance, après dégazage, sont chauffés environ 50°C au-dessus de la température de désoxydation (585°C), pendant 30". L'état de la surface est vérifié au RHEED jusqu'au début de la croissance.

Les flux sont calibrés après chaque ouverture de bâti, à l'aide d'une jauge Bayard-Alpert venant se placer à l'endroit du substrat pendant la croissance. Ces flux sont régulièrement vérifiés. Les dopants sont estimés par des échantillons test de GaAs dont la densité de porteurs est mesurée par effet Hall. Les flux obéissent à une loi du type $\text{Flux} \propto \exp(-E/kT_{\text{cellule}})$ qui nous permet de prévoir ensuite les températures d'utilisation des cellules. En cas de doute, un nouveau test est réalisé à la concentration recherchée.

Le dopage résiduel du bâti est mesuré à l'aide d'une couche épaisse de 3 μm de GaAs épitaxiée sur substrat semi-isolant de GaAs.

La mesure de la vitesse de croissance s'effectue par la méthode d'oscillations RHEED de Neave *et al*¹⁴⁰. Chaque oscillation correspond à la croissance d'une monocouche, soit 5.6533/2Å d'épaisseur pour GaAs (à 300K). Pour obtenir une croissance d'1 $\mu\text{m}/\text{h}$ de GaAs, on vise donc une fréquence d'oscillations de $\sim 0.98\text{Hz}$.

L'homogénéité des flux à la surface de l'échantillon est vérifiée, en première approximation, par mesure de la vitesse de croissance de GaAs et d'AlGaAs en différents points de l'échantillon. Dans le cas de nos hétérostructures, cette homogénéité est d'environ 10% entre le milieu et le bord de la plaque. Dans la mesure du possible, tous les échantillons test sont pris au milieu de la plaque.

Présentation du RHEED

Frontière entre les espèces atomiques ou moléculaires en phase vapeur et le réseau cristallin de la phase solide, la surface est le siège des mécanismes physiques et chimiques impliqués dans la croissance du cristal. On conçoit donc que tout renseignement sur l'état de la surface durant la croissance peut être d'une utilité déterminante quant à la qualité du matériau épitaxié. La technique RHEED (reflection high energy electron diffraction) permet d'accéder à des informations concernant les reconstructions de surface, le paramètre de maille, et la vitesse de croissance des couches. Cette technique est d'autant plus appréciable qu'elle est compatible avec la technique EJM et permet un suivi *in situ* de la croissance. Elle est décrite brièvement ici.

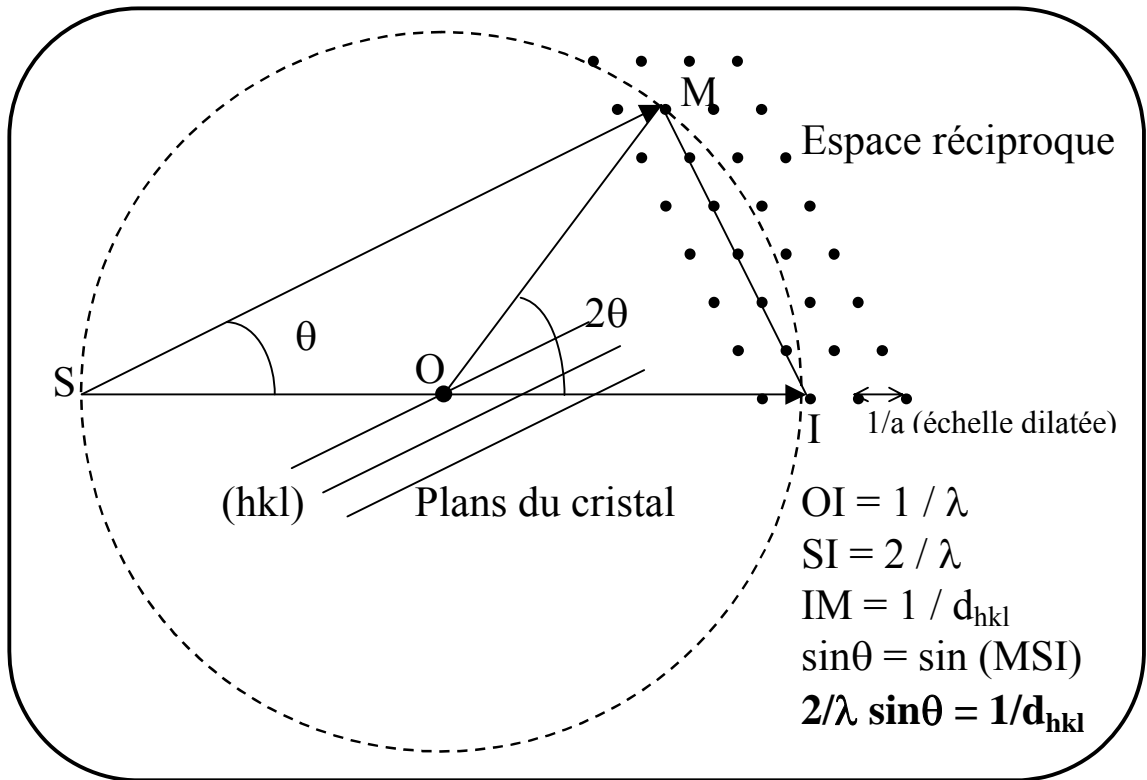
Un faisceau d'électrons monoénergétiques émis par une cathode (15keV) est focalisé par des lentilles électrostatiques sur la surface de l'échantillon avec une incidence très faible de l'ordre de 0 à quelques degrés. Les électrons réémis par la surface sont visualisés grâce à un écran fluorescent.

Les électrons subissent à la surface deux types de chocs :

- Choc élastique avec conservation de l'énergie.
- Choc inélastique avec perte d'énergie.

Les électrons qui subissent un choc élastique sont soit simplement réfléchis par la surface, soit diffractés par le réseau et vérifient la loi de Bragg : $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$, où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire. Dans un réseau cubique par exemple (cas du GaAsN), $d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$, a étant le paramètre de maille et h, k, l les indices de Miller. Les électrons sont donc réémis suivant des directions privilégiées θ . Par construction, le diagramme de diffraction représente l'intersection entre la sphère d'Ewald de rayon $1/\lambda$ et le réseau réciproque de paramètre $1/a$ (Figure ci-après). λ est la longueur de de Broglie des électrons accélérés sous une tension V et est déterminée par $\lambda = h/(2meV)^{1/2}$. λ vaut environ 0.122\AA pour $V = 10\text{kV}$, soit $1/\lambda = 26 \text{\AA}^{-1}$. Cette valeur est grande devant l'inverse du paramètre de réseau de GaAs, pour lequel $2/a = 0.35 \text{\AA}^{-1}$, de sorte que l'on peut assimiler la sphère d'Ewald à son plan tangent. L'écran fluorescent permet donc une vision directe du réseau réciproque.

Les électrons subissant des chocs inélastiques peuvent être soit diffusés pour former un fond continu, soit diffusés puis diffractés pour former les lignes de Kikuchi.

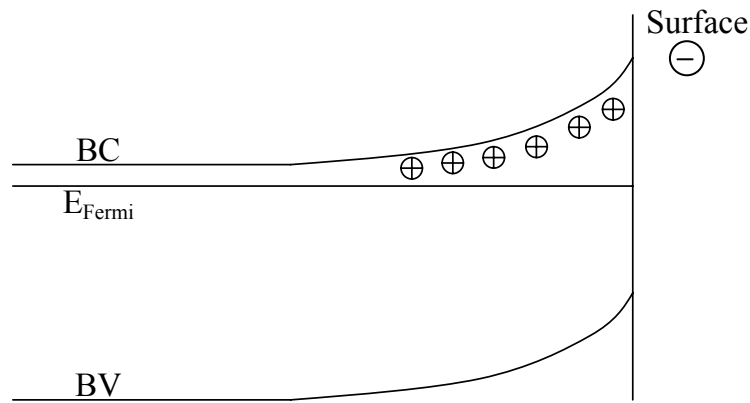


Sphère d'Ewald centrée sur le point d'incidence du faisceau d'électrons à la surface de l'échantillon.

Calcul de la densité volumique d'électrons

La mesure d'effet Hall nous donne une densité surfacique des électrons S . Une première approximation de la concentration est alors donnée par $d=S/e$, où e est l'épaisseur de la couche d'étude, déterminée par la vitesse et la durée de croissance épitaxiale. En réalité, une partie des électrons (ou des trous) présents dans la couche d'essai sont piégés par les états de surface. Il en résulte une couche de déplétion de surface e_{dep} qui ne participe pas à la tension de Hall, et par conséquent $d=S/(e-e_{dep})$. Voici comment nous avons évalué e_{dep} .

On considère que les électrons transfèrent du matériau dopé vers les états de surface de façon à ce que le niveau de Fermi à la surface de la couche d'essai soit égal au niveau intrinsèque du semiconducteur. Il existe donc une courbure de bande engendrée par le champ électrique créé d'une part par les états chargés $-$ de la surface, d'autre part par les donneurs chargés $+$ de la zone de charge d'espace (voir fig. ci-dessous, un raisonnement similaire tient pour le matériau dopé p).



L'équation de Poisson et le théorème de Gauss permettent de déterminer la longueur de déplétion en faisant l'approximation d'une couche de déplétion abrupte :

$$\frac{q^2}{2\epsilon} d \times e_{dep}^2 \approx \frac{1}{2} E_{gap} - \Delta E$$

où d est la densité volumique des électrons, E_{gap} est l'énergie de bande interdite du matériau d'essai, ϵ la constante diélectrique $\approx 12\epsilon_0$ dans GaAs, et ΔE l'énergie d'ionisation du dopant. On suppose que la constante diélectrique est à peu près la même dans les matériaux azotés, et on prend $E_{gap}(\text{GaAs}) = 1.424\text{eV}$ et $E_{gap}(\text{GaAsN}) \approx 1,23\text{eV}$ [N~1,05%]. ΔE est d'environ 6meV pour le Si, 30meV pour le Be, dans GaAs, et diminue lorsque la concentration de Si augmente (formation d'une bande d'impureté); par conséquent on néglige ce terme devant $1/2E_{gap}$, et on fait l'hypothèse que ce terme reste négligeable dans (In)GaAs(Sb)N.

On a alors $e_{dep} = \frac{\alpha}{\sqrt{d}}$, où d est exprimé en m^{-3} , et $\alpha = 30726$ pour GaAs. Cela fait $\sim 300\text{\AA}$ de déplétion pour un dopage de 10^{18}cm^{-3} , et une loi variant en $1/\sqrt{d}$; on peut donc quasiment négliger la couche de déplétion pour une couche de $0,3\mu\text{m}$ d'épaisseur. Ce n'est plus vrai pour un dopage de 10^{17}cm^{-3} . De plus, les couches de GaAsN sont contraintes sur substrat GaAs et on ne peut pas croître de couches épaisses sans risque de relaxation.

Puisqu'on cherche $d = S / (e - e_{dep})$, on obtient l'équation

$$d = \frac{S}{e - \frac{\alpha}{\sqrt{d}}} \Leftrightarrow ed - \alpha\sqrt{d} - S = 0$$

dont la solution physique est

$$d = \left[\frac{\alpha + \sqrt{\alpha^2 + 4Se}}{2e} \right]^2, \quad \alpha = 30730 \text{ pour GaAs, } \sim 28500 \text{ pour GaAsN}_{0,01}.$$

Procédé de mise en forme des transistors

1. Retrait de l'In:

Les échantillons $\frac{1}{4}$ de 2 pouces sont collés à l'Indium sur plaque de Si lors de l'épitanie. Il en résulte la présence de grumeaux d'In et d'alliage InGaAs sur la face arrière des échantillons. D'une part cela constitue un inconvénient pour la planéité de l'échantillon pour la suite du process; d'autre part, cet In s'évapore et diffuse facilement lors d'un recuit thermique. Il est donc nécessaire de l'enlever. Pour cela on colle la face avant sur un support par de la cire. On peut ensuite frotter la face arrière avec un coton imbibé de HgCl_2 dissous dans du diméthylformamide. Les traces d' HgCl_2 sont ensuite nettoyées au diméthylformamide.

On peut aussi retirer l'In en trempant l'échantillon dans HCl pur, après avoir protégé la surface par de la résine pour lithographie. L'avantage est qu'il évite l'emploi de produits hautement toxiques tels que HgCl_2 et permet l'emploi d'un solvant standard tel que l'acétone. En revanche, la couche de protection de la surface doit être suffisamment épaisse, bien recuite et parfaitement recouvrir la surface pour éviter l'endommagement de la surface par HCl; de plus, l'éventuel endommagement n'est pas forcément visible à l'oeil nu, et peut se révéler seulement après les étapes de gravure. On peut là-aussi utiliser la cire pour la protection de la face avant.

2. « Dégraissage » :

On le fait pour nettoyer la surface de l'échantillon éventuellement contaminée par des substances organiques.

-3' trichloroéthylène chaud (vers 100°C).

-3' acétone (il est préférable de ne pas chauffer : risque d'inflammation).

-plonger sans rincer dans l'isopropanol : l'acétone s'évapore vite et laisse des traces blanches ; il est donc préférable de rincer à l'alcool avant séchage.

3. Désoxydation :

La désoxydation est utilisée dans deux cas: avant la gravure et avant la métallisation. Dans le cas de la gravure, on la fait pour éviter une vitesse horizontale de gravure qui soit supérieure à la vitesse verticale (sous gravure) lors de l'attaque acide; dans un cas extrême, cela peut conduire à un décollage de la résine. Dans le cas de la métallisation, cela évite le dépôt du métal sur une couche d'oxyde qui, d'une part, adhère mal, d'autre part, a des propriétés de contact électriques très médiocres.

-trempier l'échantillon dans l'eau désionisée pendant 30s (étape de mouillage).

- plonger dans HCl (33%) : H₂O (1 : 9) pendant 1 minute
- rincer à l'eau désionisée pendant 3 minutes: ce temps long permet d'éliminer toute trace de Cl néfaste à la métallisation.
- sècher (azote sec).

4. Enduction:

La résine AZ5214 (résine positive « inversible ») est enduite à 4000tr/mn pendant 30" après une accélération de 2000tr/s. Cela permet d'obtenir une épaisseur de 2.2µm. Après insolation positive, l'épaisseur est de ~1.3µm-1.4µm. Après insolation négative inversée, l'épaisseur est d'environ 1.1µm-1.2µm. L'épaisseur de résine n'a pas grande importance pour la gravure. En revanche, il est impératif qu'elle soit supérieure à environ trois fois la hauteur totale du dépôt métallique pour éviter un recouvrement total de l'échantillon par le métal, ce qui rendrait le lift-off difficile voire impossible. Pour éviter les effets de bord on peut augmenter la vitesse de rotation. Un recuit à 120°C est ensuite effectué pendant 1minute pour faire sécher la résine

5. Insolation (UV4):

pour un masque positif :

-insolation de la résine pendant 12s à travers le masque.

pour un masque négatif :

-insolation pendant 6s à travers le masque.

-recuit à 120°C pendant 45s.

-insolation de toute la surface ("flood") de l'échantillon < 35s.

6. Révélation :

-on utilise le révélateur AZ 726 MIF (solution basique).

-le temps d'insolation semble dépendre assez fortement de la température ambiante et des conditions de stockage du révélateur. En effet, un temps de 20-25s pour un masque positif et de 25-30s pour un négatif sont préconisés, mais il arrive de devoir réduire ce temps jusqu'à 10s (toutes conditions égales par ailleurs). Il reste primordial d'observer, dans la mesure du possible, l'avancement de la révélation à l'œil nu, et de contrôler ensuite la hauteur de résine, et il est préférable de prolonger d'environ 5s la révélation d'un masque négatif afin d'assurer des flans bien en dévers pour la métallisation. En revanche, un temps d'insolation trop long conduit à un méso réduit par rapport au masque.

-rinçage à l'eau désionisée, séchage (azote sec).

-observation au microscope afin de vérifier l'état du motif et l'absence de résine aux endroits révélés; si nécessaire on refait une révélation courte.

7. Gravure

Le principe de la gravure est le suivant : la surface de l'échantillon est oxydée par un puissant agent oxydant. Dans le cas du GaAs, il se forme de l'oxyde de Gallium. Cet oxyde est retiré par un acide. Le cristal perd ainsi sa couche de surface et, de proche en proche, l'échantillon est gravé. Comme il s'agit d'une réaction agissant sur les premières monocouches de surface, un équilibre dynamique s'établit entre les réactions chimiques et la vitesse de diffusion des espèces, et il est possible de connaître la vitesse de gravure des couches avec une précision suffisante.

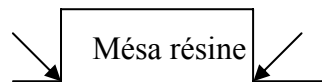
Au LPN, la "sauce" la plus couramment utilisée pour graver le GaAs est $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Dans les proportions 3/1/40, elle permet de graver à une vitesse d'environ 1000Å/mn. Cependant, cette vitesse varie en fonction de la température de la sauce, et, comme le mélange des différents constituants est exothermique, il convient de laisser thermaliser la sauce avant de l'utiliser. D'autre part, l'eau oxygénée doit être gardée au froid, à l'ombre et hermétiquement fermée pour conserver ses propriétés oxydantes. En effet, c'est le rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ qui détermine la vitesse de gravure (3/1/40 : 1000Å/mn, 3/1/160 : 250Å/mn). H_3PO_4 a deux rôles : d'une part il acidifie la solution, car la réaction d'oxydation de GaAs par H_2O_2 a lieu en pH très bas ou très élevé; d'autre part il retire l'oxyde formé à la surface de l'échantillon, mais ce mécanisme n'est pas le facteur limitant de la vitesse de gravure. La sauce $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ présente les avantages d'être entièrement soluble (i.e. pas de démixtion des constituants), stable dans le temps (utilisable plusieurs jours pour peu qu'elle soit couverte), et d'utilisation facile (produits peu dangereux et d'approvisionnement facile).

Les choses se compliquent lorsque le matériau est un ternaire à base de GaAs. D'une part, l'aluminium a tendance à accélérer la vitesse de gravure. D'autre part, en début de projet, il a été rapporté une forte diminution de la vitesse de gravure en présence d'Sb. On pouvait s'attendre à une diminution d'un facteur 2-3 pour 43% d'Sb pour un dosage 3/1/20; ces valeurs ont été confirmées par la suite par une étude systématique menée par le groupe LPN-Phydis sur GaAsSb. Dans nos premières structures TBH, nous avons au contraire observé une augmentation de la vitesse. De plus, il nous a été précisé que la gravure s'effectuait plus rapidement loin des motifs de résine. Nous n'avons pas observé de phénomène de ce genre. Plusieurs paramètres peuvent expliquer ces différences. 1° Nos couches contenaient beaucoup moins d'Sb. 2° La sauce

utilisée variait entre 3/1/40, 3/1/80 et 3/1/160, soit des vitesses de gravure moins importantes ne permettant peut-être pas la mise en évidence d'une limitation cinétique par l'Sb. 3° Nos couches contenant de l'Sb contenaient aussi de l'N. On soupçonne une détérioration du matériau par N le rendant plus "poreux" et donc plus rapide à graver. Par la suite, après amélioration des conditions d'épitaxie, nous avons observé peu de différence entre la gravure de GaAs et GaAsSbN à l'accord de maille.

En fin de compte, même si l'utilisation de la sauce $H_3PO_4/H_2O_2/H_2O$ permet une excellente reproductibilité et une très bonne estimation des temps de gravure, la présence de multiples couches de nature différentes, les conditions de température pouvant varier d'un jour à l'autre, et la précision nécessaire pour atteindre la base d'un transistor, parfois épaisse de seulement 400\AA , impose la vérification systématique de la "hauteur de résine" avant et après gravure. Qui plus est, il est nécessaire de mesurer la profondeur de gravure finale après retrait de la résine, car cette mesure est souvent inférieure de $\sim 150\text{\AA}$ (jusqu'à 300\AA) à celle estimée en présence de résine.

La gravure est précédée d'une étape de mouillage (environ 30s dans l'eau désionisée) pour éviter un éventuel problème de temps d'accès de la sauce vers les coins formés par les mésas (figure ci-dessous).



8. Dépôt métallique :

Les étapes sont semblables à la gravure: dégraissage, enduction, insolation, révélation, désoxydation. Le dépôt métallique lui-même est assuré par un service du LPN. La nature des contacts est décrite au paragraphe suivant.

9. Lift-off :

Les couches de résine non révélées et recouvertes de métal sont enlevées par acétone. Normalement, un simple bain de 15 à 30mn suffit. Il peut cependant arriver que la résine ne soit pas assez épaisse, qu'elle ait fluée, que les parois de la résine ne soient pas assez déversant etc... Il est alors nécessaire d'aider mécaniquement le lift-off. Un simple jet d'acétone à la pissette ou à la seringue peut suffire. Si cela ne marche pas, on peut utiliser les ultra-sons, de plus en plus fort, mais au risque de cliver l'échantillon. On peut alors passer délicatement un coton tige. Si cela ne marche toujours pas, il ne reste plus qu'à créer volontairement des trous dans la couche métallique, par lesquelles l'acétone peut atteindre la sous-couche de résine; compte-tenu de la taille des motifs, cela endommage malheureusement une partie du contact lui-même.

Contact NiGeAu

Ce type de dépôt mettant en jeu l'eutectique Or-Germanium avec un rapport massique de 88 % d'Or et de 12 % de Germanium est le dépôt le plus largement utilisé au laboratoire pour réaliser des contacts ohmiques de type n sur GaAs. La température de fusion de l'eutectique n'est en effet que de 361°C, le Germanium jouant le rôle de dopant à l'interface contact ohmique - semiconducteur. Le Ge se place dans les lacunes du réseau cristallin du GaAs, préférentiellement sur les sites de Ga restés vacants en surface. Il résulte de ce surdopage local une augmentation des probabilités de franchissement des barrières par effet tunnel favorable à l'obtention de contacts ohmiques faiblement résistifs. Par ailleurs, cette couche d'AuGe est généralement séparée du GaAs par une couche de Nickel et on re-dépose sur l'ensemble deux films métalliques, respectivement Nickel et Or, en vue du contact extérieur par thermocompression. La première couche de Nickel constitue une couche d'accrochage et assure une profondeur de diffusion homogène sur l'ensemble de la surface tout en limitant la diffusion trop profonde de Au. La deuxième couche de Nickel sépare l'eutectique de la couche d'Au de contact extérieur, et procure une meilleure morphologie de contact après recuit. En pratique, ces dépôts sont faits par évaporation et canon à électrons, suivie d'un recuit effectué typiquement à une température supérieure à 400 °C. Ce recuit entraîne des phénomènes d'inter-diffusion complexes, avec la formation de composés constitués d'éléments du métal et du semiconducteur¹⁴¹.

Le contact "classique" du LPN est composé de: Ni 100 / Ge 600 / Au 1200 / Ni 200 / Au 2000 (Å). Les mesures électriques de transistor étant effectuées par pointe et ne nécessitant pas de thermocompression, j'utilise une épaisseur de 1500Å pour la dernière couche Au afin de faciliter le lift-off (épaisseur totale de contact de 3700Å au lieu de 4200Å, qui doit représenter idéalement moins d'un tiers de la hauteur de résine : 1,1-1,2µm).

Recuit :

Le recuit de contact est effectué dans un four à lampe halogène. Il est effectué sous flux d'argon hydrogéné (l'hydrogène est censé aider la diffusion du contact) après purge de la chambre de recuit:

- facultativement: 120°C pendant 5 minutes, pour sécher la surface de l'échantillon.
- 360°C pendant 2 minutes : étape qui permet de former l'eutectique
- 420°C pendant 25 secondes : diffusion de l'eutectique dans l'échantillon.

¹⁴¹ M. Murakami, K. D. Childs, J. M. Baker, A. Callegari J. Vac. Sci. Technol. B **4** 903 (1986)
T. C. Shen, G. B. Gao, H. Morkoc J. Vac. Sci. Technol. B **10** 2113 (1992)

Contact In

Il est basé sur la formation à l'interface GaAs/métal d'une couche d'InGaAs, dont le gap plus petit que GaAs favorise le transfert d'électrons par effet tunnel entre le niveau de Fermi du semi-conducteur et le niveau de travail d'extraction vers le vide du métal (working function). Pour les premières mesures d'effet Hall, j'ai utilisé alternativement des contacts NiGeAu et In. L'ohmicité du contact a été vérifiée pour chaque mesure (particulièrement à basse température) par traçage de la courbe $I=f(V)$. Les mesures Hall n'ont pas été prises en considération dans le cas où $I=f(V)$ présentait un comportement redresseur. Ces cas correspondent en général aux mesures d'échantillons extrêmement résistifs. Finalement, le contact In présentait des caractéristiques satisfaisantes pour les mesure des couches massivement dopées ainsi que pour les hétérostructures à modulation de dopage. Il a donc été systématiquement utilisé, car il présente l'avantage considérable d'être beaucoup plus facile à mettre en œuvre que le contact NiGeAu. En pratique il s'agit de déposer de petits plot d'In aux quatre coins d'un échantillon; ils vérifient ainsi les conditions de la théorie de Van der Pauw¹⁴²: ils sont à la circonférence de l'échantillon, suffisamment petits, décrivent une surface connexe, et l'échantillon est homogène en épaisseur. Un recuit de contact est ensuite effectué dans un four à lampe halogène. Il est habituellement effectué sous flux 'argon hydrogéné après purge de la chambre de recuit, mais j'ai préféré l'utilisation de He pour éviter la présence d'hydrogène qui s'avère passiver les propriétés de l'azote. Il faut alors prévoir des puissances de chauffage plus importantes en raison des capacités calorifiques différentes des deux gaz. On recuit à 120°C pour la fusion de l'In et sa fixation sur la surface, puis à 320°C pendant 1'30" pour la diffusion du contact.

¹⁴² L. J. Van der Pauw Philips Research Reports

Détection d'U.V. par les matériaux grand gap (Al)GaN

(Laboratoire de Recherche Fondamentale, Osaka Gas Co. , Sept. 99-Déc. 00)

Cette annexe présente les résultats obtenus au laboratoire de Recherche Fondamentale de la compagnie japonaise Osaka Gas^{6, 143}, durant mon service national (09/99-12/2000). Le laboratoire cherche à fabriquer un détecteur de flamme en semiconducteur (Al)GaN. Ce matériau est bien adapté à un tel dispositif car sa grande énergie de bande interdite (E_g) permet de travailler à haute température, le gap est direct et E_g varie continûment de 360nm à 200nm suivant la composition d'Al, ce qui doit permettre la détection d'UV émis spécifiquement par une flamme de combustion de gaz domestique, à une longueur d'onde où le dispositif n'est pas perturbé par les sources d'UV parasites (soleil, éclairage, parois chauffées du four...). En revanche, l'absence de substrat à l'accord de maille provoque l'apparition de nombreuses dislocations dans AlGaN. Elles induisent un courant d'obscurité élevé et néfaste à la réalisation du détecteur d'UV. Par ailleurs, AlGaN est connu pour être difficile à doper p ¹⁴⁴, particulièrement lorsque la concentration d'Al augmente.

Deux méthodes d'épitaxie sont en compétition pour réduire le nombre de dislocations:

1° La "lateral epitaxial growth" (LEO) qui donne les meilleurs résultats (qqc 10^6cm^{-2} dislocations dans GaN) mais qui est très contraignante à mettre en œuvre.

2° La technique qui consiste à insérer une couche de $\sim 20\text{nm}$ de AlN épitaxié à basse température de croissance (T_c) entre le substrat et le buffer GaN. C'est cette technique qui a permis en premier l'obtention d'un cristal GaN dont la qualité était suffisante pour des applications microélectroniques. Elle a évolué avec l'insertion d'une deuxième couche d'AlN basse T_c située au dessus du buffer GaN haute T_c ¹⁴⁵. La densité de dislocations est alors de quelques 10^7cm^{-2} .

Notre travail a consisté en la réalisation de contacts par métallisation et à la caractérisation sous éclairage très faibles de photo-transistors¹⁴⁶ dont la croissance utilisait cette dernière technique. Par ailleurs, nous avons mené des recherches sur l'implantation, le traitement post-

¹⁴³ Entreprise de distribution de gaz qui réalise 30% des ventes nationales.

¹⁴⁴ H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki
S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai

Jpn. J. Appl. Phys. **28** L2112 (1989)

Jpn. J. Appl. Phys. **30** L1708 (1991)

¹⁴⁵ M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Yamaguchi, C. Wetzel, H. Amano, I. Akasaki

Jpn. J. Appl. Phys. **37** L316 (1998)

¹⁴⁶ Fournis par l'équipe du professeur Akasaki, Department of Electrical and Electronic Engineering, Meijo University, 1-501, Shiogamaguchi, Tempaku-ku, Nagoya 468-8502, Japon

thermique pour l'activation du dopant p, et la réalisation de contacts ohmiques sur ces couches. Ces résultats sont cependant protégés par le secret industriel et ne seront donc pas présentés ici. Je présente donc uniquement les résultats publiés¹⁴⁷, sur les phototransistors. En raison de la faible densité de dislocations des matériaux utilisés, ces phototransistors se caractérisent par un courant d'obscurité très faible (34.6 pA/mm² à 3V) qui a permis la détection d'un éclairage de 0.78 nW/cm², ce qui satisfait un des critères du cahier des charges¹⁴⁸ pour l'obtention d'un détecteur de flamme. Les mesures en fonction de la température de courants persistants après extinction de l'éclairage ont permis de mesurer les énergies de centres profonds dans la base en GaN.

Photoresponse and defect levels of AlGaN/GaN heterobipolar phototransistor grown on low-temperature AlN Interlayer

Introduction

Al_xGa_{1-x}N is expected to play a major role in UV devices and high temperature electronics, thanks to the direct widegap and the tunability from 360nm to 200nm by changing AlN mole fraction. Thus, AlGaN would be suitable to actualize a solar-blind UV detector by setting the cut-off wavelength at 280nm corresponding to the short wavelength limit of solar spectrum. Since the flame luminescence includes wavelength between 240nm and 280nm, solar-blind photo-detector is expected to be applicable to flame detector¹⁴⁹. In this purpose, detection of a flame luminescence as weak as 1 nW/cm² within few hundred milliseconds are indispensable in addition to the sharp cut-off of at 280nm. Photoconductors¹⁵⁰, Schottky diodes¹⁵¹, and pin-diodes^{152,153} have already shown the ability of AlGaN devices to selectively reject the solar light. However, the limited internal gain of these devices cannot solve the problem of weak signal resulting from the low light intensity of the flame. As devices presenting an internal gain, photo-field-effect-transistors¹⁵⁴, p-GaN/i-GaN/n-GaN avalanche photodiodes¹⁵⁵, and single-hetero-

¹⁴⁷ R. Mouillet, A. Hirano, M. Iwaya, T. Detchprohm, H. Amano, I. Akasaki *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** L487 (1999)

¹⁴⁸ Le cahier des charges est décrit en détail par mon prédécesseur: C. Pernot, Thèse de l'Université Montpellier II, Juin 2000.

¹⁴⁹ A. Hirano, C. Pernot, M. Iwaya, T. Detchprohm, H. Amano and I. Akasaki: *Proc. of SPIE* 3948 (2000) 284

¹⁵⁰ C. Pernot, A. Hirano, M. Iwaya, T. Detchprohm, H. Amano and I. Akasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) L487

¹⁵¹ E. Monroy, F. Calle, E. Munoz, F. Omnes, P. Gibar and J. A. Munoz: *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 2146

¹⁵² C. Pernot, A. Hirano, M. Iwaya, T. Detchprohm, H. Amano and I. Akasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) L19

¹⁵³ D. Walker, V. Kumar, K. Mi, P. Sandvik, P. Kung, X. H. Zhang and M. Razeghi: *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 403

¹⁵⁴ M. A. Khan, M. S. Shur, Q. Chen, J. N. Kuznia and C. J. Sun: *Electronic Letters* **31**, (1995) 398

¹⁵⁵ J. C. Carrano, D. J. H. Lambert, C. J. Eiting, C. J. Collins, T. Li, S. Wang, B. Yang, A. L. Beck, R. D. Dupuis: *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000)

bipolar phototransistor (HBPT)¹⁵⁶ with a cut-off of 360nm, which were grown on a single low temperature(LT) AlN buffer layer¹⁵⁷, were reported. Even though these detectors were based on GaN, which should present a better crystal compared with AlGaN, their dark current levels⁶⁻⁸⁾ did not allow the detection of the 1 nW/cm² light intensity. In order to detect flames, further reduction of the dislocations is thought to be necessary.

In this paper, we describe the optical and electrical properties of a visible-blind HBPT with a low threading dislocation density (about 10⁸ cm⁻²) obtained by organometallic vapour phase epitaxy using the LT-AlN interlayer technique¹⁵⁸. The HBPT showed a dark current smaller by two orders of magnitude compared to the HBPT on single buffer layer. This very low dark current together with a high responsivity allowed the detection of 0.78 nW/cm² light intensity, which satisfies the critical condition for flame detector application. Since high temperature operation and response speed of hundred milliseconds are expected in this application, we have also analysed the behaviours of the dark current and of the persistent photo-response in function of temperature, in low-intensity incidence condition. Although our HBPT showed the fast response at mW/cm² incidence, it presented a significantly long persistent photo response in weak incidence conditions, and temperature dependent photo-induced transient spectroscopy (PITS) analysis was conducted to make this phenomenon clearer.

Experiments

The growth sequence on sapphire substrate consists of a LT-AlN buffer layer, a 1µm-thick undoped GaN layer, a LT-AlN interlayer of 20nm and the multi-layer structure of HBT. The HBT structure was 2µm-thick Si-doped n-Al_{0.2}Ga_{0.8}N emitter followed by 100nm-thick Mg-doped p-GaN base, and terminated by 0.6µm-thick n-GaN:Si collector. Reactive ion etching and rapid thermal annealing at 850°C for 5 minutes (Mg activation) were performed, and Ti/Al contacts were deposited on the collector and emitter. The photoresponse increased irreversibly by a factor 10 then saturated, after about 12 hours, when sub mW/cm² UV light and bias were applied simultaneously. We may attribute this to additional activation of Mg. The following experiments were conducted after this post annealing treatment.

Since only base sidewall is directly exposed to the light, we operated with a light inclination of 45° from the top. As shown in the inset of Fig. 1, the current stabilized faster after applying a high collector bias prior to a lower bias. It might be brought by the liberation of

¹⁵⁶ W. Yang, T. Nohava, S. Krishnankutty, R. Torreano, S. McPherson and H. Marsch: Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 978

¹⁵⁷ H. Amano, N. Sawaki, Y. Toyoda and I. Akasaki: Appl. Phys. Lett. **48** (1986) 353

¹⁵⁸ M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Yamaguchi, C. Wetzel, H. Amano and I. Akasaki: Jpn. J. App. Phys. **37** (1998) L316

trapped carriers due to strong electric field. We utilized this for the spectral and for the light intensity dependant responsivity measurements, and the biasing conditions in these experiments was set to as follows: 150s at $V_{CE(1)} = 15$ V, then 200 s at the bias of interest $V_{CE(2)}$. Also, temperature and humidity were controlled and monitored to avoid H_2O surface adsorption and desorption because the current significantly fluctuated by surface quenching.

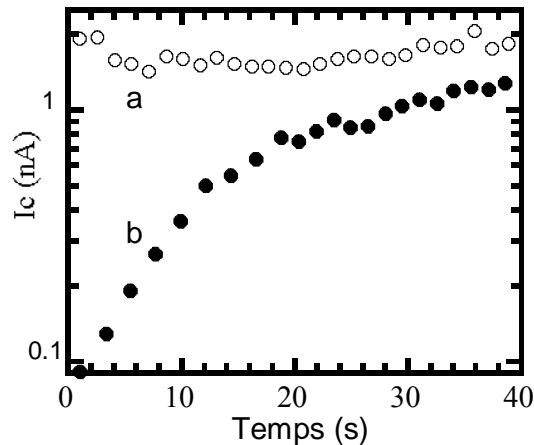


Fig. 1 Stabilization of the current, at low bias, after a high voltage bias (a) and after 0V bias (b).

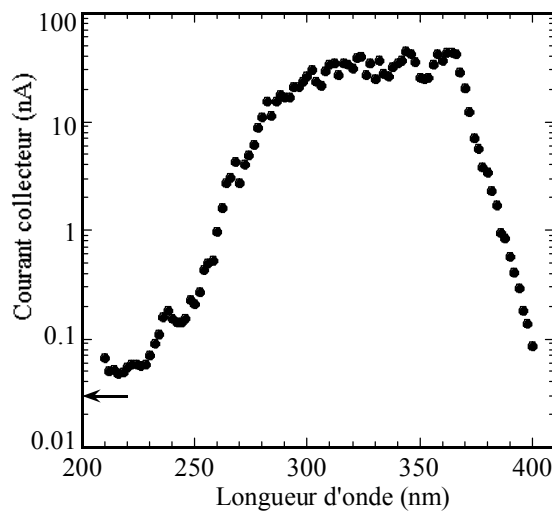


Fig. 2 Spectral photo-response. The arrow indicates the level of the dark current.

Spectral responsivity was measured using a constant power light source installed with a deuterium lamp and a double spectrometer with a resolution of 6nm (FWHM), setting an intensity of $2.2 \mu W/cm^2$. Fig. 2 shows the results at $V_{CE(2)}=5$ V: the current dropped off about three orders from 365 nm to 400 nm, showing a high visible light rejection.

The light intensity dependent photo-response (Fig. 3) was investigated with the UV light of a low-pressure mercury lamp at room temperature. The light was lead into a shield box through quartz fibre to reduce noise level below 25 fA. Its intensity was calibrated by a UV-enhanced Si diode, and intensities below $\mu W/cm^2$ were obtained using attenuators. Since the most intense

wavelength of the low-pressure mercury lamp is 254nm, we estimated that the effective light contributing to the photoresponse within the range from 300 to 360nm was only about 6 % of the total incidence. Note that the incidences given hereafter refer to this effective light intensity. The dark current was 34.6 pA/cm^2 at $V_{CE(2)}=3 \text{ V}$, and the photocurrent to dark current ratio was 4 for an incidence of 0.78 nW/cm^2 . Also, the responsivity was estimated to be 160 A/W when the whole surface of the detector (0.0952 mm^2) is considered.

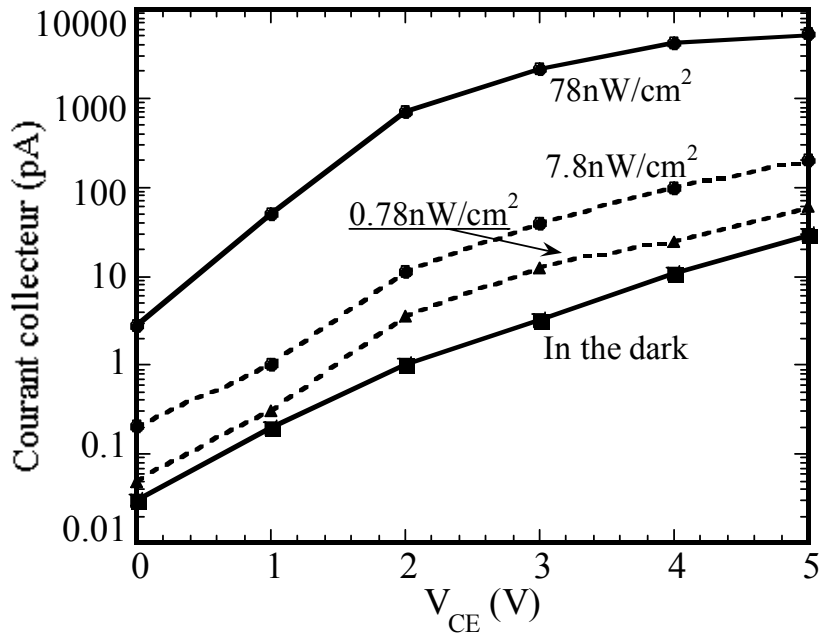


Fig. 3 Photoresponse as a function of light intensity.

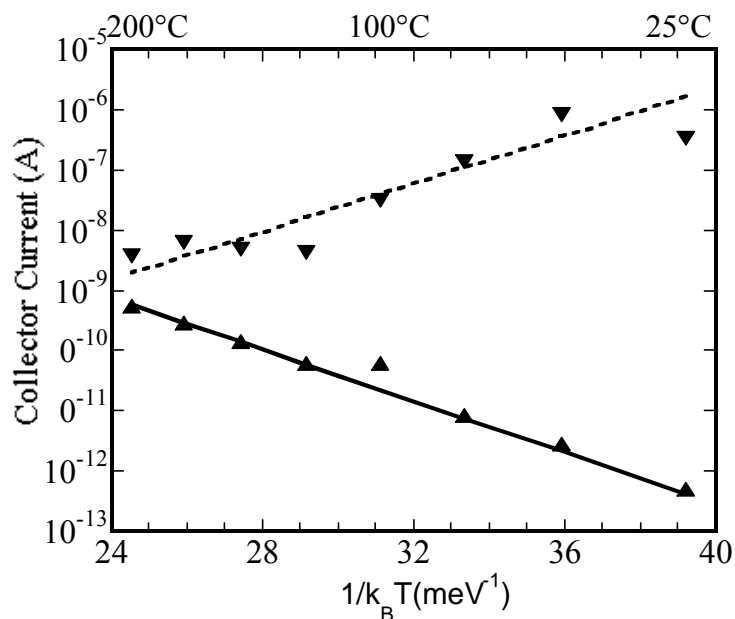


Fig. 4 Evolution of the illuminated (I_{UV}) and dark (I_{DARK}) currents with temperature ($V_{CE}=3 \text{ V}$). $I_0=7.65 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ is subtracted from the dark current for presentation. The straight line is the fit of the dark current by an exponential; the dashed line is a representation of an exponential variation with a 459 meV energy barrier.

The behavior in hot conditions, which is among the highest interest in nitrides especially for the flame detector, was investigated from 23°C to 200°C, with 25±2°C steps, in the dark and under 1.2μW/cm² illumination conditions (Fig. 4). The dark current increase between 23°C and 200°C follows an exp(-0.459/k_BT) law. The illuminated current decrease is also roughly an exponential with the same energy, so that the detection limits, defined by a signal-to-noise ratio of 1.0, were roughly estimated at 19nW/cm² and 176nW/cm² for 125°C and 200°C, respectively. There are reports of a defect level at 430 meV attributed to (Mg_{Ga}-V_N) complex^{159,160}. Also, a level at 400-580 meV has been attributed to N antisite or N vacancie^{161,162}. Thus, our assignment of 459 meV may agree with some of these reported levels.

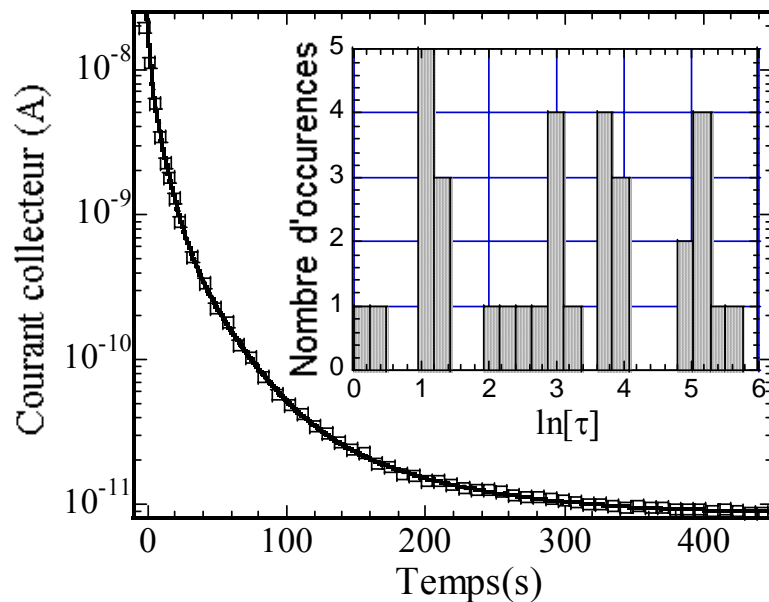


Fig. 5 An example of PPC after light extinction with a fit by a sum of exponentials. Inset: histogram of the exponential time constants τ obtained at 75°C. In this experiment, V_{CE} was set to 4 V.

The current decay time after the extinction of an illumination stronger than 1 mW/cm² was recorded shorter than 100 msec. at room temperature. However, after a 1.2μW/cm² illumination, significant persistent photocurrent was observed and PITS analysis was conducted between 50 °C and 175°C, with 25±2°C steps. The current was measured every 10 msec. and the noise was 20 pA at 175°C. As represented in Fig. 5, every measure of the persistent current could be

¹⁵⁹ U. Kaufmann, M. Kunzer, M. Maier, H. Obloh, A. Ramakrishnan, B. Santic and P. Schlotter: Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 1326

¹⁶⁰ S. H. Kwon, S. K. Shee, G. H. Gainer, G. H. Park, S. J. Hwang and J. J. Song: Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 840

¹⁶¹ W. Gotz, N. M. Jonson, H. Amano and I. Akasaki: Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 463

¹⁶² P. Hacke, T. Detchprohm, K. Hiramatsu, N. Sawaki, K. Tadatomo and K. Miyake: J. Appl. Phys. **76** (1994) 304

decomposed into a sum of exponentials with time constants $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_i$. At each temperature, the τ_i extracted from 10 to 12 measures were gathered and sorted into histogram of time, which bin-width was $\pm 10\%$ (see the inset of Fig. 5). When a bin regrouped more than four measured τ_i , the corresponding value was selected and plotted in function of $1/k_B T$ in Fig. 6. The τ_i follow a $\tau_{i0} \times \exp(-E/k_B T)$ law where E represents the thermally activated energy level of a trap and τ_{i0} is inversely proportional to its capture cross section. It revealed that the 90 % \rightarrow 10 % transient response of the persistent photocurrent after a weak light was mainly dominated by two levels around 205 meV. Several papers reported the levels in the vicinity of 205 meV in highly Mg doped devices^{163,164}, with a possible influence of carbon¹⁶⁵. Accordingly, the transient response of our HBPT was thought to be dominated by p-GaN:Mg layer. Also, there were two levels with an energy barrier of about 137 meV and 93 meV. The 137meV level agreed with a report¹⁶⁶ that suggested the influence of carbon or hydrogen incorporated by the alkyl groups of trimethylgallium during the growth process. The 93meV level may fit with the level reported¹⁶⁷ at 90 meV and possibly attributed to Ga vacancies.

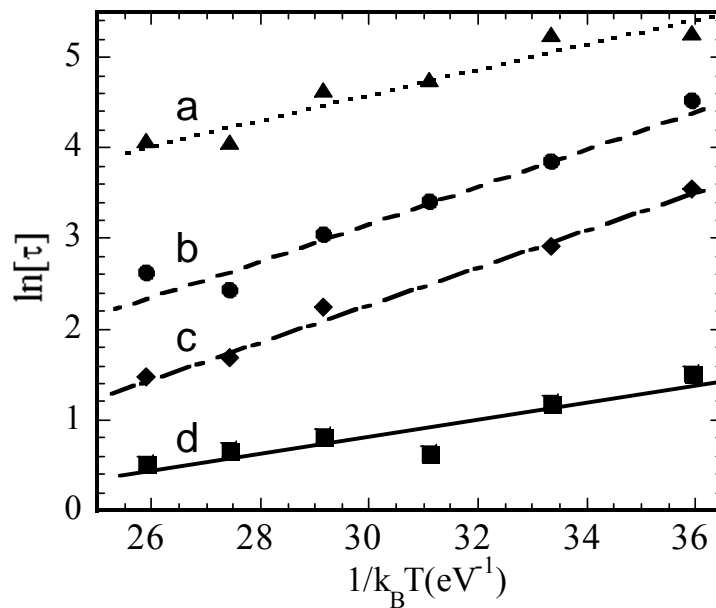


Fig. 6 Arrhenius plots of the time constants (τ) of the PPC, and fits by $\tau_0 \exp(-E/k_B T)$. The corresponding τ_0 and energy barriers (E) are: (a): $\tau_0=1670\text{ms}$, $E=137\text{meV}$; (b): $\tau_0=53\text{ms}$, $E=205\text{meV}$; (c): $\tau_0=21\text{ms}$, $E=205\text{meV}$ (d): $\tau_0=143\text{ms}$, $E=93\text{meV}$.

¹⁶³ W. Götz, N. M. Johnson and D. P. Bour: Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 3470

¹⁶⁴ A. Hierro, D. Kwon, S. A. Ringel, M. Hansen, J. S. Speck, U. K. Mishra and S. P. DenBaars: Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 3064.

¹⁶⁵ E. Oh, H. Park and Y. Park: Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 70

¹⁶⁶ W. I. Lee, T. C. Huang, J. Guo and M. S. Feng: Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 1721

¹⁶⁷ D. C. Look, Z.-Q. Fang, W. Kim, O. Aktas, A. Botchkarev, A. Salvador and H. Morkoc: Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 3775

Conclusion

The UV detection performances of a GaN/AlGaIn phototransistor with low threading dislocation density, obtained by means of the low temperature interlayer technique, were investigated and discussed keeping the development of flame detector in mind. The device showed a responsivity drop of 3 orders of magnitude at GaN band-edge, showing the high rejection to the visible light. Since detection of only 1nW/cm^2 , operation above 100°C , and response speed of 100ms are the criteria to realize the flame detector, we investigated how HBPT is suitable for flame detector application. The low dark current of 34.6pA/cm^2 obtained at $V_{\text{CE}}=3\text{ V}$ showed that the reduction of dislocation concentration is effective as a solution for very weak light detection. Detection of 0.78nW/cm^2 light intensity has been obtained at room temperature, and it is, to the best of our knowledge, the first achievement to satisfy this critical condition for flame detection. At this light intensity and room temperature, we obtained a high responsivity of 160A/W (considering the whole surface 0.0952 mm^2) although only the sidewalls of the active p-layer base were directly exposed to light. This high gain was also observed by another group⁸⁾ and we suggest that it was brought by the extension of electron lifetime by hole trapping, because the following results also show that the concentrations of deep levels were competitive with that of photoelectrons when weak excitation. The dark current and photo-induced current at high temperature below 200°C was remarkably affected by a deep level at 459meV which might be related with N vacancies, and the detection of 1nW/cm^2 was impossible at high temperature. Also, even though the 90 %→10 % time response was shorter than 0.1s after illumination by a light intensity above 1mW/cm^2 , transient response time became very long in case of weak light intensity when the number of traps becomes competitive with the number of photoelectrons. These results suggest that further improvement of crystal quality is necessary for the HBPT flame detector.

To know the detailed reason of slow response speed, PITS analysis at weak incidence between 50°C and 175°C has been conducted and levels at 90, 134, and 205meV were assigned. The levels around 205meV were dominant for the long persistent response and might be related to Mg in the p-layer. Thus, though the deep acceptor level of the Mg dopant did not cause a fatal problem for the light emitting devices, it really concerns the detection applications of nitride such as flame detector.

Résumé

Le potentiel des matériaux Ga(In,Sb)AsN pour les applications transistors est évalué. Une étude RHEED est d'abord menée en fonction de la concentration d'azote et de la température pour fixer les conditions de croissance. Ensuite, la présence de pièges électroniques dont le nombre représente environ 1% de la concentration totale d'azote est mise en évidence par la diminution du nombre d'électrons dans les couches dopées, par une résonance cyclotron supplémentaire et des plateaux de Hall décalés dans les gaz bidimensionnels. Ces pièges attribuables aux clusters d'azote provoquent une diffusion de type impuretés ionisées qui fait chuter la mobilité dès les plus faibles concentrations d'azote. Par ailleurs, on observe une forte diffusion par les phonons, et on mesure une faible augmentation de la masse. Ces propriétés conduisent à une diminution importante du gain dans les TBH malgré un abaissement très intéressant de la tension à appliquer pour obtenir un courant d'injection donné. Une partie annexe traite de phototransistors à base de GaN.

Mots clefs:

| | |
|--------------------------------|--------------------------|
| Semiconducteurs III-V | Spectroscopie infrarouge |
| Epitaxie par jets moléculaires | Nitrides |
| Effet Hall | Transistors |

Abstract

The potential of Ga(In,Sb)AsN alloys for transistor applications is evaluated. RHEED observation is first led as a function of substrate temperature and nitrogen concentration in order to set the growth procedure. The transport properties are then investigated by means of cyclotron resonance as well as classical and quantum Hall effect. The presence of electron traps is evidenced: they are attributed to nitrogen clusters and represent about 1% of the total nitrogen concentration. They involve a strong charged impurity-like diffusion which make the mobility fall even for the lowest nitrogen concentrations. An anormally strong phonon diffusion is also found. A slight increase in the effective mass is measured. These properties don't fit the transistor application, event though the voltage to be applied for a given injection current is lowered by the presence of nitrogen. An annexe part deals with GaN-based phototransistors.

Keywords:

| | |
|------------------------|-----------------------|
| III-V Semiconductors | Infrared spectroscopy |
| Molecular beam epitaxy | Nitrides |
| Hall effect | Transistors |