



HAL
open science

Étude du transport vertical dans les hétérostructures à base de GaN pour les applications opto- et micro-électroniques

Sylvain Leconte

► **To cite this version:**

Sylvain Leconte. Étude du transport vertical dans les hétérostructures à base de GaN pour les applications opto- et micro-électroniques. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français. NNT: . tel-00422139

HAL Id: tel-00422139

<https://theses.hal.science/tel-00422139>

Submitted on 5 Oct 2009

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

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

Université Joseph Fourier - Grenoble 1

THESE

Présentée par
Sylvain LECONTE

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'université Joseph Fourier - Grenoble I
Discipline : Physique

Thèse soutenue le 6 Mars 2009

**Etude du transport vertical dans les hétérostructures à base de
GaN pour les applications opto- et micro-électroniques**

Composition du jury

Président du jury	Pierre MURET
Rapporteurs	François JULIEN Yvon CORDIER
Examineurs	Jean-Claude DE JAEGER Daniel LE SI DANG
Directeur de thèse	Eva MONROY

REMERCIEMENTS

CET TRAVAIL a été réalisé au CEA-Grenoble, au sein de l'équipe mixte CEA-CNRS " Nanophysique des Semiconducteurs ". Je remercie chaleureusement Monsieur Jean-Michel Gérard, chef du Service de Physique des Matériaux et Microstructures (SP2M) de m'avoir accueilli au sein de son service, ainsi que Monsieur Henri Mariette, chef du laboratoire.

Je remercie aussi Monsieur Le Si Dang, professeur du laboratoire de Spectrométrie Physique de Grenoble, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse. Je suis reconnaissant envers Messieurs François H. Julien, directeur de recherche à l'Institut d'Électronique Fondamentale de l'Université d'Orsay, et Yvon Cordier, chargé de recherche au Centre de Recherche sur l'Hetero Épitaxie et ses Applications, qui ont accepté de rapporter ce travail. Je remercie aussi Messieurs Jean-Claude de Jaeger, professeur à l'Institut d'Électronique, Microélectronique et Nanotechnologies, et Pierre Muret, professeur de l'Université Joseph Fourier, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens aussi à remercier très chaleureusement Mademoiselle Eva Monroy pour m'avoir encadré et guidé durant ces trois années, pour avoir toujours été là, présente et disponible, pour avoir su me soutenir et m'épauler dans des moments parfois angoissants et décourageants. Je tiens aussi à saluer la modestie et l'humilité de Mademoiselle Monroy qui a toujours fait preuve de

■

générosité et d'intégrité dans la publication et la réalisation de mes travaux, cherchant sans cesse à valoriser mes recherches et à me mettre en lumière.

Durant cette thèse j'ai eu l'occasion de collaborer avec de nombreuses personnes, notamment au sein des projets Nitwave et Transnit. Je tiens donc à remercier tous ceux qui, par leurs échanges, leurs discussions, ont permis à ce travail d'aboutir. Je tiens particulièrement à remercier Gottfried Strasser de la Technical University of Vienna de m'avoir accueilli quelques jours dans son équipe, ainsi que Sebastian Golka et Gianmauro Pozzovivo pour m'avoir aidé tout au long de ce séjour. Je remercie aussi Tomàs Palacios professeur dans le département of Electrical Engineering and Computer Science du Massachusetts Institute of Technology pour m'avoir permis de venir faire des manipulations dans son laboratoire à Boston, et je remercie Will Chung pour le support technique apporté durant ce séjour. Je tiens aussi à remercier Laetitia Doyennette, Maria Tchernycheva, Laurent Nevou et François Julien de l'équipe OptoGaN de l'IEF, Yvon Cordier du CRHEA, Jean-Claude de Jager et Ali Soltani de l'IEMN, Nicolas Grandjean de l'école polytechnique fédérale de Lausanne, Daniel Hofstetter de l'Université de Neuchâtel, Thilo Remmele et Martin Albrecht de l'Institut de Cristallographie de Berlin pour leur collaboration et discussions fructueuses.

Je remercie aussi Louis Gerrer et Catherine Bougerol pour les belles images obtenues par microscopie électronique à transmission des échantillons à simple barrière.

Je voudrais aussi remercier tout ceux qui, au sein du CEA, ont rendu ce travail possible par les formations qu'ils m'ont dispensées, et pour l'aide qu'ils m'ont apportée. Je tiens en premier lieu à remercier Philippe Gilet pour m'avoir ouvert les portes de la salle blanche du DOPT et Nicolas Olivier pour son soutien technique et pour la disponibilité dont il a toujours fait preuve. Je remercie chaleureusement Éric Delamadeleine, qui a toujours su être disponible pour des dépôts de SiO_2 . Je remercie aussi Frédéric Gustavo pour m'avoir formé aux techniques de lithographies. Je tiens aussi à souligner le travail des techniciens du laboratoire, sans qui aucune manipulations ne serait possible, notamment Marlène Terrier, Yann Genuist, Yoann Curé et Jean Dussaud.

Je remercie aussi l'ensemble des permanents, post-doctorants, thésards et stagiaires ayant cotoyé le laboratoire de tous ces moments partagés et de ces échanges verbaux et enrichissants, qu'ils fussent professionnels ou non. Je remercie particulièrement Fabien Guillot m'ayant supporté pendant près de trois ans dans son bureau. Je remercie Adrien, Sébastien, Fabian, Rita, Benoît, Prem, Lise....

Pour terminer, je remercie du plus profond de mon coeur ma compagne, Lorelei, qui m'aura soutenu durant toute la dernière ligne droite de cette thèse, de la rédaction à la soutenance, qui a supporté mes tensions, qui m'a soulagé dans les moments de nervosité, et qui porte ma fille Flore en elle.

Je tiens à adresser un remerciement particulier à Luna et à Flore les deux petits soleils de ma vie.

TABLE DES MATIÈRES

1	Introduction	7
1.1	Un peu d'histoire.....	7
1.2	Motivations et objectifs de la thèse	9
1.3	Structure de la thèse	10
2	Propriétés des matériaux III-nitrides	13
2.1	Propriétés structurales	14
2.1.1	Phase cristalline	14
2.1.2	Polarité	16
2.1.3	Paramètres de maille et coefficients de dilatation thermique	18
2.2	Propriétés mécaniques	19
2.3	Propriétés électroniques et optiques	20
2.3.1	Bande interdite	20
2.3.2	Masse effective	23
2.3.3	Polarisation	24
2.3.4	Le dopage	26
2.4	Propriétés des hétérostructures	27
2.4.1	Discontinuité de bandes	27
2.4.2	Champ électrique interne	27
2.5	Applications	28

■ TABLE DES MATIÈRES

2.5.1	Composants optoélectroniques	29
2.5.2	Transistors à haute mobilité d'électrons (HEMT) . . .	29
2.5.3	Composants intersousbande	30
2.5.4	Capteurs	31
3	Méthodologie	33
3.1	Simulations	33
3.2	Croissance des échantillons	38
3.3	Techniques de lithographies	46
3.4	Gravure	49
3.5	Techniques de dépôts	51
3.6	Les contacts	52
3.6.1	Les contacts ohmiques	53
3.6.2	Les contacts Schottky	59
4	Technique de microscopie à force atomique conductive (C-AFM)	67
4.1	Microscopie à force atomique : généralités	68
4.2	AFM Conducteur	70
4.3	Choix de la pointe	72
4.3.1	Contact pointe/échantillon et caractéristiques I(V) . .	73
4.3.2	Fragilité de la pointe	74
4.4	Relations courant/topographie	75
4.5	Conclusion	75
5	Barrières Simples	79
5.1	Les différents mécanismes de transport	80
5.1.1	Transport tunnel à travers la barrière	80
5.1.2	Transfert inter-bandes	81
5.1.3	Fuites à travers les dislocations	83
5.2	Structure des échantillons	84
5.2.1	Échantillons étudiés	84
5.2.2	Analyse théorique de ces structures	87
5.3	Résultats expérimentaux selon l'orientation (0001)	90
5.3.1	Qualité structurale de la barrière	90

5.3.2	Distribution de charges autour de la barrière	97
5.4	Caractérisation optique de la barrière	101
5.4.1	Mesures de photo-luminescence sans tension	101
5.4.2	Application d'un champ électrique externe aux bornes de la barrière	104
5.4.3	Analyse de conductivité locale	106
5.5	Barrières d'AlGaN	111
5.5.1	Distribution de charges autour de la barrière	111
5.6	Résultats expérimentaux selon l'orientation $(11\bar{2}2)$	113
5.6.1	Analyse structurale de la barrière	113
5.6.2	Distribution de charges autour de la barrière	114
5.6.3	Analyse de conductivité locale par C-AFM	115
5.7	Conclusion	115
6	Structures Avancées	123
6.1	Diodes tunnel résonantes	123
6.1.1	Structure des échantillons	124
6.1.2	Caractérisation	127
6.2	Modulateur électro-optique	132
6.2.1	Modulateur d'absorption entre un gaz 2D et des puits quantiques.	132
6.2.2	Modulateurs à puits couplés	134
6.3	Photodétecteur infrarouge à puits quantiques	143
6.4	Conclusion	145
7	Conclusions et perspectives	147
7.1	Conclusion	147
7.2	Perspectives	149
	Bibliographie	151
	Liste des publications	165
	Glossaire	171

INTRODUCTION

1.1 Un peu d'histoire...

Les matériaux semiconducteurs à base de nitrures du groupe III (GaN, AlN, AlGaN...) ont connu durant ces quinze dernières années une véritable explosion d'intérêt [1, 2, 3, 4, 5]. Cet attrait a été déclenché en observant certaines de leurs caractéristiques telles que leur forte conductivité thermique, le champ de claquage élevé, leur grande stabilité mécanique, leur résistance aux radiations... Parmi ces propriétés, celle qui est la plus attrayante est leur large bande interdite directe, variant de $\sim 0,7$ eV pour l'InN à 6,2 eV pour l'AlN, car cela permet de couvrir une large gamme de longueurs d'ondes, de l'infrarouge proche à l'ultraviolet lointain.

Les premières synthèses de nitrures d'éléments III remontent au début du 20^e siècle. En 1907, Fichter *et al.* [6] synthétisent l'AlN polycristallin, et 25 ans plus tard Johnson *et al.* [7] produisent pour la première fois du GaN. Dans les années 60-70, la recherche dans le domaine de la fabrication de ces matériaux s'est accélérée avec les premières couches de GaN obtenues par épitaxie en phase vapeur d'hydrures (HVPE - *Hydride Vapor Phase Epitaxy*)

EPVOM

Épitaxie en
Phase Vapeur
d'Organo-
Métallique

EJM

Épitaxie par
Jets
Moléculaires

[8, 9] et avec précurseurs métalorganiques (**EPVOM** ou MOVPE - *Metal Organic Vapor Phase Epitaxy*) [10] et pour finir par épitaxie par jets moléculaire (**EJM** ou plus couramment MBE - *Molecular Beam Epitaxy*) [11]. Ces premières couches de matériaux monocristallins, bien que très défectueuses, ont permis les premières mesures expérimentales de la valeur de la bande interdite du GaN [12, 13] et la fabrication du premier dispositif à base de nitrures, une diode électroluminescente (DEL ou LED - *Light Emitting Diode*) consistant en une structure Schottky métal/isolant/semi-conducteur [9]

Le développement de la technologie a ensuite été relativement limité dans les années qui ont suivies. Ceci est dû à plusieurs problèmes technologiques, notamment l'absence de substrat en accord de maille avec le GaN, les difficultés rencontrées pour le dopage de type p du matériau et pour finir le dopage résiduel de type n particulièrement élevé. En 1983, l'équipe de Yoshida [14] est à l'origine d'une avancée majeure en réussissant la synthèse par EJM de GaN de bonne qualité en utilisant une couche intermédiaire d'AlN, réalisée à basse température sur substrat de saphir. Cette méthode, appliquée à l'EPVOM est affinée et perfectionnée par Asaki et Amano entre 1986 et 1989 [15, 16, 17]. Les densités de dislocations sont alors raisonnables, de l'ordre de 10^9 cm^{-2} , et le dopage résiduel est réduit à 10^{17} cm^{-3} [18].

Ceci déclenche une période de grandes avancées allant jusqu'à la commercialisation de dispositifs à base de nitrures d'éléments III. En 1989, Amano *et al.* présentent les premières couches de GaN dopée p ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) à l'aide d'atomes de magnésium [17] et les premières diodes de GaN émettant dans l'ultraviolet (3,35 eV) et le bleu (2,9 eV) [19, 20]. En 1991, Nakamura *et al.* utilisent le principe de croissance d'une couche intermédiaire de nitrures à basse température avant la croissance de la couche active, mais en substituant l'AlN par le GaN [21]. Ils obtiennent ainsi de meilleurs résultats en terme de mobilité des électrons à température ambiante ($600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), pour une concentration résiduelle de type n plus faible (10^{16} cm^{-3}) [22]. Enfin, suite aux travaux de Nakamura sur les puits quantiques d'InGaN [23, 24, 25], Nichia Chemicals Industries annonce en novembre 1993 la production de masse et la commercialisation de DEL bleues puis vertes à base de nitrures d'éléments III. Les premières diodes laser sont proposées par le même groupe et font leur apparition à partir de fin 1996 [26]

1.2 Motivations et objectifs de la thèse

Malgré les bonnes propriétés optiques du matériau, le fort taux de dislocations et la présence d'un champ électrique interne dans les hétérostructures nitrures font que l'on a du mal à appréhender les propriétés de transport électronique, notamment en ce qui concerne le transport vertical, c'est à dire lorsque les électrons se déplacent selon l'axe de croissance. Des études ont été faites sur des diodes tunnels résonantes, qui est le composant de base pour l'étude du transport vertical dans les hétérostructures, et les résultats obtenus par les différents groupes restent controversés.

En 2002, Kishino *et al.* ont rapporté une première observation d'un pic de courant attribué à de l'effet tunnel résonant dans des structures à double barrière de 1 nm d'AlN avec un puits de 0,75 nm de GaN synthétisées par EJM assisté par plasma [27, 28]. Le pic de courant a lieu pour une tension appliquée de 1,6 V, et le rapport pic sur vallée est de 3,1. Indlekofer *et al.* ont présenté des calculs détaillés des effets de polarisation dans les structures de diode tunnel résonante AlN/GaN [29] qui peuvent expliquer certaines caractéristiques observées par Kishino. Des systèmes similaires ont été étudié par Sacconi *et al.* la même année [30]. En 2003, Foxon *et al.* ont observé des instabilités de courant dans des structures à double barrière. Cela se traduit par la présence d'un pic de courant pour une tension appliquée de -6 V dans une structure AlN (1 nm) / GaN (2 nm) / AlN (2 nm), et un rapport pic sur vallée d'environ 3. Ces instabilités pourraient être liées à un phénomène de piégeage de charges [31].

Les caractéristiques des composants rapportés par les différents groupes sont toujours sujet à discussion [32, 33]. En 2004, Hermann *et al.* [34] présentent la caractéristique d'une résistance différentielle négative qui concorde bien avec les simulations théoriques, mais admettent qu'il y a de sérieuses instabilités de courant. Plus récemment, en 2006, Golka *et al.* [35] ont rapporté l'observation d'un effondrement du courant pour une tension appliquée de 2 V qui est partiellement recouvert après recuit, et ce sur des échantillons avec deux barrières d'Al_{0,7}Ga_{0,3}N de 2 nm et un puits de GaN de 2 nm épitaxié sur un substrat de GaN massif. Le rapport pic sur vallée mesuré est de 2.

On remarque que, bien que les structures étudiées par chacun de ces groupes soient différentes, notamment en ce qui concerne la taille du puits de GaN, les caractéristiques observées sont similaires, avec l'observation d'un pic de courant, de rapport pic sur vallée autour de 3, qui n'apparaît qu'une fois lorsque l'on mesure de 0 V vers les tensions positives, et qui disparaît lors de toute mesure consécutive. En conclusion, à cause du manque de reproductibilité et de l'instabilité des composants, l'assignation des résistances différentielles négatives observées à de l'effet tunnel résonant ou à du piègeage des porteurs de charge est sujet à débat.

Aujourd'hui, aucun résultat ne permet donc de conclure à l'observation d'un effet tunnel résonant dans les nitrures. L'objectif de cette thèse est d'arriver à mieux comprendre les propriétés de transport électronique vertical dans les hétérostructures afin d'améliorer le design de composants unipolaires, tels que les diodes tunnel résonantes, les photodétecteurs infrarouges à puits quantiques ou encore les lasers à cascade quantique.

1.3 Structure de la thèse

Ce manuscrit est constitué de six chapitres, incluant ce premier chapitre introductif qui donne une courte chronologie de l'étude des semi-conducteurs nitrures et leurs applications, et dans lequel je présente les motivations et les objectifs de mes travaux de recherche avant de terminer par cette présentation de la structure de mon manuscrit.

Le deuxième chapitre présente les propriétés principales des matériaux III-nitrures, propriétés qui serviront de références pour expliquer les résultats expérimentaux décrits dans les chapitres suivants.

Dans le troisième chapitre je détaille la technologie de fabrication de composants à base de semi-conducteurs nitrures que j'ai en partie mise au point au laboratoire et que j'ai utilisée au cours de mes trois années de thèse pour réaliser mes composants d'étude. Je commence par présenter les outils de simulations avant d'entrer dans le détail des techniques de croissance du matériau, principalement de l'EJM utilisée pour mes échantillons. Ensuite, je présente les techniques de lithographie, de gravure, et de réalisation des contacts permettant d'obtenir les composants de test pour la caractérisation

électrique.

Dans le chapitre quatre, je présente la technique de microscopie à force atomique conductive (**C-AFM**) que j'ai mise au point au laboratoire durant ma thèse.

Le chapitre cinq est consacré à l'étude des phénomènes de transport électronique dans des échantillons constitués par une barrière simple d'AlN ou d'AlGaN dans une matrice de GaN, afin de comprendre les mécanismes qui vont permettre à un électron de franchir ou non la barrière. J'y présente les mécanismes de transport pouvant intervenir dans ce type d'échantillon, puis j'y développe une étude sur des échantillons polaires, c'est-à-dire dont la croissance a été effectuée selon l'orientation (0001). Pour cela, je m'appuie sur une analyse structurale des échantillons (**AFM**, **TEM**), des mesures de capacité, de photoluminescence et de C-AFM. Suite à ça, je présente les résultats obtenus en remplaçant la barrière d'AlN par une barrière d'AlGaN, afin d'étudier l'effet de la composition de la barrière. Je termine le chapitre par une étude faite sur des échantillons semi-polaires orientés (11 $\bar{2}$ 2).

Enfin, le sixième chapitre présente des études faites sur des structures plus complexes, en commençant par les diodes tunnel résonantes et en présentant des études faites pour le développement de modulateurs électro-optiques intersousbandes et de photodétecteurs infrarouge à puits quantiques.

C-AFM

Microscopie à
Force Atomique
Conductive

AFM

Microscopie à
Force Atomique

TEM

Microscopie
Électronique à
Transmission

PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX

III-NITRURES

LES SEMICONDUCTEURS III-nitrures sont reconnus dès les années 1970 pour leurs propriétés électriques, optiques et mécaniques qui leur confèrent de grandes potentialités dans les domaines d'applications électroniques et opto-électroniques. Le développement des diodes électroluminescentes et diodes laser émettant dans le bleu et le vert à la fin des années 1990 a suscité un fort intérêt du monde de la recherche pour les semiconducteurs nitrures. Le GaN, l'AlN et l'InN cristallisant en phase wurtzite sont des matériaux particulièrement intéressants pour les applications opto-électroniques grâce notamment à leur large *gap* direct. En utilisant les alliages ternaires ou quaternaires de ces matériaux (GaInN, GaAlN, GaInAlN...), il est possible d'ajuster leur *gap* à des valeurs dans le domaine spectral depuis le proche infrarouge à l'ultraviolet. D'autres propriétés, comme leur haute stabilité thermique et mécanique, les coefficients piézoélectriques importants ou encore l'existence d'un champ électrique interne causé par les différences de polarisation spontanée et piézoélectrique dans les hétérostructures, rendent les

matériaux nitrures d'éléments III attractifs pour le développement d'une variété de dispositifs tels que les transistors à haute mobilité d'électrons (HEMT - *High Electron Mobility Transistor*), les rectificateurs à haute puissance ou encore des capteurs chimiques et biologiques.

2.1 Propriétés structurales

2.1.1 Phase cristalline

Les nitrures d'éléments III (GaN, AlN, InN et leurs alliages) existent principalement sous deux formes cristallines : la phase wurtzite (hexagonale) et la phase blende de zinc (cubique). Ces composés, représentés sur la figure 2.1, forment des structures tétracoordonnées avec des liaisons intermédiaires entre la liaison ionique et la liaison covalente.

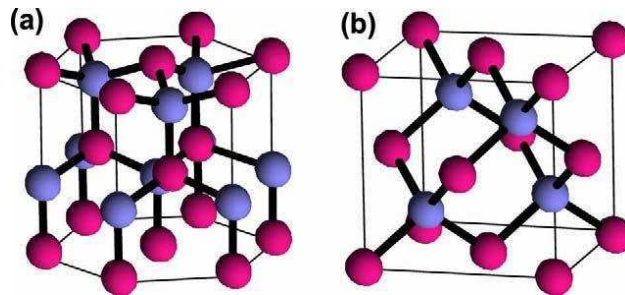


FIG. 2.1 – Représentation de la structure wurtzite (a) et de la structure blende de zinc (b).

La structure wurtzite présente une symétrie hexagonale avec un paramètre de maille c correspondant à la hauteur du prisme et un paramètre de maille a qui correspond à la largeur des côtés de l'hexagone. Cette structure appartient au groupe d'espace $P6_3mc$, et résulte d'un empilement compact de couches de type ABAB selon la direction $[0001]$ comme représenté sur la figure 2.2(a). Le réseau cristallin complet peut être représenté par deux réseaux hexagonaux compacts décalés de $(000\frac{3}{8}c)$, l'un étant constitué par les atomes d'azote et l'autre par les atomes d'éléments du groupe III (gallium, aluminium, indium).

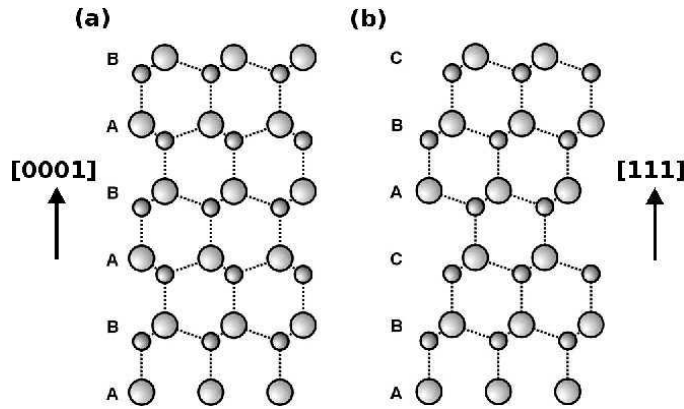


FIG. 2.2 – Séquence d’empilement des couches compactes pour (a) les plans (0001) hexagonaux (azimut $[11\bar{2}0]$), et (b) les plans (111) blende de zinc équivalents (azimut $[1\bar{1}0]$).

La structure blende de zinc a une symétrie cubique appartenant au groupe d’espace $F\bar{4}3m$, et est obtenue par un empilement compact de plans de type ABCABC selon la direction $[111]$ (figure 2.2(b)). Cette structure peut aussi être représentée par deux réseaux cubiques faces centrées, le premier étant constitué par des atomes d’azote, le second par des atomes d’éléments du groupe III, les deux réseaux étant décalés de $(\frac{1}{4}a \frac{1}{4}a \frac{1}{4}a)$, où a est le paramètre de maille correspondant au côté du cube unité.

Ces deux phases, wurtzite et blende de zinc, sont relativement proches car les premiers voisins d’un atome sont identiques dans les deux structures, la différence ne s’opérant qu’au niveau des deuxièmes voisins. Dans les deux structures, les atomes forment un tétraèdre (figure 2.3). La structure hexagonale se transforme en structure cubique par rotation du deuxième tétraèdre de 60° autour de l’axe $[0001]$. De même, par rotation de 60° autour de l’axe $[111]$, une structure cubique se transforme en structure hexagonale. Ceci dit, d’un point de vue thermodynamique, la structure wurtzite constitue la phase la plus stable [36]. La phase cubique est formée soit par la présence de défauts structuraux (fautes d’empilements) au sein de la phase hexagonale, soit par épitaxie sur des substrats de symétrie cubique tels que 3C-SiC(001) [37, 38] ou GaAs(001) [39, 40].

Toutes les structures étudiées dans ce travail sont cristallisées en phase wurtzite. La direction et les plans du réseau wurtzite se définissent par les

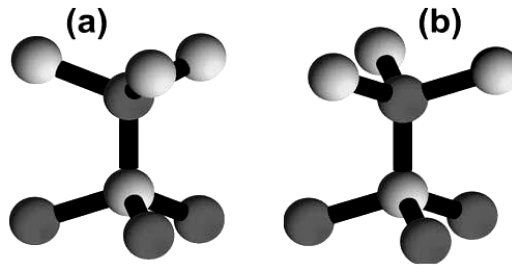


FIG. 2.3 – Arrangement des atomes d’azote et d’éléments III dans la phase blende de zinc (a) et la phase wurtzite (b).

indices de Miller $[h k i l]$ où le troisième indice est $i = -h - k$. Ces indices se réfèrent aux axes a_1 , a_2 , a_3 et c , comme représentés sur la figure 2.4. Dans le cadre de cette thèse j’ai étudié des structures épitaxiées selon les orientations (0001) et $(11\bar{2}2)$ indiquées sur la figure 2.5.

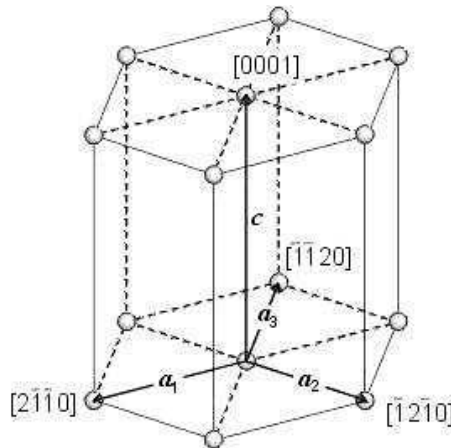


FIG. 2.4 – Représentation de la maille hexagonale de la structure wurtzite. Sont indiqués sur le schéma certaines orientations particulières et les paramètres de la maille hexagonale que sont a_1 , a_2 , a_3 et c .

2.1.2 Polarité

La structure wurtzite ne présente pas de centre de symétrie, ce qui implique que les directions $[0001]$ et $[000\bar{1}]$ ne sont pas équivalentes. On définit donc une polarité représentant le sens de la liaison III-N (Ga-N, Al-N ou In-

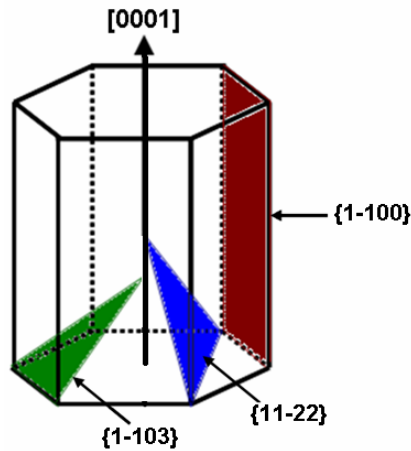


FIG. 2.5 – Représentation des plans $\{1\bar{1}00\}$, $\{11\bar{2}2\}$ et $\{1\bar{1}03\}$ dans la structure wurtzite.

N) suivant l'axe $[0001]$ (figure 2.6). Ainsi, par convention, la direction de l'axe c est définie comme positive par un vecteur partant d'un atome de métal et pointant vers le plus proche atome d'azote le long de l'axe $\langle 0001 \rangle$. Les structures épitaxiées le long de l'axe $[0001]$ sont dites de polarité métal et celles épitaxiées le long de l'axe $[000\bar{1}]$ de polarité azote.

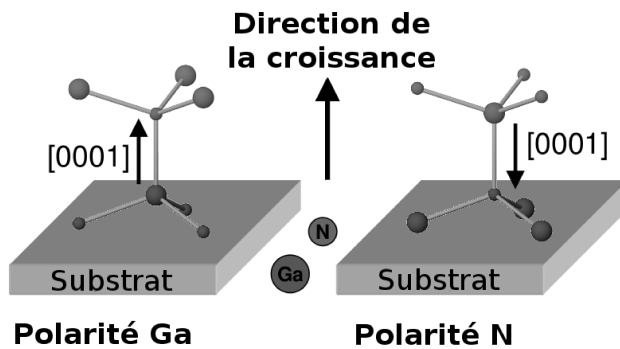


FIG. 2.6 – Représentation des polarités Ga et N.

La polarité des couches a un rôle important quant à la morphologie de surface et sa stabilité thermique et chimique. Ainsi, il a été démontré que les couches épitaxiées de GaN avec une polarité azote sont moins stables

et peuvent être attaquées chimiquement contrairement aux couches de GaN polarité gallium [41, 42, 43]. Il a été également observé que la rugosité de surface et des interfaces est plus marquée dans le cas du GaN polarité azote [44]. C'est pour ces raisons que tous les échantillons étudiés au cours de cette thèse sont de polarité métal.

2.1.3 Paramètres de maille et coefficients de dilatation thermique

Les valeurs des paramètres de maille de la structure wurtzite, mesurées et calculées, sont données dans le tableau 2.1 pour les binaires GaN et AlN. Dans ce tableau, a_0 et c_0 représentent respectivement le paramètre de maille le long de l'axe $[11\bar{2}0]$ et de l'axe $[0001]$ pour des matériaux massifs, c'est-à-dire totalement relaxés. Le rapport c/a (expérimental et calculé) et le paramètre interne u_0 , correspondant à la longueur de la liaison cation-anion le long de l'axe $[0001]$ divisé par c_0 , figurent également dans le tableau.

	GaN	AlN	InN
a_0 (Å)	3,189	3,112	3,540
c_0 (Å)	5,185	4,982	5,705
c_0/a_0 (exp.)	1,6259	1,6010	1,6116
c_0/a_0 (théo.)	1,6336	1,6190	1,6270
u_0 (théo.)	0,376	0,380	0,377

TAB. 2.1 – Paramètres de maille des nitrures d'éléments III cristallisant dans la phase hexagonale à température ambiante [45, 46, 47, 48, 49].

Pour les alliages ternaires, les paramètres de maille sont déterminés à partir de la loi de Vegard, qui permet d'évaluer les paramètres de maille a_{AB} et c_{AB} d'un alliage $A_xB_{1-x}N$ à partir des paramètres de maille a_A , a_B , c_A et c_B des composants binaires AN et BN en appliquant les relations suivantes :

$$\begin{cases} a_{AB} = xa_A + (1-x)a_B \\ c_{AB} = xc_A + (1-x)c_B \end{cases} \quad (2.1)$$

Les paramètres de maille dépendent fortement de la température, ce qui est à prendre en considération car celle-ci peut varier de plusieurs centaines de degrés entre la température de croissance (700-750°C) et la température ambiante (30°C). Il est donc important de connaître les valeurs des coefficients de dilatation thermique de la maille, qui sont présentés dans le tableau 2.2.

	GaN	AlN
$\Delta a/a$ (K^{-1}) à 100 K	$1,2 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-8}$
$\Delta a/a$ (K^{-1}) à 600 K	$5,0 \times 10^{-6}$	$5,3 \times 10^{-8}$
$\Delta c/c$ (K^{-1}) à 100 K	$1,1 \times 10^{-6}$	$-5,0 \times 10^{-8}$
$\Delta c/c$ (K^{-1}) à 600 K	$4,4 \times 10^{-6}$	$4,4 \times 10^{-8}$

TAB. 2.2 – Coefficients de dilatation thermique des nitrures III-V [4].

2.2 Propriétés mécaniques

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

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (2.2)$$

où σ_{ij} est la contrainte dans le matériau, ε_{kl} est la déformation et C_{ijkl} le tenseur de module élastique. Pour simplifier les notations, on peut remplacer les indices {xx, yy, zz, yz, zx, xy} par les indices {1, 2, 3, 4, 5, 6}. Cette transformation est possible car la contrainte σ_{ij} et la déformation ε_{kl} ont des tenseurs symétriques. Ainsi les matrices de contrainte et de déformation deviennent des colonnes de vecteurs :

$$\varepsilon_{kl} \rightarrow \varepsilon_i = \begin{cases} \varepsilon_1 = \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_2 = \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_3 = \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_4 = 2\varepsilon_{23} = 2\varepsilon_{32} \\ \varepsilon_5 = 2\varepsilon_{13} = 2\varepsilon_{31} \\ \varepsilon_6 = 2\varepsilon_{12} = 2\varepsilon_{21} \end{cases} \quad \sigma_{ij} \rightarrow \sigma_i = \begin{cases} \sigma_1 = \sigma_{11} \\ \sigma_2 = \sigma_{22} \\ \sigma_3 = \sigma_{33} \\ \sigma_4 = \sigma_{23} = \sigma_{32} \\ \sigma_5 = \sigma_{13} = \sigma_{31} \\ \sigma_6 = \sigma_{12} = \sigma_{21} \end{cases} \quad (2.3)$$

Le module élastique C_{ijkl} peut être représenté par une matrice (tenseur du second ordre). Dans le cas d'un cristal à symétrie hexagonale, la matrice contient quatre coefficients élastiques indépendants :

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11} + c_{12}) \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

Les coefficients élastiques mesurés et calculés par les différents groupes présentent des différences remarquables comme en atteste le tableau 2.3 qui regroupe ces différentes valeurs.

2.3 Propriétés électroniques et optiques

2.3.1 Bande interdite

Les nitrures d'éléments III sont caractérisés par une large bande interdite directe, ce qui implique que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont centrés sur la zone de Brillouin (point Γ , voir figure 2.7). Le tableau 2.4 regroupe les valeurs de bande interdite des semi-conducteurs binaires GaN et AlN.

Du fait de l'asymétrie du réseau hexagonal, les trois sous-bandes de valence ne sont pas dégénérées en l'absence de contraintes, comme schématisé

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	Réfs
GaN	374	106	70	379	101	[50] (exp.)
	370	145	110	390	90	[51] (exp.)
	367	135	103	405	95	[52] (theo.)
AlN	410	140	100	390	120	[51] (exp.)
	411	149	99	389	125	[53] (exp.)
	396	137	108	373	116	[52] (theo.)
InN	190	104	121	182	10	[54] (exp.)
	271	124	94	200	46	[55] (theo.)
	223	115	92	224	48	[52] (theo.)

TAB. 2.3 – Coefficients élastiques c_{ij} du GaN, de l'AlN et de l'InN cristallisant dans la phase wurtzite. Les valeurs sont exprimées en GPa.

sur la figure 2.8. Les différences énergétiques entre ces sous-bandes peuvent être exprimées en fonction de deux paramètres, Δ_{SO} et Δ_{CR} , nommés respectivement dédoublement spin-orbite et champ cristallin :

$$E_{HH} - E_{CH,LH} = \frac{1}{2} \left\{ (\Delta_{SO} + \Delta_{CR}) \pm \left[(\Delta_{SO} + \Delta_{CR})^2 - \frac{8}{3} \Delta_{SO} \Delta_{CR} \right]^{1/2} \right\} \quad (2.5)$$

où E_{CH} , E_{LH} et E_{HH} sont respectivement les énergies des maxima des sous-bandes des trous de spin-orbite, des trous légers et des trous lourds. Le tableau 2.4 présente les valeurs de l'énergie du *gap* et des paramètres Δ_{SO} et Δ_{CR} pour le GaN et l'AlN. La figure 2.8 montre la structure du maximum de la bande de valence pour les cas du GaN et de l'AlN.

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

$$E_g^{A_x B_{1-x} N} = x E_g^{AN} + (1-x) E_g^{BN} - x(1-x) b^{A_x B_{1-x} N} \quad (2.6)$$

où $b^{A_x B_{1-x} N}$ est le terme de non linéarité de l'énergie de bande interdite, plus connu sous le nom de paramètre de courbure (*bowing*). Dans le cas de l'alliage $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$, une valeur du paramètre de courbure d'environ 1 eV est généralement acceptée [63, 64, 65].

De plus, l'énergie de bande interdite des composés nitrures dépend de la

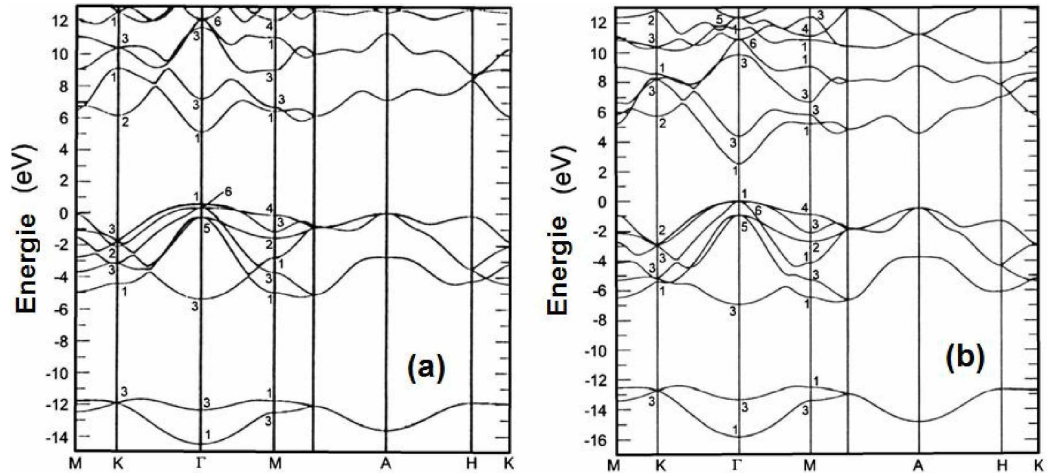


FIG. 2.7 – Structures de bandes de l'AlN (a) et du GaN (b).

	GaN			AlN		
E_g (eV) [46]	3,39 (T = 300K) 3,50 (T = 1,6K)			6,2 (T = 300K) 6,28 (T = 5K)		
Δ_{SO} et Δ_{CR} (meV)	Δ_{SO}	Δ_{CR}	Ref.	Δ_{SO}	Δ_{CR}	Ref.
	22	15	[56]	20,4	-58,5	[57]
	17.0	9,8	[58]	19	-21.7	[59]
	19.9	9,9	[60]	11	-104	[61]
	30	11	[61]			
	17.7	8,4	[62]			

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

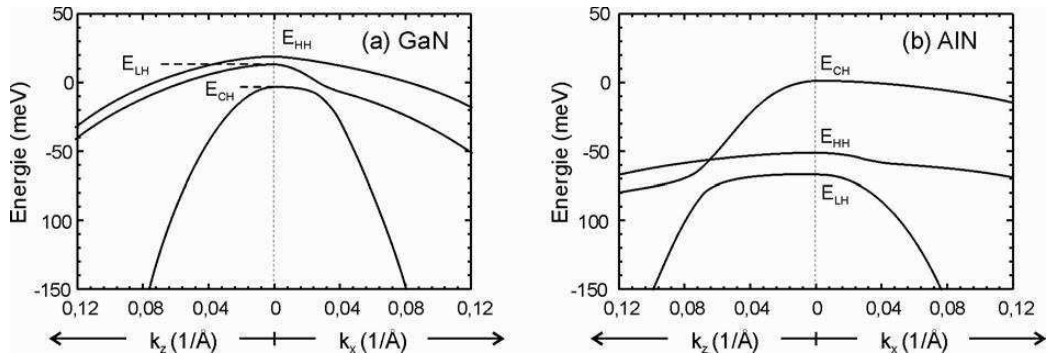


FIG. 2.8 – Détails de la bande de valence autour du point Γ pour le GaN (a) et l'AlN (b).

température selon la loi de Varshni :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha.T^2}{(\beta + T)} \quad (2.7)$$

où $E_g(0)$ est l'énergie du gap à $T = 0$ K et α et β sont des constantes liées à la température de Debye. Elles ont été déterminées à partir de mesures de photoluminescence, d'absorption ou encore d'ellipsométrie [66, 67, 68, 69]. Les valeurs rapportées dans la littérature sont regroupées dans le tableau 2.5

	E_g (eV)	α (meV/K)	β (meV/K)	Réfs.
GaN	3,479	0,87	884	[60]
	3,489	0,887	874	[70]
	3,492	0,531	432	[71]
	-	0,909	830	[49]
AlN	6,126	1,799	1462	[68]
	-	1,799	1429	[49]

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

2.3.2 Masse effective

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

$$E(\vec{k}) = E_0 \pm \left[\frac{\hbar^2}{2m_{\parallel}^*} + \frac{\hbar^2}{k_z^2 + 2m_{\perp}^*} (k_x^2 + k_y^2) \right] \quad (2.8)$$

où m_{\parallel}^* et m_{\perp}^* sont respectivement les masses effectives parallèles, c'est-à-dire selon l'axe c , et perpendiculaires, autrement dit dans le plan de l'hexagone. Le signe "+" de l'équation correspond à la bande de conduction et le signe "-" à la bande de valence. Le tableau 2.6 regroupe les valeurs théoriques des masses

effectives de la bande de conduction et des sous-bandes de trous lourds, légers et spin-orbite calculés pour le GaN et l'AlN. Les valeurs expérimentales des masses effectives moyennes des électrons et des trous dans le GaN est donné par le tableau 2.7.

	$\frac{m_{\perp}^e}{m_0}$	$\frac{m_{\parallel}^e}{m_0}$	$\frac{m_{\perp}^{hh}}{m_0}$	$\frac{m_{\parallel}^{hh}}{m_0}$	$\frac{m_{\perp}^{lh}}{m_0}$	$\frac{m_{\parallel}^{lh}}{m_0}$	$\frac{m_{\perp}^{so}}{m_0}$	$\frac{m_{\parallel}^{so}}{m_0}$	Réfs
GaN	0,18	0,20	1,53	1,73	0,15	1,76	1,04	0,16	[72]
	0,17	0,19	1,69	1,73	0,14	1,76	1,76	0,14	[73]
	0,12	0,16	1,02	1,27	0,11	1,27	1,36	0,14	[61]
AlN	0,25	0,33	6,33	3,68	0,25	3,68	3,68	0,25	[57]
	0,35	0,35	11,14	3,53	0,33	3,53	4,05	0,26	[55]
	0,18	0,27	2,08	2,04	0,20	2,04	1,71	0,24	[61]

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

2.3.3 Polarisation

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

La liaison Ga-N, partiellement ionique, est polarisée, c'est-à-dire que les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas. Dans les semiconducteurs blende de zinc à l'équilibre, la haute symétrie du crystal

$\frac{m^e}{m_0}$	$\frac{m^h}{m_0}$	Ref.
0,22	0,80	[74]
0,20	-	[75]
-	0,54	[76]
0,23	-	[77]
0,22	-	[78]

TAB. 2.7 – Valeurs expérimentales des masses effectives moyennes des électrons et des trous dans le GaN.

fait que les dipôles internes associés à ces liaisons s'annulent, en donnant comme résultat une polarisation macroscopique nulle. Cependant, dans la structure wurtzite, l'absence de centre de symétrie rend possible la présence d'une polarisation macroscopique non nulle dans les cristaux à l'équilibre. On parle alors de polarisation spontanée \vec{P}_{SP} . Bernardini et al. ont calculé en 1997 la polarisation spontanée dans les nitrures d'éléments III [47]. La valeur de cette polarisation est donnée dans le tableau 2.8 pour chacun des binaires.

	GaN	AlN	InN
e_{15} (C/m ²)	-0,30	-0,48	-
e_{31} (C/m ²)	-0,49	-0,60	-0,57
e_{33} (C/m ²)	0,73	1,46	0,97
P_{sp} (C/m ²)	-0,029	-0,081	-0,032

TAB. 2.8 – Coefficients piezoélectriques et valeur de la polarisation spontanée des nitrures d'éléments III en phase wurtzite [47].

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

$$\vec{P}_{PZ} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

où e_{ij} sont les coefficients piezoélectriques et (ε_i) est le tenseur contrainte.

Dans le cas d'un cristal soumis à une contrainte biaxiale, c'est à dire lorsque $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_{xx}$ et $\sigma_3 = \sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0$ et qui, d'après la relation 2.2, se traduit par une déformation telle que $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_{xx}$, $\varepsilon_3 = \varepsilon_{zz} = -\frac{c_{33}}{2c_{13}}\varepsilon_{xx}$,

$\varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = 0$, la polarisation piezoélectrique est donnée par :

$$P_{PZz} = e_{33}\varepsilon_{zz} + 2e_{31}\varepsilon_{xx} \quad (2.10)$$

où ε_{zz} et ε_{xx} représentent respectivement la contrainte selon l'axe (0001) et dans le plan, avec $\varepsilon_{zz} = (c - c_0)/c_0$ et $\varepsilon_{xx} = (a - a_0)/a_0$. Les valeurs des coefficients piezoélectriques e_{31} et e_{33} sont regroupés dans le tableau 2.8 pour les binaires GaN et AlN. Notons que les valeurs de ces coefficients sont environs dix fois supérieures à celles mesurées dans les semiconducteurs III-As, et ce en raison de la forte ionicité de la liaison III-N [47].

2.3.4 Le dopage

Les nitrures d'éléments III sont intrinséquement dopés n , avec une concentration d'électrons libres de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} , pouvant varier en fonction de la qualité du matériau. Ce dopage résiduel a longtemps été attribué à des lacunes d'azote (V_N) dans la matrice de GaN [74]. Cependant, des calculs théoriques *ab initio* suggèrent que ce dopage résiduel soit dû à la présence d'atomes d'oxygène, l'énergie de formation des donneurs oxygène (O_N) étant inférieure à l'énergie de formation des lacunes d'azote dans le GaN et l'AlN [79]. La valeur de l'énergie d'activation de ces donneurs est méconnue et l'on observe une grande dispersion dans les valeurs rapportées dans la littérature. Nakamura *et al.* observent deux énergies d'activations, l'une à 5 meV l'autre à 34 meV [22], Molnar *et al.* font part d'énergies d'activations à 20 meV et 30 meV [80] tandis que Look *et al.* rapportent des valeurs de 16 meV [81] et de 7,5 meV et 58 meV [82].

Le dopage de type n peut être contrôlé par l'introduction lors de la croissance par **EJM** d'atomes de Si, le silicium étant un donneur avec une énergie d'activation de l'ordre de 17 meV [83]. Pour le dopage de type p , on l'obtient par l'introduction d'atomes de Mg, qui est un accepteur avec une énergie d'activation comprise entre 125 meV [84] et 290 meV [85].

EJM

Épitaxie par
Jets
Moléculaires

2.4 Propriétés des hétérostructures

2.4.1 Discontinuité de bandes

Le fait de mettre deux semiconducteurs en contact génère une discontinuité de la bande de conduction et de la bande de valence, qui est due à l'écart d'énergie de bande interdite. Dans le cas des semi-conducteurs nitrures, cette discontinuité est dite de type I, c'est-à-dire que les électrons et les trous sont respectivement confinés dans la bande de conduction et de valence du matériau de petit *gap*. Dans le tableau 2.9, l'*offset* de la bande de conduction est rapporté pour le système GaN/AlN.

<i>Offset</i> (eV)	Réf.
2	[86]
2*	[59]
2,1	[87]
0,75*	[88]
1,78	[89]
1,75	[90]

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

2.4.2 Champ électrique interne

Comme nous l'avons vu dans la section 2.3.3, les matériaux à structure wurtzite sont dotés d'une polarisation interne composée de la polarisation spontanée et de la polarisation piézoélectrique. Les valeurs de ces polarisations étant différentes d'un matériau à l'autre, il apparaît une discontinuité de polarisation ΔP aux interfaces des hétérostructures qui donne lieu à une densité surfacique de charge σ [91] :

$$\sigma = P_{\text{couche supérieure}} - P_{\text{couche inférieure}} \quad (2.11)$$

La présence de ces charges d'interfaces induit un champ électrique très

intense, de l'ordre de quelques MV/cm, dans les barrières et les puits quantiques GaN/AlN. Ce champ électrique va jouer un rôle important sur la structure de bandes des hétérostructures, en courbant les bandes de conduction et de valence à proximité de chaque interface, comme on peut le voir sur la figure 2.9 qui représente le diagramme de bande d'un puits de GaN dans un superréseau GaN/AlN. Tout cela va avoir une incidence sur la répartition des charges dans les structures. Notamment, les puits quantiques se révèlent triangulaires ce qui a pour effet de séparer les électrons des trous, réduisant ainsi la force d'oscillateur et, par conséquent, le rendement de photoluminescence des puits quantiques (effet Stark). Par ailleurs, on peut tirer parti de ce champ électrique interne, qui simplifie notamment le design des transistors à haute mobilité d'électrons (HEMT) grâce à l'auto formation d'un gaz bidimensionnel d'électrons à l'interface AlGaN/GaN.

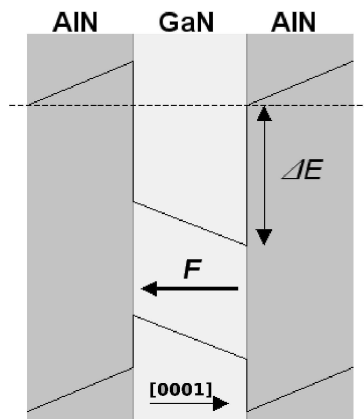


FIG. 2.9 – Effet du champ électrique interne F sur le diagramme de bande d'un puits de GaN dans un superréseau GaN/AlN avec un *offset* de bande de conduction ΔE entre le GaN et l'AlN.

2.5 Applications

Les champs d'applications des semiconducteurs III-Nitrures, de par leurs différentes propriétés physiques, électroniques et optiques, sont très variés. Leur large gap direct en fait des matériaux de choix pour l'optoélectronique

verte, bleue et ultraviolette, qui est leur champ d'application principal.

2.5.1 Composants optoélectroniques

L'optoélectronique est le domaine d'application privilégié des composants à base de semi-conducteurs nitrures. Cette commercialisation a démarré par l'annonce en novembre 1993 de Nichia Chemicals Industries de la production de masse et la commercialisation de DEL bleues puis vertes à base de nitrures d'éléments III. Les premières diodes laser sont ensuite proposées par le même groupe et font leur apparition à partir de fin 1996 [26].

Aujourd'hui on trouve par exemple les nitrures d'éléments III dans les diodes électroluminescentes vertes utilisées dans les feux de signalisation, dans les diodes laser bleues des lecteurs DVD Blue Ray et HD-DVD, ou encore dans les diodes électroluminescentes blanches pour l'éclairage basse consommation. Ces composants sont commercialisés par des sociétés telles que Nichia, Toyoda-Gosei, Lumileds, OSRAM, Panasonic ou encore Seoul semiconductors.

Les semiconducteurs nitrures sont aussi des matériaux de choix pour la fabrication de photodétecteurs, notamment dans la région spectrale ultraviolette. De plus, leur forte résistance mécanique ainsi que leur résistance aux radiations ouvrent des perspectives dans le domaine du spatial.

2.5.2 Transistors à haute mobilité d'électrons (HEMT)

La présence d'un champ électrique interne dans les hétérostructures nitrures induisant l'apparition d'un gaz bidimensionnel à l'interface AlGaN/-GaN rend ces matériaux intéressants pour la fabrication de transistors à haute mobilité d'électrons. Les performances des HEMTs à base de GaN sont en général supérieures à celles à base de GaAs en termes de rendement en puissance.

Le fabricant américain de semiconducteurs radiofréquences Triquint a dévoilé plusieurs composants en nitrure de gallium qui permettent d'augmenter de 2,5 fois la densité de puissance des composants en arséniure de gallium. Ces composants peuvent fonctionner jusqu'à 8 GHz, avec un rendement en puissance ajoutée de 55% et fournir jusqu'à 90 W de puissance.

2.5.3 Composants intersousbande

Les transitions intersousbandes (ISB), c'est à dire les transitions entre les niveaux confinés dans les puits quantiques des semi-conducteurs, ont démontré leurs capacités en optoélectronique dans le moyen et le lointain infrarouge. Les photodétecteurs intersousbande présentent notamment des avantages par rapport aux composants interbandes en termes de rapidité et de reproductibilité.

Le large *offset* de bandes entre le GaN et l'AlN permet la conception de composants ISB fonctionnant dans le proche infrarouge, en particulier à des longueurs d'onde inférieures à 3 μm , ce qui ouvre des perspectives pour le développement de composants photoniques ultrarapides dans le domaine des télécommunications (1,55 et 1,3 μm).

L'absorption ISB dans le proche infrarouge a été observé à température ambiante dans des puits quantiques GaN/Al(Ga)N par - entre autre - Bell-Labs (Lucent Technologies) [92], l'université de Sophia au Japon [93], Toshiba [94], l'université de Boston [95] et dans le cadre du projet européen Nitwave [89, 90, 96], dans lequel a participé notre laboratoire. L'absorption entre des niveaux confinés dans des boîtes quantiques GaN/AlN auto-organisées à des longueurs d'onde aussi courtes que 1,2 μm a été observé récemment par ce même consortium [97, 98, 99].

En ce qui concerne les composants complets, les premiers photodétecteurs infrarouges à puits quantiques photovoltaïques [100, 101, 102] et photoconducteurs [103], ainsi que des photodétecteurs infrarouge à boîtes quantiques et à transport latéral [104, 105] ont été récemment démontrés. De plus, il y a eu un important effort de recherche sur les absorbeurs saturables pour la commutation ultrarapide tout-optique [106, 107, 108, 109]. Des commutateurs tout-optiques à base de GaN, avec un ratio d'extinction supérieur à 10 dB, ont été démontrés [108, 109].

Le fort couplage électronique dans les doubles puits quantiques GaN/AlN a été rapporté [110, 111], ce qui pose les bases pour la fabrication de modulateurs ISB et de lasers unipolaires. Les premières démonstrations d'une absorption électro-modulée à 1,3-1,55 μm basées sur les transitions ISB dans des nanostructures III-nitrures ont récemment été rapportées [112, 113, 114].

Pour finir, la photoluminescence ISB de puits quantiques et de boîtes quantiques GaN/AlN ont été observées à température ambiante jusqu'à une longueur d'onde inférieure de 1,5 μm [115, 116]. Malgré plusieurs propositions théoriques [117, 118, 119, 120, 121, 122, 123], jusqu'ici aucun effet laser ISB n'a pu être démontré.

2.5.4 Capteurs

Récemment, les semi-conducteurs III-nitrides se sont révélés être des matériaux prometteurs pour la conception de capteurs chimiques et biochimiques. En plus de leur capacité à fonctionner dans des conditions de haute température, ce qui permet la réalisation de détecteurs de gaz à haute température comme par exemple les diodes Schottky Pt : GaN [124, 125] ou les transistors à effet de champ AlGaN/GaN [126], la grande stabilité électromécanique de la surface de ces matériaux permet en outre de nouvelles applications en détection de composés biochimiques dans des électrolytes liquides [127, 128]. L'utilisation de tels matériaux permet d'atteindre une stabilité améliorée par rapport aux composants conventionnels en silicium.

MÉTHODOLOGIE

DANS CE CHAPITRE je présente les différents outils et méthodes utilisés pendant cette thèse. Je vais commencer par décrire les logiciels utilisés pour simuler les structures en prenant en compte les spécificités du matériau. Suite à ça, je vais me pencher sur les techniques de croissance et détailler les conditions utilisées pour réaliser nos échantillons. Ensuite, je vais parler des procédés de fabrication des composants nitrures que j'ai développés et/ou mis au point au laboratoire.

3.1 Simulations

Les semiconducteurs III-N sont des matériaux particulièrement difficiles à simuler à cause de la méconnaissance de certains de leurs paramètres physiques, de la présence de défauts difficile à intégrer dans un simulateur, et enfin à cause des fortes constantes piezoélectriques qui font que la structure électronique est très dépendante de l'état de contrainte final, état qui sera par ailleurs fonction des conditions de croissance du matériau. Les écarts entre les résultats obtenus par simulation et les résultats expérimentaux peuvent

être relativement importants. Néanmoins, certains logiciels ont été développés ou adaptés spécialement pour les nitrures afin de prendre en compte les spécificités de ces matériaux.

Durant cette thèse, j'ai utilisé `nextnano`³ qui a été conçu par une équipe du Walter Schottky Institut de l'Université Technique de Munich. Dans ce programme, la structure électronique est calculée en appliquant les équations Schrödinger-Poisson ou par un modèle $k \cdot p$ à 6 ou 8 bandes, tandis que le courant est calculé en utilisant un concept semi-classique de niveaux de Fermi locaux. Un avantage majeur de ce logiciel est qu'il prend en compte les coefficients de polarisation spontanée et piezoélectrique, ainsi que le champ de contrainte, ce qui permet le calcul du champ électrique interne dans les nanostructures. De plus, tous les paramètres du matériau étant accessibles, il est possible de les adapter en fonction de nos résultats expérimentaux.

Le programme `nextnano`³ nous permet de simuler des structures semi-polaires en indiquant l'axe de croissance. Dans le cas de la structure wurtzite, les axes ne sont pas perpendiculaires aux plans de même indice. Par exemple, l'axe $[1\ 1\ \bar{2}\ 2]$ forme un angle de 74° avec le plan $(1\ 1\ \bar{2}\ 2)$. C'est pourquoi, pour simuler des structures avec l'orientation $(1\ 1\ \bar{2}\ 2)$, j'entre en paramètre comme axe de croissance l'axe $[1\ 1\ \bar{2}\ 1]$, qui est un axe proche de la perpendiculaire au plan $(1\ 1\ \bar{2}\ 2)$, l'angle entre les deux étant de 89° .

Afin de vérifier les performances du programme et la validité des résultats, nous avons comparé les résultats de simulations avec des mesures expérimentales de transitions intersousbandes (ISB) dans des puits quantiques GaN/AlN. Nous avons en particulier étudié une série de structures à multi-puits quantiques AlN/GaN de 20 périodes, dopées au silicium, avec des barrières d'AlN de 3 nm et une épaisseur de puits de GaN variant de 4 MC à 9 MC. La figure 3.1 présente le diagramme de bandes simulé pour les structures avec un puits de GaN d'épaisseur 4 MC et 8 MC dans lequel les niveaux électroniques sont nommés e_1 , e_2 et e_3 , et où h_1 indique le niveau supérieur des trous. Les transitions ISB mesurées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier dans ces échantillons sont représentés dans la figure 3.2, où la ligne principale d'absorption correspond à la transition $e_1 \rightarrow e_2$, du premier au deuxième niveau électronique dans le puits quantique. Pour les puits les plus larges, la transition $e_1 \rightarrow e_3$, du premier au troisième niveau

MC

Monocouche

électronique, est aussi visible.

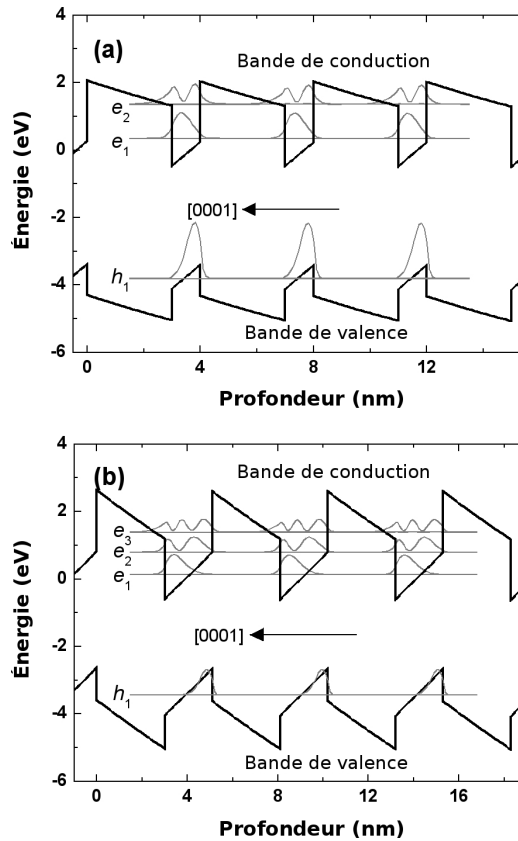


FIG. 3.1 – Diagramme de bandes de puits quantiques GaN/AlN dans un super-réseau avec des barrières d'AlN de 3 nm d'épaisseur et des puits de GaN de (a) 4 MC et (b) 8 MC d'épaisseur.

La figure 3.3 donne les valeurs expérimentales des transitions $e_1 \rightarrow e_2$ et $e_1 \rightarrow e_3$ en fonction de l'épaisseur du puits. Ces résultats concordent bien avec les calculs théoriques (traits pleins et pointillés dans la figure 3.3, en considérant la structure totalement contrainte respectivement sur GaN et sur AlN).

Dans les puits quantiques étroits ($\simeq 1$ nm) la différence en énergie entre les niveaux e_1 et e_2 est principalement déterminée par le confinement dans le puits quantique, tandis que pour les puits plus larges (>2 nm), cette différence est en grande partie déterminée par le champ électrique dans la mesure

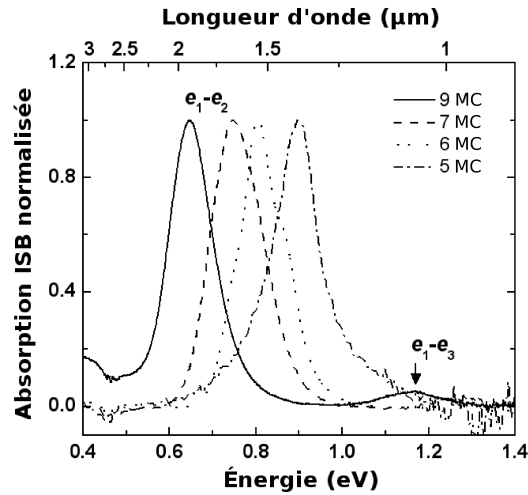


FIG. 3.2 – Transition ISB mesurée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier sur des échantillons à multi-puits quantiques AlN/GaN avec des barrières de 3 nm et des puits variant de 5 MC à 9 MC. La figure présente la réponse à de la lumière polarisée TM. Aucune absorption de lumière polarisée TE n'a été mesurée sur les échantillons.

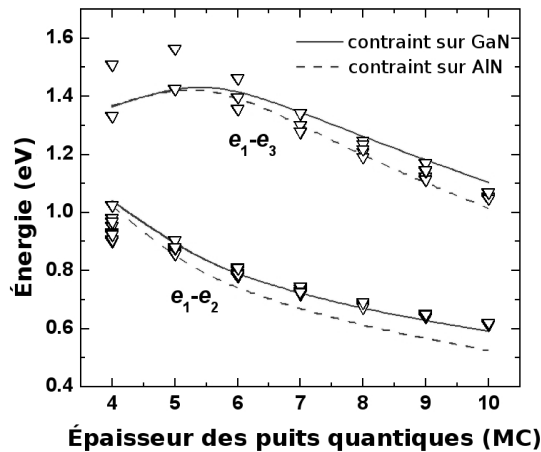


FIG. 3.3 – Transitions $e_1 \rightarrow e_2$ et $e_1 \rightarrow e_3$ en fonction de l'épaisseur du puits. Les valeurs théoriques sont représentées par un trait plein pour une structure contrainte sur GaN et en pointillés pour une structure contrainte sur AlN. Les triangles inversés représentent les valeurs expérimentales.

où les deux niveaux se trouvent dans la partie triangulaire du puits quantique. Par ailleurs, la localisation en énergie du niveau e_3 dépend largement du décalage de bandes entre l'AlN et le GaN et de la non-parabolicité de la masse effective des électrons. À partir de ces deux transitions, nous pouvons alors ajuster les différents paramètres du matériau. Les résultats présentés dans la figure 3.3 ont été obtenus en utilisant les paramètres donnés dans le tableau 3.1 et en utilisant un modèle $k \cdot p$.

	GaN	AlN	Réfs.
Paramètres de mailles			[49]
a	0,31892 nm	0,3112 nm	
c	0,51850 nm	0,4982 nm	
Polarisation spontanée	-0,029 cm ⁻²	-0.081 cm ⁻²	[47]
Constantes piézoélectriques			[47]
e_{13}	-0,49 cm ⁻²	-0,60 cm ⁻²	
e_{33}	0,73 cm ⁻²	1,46 cm ⁻²	
Constantes élastiques			[129, 52]
c_{11}	390 GPa	396 GPa	
c_{12}	145 GPa	137 GPa	
c_{13}	106 GPa	108 GPa	
c_{33}	398 GPa	373 GPa	
Constante diélectrique	10	8,5	[130]
Luttinger parameters			[131]
A_1	-5,947	-3,991	
A_2	-0,528	-0,311	
A_3	5,414	3,671	
A_4	-2,512	-1,147	
A_5	-2,510	-1,329	
A_6	-3,202	-1,952	
A_7	0	0	
E_P^{\parallel}	14(*) eV	17,3 eV	
E_P^{\perp}	14(*) eV	16,3 eV	
<i>offset</i> de bandes	1.8 eV		[90]

TAB. 3.1 – Constantes utilisées pour la simulation de nos hétérostructures

Il est important de noter que `nextnano3` peut être utilisé pour calculer les

niveaux électroniques dans les régions quantiques en utilisant l'approximation de la masse effective. Dans ce cas, les effets non-paraboliques ne sont pas pris en compte, ce qui conduit à une surrestimation significative dans le calcul des niveaux électroniques excités. Cette méthode est néanmoins valide pour la simulation de structures basiques où l'énergie des niveaux électroniques n'est pas trop élevée.

3.2 Croissance des échantillons

Un des inconvénients majeurs des matériaux nitrures d'éléments III est la difficulté de fabrication du substrat. En effet, la croissance du GaN massif est extrêmement difficile pour des raisons thermodynamiques, son élaboration nécessitant de hautes pressions ($\geq 4,5$ GPa) et de hautes températures (≥ 2800 K) [132, 133, 134]. En 2002, le laboratoire UNIPRESS a réussi à fabriquer des monocristaux de GaN par dissolution de l'azote dans le gallium à haute pression et haute température ($T \sim 1500$ °C et $P \sim 15$ Kbar) [135]. Néanmoins les dimensions de ces monocristaux ne dépassent pas 1 cm^2 , ce qui ne permet pas de les utiliser facilement comme substrat.

La meilleure solution pour obtenir des substrats de bonne qualité pour ces matériaux est l'épitaxie. Cependant, comme il n'existe pas de monocristaux de GaN suffisamment grands pour permettre l'homoépitaxie, les substrats sont obtenus par hétéroépitaxie sur du saphir (Al_2O_3) ou du carbure de Silicium (SiC). Les désaccords de paramètres de maille entre ces matériaux et les semiconducteurs nitrures, de 14% entre le saphir et le GaN et de 3.4% entre le SiC et le GaN [136], font que l'on a toujours une densité de dislocations élevée, de l'ordre de 10^8 à 10^{10} cm^{-2} , dans la couche épitaxiée. On arrive à obtenir au mieux une densité de dislocations de l'ordre de 10^6 cm^{-2} avec des techniques de croissance par épitaxie latérale (ELO - *Epitaxial Lateral Overgrowth*) [137, 138, 139].

De nombreuses techniques d'épitaxie peuvent être utilisées pour faire croître des nitrures, dont les deux principales sont la technique d'épitaxie en phase vapeur avec précurseur métalorganique (**EPVOM** ou MOVPE pour *Metal Organic Vapor Phase Epitaxie*) et l'Épitaxie par Jet Moléculaire (**EJM** ou MBE pour *Molecular Beam Epitaxie*).

EPVOM

Épitaxie en
Phase Vapeur
d'Organo-
Métallique

EJM

Épitaxie par
Jets
Moléculaires

Aujourd'hui, tous les composants nitrures commerciaux sont synthétisés par EPVOM. En effet, la technique d'EJM a dû faire face à des difficultés techniques telles que les problèmes de stabilité et d'uniformité de la cellule d'azote ou les hautes températures de croissance requises pour atteindre une qualité cristalline comparable au matériau EPVOM. Cependant aujourd'hui le laser nitrure peut être synthétisé par EJM [140] et la performance des transistors EJM est comparable à celle des composants EPVOM [141].

La technique EJM présente des avantages qui la rendent extrêmement intéressante pour couvrir certaines niches technologiques. Par exemple, elle permet un meilleur contrôle de la synthèse de nanostructures, puits quantiques ou boîtes quantiques, et permet la réduction au minimum de leurs dimensions. D'autre part, c'est une technique plus éloignée de l'équilibre thermodynamique que la EPVOM, ce qui rend possible l'élaboration d'une gamme plus étendue d'alliages ternaires et quaternaires, qui présentent des problèmes de miscibilité mais qui peuvent être stabilisés dynamiquement pendant la croissance EJM. De plus cette technique permet de choisir la polarité du matériau en fonction du substrat et/ou de la couche tampon utilisée.

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

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

Les morphologies de surface des échantillons synthétisés par EPVOM et

par EJM sont représentées dans la figure 3.4. La surface obtenue par l'une ou l'autre des techniques est relativement plane, et consiste en une série de terrasses séparées par des marches de 2 à 3 Å. Cette hauteur de marche concorde bien avec les 2,6 Å de la monocouche de GaN (0001). Ceci dit, la croissance EPVOM s'effectuant proche de l'équilibre, on obtient des marches relativement rectilignes, et fréquemment terminées par de larges dépressions de surface, relativement profondes ($\simeq 18$ Å de profondeur) et sont attribuée à des dislocations qui ont une composante vis. Des dépressions plus petites ($\simeq 6$ Å de profondeur) se trouvent sur les terrasses à l'écart des marches et correspondent à la présence de dislocation coin. En revanche, sur les échantillons EJM les marches et les terrasses forment un réseau de monticules en forme de spirale hexagonale. La différence de morphologie avec les échantillons EPVOM s'explique par le fait que la croissance EJM s'effectue dans des conditions plus éloignées de l'équilibre thermodynamique. Chaque monticule consiste en deux rampes en spirale qui s'entrecroisent. Aucune dépression de surface n'est observée sur ces échantillons. La densité de monticules observée sur les échantillons EJM correspond à la densité de dislocations mixtes observés sur les échantillons synthétisés par EPVOM [142].

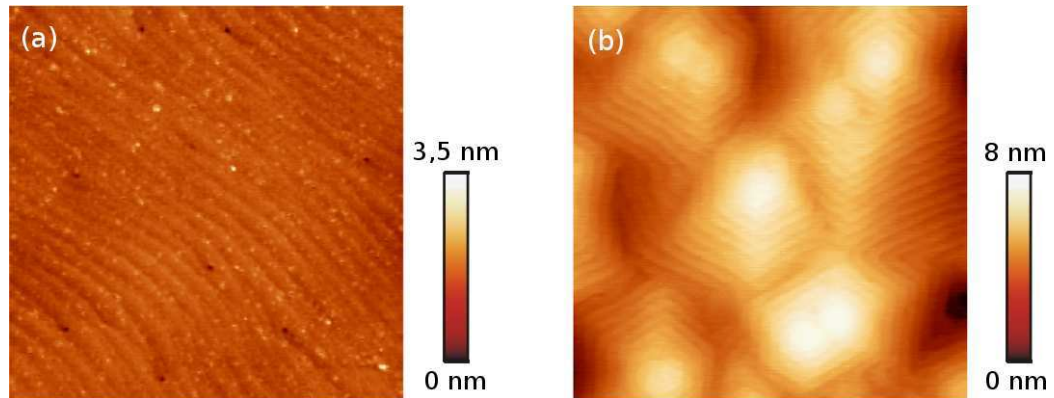


FIG. 3.4 – Comparaison de la morphologie de surface pour des échantillons réalisés par (a) EPVMO et (b) EJM. On voit sur ces images prises au microscope à force atomique (AFM) de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ les terrasses représentant chaque monocouche atomique.

Les échantillons étudiés dans cette thèse ont tous été synthétisés par

EJM par Fabien Guillot [143] et Eva Monroy pour les échantillons selon l'orientation (0001) et par Lise Lahourcade pour les échantillons orientés $(11\bar{2}2)$.

Croissance selon l'orientation (0001)

Ces échantillons sont synthétisés par EJM assistée par plasma sur des substrats de GaN sur c-saphir ou d'AlN sur c-saphir. Durant la croissance, le flux d'azote est maintenu constant et va déterminer la vitesse de croissance (~ 280 nm/h). La qualité cristalline sera déterminée par la température du substrat et le rapport III-V, c'est-à-dire le rapport du flux des espèces métalliques sur le flux d'azote actif.

La température du substrat va jouer sur la longueur de diffusion des atomes à la surface. Si cette longueur de diffusion est trop faible, la croissance s'effectuera par nucléation d'îlots qui, dans le cas du GaN, conduit à une morphologie de surface rugueuse. La température doit donc être suffisante pour garantir une incorporation en bords de marches. La température de croissance est néanmoins limitée par la décomposition du matériau qui, dans le cas du GaN, est significative à partir de 750°C .

Le rapport III/V est un paramètre critique pour la croissance du GaN [144, 145]. Dans les conditions riches en azote ($\text{III/V} < 1$), la mobilité réduite des atomes de Ga conduit inévitablement à une morphologie de surface rugueuse. D'autre part, la croissance très riche en Ga ($\text{III/V} \gg 1$) conduit à l'accumulation de gouttes de Ga sur la surface. Pour déterminer le flux de Ga optimal pour la croissance du GaN polarité métal, il faut analyser la façon dont le Ga mouille la surface (0001) du GaN et trouver des conditions de croissance qui garantissent une certaine couverture de Ga sur la surface de GaN tout en évitant la formation de gouttes.

L'excès de gallium présent en surface peut être quantifié *in-situ* par RHEED en enregistrant ses variations d'intensité lors de la désorption sous vide du gallium qui s'est accumulé à la surface du GaN pendant un temps donné d'exposition au flux de Ga. À partir de la durée du transitoire du signal RHEED lié à la désorption du Ga, il est possible de déterminer avec précision la quantité de Ga qui surnage à la surface [145]. La figure 3.5 présente

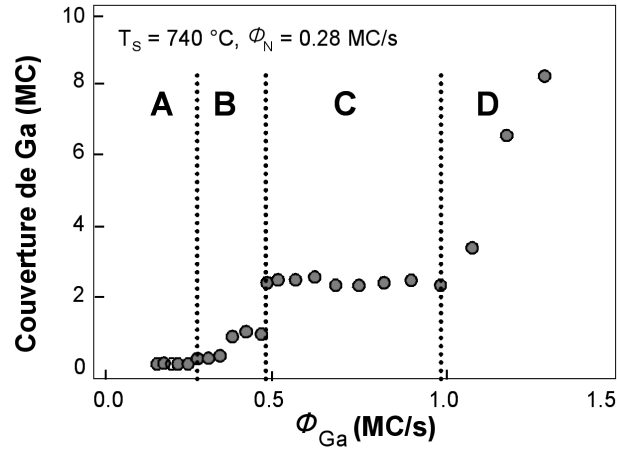


FIG. 3.5 – Évolution de la quantité de Ga accumulé à la surface du GaN à 740°C en fonction du flux de Ga en monocouches par seconde (MC/s). Quatre régimes sont identifiables.

l'évolution du temps de désorption du Ga qui s'est accumulé à la surface du GaN pendant une minute en fonction du flux de Ga. Quatre régimes peuvent être distingués :

Régime A : La quantité de gallium en surface est négligeable ($\Phi_{Ga} < 0,3$ MC/s).

Régime B : La surface de GaN est couverte par une quantité de gallium comprise entre 0 MC et 2 MC ($0,3$ MC/s $< \Phi_{Ga} < 0,5$ MC/s).

Régime C : Une bicouche de gallium ($C_{Ga} = 2$ MC) est formée à la surface du GaN pour des flux de gallium variant entre 0,5 MC/s et 1,0 MC/s.

Régime D : Le gallium est accumulé en surface sous forme de gouttelettes présentes sur la bicouche de Ga ($\Phi_{Ga} > 1,0$ MC/s).

La figure 3.6 présente la délimitation de ces quatre régimes en fonction des flux de Ga et de la température de croissance qui varie entre 690°C et 750°C. Les quatre régimes décrits précédemment existent pour une température de substrat supérieure à 710°C. Les flux de gallium requis pour former ces derniers sont plus importants quand la température de croissance augmente en raison de l'accroissement de la désorption du gallium à haute température.

L'existence de ces quatre régimes à haute température montre que la présence d'un excès de Ga joue un rôle déterminant dans l'équilibre énergétique

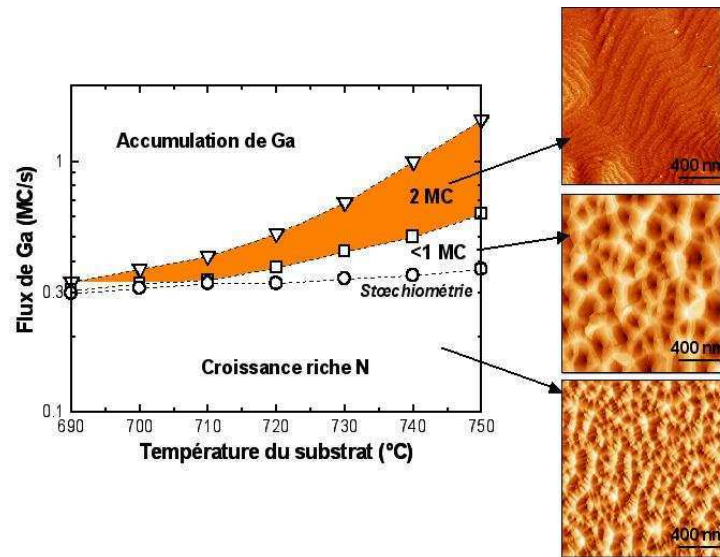


FIG. 3.6 – Variation des quatre régimes de couverture de Ga en fonction de la température de croissance et du flux de Ga [146, 145]. A droite : images AFM de la morphologie de surface des échantillons réalisés avec les différents régimes de couverture de Ga.

de la surface (0001) du GaN. Le régime le plus stable est le régime C, où la couverture de Ga est indépendante des fluctuations de flux de gallium ou de température de croissance. Ce régime est caractérisé par la formation en surface d'une bicouche de Ga, comme observé sur la figure 3.7. Ce film de gallium est constitué d'une première couche de Ga cohérente avec la couche de GaN et d'une seconde qui est latéralement contrainte et qui comprend plus d'atomes de gallium que la première [147].

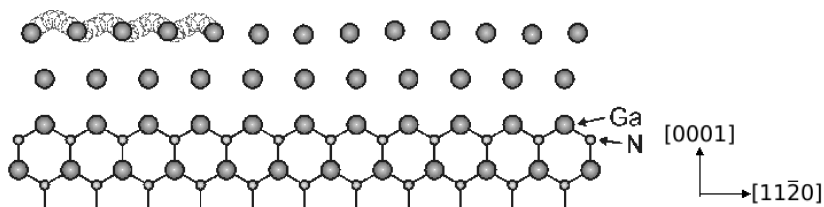


FIG. 3.7 – Représentation schématique de l'arrangement atomique de la bicouche de Ga (d'après [147]).

Pour obtenir des couches bidimensionnelles d'AlN, il est également nécessaire de maintenir des conditions de croissance riches en métal. Cependant, l'Al ne désorbe pas de la surface aux températures typiques de croissance du GaN. Ainsi, pour prévenir l'accumulation d'Al sur la surface, il faut interrompre périodiquement la croissance sous flux d'azote. Une alternative pour éviter l'accumulation d'Al est l'utilisation de Ga en tant que surfactant pour la croissance de l'AlN : le flux d'Al reste à sa valeur stœchiométrique et nous ajoutons un flux de Ga additionnel pour stabiliser la surface. L'énergie de liaison Al-N étant beaucoup plus forte que celle de la liaison Ga-N, le Ga surnage à la surface de l'AlN avant d'être désorbé et n'est pas incorporé dans la couche. Cette méthode de croissance permet de plus d'augmenter l'épaisseur critique de la couche d'AlN avant relaxation comme on peut le voir sur la figure 3.8.

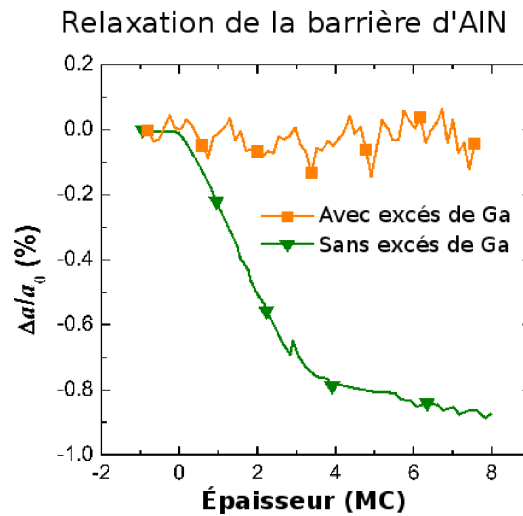


FIG. 3.8 – Étude par RHEED *in situ* de la relaxation de la barrière d'AlN en présence ou non d'excès de Ga.

Croissance selon l'orientation $(1\ 1\ \bar{2})$

Ces échantillons sont synthétisés par EJM assistée par plasma sur des substrats de saphir orientés plan m .

La figure 3.9 représente les spectres de rayons X des échantillons d'AlN

orientés $(11\bar{2}2)$ sur substrat de saphir plan m en fonction du rapport III-V utilisé lors de la croissance. On aperçoit une phase dominante orientée $(11\bar{2}2)$ coexistant, pour des rapport III-V élevés ($>1,15$), avec les phases $(20\bar{2}0)$ et $(10\bar{1}3)$. En diminuant le rapport III-V, on peut supprimer dans un premier temps la phase $(10\bar{1}3)$, puis on arrive à isoler la phase $(11\bar{2}2)$ en utilisant un rapport III-V inférieur à 0,95.

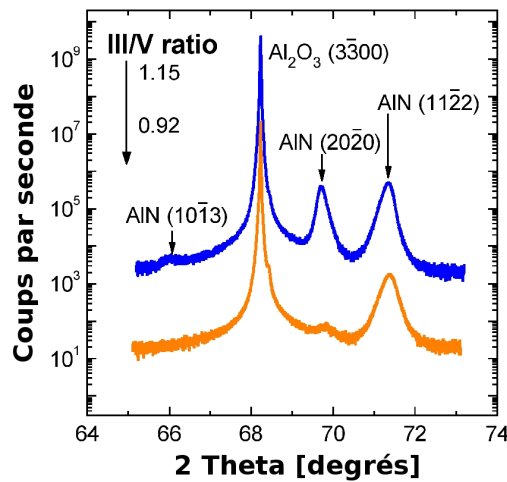


FIG. 3.9 – Spectre de rayons X des échantillons d’AlN orienté $(11\bar{2}2)$ sur substrat de saphir plan m en fonction du rapport III-V utilisé lors de la croissance.

Pour les couches de GaN, lorsqu’elles sont déposées directement sur le substrat de saphir, on a toujours coexistence des deux phases $(11\bar{2}2)$ et $(10\bar{1}3)$, et ce quel que soit le rapport III-V utilisé. Pour isoler la phase $(11\bar{2}2)$, il est nécessaire de déposer au préalable une couche tampon d’environ 100 nm d’AlN $(11\bar{2}2)$. L’optimisation du rapport III-V est effectuée en observant la quantité de Ga surnageant à la surface de l’échantillon. La figure 3.10 compare la couverture de Ga à la surface en fonction du flux de Ga selon les orientations (0001) et $(11\bar{2}2)$. Pour l’orientation $(11\bar{2}2)$, le flux de Ga optimal est obtenu lorsque l’on a une couverture stable de 1 MC de gallium qui surnage à la surface de l’échantillon. La figure 3.11 montre les spectres de rayons X obtenus sur des échantillons de GaN réalisés à des flux de Ga différents. On s’aperçoit que pour éliminer totalement la phase

($10\bar{1}3$), il faut utiliser un flux de Ga tel que l'on ait une couverture stable d'une monocouche de Ga. Enfin, on s'aperçoit que pour améliorer la morphologie de surface des échantillons, il faut utiliser des conditions de croissance riches Ga.

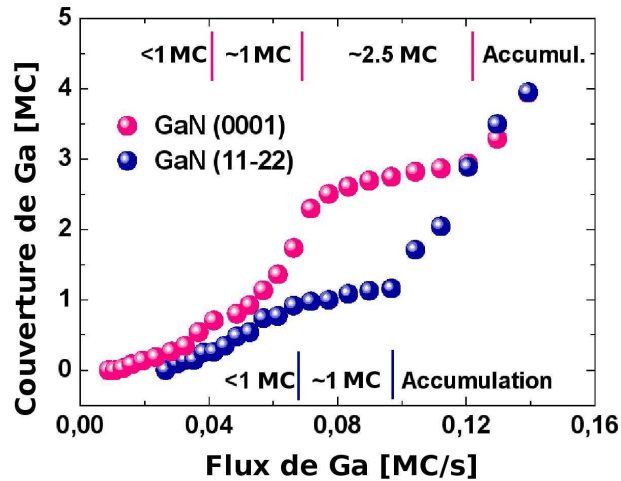


FIG. 3.10 – Couverture de Ga sur la surface de l'échantillon en fonction du flux de Ga pour les orientations (0001) et ($11\bar{2}2$).

3.3 Techniques de lithographies

Les motifs sont définis par des méthodes de photolithographie : une résine photosensible est déposée à la surface de l'échantillon, qui est ensuite insolé à travers un masque. Un révélateur permet ensuite de retirer la résine sur les zones qui ont été insolées (résines positives), ou sur les zones masquées (résines négatives et inversées). Durant ma thèse, j'aurais principalement utilisée une résine inversée, l'AZ 5214 E, dont le processus est décrit ci-dessous :

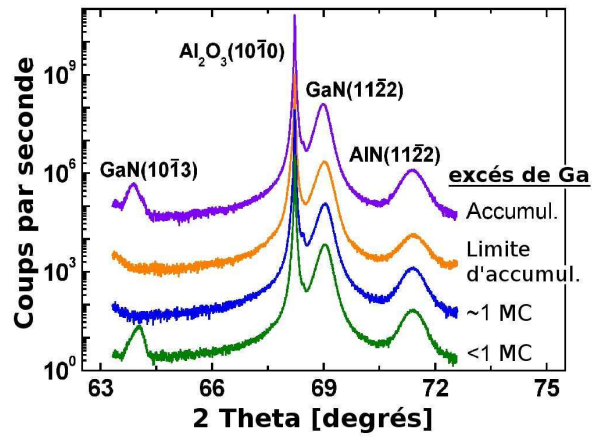
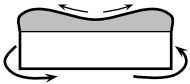


FIG. 3.11 – Spectres de rayons X des échantillons de GaN orienté $(1\ 1\ \bar{2}\ 2)$ sur une couche tampon d'AlN.

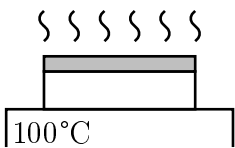


1. On commence par étaler la résine à la tournette : une goutte de résine est déposée à la surface de l'échantillon qui est mis en rotation à la vitesse de 4000 tours par minute. L'épaisseur de résine déposée par cette méthode est de l'ordre de $1,5\ \mu\text{m}$

résine : AZ 5214 E

rotation : 4000 tpm

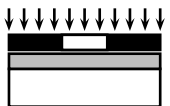
durée : 50 s



2. Ensuite l'échantillon subit un premier recuit à 100°C pendant 1 minute sur plaque chauffante. Ce recuit a pour but d'évaporer le surplus de solvant contenu dans la résine.

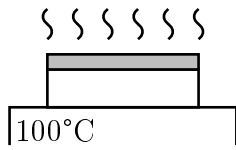
température : 100°C

durée : 1 min



3. On insole ensuite une première fois l'échantillon à travers le masque, posé directement en contact avec la résine déposée sur l'échantillon. Cette insolation permet d'activer les agents de réticulation contenus dans la résine AZ 5214 E.

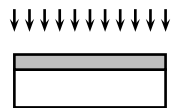
durée : 4 s



4. Un deuxième recuit de 1 minute à 100°C sur plaque chauffante permet de durcir les zones précédemment insolées, ce qui a pour effet de les rendre insolubles dans le révélateur.

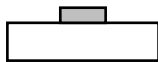
température : 100°C

durée : 2 min



5. L'échantillon est alors entièrement insolé. Les zones qui n'ont pas été préalablement durcies par la procédure d'inversion deviennent ainsi solubles dans le révélateur.

durée : 8 s



6. On développe l'échantillon en l'immergeant dans le révélateur AZ Developer jusqu'à ce que les parties solubles de la résine aient totalement disparues, ne laissant à la surface de l'échantillon que les zones qui ont été réticulées par le processus d'inversion.

révélateur : AZ Developer 1 : 1

durée : 35 s

L'absorption dans les résines, principalement due au composant photosensible, atténue la lumière qui les pénètre lors de l'insolation, ce qui, pour des résines positives, induit des taux de dissolutions plus importants à la surface. Ainsi, les profils de résine positive ont toujours une pente positive de l'ordre de 75 à 85°. Par contre, avec une résine inversible, la surface, plus fortement insolée, sera aussi plus fortement réticulée qu'en profondeur, induisant des vitesses de développement plus faibles en surface au niveau des zones insolées. On obtient alors un profil négatif dont l'intérêt est de faciliter la technique dite de *lift-off*, qui consiste, après déposition d'une couche de métal sur la totalité de la surface de l'échantillon, de dissoudre la résine dans l'acétone. Par la même occasion, le métal déposé sur la résine est enlevé et il ne reste plus que le métal sur le motif révélé par photolithographie. Pour que le *lift-off* soit réalisé de façon satisfaisante, l'épaisseur de la couche de métal déposée doit être inférieure au tiers de l'épaisseur de la résine (figure 3.12).

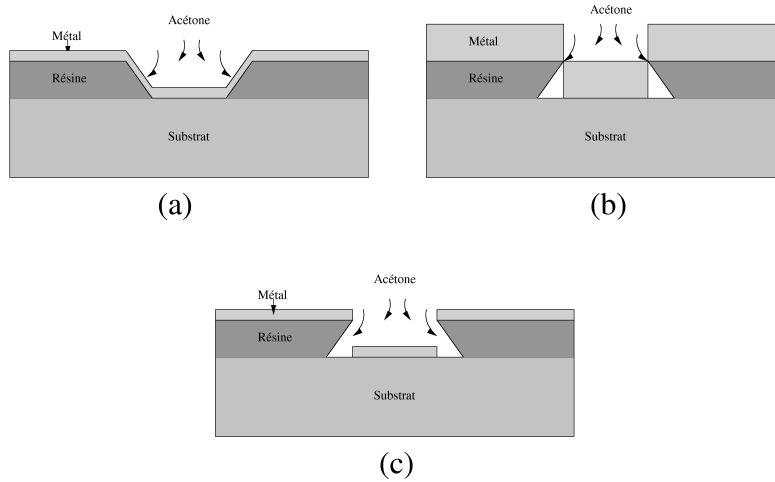


FIG. 3.12 – Dépôt de résine et technique de *lift-off*. (a) Utilisation d'une résine positive. Le métal se dépose sur les flans de pente positive protégeant la résine de l'attaque par l'acétone et rendant le *lift-off* impossible. (b) Utilisation d'une résine inversée, mais l'épaisseur de métal déposée est trop importante, ce qui rend le *lift-off* impossible. (c) Utilisation d'une résine inversée. L'acétone peut venir dissoudre la résine, et révéler le motif métallique à la surface de l'échantillon

3.4 Gravure

En microélectronique, il existe deux grandes méthodes pour graver des motifs à la surface des échantillons : les gravures dites "humides", qui consistent à immerger l'échantillon dans un liquide qui, par réaction chimique, va attaquer les zones à nu du matériau, et les gravures dites "sèches" qui consistent à attaquer le matériau par un bombardement d'ions.

Aujourd'hui, il n'existe pas de procédé humide efficace pour graver les nitrures. Cependant, il existe des procédés de gravure humide dont la vitesse dépend fortement de paramètres tels que la polarité du matériau ou la densité de dislocations, ce qui a permis de développer des procédures de caractérisations simples à mettre en oeuvre et peu coûteuses pour identifier ces paramètres [148].

En ce qui concerne la gravure sèche, il en existe différents types [149] :

- ➔ La gravure ionique (*Ion Beam Etching* - IBE) qui est purement mécanique. Elle n'est pas sélective et, dans le cas des semiconducteurs nitrures, ne permet pas l'obtention de vitesses de gravures suffisam-

ment élevées ($\sim 40 \text{ \AA}/\text{min}$). Elle n'est par conséquent pas très adaptée pour la gravure du GaN.

➔ La gravure ionique réactive ou RIE (*Reactive Ion Etching*), qui est dérivée de la gravure ionique, mais l'attaque mécanique est assistée par une réaction chimique. Cette méthode est plus sélective que la gravure ionique, mais, dans le cas des semiconducteurs nitrures, ne permet toujours pas d'atteindre des vitesses de gravures très élevées (inférieures à $600 \text{ \AA}/\text{min}$). La réaction chimique dans les nitrures se fait par l'utilisation de gaz chlorés.

➔ La gravure par plasma de haute densité, qui permet d'atteindre les vitesses de gravures les plus élevées pour les matériaux nitrures. Il existe deux méthodes couramment employées pour la gravure des nitrures, et qui diffèrent dans la méthode de génération du plasma : l'ICP - *Inductively Coupled Plasma* - et l'ECR - *Electron Cyclotron Resonance*.

Ne possédant pas d'ICP au laboratoire, la technique que j'ai utilisée au cours de ma thèse est la gravure ionique réactive. De nombreux gaz et conditions ont été testés afin d'affiner les paramètres de gravure pour obtenir des vitesses suffisamment élevées, avec une bonne qualité de surface gravée.

Les gaz disponibles dans le bâti de gravure sont les suivants :

➔ Les réactifs chlorés : Cl_2 , BCl_3 , SiCl_4 .

➔ Autres gaz : Ar, O_2 .

Le suivi de la gravure est effectué *in situ* grâce à un système d'interférométrie laser. La longueur d'onde du laser utilisé est de $677,4 \text{ nm}$. En mesurant l'intensité du faisceau laser réfléchi, on observe des oscillations correspondant à une alternance d'interférences constructives et destructives dans la couche de nitrure, dont la période d'oscillation dépend directement de l'épaisseur de la couche, et par conséquent de l'épaisseur e gravée :

$$e = \frac{\lambda}{2n} N_{OSC} \quad (3.1)$$

avec λ , la longueur de la sonde laser, n l'indice de réfraction du matériau qui est de l'ordre de 2,3 dans les semiconducteurs III-N et N_{OSC} le nombre d'oscillations observées. Ainsi, avec ce système, une oscillation correspond à une épaisseur gravée de 150 nm environ.

Les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant la combinaison de gaz BCl_3 (8 sccm), Cl_2 (24 sccm) et Ar (4 sccm), avec une puissance de 88 W, et une tension d'autopolarisation de 276 V. La vitesse de gravure obtenue est de 60 nm/min, et la rugosité du fond de gravure est faible (figure 3.13).

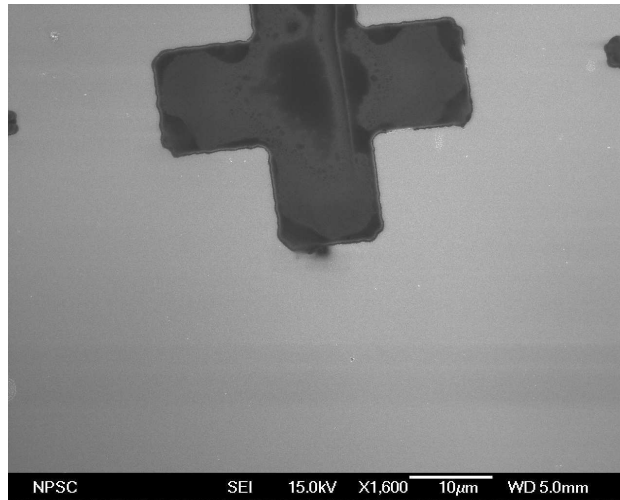


FIG. 3.13 – Image MEB d'un échantillon de GaN après gravure. On peut voir que la rugosité du fond de gravure (autour du motif en forme de croix) est faible.

3.5 Techniques de dépôts

Les métaux sont déposés dans un bâti d'évaporation par faisceau d'électrons dont le principe est donné par la figure 3.14 : les métaux sont disponibles dans la chambre à vide dans 4 creusets. La puissance du canon est de 4 kW. Dans ce bâti sont disponibles de l'or, du titane, de l'aluminium et du nickel.

Des électrons sont extraits d'un filament dans lequel on fait circuler un fort courant. Ensuite, à l'aide de déflecteurs, ces électrons sont dirigés vers le creuset contenant le métal que l'on veut évaporer. Lorsque le courant d'émission des électrons est suffisamment important, le métal chauffe et s'évapore sur l'échantillon que l'on vient placer face au flux de matière.

Le dépôt de SiO_2 est réalisé selon le même principe dans un autre bâti, spécialisé pour les dépôts de diélectriques par faisceau d'électrons.

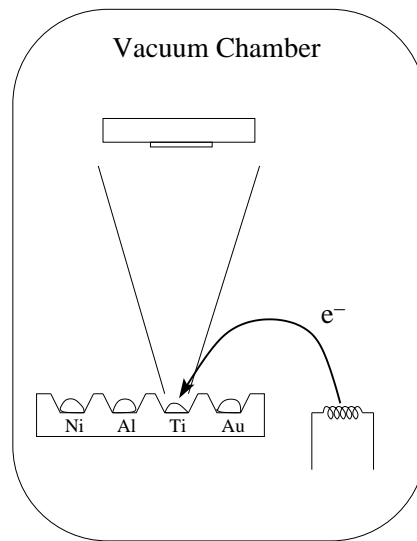


FIG. 3.14 – Schéma du bâti d'évaporation des métaux par faisceau d'électrons

3.6 Les contacts

La qualité des contacts est un élément essentiel dans la réalisation des composants. En effet, ils permettent l'injection des porteurs de charges dans les structures, et servent ainsi d'interfaces entre le composant et le monde extérieur.

À l'équilibre thermodynamique, lorsqu'un métal est mis en contact avec un semiconducteur, les niveaux de Fermi des deux matériaux doivent être alignés. La différence des travaux de sortie (différence d'énergie entre le niveau du vide et le niveau de Fermi) entre le métal et le semiconducteur fait que, pour que les niveaux de Fermi soient alignés, les bandes de valence et de conduction du semiconducteur se courbent. Deux cas se présentent alors pour un semiconducteur de type n [150] :

- ➔ le travail de sortie du métal $q\Phi_m$ est supérieur au travail de sortie $q\Phi_S$ du semiconducteur. Dans ce cas une barrière se forme à l'interface métal/semiconducteur et une zone de charge d'espace apparaît dans le semiconducteur. On obtient alors un contact de type Schottky (figure 3.15). C'est un contact redresseur car il ne laisse passer le courant que lorsque la tension appliquée est une tension positive, supérieure à la hauteur de la barrière Schottky.

➔ à l'inverse, si le travail de sortie du métal est inférieur au travail de sortie du semiconducteur, il n'y a plus de zone dépourvue de porteurs de charges et le contact est dit ohmique (figure 3.16). Les charges peuvent circuler aussi bien en direct qu'en inverse, autrement dit la caractéristique courant-tension $I(V)$ de ce type de contact est linéaire.

Cette situation pour le contact ohmique est rarement vérifiée. En effet, l'affinité électronique du GaN est de 4,1 eV, tandis que les travaux de sorties des métaux sont en général supérieurs (cf. tableau 3.2). La solution consiste à avoir une zone dont le dopage est assez élevé au niveau de l'interface, afin d'y avoir une accumulation d'électrons, ce qui permet de réduire l'épaisseur de la **ZCE** et d'autoriser son franchissement par effet tunnel (cf. figure 3.17).

ZCEZone de Charge
d'Espace

Métal	Travail de sortie (eV)	Résistivité ($10^{-6} \Omega.cm$)
Pt	5.65	9.60
Ni	5.15	6.16
Pd	5.12	9.78
Au	5.10	2.05
W	4.55	4.82
Cr	4.50	11.80
Ti	4.33	39.00
Nb	4.30	15.20
Al	4.28	2.42
Ta	4.25	12.20
Mg	3.66	4.05

TAB. 3.2 – Travail de sortie et résistivité de la plupart des métaux étudiés pour la réalisation de contacts ohmiques [151].

Les structures typiques de contacts ohmiques dans les matériaux III-nitrures consistent en des structures multicouches Ti/Al/Ti/Au ou Ti/Al/-Ni/Au.

3.6.1 Les contacts ohmiques

Un des challenges majeurs dans le développement de composants à base de nitrures III-V est la réalisation de contacts ohmiques très faiblement ré-

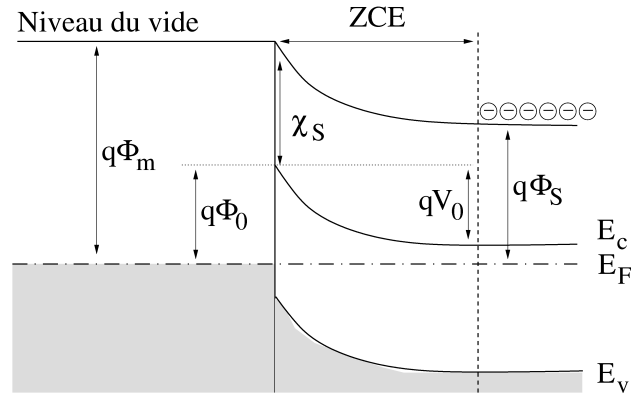


FIG. 3.15 – Diagramme de bandes du contact Metal-Semiconducteur lorsque $q\Phi_m > q\Phi_s$ sur un semiconducteur de type n .

sistifs. En effet, avoir un bon contact ohmique permet d'améliorer l'efficacité et la fiabilité des composants en permettant de diminuer la tension de fonctionnement, et de minimiser l'échauffement dû aux pertes par effet Joule.

Comme nous l'avons vu au début de cette section, pour avoir un bon contact ohmique il faut que le travail de sortie du semiconducteur soit supérieur au travail de sortie du métal de sorte à ce qu'il n'y ait pas apparition d'une zone de charge d'espace. Lorsqu'il n'est pas possible de trouver un métal qui réponde à cette condition, une solution alternative consiste à générer une région fortement dopée dans le semiconducteur à proximité de l'interface avec le métal. Cette zone fortement dopée est obtenue pour du GaN dopé n en déposant une couche de titane que l'on recuit. Lors du recuit les atomes d'azote du GaN diffusent vers le titane pour former une couche, conductive, de TiN [152]. Cette exodiffusion des atomes d'azote laisse des lacunes N dans les couches de surface du GaN. Comme nous l'avons vu dans la section 2.3.4, ces lacunes ont la propriété d'être des dopants de type n . Le titane a de plus la propriété d'avoir un travail de sortie relativement petit, garantissant ainsi une faible hauteur de barrière.

Cependant, le titane seul ne permet pas de réduire significativement la résistance de contact. L'utilisation de l'aluminium, dont le travail de sortie est aussi proche de celui du GaN, a aussi été envisagé, mais l'exodiffusion des atomes d'azote dans l'Al forme une couche d'AlN, qui est plutôt isolante. De plus, les contacts de Ti et d'Al sont très sensibles à l'oxydation, ce qui limite

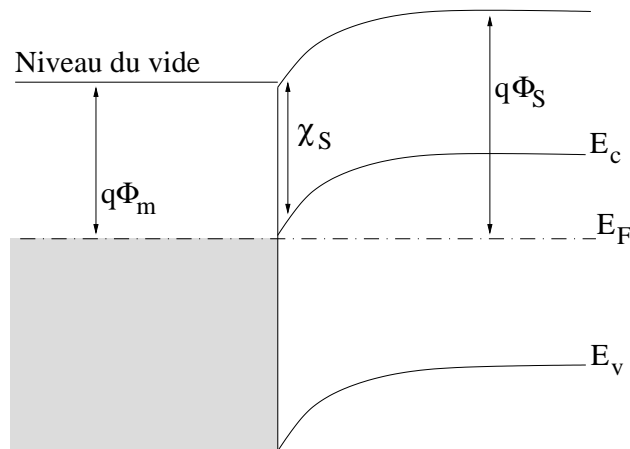


FIG. 3.16 – Diagramme de bandes du contact Metal-Semiconducteur lorsque $q\Phi_m < q\Phi_S$ sur un semiconducteur de type n .

la fiabilité des composants.

C'est pourquoi il faut se tourner vers des structures bi-couches de Ti/Al. Le titane, en contact avec le GaN, a pour effet de piéger les atomes d'azote en formant une couche de TiN. De l'autre côté, l'aluminium va réagir avec le titane pour créer une couche de TiAl_3 [153], qui est beaucoup plus résistante à l'oxydation que le Ti et l'Al pris séparément, ce qui augmente la fiabilité du contact.

Enfin, les soudures étant réalisées à l'aide d'une microsoudreuse à ultrasons avec un fil d'or, il est nécessaire de terminer le contact par une couche d'or. L'inconvénient est que l'or réagit avec l'aluminium, en créant un contact très résistif. Il est donc nécessaire d'isoler la couche d'or de la couche d'aluminium par une couche de titane ou de nickel.

Ainsi, deux paramètres peuvent influencer sur la qualité des contacts : l'épaisseur relative des couches de Ti et d'Al et la température de recuit associée au temps de recuit. Les temps de recuit doivent être suffisamment longs à des températures suffisamment élevées pour permettre la diffusion des atomes N vers le titane et la réaction entre le Ti et l'Al. Ceci dit, des recuits trop longs à des températures trop élevées dégraderaient la morphologie du contact et peuvent induire la décomposition du GaN. Ce sont ces paramètres que je vais étudier dans la suite de cette section afin d'optimiser la qualité

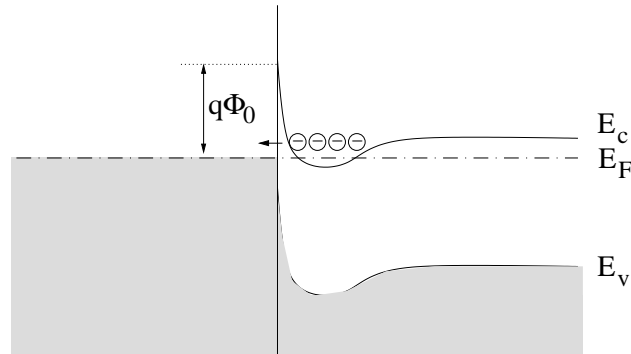


FIG. 3.17 – Diagramme de bandes du contact Metal-Semiconducteur lorsque $q\Phi_m > q\Phi_S$ sur un semiconducteur de type n avec une zone fortement dopée près de l'interface qui permet de réduire drastiquement la ZCE qui peut aisément être franchie par effet tunnel. On a ainsi un comportement ohmique.

de nos contacts ohmiques.

Pour mesurer la résistance des contacts créés, nous utilisons la méthode des lignes de transmission ou TLM - *Transmission Line Method*. Pour cela, on réalise une série de contacts alignés de largeur W et de longueur v (figure 3.18), l'espacement d entre deux contacts consécutifs variant tout au long de la ligne. Ceci permet de mesurer la résistance en fonction de la distance entre contacts. On doit obtenir une droite, la résistivité du matériau étant supposée constante tout au long de la ligne de transmission. La résistance R entre deux contacts séparés d'une distance d est donnée par la formule suivante :

$$R = 2\frac{\sqrt{\rho_C \cdot R_S}}{W} + R_S \cdot \frac{d}{W} \quad (3.2)$$

La pente de cette droite représente la résistivité du matériau (R_S). À la limite, lorsque la distance d entre deux contacts tend vers 0, la résistance du matériau tend elle aussi vers 0 (résistivité finie sur une longueur nulle), il ne reste donc plus que la résistance de contact. Autrement dit, l'ordonnée à l'origine de la droite correspond à deux fois la résistance de contact. Enfin, l'intersection entre la droite et l'axe des abscisses correspond à la longueur de transfert (figure 3.18), qui donne une idée de la partie du contact qui va intervenir dans le transport du courant.

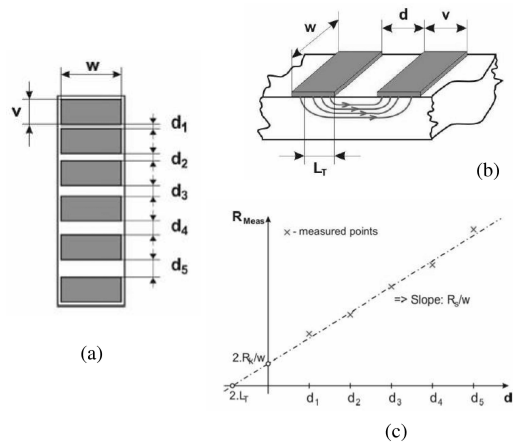


FIG. 3.18 – Méthode des lignes de transmission : (a) ligne TLM, (b) représentation du passage du courant entre deux contacts, (c) courbe TLM expérimentale.

Le motif TLM réalisé sur les différents échantillons est donné sur la figure 3.19. Ce motif contient 3 lignes de contacts de $50 \times 100 \mu\text{m}^2$, avec la distance entre deux contacts consécutifs valant respectivement :

Ligne I : 40 μm , 60 μm , 120 μm , 180 μm et 220 μm

Ligne II : 10 μm , 20 μm , 30 μm , 40 μm , 50 μm et 60 μm

Ligne III : 10 μm , 30 μm , 60 μm , 90 μm et 120 μm

Ensuite pour chaque échantillon, on a fait varier soit l'épaisseur des couches de titane, soit le temps de recuit afin de voir l'influence de ces deux paramètres dans la qualité du contact.

Les structures réalisées sur chaque échantillon sont données dans le tableau 3.3. Les différents recuits subits par chaque échantillon sont quant à eux résumés dans le tableau 3.4. Des mesures TLM sont effectuées pour chaque échantillon avant recuit, puis après chaque recuit. Toutes les mesures $I(V)$ sont réalisées à l'aide d'un analyseur de paramètres KEITHLEY 4200.

Avant recuit, la caractéristique $I(V)$ prise entre deux contacts montre clairement un effet non ohmique. Pour commencer à avoir un contact ohmique, l'échantillon doit subir un recuit d'au moins 5 minutes à 500°C (figure 3.20).

Les meilleurs résultats sont obtenus après un recuit de 5 minutes à 700°C . La résistance spécifique de contact ρ_C est alors de l'ordre de $1 \times 10^{-4} \Omega.\text{cm}^2$.

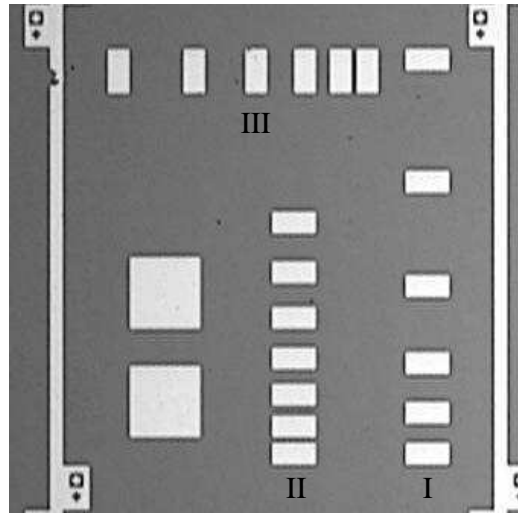


FIG. 3.19 – Motif TLM réalisé sur les échantillons.

Echantillon	Structure
L004	Ti : 300 Å / Al : 700 Å / Ti : 100 Å / Au : 1000 Å
L005	Ti : 200 Å / Al : 700 Å / Ti : 200 Å / Au : 1000 Å
L006	Ti : 200 Å / Al : 700 Å / Ti : 200 Å / Au : 1000 Å
L007	Ti : 300 Å / Al : 700 Å
L008	Ti : 200 Å / Al : 700 Å / Ti : 200 Å / Au : 1000 Å
L009	Ti : 300 Å / Al : 700 Å / Ti : 100 Å / Au : 1000 Å
L010	Ti : 300 Å / Al : 700 Å / Ti : 100 Å / Au : 1000 Å

TAB. 3.3 – Structure des contacts réalisés sur chaque échantillon.

Echantillon	300°C	400°C	500°C	550°C	600°C	700°C
L004	5min	5min	5min	5min	5min	
L005	5min	5min				
L006						
L007	5min		15min			
L008	5min	5min	5min	5min	5min	
L009						5min+5min
L010						

TAB. 3.4 – Temps de recuit aux différentes températures pour chaque échantillon.

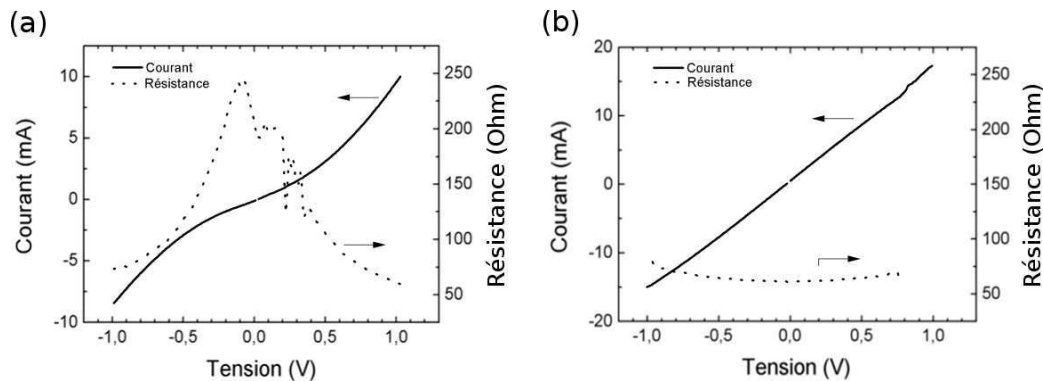


FIG. 3.20 – Caractéristiques courant-tension (a) avant et (b) après un recuit de 5 minutes à 500°C.

Nous avons vérifié que ces conditions de recuit ne dégradent pas la surface du GaN, en comparant l'état de surface, observé par AFM, d'un échantillon de GaN avant et après un recuit de 5 minutes à 700°C (figure 3.22). On voit nettement sur ces 2 images que la surface de l'échantillon n'a pas été dégradée par le recuit.

Concernant les épaisseurs des couches de titane, les meilleurs résultats sont obtenus pour les structures dont les deux couches de titane valent respectivement 300 Å et 100 Å, les résistances de contacts des structures dont les deux couches de Ti valent 200 Å étant environ 10 fois plus élevées.

3.6.2 Les contacts Schottky

On obtient un contact Schottky sur un matériau de type n lorsque le travail de sortie du semiconducteur est inférieur au travail de sortie du métal. Il apparaît alors à l'interface metal/semiconducteur une barrière de potentiel qui induit une zone de charge d'espace (ZCE) dans le semiconducteur (figure 3.15). Si l'on applique une polarisation inverse entre le métal et le semiconducteur, les charges sont repoussées et la profondeur de la ZCE augmente, ce qui empêche la circulation du courant. A l'inverse, en polarisation directe, la hauteur de barrière du semiconducteur vers le métal diminue et le courant peut circuler lorsque la tension appliquée est suffisante (supérieure à la hauteur de la barrière Schottky).

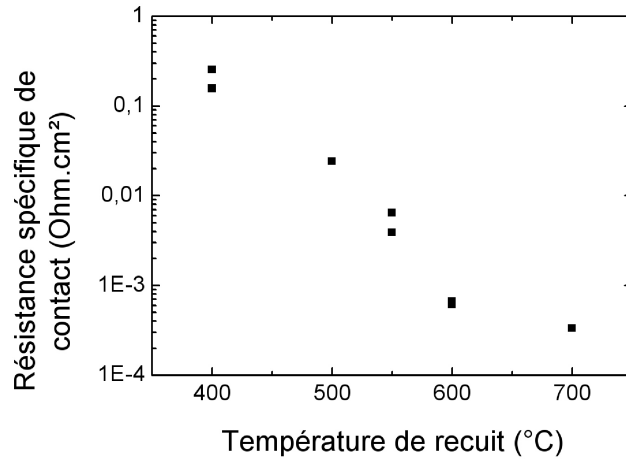


FIG. 3.21 – Résistance spécifique de contact en fonction de la température de recuit.

Un contact Schottky se comporte alors comme une diode, et un schéma équivalent basique du contact est donné par la figure 3.23 : une diode idéale en parallèle avec une conductance (correspondant aux fuites), et une résistance série.

Pour remonter aux paramètres du contact Schottky, il est intéressant de regarder deux caractéristiques : la caractéristique $I(V)$ représentant le courant en fonction de la tension appliquée et la caractéristique $C(V)$ représentant la capacité en fonction de la tension appliquée.

Méthode $I(V)$ Tout le détail de la théorie développée ci-après est donné dans [150].

La valeur du courant en fonction de la tension appliquée est donnée par la formule suivante :

$$I = I_S \left[\exp \left(\frac{qV - IR_S}{nkT} \right) - 1 \right] + \frac{V}{R_P} \quad (3.3)$$

avec I_S le courant de saturation, n le facteur d'idéalité de la diode Schottky, R_S la résistance série et R_P la résistance parallèle.

A faible tension, le courant dans la structure est faible, le terme $I.R_S$ dans l'exponentielle est négligeable, et la formule ci-dessus peut être approximée

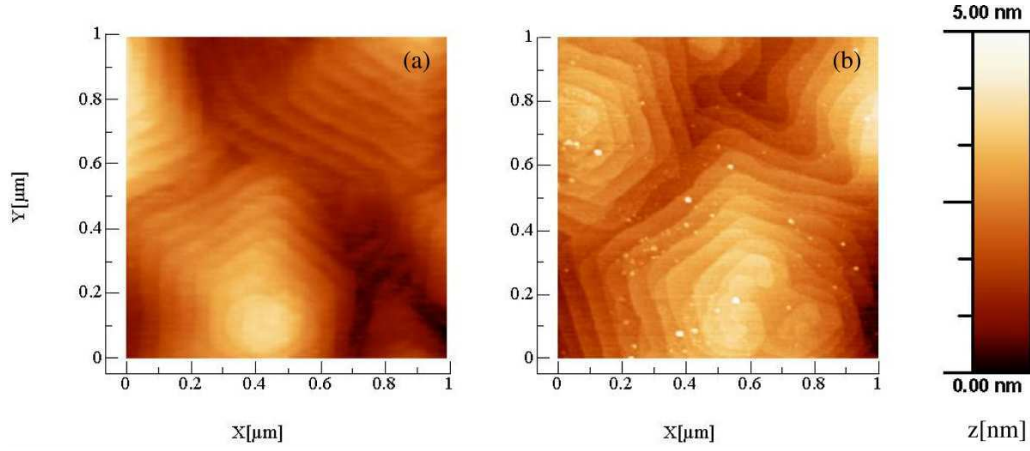


FIG. 3.22 – Image AFM de la surface d'un échantillon de GaN (a) avant et (b) après un recuit de 5 min à 700°C.

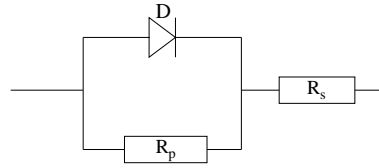


FIG. 3.23 – Schéma équivalent du contact Schottky.

par :

$$I = I_S \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] + \frac{V}{R_P} \quad (3.4)$$

Ainsi, on peut ajuster les paramètres de cette équation pour la faire correspondre aux courbes expérimentales et ainsi extraire les paramètres I_S , n , et R_P .

R_S est quant à lui obtenu en calculant la pente de la caractéristique à tension élevée (c'est à dire lorsque la diode est passante).

De plus, on sait que le courant de saturation I_S est donnée par :

$$I_S = SR^*T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{k_B T}\right) \quad (3.5)$$

avec S la surface du contact, R^* la constante de Richardson effective ($R^* =$

$R\frac{m^*}{m_0}$ avec $R = 120 \text{ AK}^{-2}\text{cm}^{-2}$).

On peut ainsi calculer la valeur de la hauteur de barrière Φ_b :

$$\Phi_b = -\frac{k_B T}{q} \ln \frac{I_S}{S R^* T^2} \quad (3.6)$$

Méthode C(V) La zone de déplétion (ou ZCE) d'une barrière Schottky se comporte comme une capacité plane.

Ainsi, lorsque l'on est en polarisation inverse, la valeur de la capacité est directement liée à la largeur de la ZCE. Comme nous l'avons vu, la ZCE augmente lorsque la polarisation en inverse augmente, ce qui implique que la capacité du contact Schottky diminue lorsqu'on augmente la polarisation inverse. L'équation donnant la valeur de la capacité en fonction de la tension appliquée est donnée par :

$$C = S \left(\frac{\epsilon_s q N_d}{2} \right)^{(1/2)} (V_i + V_0)^{(1/2)} \quad (3.7)$$

avec V_0 la valeur de la barrière Schottky vue par le semi-conducteur, V_i la tension inverse appliquée, S la surface du contact et N_d la valeur du dopage dans le matériau.

En traçant la courbe $1/C^2$ en fonction de la tension appliquée, on doit obtenir une droite, dont le coefficient directeur nous permet de calculer la valeur du dopage dans le matériau (figure 3.24). Ceci n'est évidemment valable que dans le cas où le dopage est uniforme. Dans le cas où le dopage n'est pas constant dans le semiconducteur, on peut alors à l'aide de cette technique remonter au profil de dopage.

De plus, en extrapolant la courbe, l'intersection de la droite $1/C^2$ en fonction de V avec l'axe des abscisses nous permet de remonter à la valeur de la hauteur de la barrière Schottky.

Afin de réaliser des contacts Schottky, on a réalisé trois échantillons dont les paramètres, mesurés expérimentalement, sont donnés dans le tableau 3.5. Sur chaque échantillon sont réalisés des diodes circulaire de 220 μm et de 420 μm de diamètre. Le contact Schottky est une structure Ni/Au, avec 300 Å de Ni et 1000 Å d' Au. Afin de mesurer les caractéristiques du contact Schottky, un contact ohmique est déposé sur toute la surface de l'échantillon autour

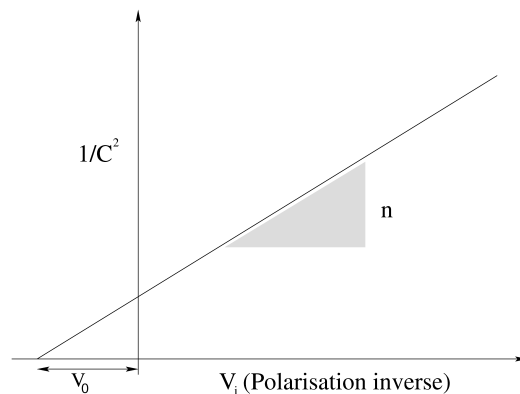


FIG. 3.24 – Courbe $1/C^2(V)$ théorique pour un contact Schottky en considérant un dopage constant dans le semiconducteur.

des contacts Schottky.

Echantillon	épaisseur e	dopage n	ϕ_b (I(V))	ϕ_b (C(V))
L017	4 μm	$3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$0,64 \pm 0,02 \text{ eV}$	$1,1 \pm 0,1 \text{ eV}$
E600	1,8 μm	$1,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$0,82 \pm 0,01 \text{ eV}$	$1,10 \pm 0,05 \text{ eV}$
E967	0,6 μm	$8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	-	$1,00 \pm 0,03 \text{ eV}$

TAB. 3.5 – Paramètres des échantillons réalisés pour tester le contact et hauteurs des barrières Schottky de chaque échantillon mesurés à l'aide des méthodes I(V) et C(V).

Pour chaque échantillon, les caractéristiques I(V) sont mesurées avec un analyseur de paramètres Keithley 4200 et les caractéristiques C(V) à l'aide d'un capacimètre HP4274A, relié à l'analyseur de paramètres (tableau 3.5). La fréquence pour les mesure C(V) est de 100 kHz, et a été choisie en mesurant les valeurs de la capacité d'un contact Schottky à une tension donnée pour chaque fréquence du capacimètre, puis en se plaçant dans une zone où la capacité ne varie pas avec la fréquence.

On observe bien un comportement redresseur, avec une tension seuil en direct de l'ordre de 0,7 V. Ensuite, la résistance parallèle et le facteur d'idéalité sont extraits des courbes I(V) en ajustant les paramètres de l'équation 3.4 (figure 3.25).

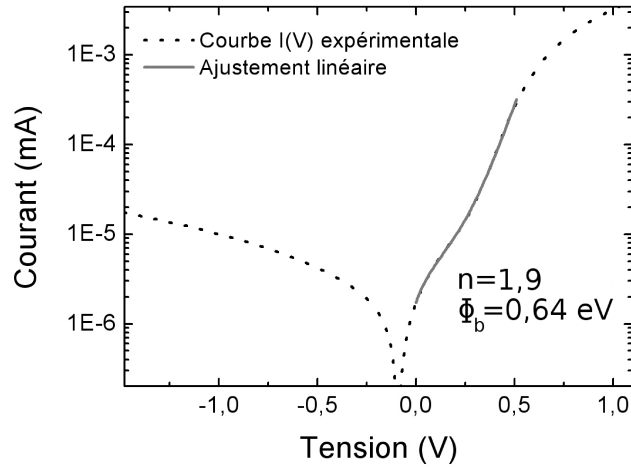


FIG. 3.25 – Courbe I(V) expérimentale et courbe calculée pour ajuster les paramètres. Ainsi, en restant dans la zone où l’approximation pour les faibles courants est valable, on arrive à avoir une bonne adéquation entre la courbe expérimentale et l’équation 3.4.

En général, on observe une dégradation du contact en termes de facteur d’idéalité et de résistance parallèle quand la taille du contact augmente. Pour les contacts de 220 μm , n vaut environs 1,3 et pour les motifs de 420 μm n est d’environ 1,8. Les facteurs d’idéalités élevés sont caractéristiques des matériaux nitrures. Des facteurs d’idéalités supérieurs à 1 peuvent être associés à différents effets [154] : présences d’états d’interfaces dans un oxyde mince situé entre le métal et le semiconducteur, courants tunnel, diminution de la barrière Schottky due au potentiel image, courants de génération/recombinaison dans la zone de charge d’espace. Ces quatre modèles décrivent des cas extrêmes des contacts Schottky (couche interfaciale, fort dopage, forts champs, pièges dans la ZCE), et tous supposent une interface spatialement homogène, et plus ou moins plate à l’échelle atomique entre le métal et le semiconducteur. En prenant en compte la forte densité de défauts structuraux dans les semiconducteurs nitrures, les barrières Schottky sont supposées être inhomogènes, ce qui justifie une augmentation du facteur d’idéalité selon les modèles décrits par Werner *et al.* [154].

En ce qui concerne la hauteur de barrière ϕ_b , on observe une différence significative entre la valeur mesurée par I(V), qui est d’environ 0,7 eV, et celle

mesurée par la méthode $C(V)$ tournant autour de 1 eV. Ceci est caractéristique de l'inhomogénéité de la hauteur de barrière Schottky sur la surface de l'échantillon, la technique $I(V)$ donnant la valeur minimum de la hauteur de barrière, tandis que la méthode $C(V)$ en donne une valeur moyenne sur toute la surface du contact [154].

En conclusion, on a pu réaliser de bon contacts Schottky, avec un bon effet redresseur et une résistance série assez faible (de l'ordre de la dizaine d'Ohms). Par contre les résistances parallèles des diodes Schottky réalisées sont relativement faible (quelques $k\Omega$), ce qui signifie qu'il y a des fuites assez importantes. Ces fuites proviennent essentiellement de la forte densité de dislocations [155, 156, 157]. Ceci peut être amélioré en oxydant légèrement l'échantillon avant de déposer le métal. En effet, l'oxydation se faisant préférentiellement au niveau des dislocations, cela permet de limiter les fuites [158, 159, 160, 161].

TECHNIQUE DE MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE CONDUCTIVE (C-AFM)

CET OUTIL de caractérisation combine la microscopie à force atomique, qui nous permet de visualiser la topographie de la surface de l'échantillon, avec les techniques classiques de mesures électriques courant/tension. Cette méthode consiste à utiliser la pointe de l'AFM pour réaliser un contact électrique avec l'échantillon. En appliquant une différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon, on va mesurer le courant le traversant localement et, en comparant avec l'image de la topographie, déterminer l'origine, par exemple, des courants de fuite.

Dans ce chapitre je vais détailler les principes de cette technique de caractérisation que j'ai mise au point au sein du laboratoire, puis je vais présenter les principaux problèmes que l'on peut rencontrer en effectuant ce type de mesure.

AFM

Microscopie à
Force Atomique

4.1 Microscopie à force atomique : généralités

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de caractérisation de surface qui permet d'imager la topographie des échantillons avec une résolution verticale de l'ordre de la monocouche atomique. La résolution latérale que l'on peut obtenir avec cette technique dépend principalement du rayon de courbure de la pointe utilisée, et est typiquement de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Cette méthode utilise les forces d'interaction à courte distance entre les atomes de surface de l'échantillon avec les atomes d'une pointe montée au bout d'un levier flexible (cantilever). Ces forces d'interaction sont représentées sur la figure 4.1. Lorsque l'on approche la pointe de l'échantillon, il y a, dans un premier temps, une force d'attraction entre la pointe et la surface (force de Van der Waals). Si l'on continue à approcher la pointe de la surface, l'interaction électrostatique entre les électrons des cortèges électroniques induit une force répulsive. Cette attraction/répulsion entre les atomes surfaciques et la pointe sondeuse entraîne la flexion du cantilever, et la mesure de cette flexion, effectuée en observant la déflexion d'un faisceau laser sur la face arrière du levier, permet de calculer la force d'interaction entre la surface sondée et la pointe (figure 4.2). Une analyse sur notre système de la déflexion du laser en fonction de la position verticale de la pointe est donnée par la figure 4.3.

Il existe trois modes de fonctionnement de l'AFM :

mode contact On utilise dans ce cas les forces répulsives entre la pointe et la surface. Un système d'asservissement modifie la position verticale de la pointe afin de garder une déflexion du laser constante, autrement dit on travaille avec une force d'interaction constante entre la pointe et la surface. Les variations de la position de la pointe sont enregistrées afin d'avoir une image de la topographie de la surface. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle entraîne une usure rapide des pointes et/ou de la surface de l'échantillon.

mode non-contact Le principe est similaire au mode contact, sauf que dans ce cas on utilise les forces attractives entre la pointe et l'échantillon. Ce mode est peu utilisé car les forces mises en jeu sont faibles, et nécessitent de travailler dans un environnement à faible bruit.

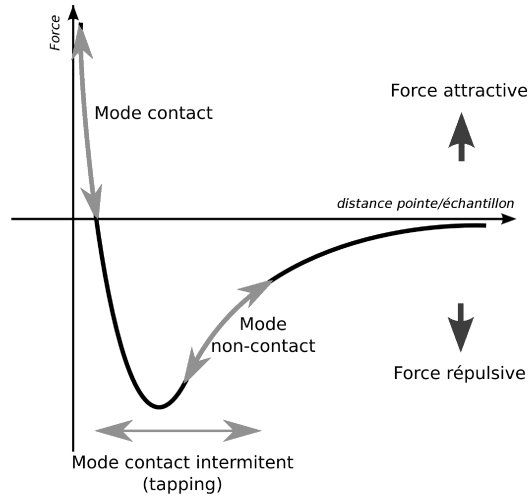


FIG. 4.1 – Différents modes d'utilisation de l'AFM.

mode contact intermittent (ou mode *tapping*) Ce mode consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance, typiquement de l'ordre de la centaine de kHz, avec une certaine amplitude. Quand la pointe interagit avec la surface, essentiellement de façon répulsive, la fréquence de résonance change et l'amplitude décroît. La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier. C'est le mode le plus utilisé en pratique, car il permet d'obtenir de très bonnes résolutions et préserve la surface de l'échantillon et/ou la pointe.

Une image AFM d'un échantillon de GaN synthétisé par **EJM** est donnée par la figure 5.13. On retrouve sur cette image les caractéristiques de la morphologie de surface d'un échantillon dont la croissance a été effectuée par **EJM** : la surface est relativement lisse, avec une rugosité RMS typique de 1,5 nm sur des images de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, et consiste en un réseau de terrasses séparées par des marches de 2 à 3 Å de haut, ce qui correspond à la hauteur d'une monocouche de GaN ($\sim 2,6 \text{ \AA}$). Ces terrasses forment des monticules hexagonaux en spirale qui peuvent être corrélées avec les dislocations mixtes [142].

EJM

Épitaxie par
Jets
Moléculaires

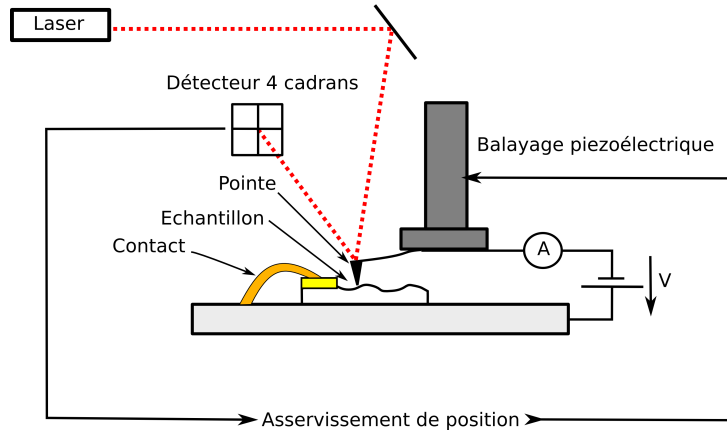


FIG. 4.2 – Montage expérimental pour les mesures d'AFM conducteur.

4.2 AFM Conducteur

C-AFM

Microscopie à
Force Atomique
Conductive

On appelle **C-AFM** la technique qui consiste à utiliser la pointe de l'AFM pour appliquer une tension localement à la surface de l'échantillon, et à mesurer le courant le traversant. Cette méthode permet d'avoir une image en courant de la surface de l'échantillon et de visualiser ainsi d'éventuelles inhomogénéités de courant en relation avec la topographie de l'échantillon. Grâce à cela, on peut, entre autre, déterminer l'origine de points chauds de courants.

Pour ce faire, on utilise l'AFM en mode contact, et la tension est appliquée entre la platine porte échantillon et la pointe, qui doit être la plus conductrice possible afin de limiter la chute de tension due à la résistance de la pointe. De plus, la surface de contact pointe/surface étant très petite, de l'ordre de 1 à 10 nm selon la résolution de la pointe utilisée, les courants mesurés vont être très faibles, de l'ordre de quelques picoampères. Il est donc nécessaire d'utiliser un amplificateur de courant, qui doit idéalement être situé le plus près possible de la pointe afin de garder un bon rapport signal sur bruit. Pour ce faire, on utilise le module spécifique C-AFM développé par Veeco Instruments. Le niveau de bruit obtenu grâce à ce système est d'environ 1 pA (figure 4.5).

Les échantillons étant synthétisés sur un substrat isolant de saphir, le contact face arrière est pris à la surface de l'échantillon, après gravure (pour atteindre la couche de GaN enterrée) et dépôt d'un contact ohmique.

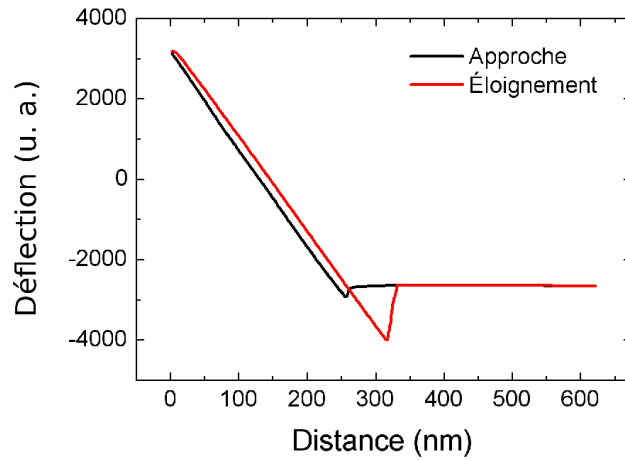


FIG. 4.3 – Mesure de la déflexion du laser en fonction de la position de la pointe par rapport à la surface de l'échantillon.

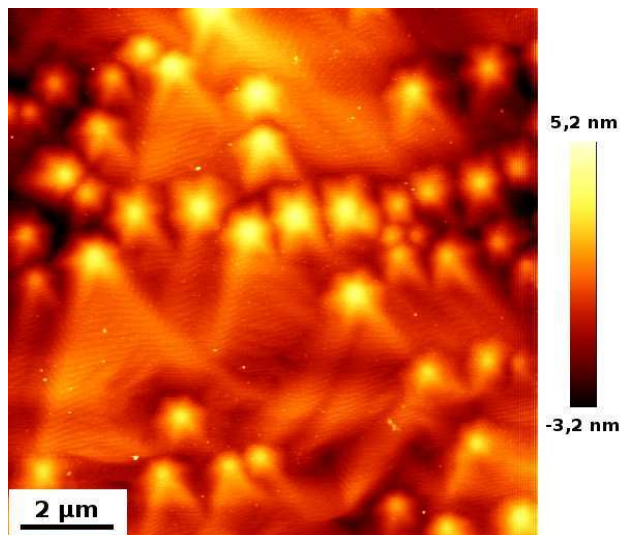


FIG. 4.4 – Image typique de la morphologie de surface d'un échantillon de GaN synthétisé par épitaxie par jets moléculaires.

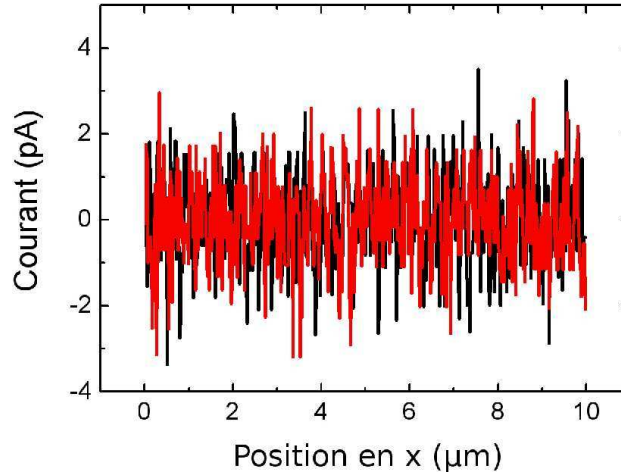


FIG. 4.5 – Niveau de bruit du système mesuré en appliquant une tension de 0 V, avec la pointe en balayage à la surface d'un échantillon de GaN.

4.3 Choix de la pointe

La pointe est un élément majeur de la mesure : elle va déterminer d'une part la résolution latérale des images topographiques et d'autre part la résolution en courant. Afin d'avoir la meilleure résolution en courant possible, il faut choisir des pointes très conductrices. Ces pointes conductrices sont en général des pointes en silicium dopées n à l'antimoine, sur lesquelles est déposé un revêtement conducteur. Usuellement, ce revêtement est métallique (par exemple un alliage Pt/Ir ou Co/Cr), mais il existe aussi des pointes recouvertes par une couche de diamant fortement dopé, qui a l'avantage d'être mécaniquement plus résistante.

Les pointes utilisées au cours de ma thèse sont de type SCM-PIT (figure 4.6), modèle commercialisé par Veeco Probes. Ce sont des pointes silicium dopé type n à l'antimoine et revêtues d'un alliage Pt/Ir de 20 nm d'épaisseur déposé sur une couche de Cr de 3 nm. Les paramètres principaux de la pointe sont les suivants (le schéma de la figure 4.6 donnant la représentation physique de ces différents paramètres) :

Angle avant (FA) $25^\circ \pm 2,5^\circ$

Angle arrière (BA) $15^\circ \pm 2,5^\circ$

Angle de côté (SA) $22,5^\circ \pm 2,5^\circ$

Rayon de courbure nominal 20 nm

Rayon de courbure maximal 25 nm

Éloignement nominal de la pointe par rapport au bord du cantilever (TSB)

15 $\mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$

Hauteur de la pointe (h) *non communiqué*

Constante de raideur (k) entre 1 N/m et 5 N/m (valeur nominale : 2,8 N/m)

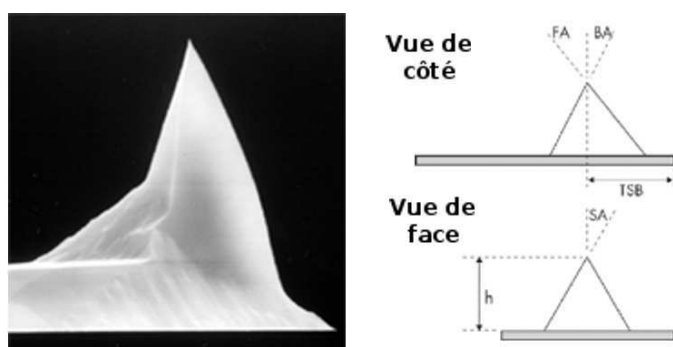


FIG. 4.6 – Image par microscopie électronique à balayage d'une pointe SCM-PIT. Le schéma associé représente les différents paramètres de la pointe.

4.3.1 Contact pointe/échantillon et caractéristiques I(V)

On sait que le contact pointe/échantillon est un contact Schottky. En effet, comme on l'a vu au chapitre 3.6, il n'existe pas de métaux permettant d'obtenir directement un contact ohmique sur du GaN.

La figure 4.7 donne la valeur du courant traversant l'échantillon en fonction de la position en z de la pointe, autrement dit de la force de contact entre la pointe et la surface. Le courant mesuré est nul tant que la pointe est trop loin de la surface, puis augmente progressivement lorsqu'elle entre en contact avec la surface jusqu'à atteindre un plateau. Afin d'avoir la meilleure résolution de détection, il faut appliquer une force de contact suffisante afin de se situer sur ce plateau. Cependant, si l'on applique une force trop importante, la durée de vie de la pointe diminue.

Un des avantages du système C-AFM est qu'il nous permet de placer la pointe sur l'échantillon et de faire une mesure de courant en fonction de la tension sur ce point. Cependant, l'inconvénient de ce type de mesure est que l'on a toujours une

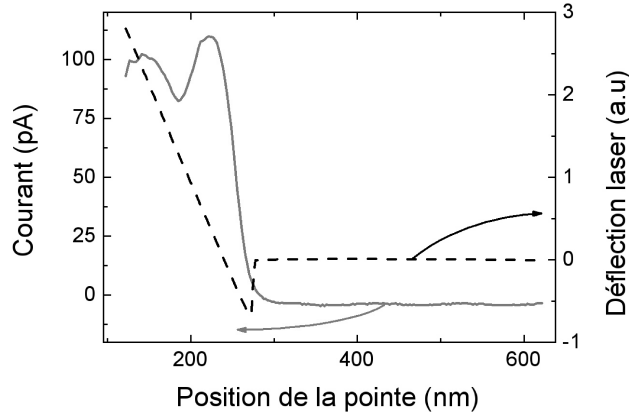


FIG. 4.7 – Mesure du courant en fonction de la force appliquée sur la pointe.

dérive de la position de la pointe, et il est donc difficile de se placer précisément, et de rester sur le point que l'on désire mesurer.

4.3.2 Fragilité de la pointe

Les pointes C-AFM peuvent subir une détérioration mécanique, qui va jouer sur la qualité de l'image topographique, ou une détérioration électrique, qui va perturber l'image en courant.

Les détériorations mécaniques sont dues principalement à l'usure de la pointe qui frotte sur la surface de l'échantillon. Cette usure va être d'autant plus rapide que la force d'appui de la pointe sur la surface de l'échantillon est grande. Cette détérioration se traduit par une image topographique floue, dans laquelle on ne distingue plus les marches atomiques. Il peut aussi arriver que l'extrémité de la pointe soit rompue par des variations brusques de la topographie, provoquées, par exemple, par la présence de poussières à la surface de l'échantillon. On observe alors un dédoublement de l'image due à la présence d'extrémités multiples à cause de la brisure de la pointe. Ces usures mécaniques peuvent être limitées en appliquant une force d'appui la plus faible possible et en travaillant sur des échantillons très propres.

En ce qui concerne la détérioration électrique, elle est principalement due à l'oxydation de l'extrémité de la pointe lorsque la puissance dissipée par le courant la traversant est trop importante. Pour éviter cette forme de dégradation, il faut limiter l'intensité du courant dans la pointe à des valeurs inférieures à une dizaine de nanoampères.

4.4 Relations courant/topographie

Il arrive, lorsque les courants appliqués sont relativement élevés, que la mesure en courant influe sur l'image de la surface de l'échantillon. Cette influence peut être non destructive, c'est-à-dire que le phénomène lié au fort courant observé sur l'image de topographie disparaît lorsque l'on ramène la tension de la pointe à 0 V, ou à l'inverse cette influence peut être destructive, c'est-à-dire que l'état de surface a été modifié par le passage du courant.

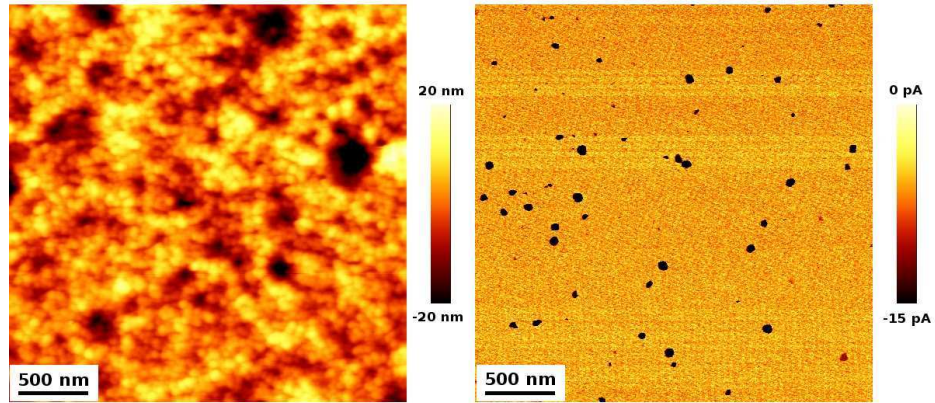
La figure 4.8 est représentative du premier cas : à 0,05 V, les courants sont faibles et les images de surface et de courant sont décorréélées. Par contre, pour une tension appliquée de 1 V, les courants traversant l'échantillon sont par endroits très élevés (>10 nA), ce qui se traduit sur l'image de surface par l'apparition de points blancs correspondant à une déflexion vers le haut de la pointe. À l'inverse, pour une tension appliquée de -1 V, des points noirs correspondant à une déflexion vers le bas de la pointe apparaissent sur les zones de fort courant.

La figure 4.9 est une image de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ de la surface d'un échantillon de GaN, après avoir balayé une zone de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, au centre de l'image, avec une tension de 5 V appliquée sur la pointe et une densité de courant moyenne de 20 000 A/cm². En dehors de la zone centrale, on reconnaît la topographie typique de la surface d'un échantillon de GaN, avec les terrasses atomiques qui s'enroulent pour former des monticules en spirale. La différence de topographie de la zone centrale est attribuée à une oxydation de la surface.

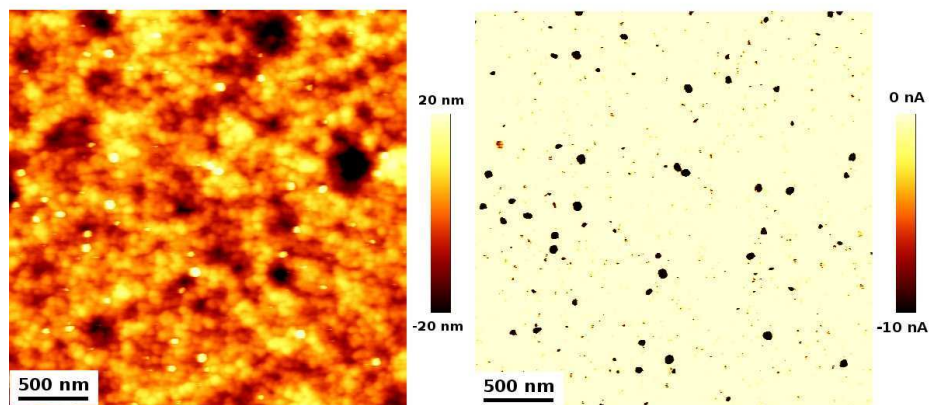
4.5 Conclusion

J'ai mis au point au cours de ma thèse la technique de microscopie à force atomique conductive (C-AFM). Cet outil de caractérisation dérive de la microscopie à force à atomique. Pour ce faire, j'ai utilisé des pointes conductrices de type SCM-PIT qui permettent de mesurer le courant traversant localement l'échantillon en fonction du potentiel appliqué. Ces pointes sont recouvertes d'un alliage Pt:Ir ce qui leur confère une faible résistivité. Leur inconvénient réside dans leur fragilité, aussi bien mécanique qu'électrique. Néanmoins, la durée de vie de ces pointes peut-être garantie en faisant attention aux conditions de mesure, en évitant notamment que la puissance traversant la pointe soit trop importante. De plus, j'ai pu constater un phénomène d'oxydation de surface lorsque la puissance dissipée dans l'échantillon est trop grande. Enfin, j'ai observé que, lorsque les valeurs de courant sont trop

(a) 0,05 V



(b) 1 V



(c) -1V

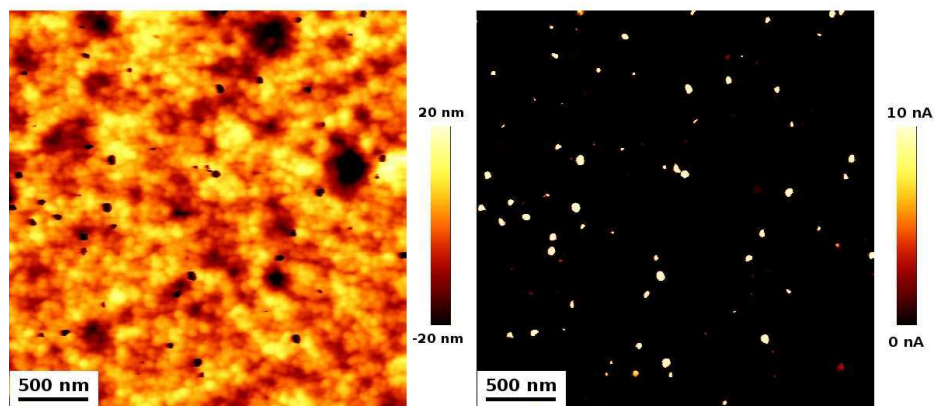


FIG. 4.8 – images de surface (à gauche) et en courant (à droite) d'un échantillon de GaN orienté $(11\bar{2}2)$ pour différentes tensions appliquées.

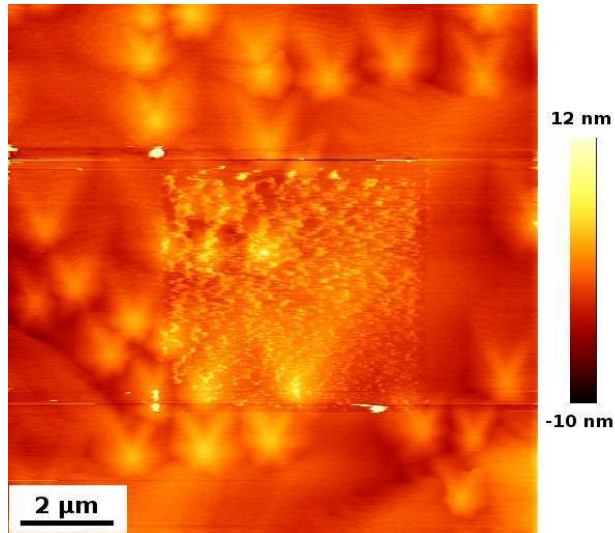


FIG. 4.9 – Topographie de surface d'un échantillon de GaN de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, la zone centrale de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ayant au préalable été scannée avec une tension de 5 V.

importantes, l'image de topographie était perturbée.

BARRIÈRES SIMPLES

CE CHAPITRE est consacré à l'étude des phénomènes de transport électronique dans des échantillons constitués par une barrière simple d'AlN ou d'AlGaN dans une matrice de GaN. Analyser les mécanismes qui vont permettre à un électron de franchir ou non la barrière est de première importance afin de comprendre les phénomènes observés dans des structures plus complexes, comme par exemple les diodes tunnel résonantes qui seront étudiées au chapitre 6.

Après avoir introduit les mécanismes de transport pouvant intervenir dans ce type d'échantillon, je vais commencer mon étude par une analyse détaillée d'échantillons GaN/AlN polaires, c'est-à-dire dont la croissance a été effectuée selon l'orientation (0001). Suite à ça, je vais présenter la structure électronique de ces échantillons étudiés par la théorie, puis discuter de la qualité structurale des barrières, à l'aide d'analyses **AFM** et **TEM** haute résolution. Ensuite, je vais m'intéresser à la répartition des charges autour de la barrière par des mesures de capacité en fonction de la tension, avant de sonder par photoluminescence la répartition du champ électrique dans la structure lorsqu'une tension y est appliquée. Enfin, je terminerai l'étude des échantillons polaires en regardant la conductivité locale par AFM conducteur.

Suite à ça, je vais présenter les résultats obtenus en remplaçant la barrière

AFM

Microscopie à
Force Atomique

TEM

Microscopie
Électronique à
Transmission

d'AlN par une barrière d'AlGaIn, et étudier l'effet de la composition de la barrière. Je terminerai par une étude faite sur des échantillons semi-polaires orientés (11 $\bar{2}$ 2)

5.1 Les différents mécanismes de transport

Dans cette section je vais m'intéresser aux différents mécanismes permettant à un électron de franchir une barrière de potentiel. La compréhension de ces mécanismes et leur importance relative dans le système GaN/AlN est nécessaire pour appréhender les propriétés de transport électronique dans nos hétérostructures.

5.1.1 Transport tunnel à travers la barrière

Lorsqu'une particule rencontre une barrière de potentiel, les lois de la mécanique quantique nous montrent que cette particule a une certaine probabilité de franchir la barrière, même dans le cas où l'énergie de la particule est inférieure à l'énergie de la barrière [162]. Cette probabilité est donnée par la fonction d'onde de la particule, obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta\Psi(\vec{r},t) + V(\vec{r},t) \cdot \Psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) \quad (5.1)$$

avec $\Psi(\vec{r},t)$ la fonction d'onde de la particule, m^* sa masse effective, $V(\vec{r},t)$ le potentiel dans lequel elle est plongée et \hbar la constante de Planck.

Pour simplifier l'équation est considérée unidimensionnelle et indépendante du temps :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right\} \phi(x) + V(x) \cdot \phi(x) = E\phi(x) \quad (5.2)$$

avec E l'énergie de la particule.

De la résolution de cette équation, dans le cas d'une barrière rectangulaire, on obtient :

– Avant la barrière :

$$\phi(x) = A \exp(-ikx) + B \exp(ikx) \quad \text{avec } k = \sqrt{\frac{2m^*E}{\hbar^2}} \quad (5.3)$$

– Dans la barrière :

$$\phi(x) = C \exp(-\alpha x) + D \exp(\alpha x) \quad \text{avec } \alpha^2 = \frac{2m^*(E - V)}{\hbar^2} \quad (5.4)$$

– Après la barrière :

$$\phi(x) = F \exp(-ikx) \quad \text{avec } k = \sqrt{\frac{2m^*E}{\hbar^2}} \quad (5.5)$$

L'allure de cette fonction d'onde dans les différentes régions de l'espace est représentée par le schéma 5.1. Les coefficients A, B, C, D et F sont déterminés en sachant que la fonction d'onde et sa dérivée sont continues aux interfaces. Le rapport entre ces coefficients nous permet de calculer le coefficient de transmission T , qui représente la probabilité de franchissement de la barrière par la particule :

$$T = \left| \frac{F}{A} \right|^2 = \frac{4E(E - V)}{V^2 \sin^2(\alpha a) + 4E(E - V)} \quad (5.6)$$

Dans le cas où l'énergie E de la particule est inférieure au potentiel V , α est un nombre complexe, imaginaire pur, et l'équation devient :

$$T = \left| \frac{F}{A} \right|^2 = \frac{4E(V - E)}{V^2 \sinh^2(\gamma a) + 4E(V - E)} \quad (5.7)$$

avec $\gamma = \sqrt{\frac{2m^*(V-E)}{\hbar^2}}$

La valeur de T dépend de la hauteur de la barrière, ou plus particulièrement de la différence entre l'énergie de la particule incidente par rapport à la hauteur de la barrière (différence $E - V$), et de son épaisseur a . Plus la barrière sera haute et/ou épaisse, plus la probabilité qu'une particule donnée franchisse la barrière sera faible. Dans le système GaN/AlN, la différence en énergie entre le bas de la bande de conduction du GaN et le bas de la bande de conduction de la barrière d'AlN est relativement élevé ([143]), ce qui nécessite de compenser en utilisant des barrières très fines (quelques nm seulement) afin de conserver une probabilité de transmission suffisante. La figure 5.2 présente la probabilité de transmission calculée en fonction de l'épaisseur de la barrière, en considérant des barrières rectangulaires et une énergie pour les électrons incidents de 0,025 eV ($\sim kT$ à 300 K) et de 1 eV.

5.1.2 Transfert inter-bandes

Dans le cas de semiconducteurs nitrures polaires, un champ électrique apparaît dans les hétérostructures, du à la différence des coefficients de polarisation spontanée et piezoélectrique dans les différents matériaux utilisés. Ceci a pour conséquence de courber les bandes comme représenté dans la figure 5.3. Le profil de potentiel de

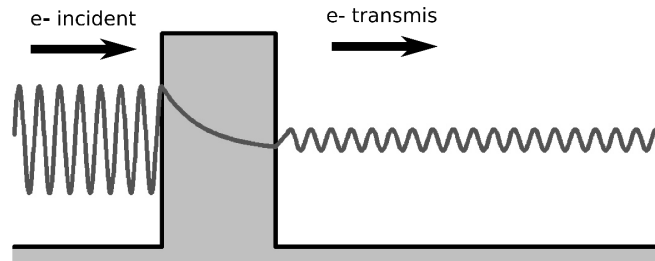


FIG. 5.1 – Effet tunnel à travers une barrière de potentiel : allure de la fonction avant, dans et après la barrière.

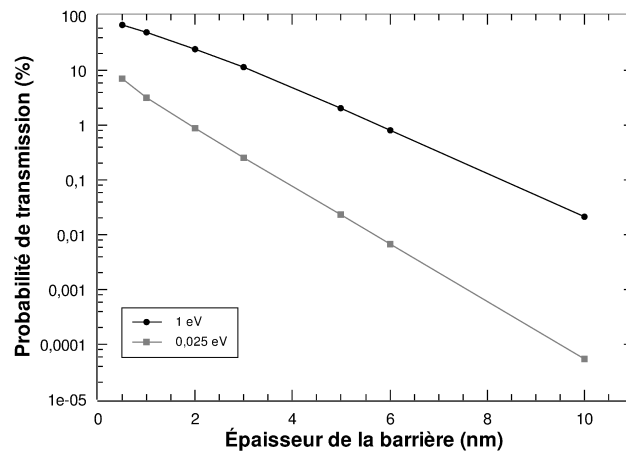


FIG. 5.2 – Probabilité de transition tunnel à travers la barrière (T) en fonction de l'épaisseur de la barrière.

la barrière est triangulaire au lieu d'être rectangulaire, et il apparaît une accumulation d'électrons sur une interface de la barrière et/ou une accumulation de trous sur l'autre interface. Lorsque les fonctions d'ondes des électrons et des trous de part et d'autre de la barrière se recouvrent, il est possible d'avoir une recombinaison à travers la barrière entre les niveaux électroniques et les niveaux de trous.

Si les bandes sont peu courbées, le niveau des trous et celui des électrons sont séparés en énergie et le transfert s'effectue par recombinaison entre les électrons et les trous en émettant un photon, ce qui est représenté dans la figure 5.3(a). Si les bandes sont très courbées, le niveau de trous et le niveau d'électrons sont quasiment alignés, et le transfert peut se faire de façon directe, par effet tunnel comme illustré dans la figure 5.3(b).

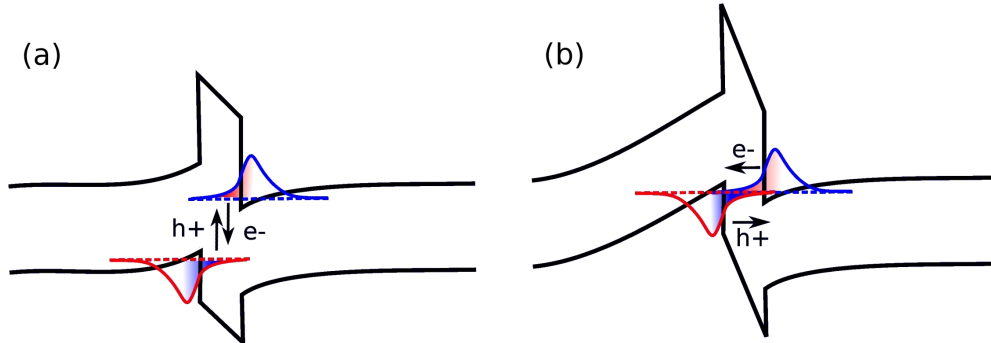


FIG. 5.3 – Mécanisme de transfert électronique inter-bandes (a) indirect et (b) direct.

5.1.3 Fuites à travers les dislocations

Northrup [163] compare les stabilités thermodynamiques de deux modèles de dislocations : le modèle à noyau creux et le modèle à noyau rempli d'atomes de Ga (figure 5.4).

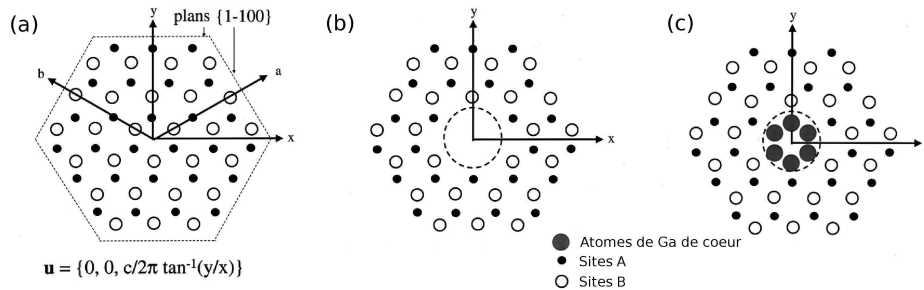


FIG. 5.4 – Modèles de dislocations étudié par Northrup [163]. (a) Cellule de GaN, (b) modèle à noyau creux, (c) modèle à noyau rempli d'atomes de Ga.

Dans des conditions de croissance riche gallium, qui sont, comme nous l'avons vu dans la section 3.2, les conditions optimales pour la croissance par **EJM**, le modèle à noyau rempli d'atome de Ga est énergétiquement favorable, et c'est donc le type de dislocations que l'on s'attend à avoir. Les observations par TEM de Xin et al. [164] confirment cette hypothèse. L'analyse du spectre de valeurs propres de Kohn-Sham prédisent un comportement électronique métallique, avec des états répartis à travers toute la largeur de la bande interdite du GaN et un niveau de

Fermi situé à peu près au milieu de la bande interdite du GaN, soit à 1,4 eV au dessus du maximum de la bande de valence. Au vu de cette nature métallique, on peut s'attendre à avoir un chemin de conduction le long de la dislocation.

5.2 Structure des échantillons

5.2.1 Échantillons étudiés

Dans le cadre des études d'une barrière simple d'AlN dans du GaN, j'ai analysé quatre séries d'échantillons à barrière simple, d'AlN ou d'AlGaN, dans une matrice de GaN non-intentionnellement dopé (GaN n.i.d). Tous les échantillons ont été synthétisés par EJM à plasma d'azote, selon les procédures de croissance décrites dans le chapitre 3.2.

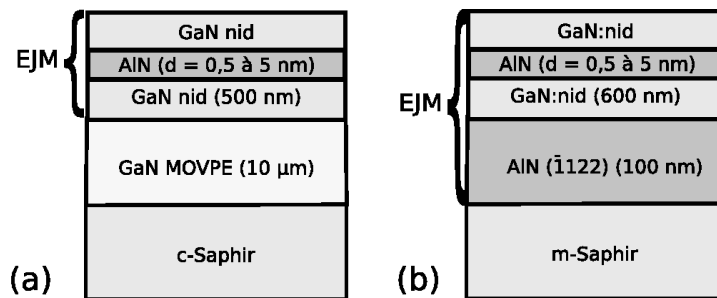


FIG. 5.5 – Structure des échantillons à barrières simples à base de nitrures (a) polaires et (b) semi-polaires.

Les échantillons de la première série (échantillons E860 à E897) consistent en une barrière simple d'AlN dans du GaN n.i.d. Les objectifs de ces échantillons sont :

- ➔ d'identifier les effets de l'épaisseur de la barrière sur la structure électronique et la conduction verticale (échantillons E860, E861, E862, E864, E865 et E897). Ces échantillons présentent une couche de GaN de surface de 50 nm et une barrière d'AlN d'épaisseur variant de 0,5 nm (2 MC) à 5 nm (20 MC).
- ➔ d'étudier les effets de la couche de GaN de surface sur la structure électronique, grâce aux échantillons additionnels E893 et E897, avec une couche de surface de 25 nm, et les échantillons E919 et E920, avec une couche de surface de 150 nm.

Tous ces échantillons ont été épitaxiés sur des substrats conducteurs de 10 µm

MC

Monocouche

5.2. STRUCTURE DES ÉCHANTILLONS ■

de GaN, eux-même épitaxiés sur du *c*-saphir (Lumilog ULD). Une couche tampon de 500 nm de GaN n.i.d a été déposée par EJM avant le dépôt de la barrière. Le dopage résiduel dans ces échantillons est évalué à $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ par des mesures d'effet Hall et des mesures de capacité en fonction de la tension (mesures C(V)). Une description schématique des structures est présentée dans la figure 5.5 et détaillée dans le tableau 5.1.

Une deuxième série (les échantillons E1436 à E1441) a eu pour but de vérifier la reproductibilité des résultats par rapport à la série précédente. Ces échantillons sont donc structurellement identiques aux échantillons E860 à E865.

	N° Echantillon	Orientation	Barrière	e_b	e_{GaN}
Série 1 : Barrières d'AlN	E860	(0001)	AlN	1 nm	50 nm
	E861	(0001)	AlN	2 nm	50 nm
	E862	(0001)	AlN	5 nm	50 nm
	E864	(0001)	AlN	3 nm	50 nm
	E865	(0001)	AlN	0,5 nm	50 nm
	E893	(0001)	AlN	5 nm	25 nm
	E897	(0001)	AlN	3 nm	25 nm
	E919	(0001)	AlN	5 nm	150 nm
	E920	(0001)	AlN	3 nm	150 nm
	E967	(0001)	GaN Référence		
Série 2 : Barrières d'AlN	E1436	(0001)	GaN Référence		
	E1437	(0001)	AlN	5 nm	50 nm
	E1438	(0001)	AlN	1 nm	50 nm
	E1439	(0001)	AlN	3 nm	50 nm
	E1440	(0001)	AlN	2 nm	50 nm
	E1441	(0001)	AlN	0,5 nm	50 nm

TAB. 5.1 – Liste d'échantillons à simple barrière : barrière d'AlN.

Pour la troisième série, on a étudié l'effet de la composition de la barrière en faisant varier le pourcentage d'Al de 25% à 75%. La croissance est toujours effectuée selon l'axe [0001] et la taille de la barrière dans cette série est de 1, 3 et 5 nm (cf. tableau 5.2). La structure des échantillons est donnée par la figure 5.5, avec une épaisseur de GaN en surface de 50 nm. Les échantillons ont également été synthétisés sur un substrat Lumilog ULD, avec une couche tampon de GaN d'environ 500 nm déposé par EJM avant la croissance de la barrière. Le dopage

■ CHAPITRE 5. BARRIÈRES SIMPLES

résiduel mesuré par $C(V)$ est de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

	N° Echantillon	Orientation	Barrière	e_b	e_{GaN}
Série 3 : Barrières d'AlGaN	E1243	(0001)	AlGaN 50%	3 nm	50 nm
	E1244	(0001)	AlGaN 25%	3 nm	50 nm
	E1245	(0001)	AlGaN 50%	5 nm	50 nm
	E1247	(0001)	AlGaN 75%	3 nm	50 nm
	E1248	(0001)	AlGaN 25%	5 nm	50 nm
	E1249	(0001)	AlGaN 50%	1 nm	50 nm
	E1250	(0001)	AlGaN 25%	1 nm	50 nm
	E1251	(0001)	AlGaN 75%	5 nm	50 nm
	E1252	(0001)	GaN Référence		
	E1257	(0001)	AlGaN 75%	1 nm	50 nm

TAB. 5.2 – Liste d'échantillons à simple barrière : barrière d'AlGaN.

Enfin la dernière série est une première étude faite sur des échantillons semi-polaires. La croissance de ces échantillons est effectuée en déposant en premier lieu une couche de 100 nm d'AlN ($11\bar{2}2$) sur un substrat de saphir, orienté selon le plan m , afin de sélectionner cette orientation cristalline (cf. chapitre 3.2). Ensuite, une couche de GaN d'environ 600 nm est épitaxiée avant le dépôt de la barrière, d'épaisseur variant de 0,5 à 5 nm. Pour terminer, on fait croître une couche de GaN de 50 nm en surface. Le détail de la structure de chaque échantillon est donné dans le tableau 5.3.

	N° Echantillon	Orientation	Barrière	e_b	e_{GaN}
Série 4 : Orientation ($11\bar{2}2$)	E1307	($11\bar{2}2$)	Référence		
	E1417	($11\bar{2}2$)	AlN	5 nm	50 nm
	E1418	($11\bar{2}2$)	AlN	3 nm	50 nm
	E1419	($11\bar{2}2$)	AlN	2 nm	50 nm
	E1420	($11\bar{2}2$)	AlN	1 nm	50 nm
	E1421	($11\bar{2}2$)	AlN	0,5 nm	50 nm
	E1422	($11\bar{2}2$)	GaN Référence		

TAB. 5.3 – Liste d'échantillons à simple barrière : orientation ($11\bar{2}2$).

5.2.2 Analyse théorique de ces structures

Afin de pouvoir comparer les résultats expérimentaux avec des résultats théoriques, j'ai simulé ces structures par une résolution auto-consistante des équations de Schrödinger-Poisson à l'aide du logiciel `nextnano`³ (section 3.1). Pour faire ces simulations, j'ai considéré que les structures orientées sur le paramètre de maille du GaN. Le dopage résiduel dans le GaN est introduit par un niveau donneur, situé à 0,03 eV de la bande de conduction, correspondant au résiduel d'oxygène dans la matrice [165]. Le niveau de dopage est de $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Pour simplifier, on a supposé qu'il n'y a aucun dopage dans les barrières d'AlN, le dopage dans les barrières n'ayant pas une incidence très importante au niveau de la simulation.

La figure 5.6 compare les diagrammes de bandes obtenus selon les deux orientations cristallines étudiées, c'est à dire les orientations (0001) et (11 $\bar{2}$ 2). Le contact au niveau de la surface est un contact Schottky avec une hauteur de barrière de 1 eV, correspondant au contact Ni/Au utilisé pour nos mesures de capacités (cf. section 3.6.2).

Nos simulations révèlent que, quelle que soit l'épaisseur de la barrière, la couche de GaN en surface est entièrement déplétée, ce qui est dû à la présence combinée du champ électrique induit par le contact Schottky et du champ électrique induit par la barrière. De plus il y a une accumulation d'électrons à l'interface inférieure de la barrière, même lorsque celle-ci est très fine (i.e. 0,5 nm). Pour les barrières les plus épaisses (5 nm), la courbure de bandes est telle que le haut de la bande de valence à l'interface supérieure de la barrière croise le niveau de Fermi, ce qui induit une accumulation de trous au niveau de cette interface (Figure 5.7)

La densité d'électrons accumulés à l'interface inférieure en fonction de l'épaisseur de la barrière et de l'orientation cristalline est donnée par la figure 5.8. `nextnano`³ calculant la densité volumique de charges, on obtient la densité surfacique de charges en intégrant la densité volumique de charges à l'interface inférieure de la barrière sur une distance de 20 nm, c'est à dire entre 50 nm à 70 nm par rapport à la surface. On peut remarquer sur ce graphique que la variation de la densité de porteurs varie linéairement avec la taille de la barrière, avec un changement de pente autour de 3 nm pour l'orientation (0001). Ce changement de pente est dû à l'augmentation de la densité d'électrons qui sert à compenser l'accumulation de trous à l'interface supérieure de la barrière. Cette accumulation de trous va alors écranter le champ électrique dans la barrière, qui passe de 11,6 MV/cm pour les barrières de 0,5 à 3 nm à 8,5 MV/cm dans la barrière de 5 nm (toujours selon l'orientation (0001)).

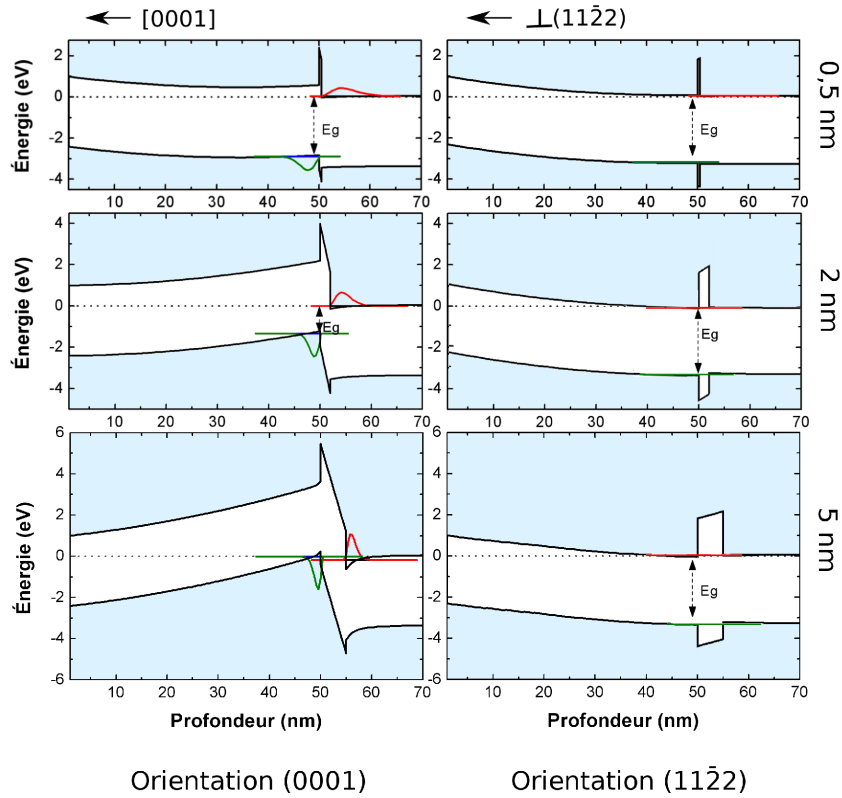


FIG. 5.6 – Diagrammes de bandes simulés pour différentes tailles de barrières pour les orientations (0001) et (11 $\bar{2}$ 2).

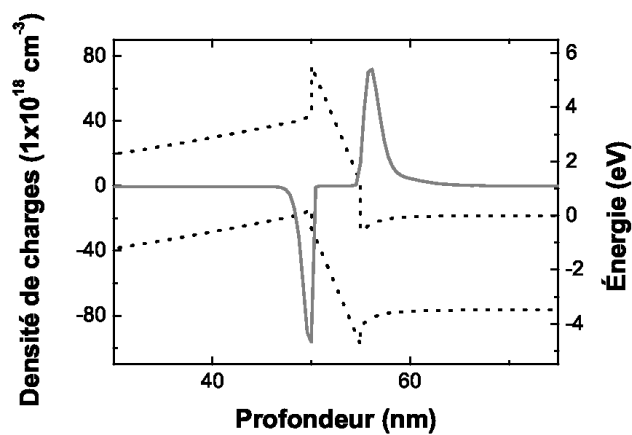


FIG. 5.7 – Distribution de charges autour de la barrière épaisse de 5 nm. On remarque la présence d'un gaz bidimensionnel d'électrons à l'interface inférieure de la barrière et d'un gaz bidimensionnel de trous à l'interface supérieure.

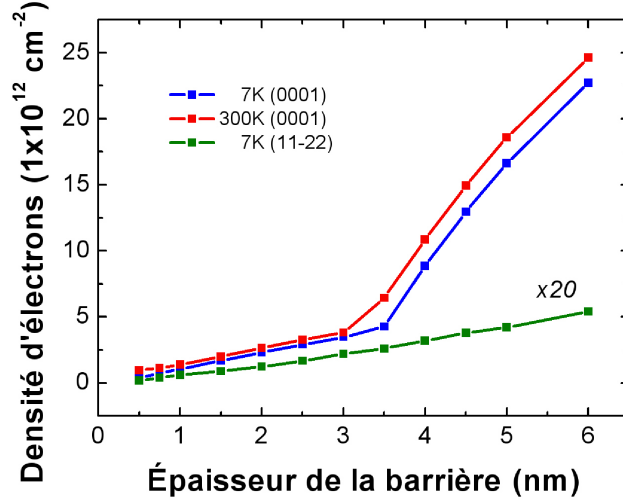


FIG. 5.8 – Évolution de la densité d'électrons à l'interface inférieure de la barrière avec la taille de la barrière.

Enfin, la figure 5.9 présente la différence $E_0 - H_0$ en énergie entre le premier niveau électronique E_0 à l'interface inférieure de la barrière, et le premier niveau de trous H_0 à l'interface supérieure de la barrière. La différence entre les 2 orientations cristallines est due à la forte différence de champ électrique dans la barrière. Pour les barrières supérieures à 3 nm dans l'orientation (0001), cette différence en énergie devient négative, ce qui signifie que le niveau H_0 se retrouve au dessus du niveau E_0 .

Pour les structures orientées $(11\bar{2}2)$, le champ électrique dans la barrière est fortement réduit dû au fait que le vecteur de polarisation forme un angle de 60° par rapport à l'axe de croissance. De plus, dans cette orientation, la différence de polarisation piezoélectrique entre le GaN et l'AlN s'oppose à la différence de polarisation spontanée, ce qui entraîne une atténuation du champ électrique dans la barrière. La valeur du champ dépend de l'état de contrainte du matériau, variant de $\sim 0,82$ MV/cm pour le matériau contraint sur AlN à $\sim -0,90$ MV/cm s'il est contraint sur GaN. Cette forte atténuation du champ électrique a été vérifiée expérimentalement en observant la réduction de l'effet Stark quantique dans des structures à multipuits (figure 5.10) [166].

Pour les barrières d'AlGaIn, les simulations révèlent une réduction du champ électrique dans la barrière lorsque le pourcentage d'Al diminue, ceci se faisant au détriment de la hauteur de la barrière. La figure 5.11 présente les diagrammes de bandes simulés des structures avec une épaisseur de barrière de 5 nm et un pour-

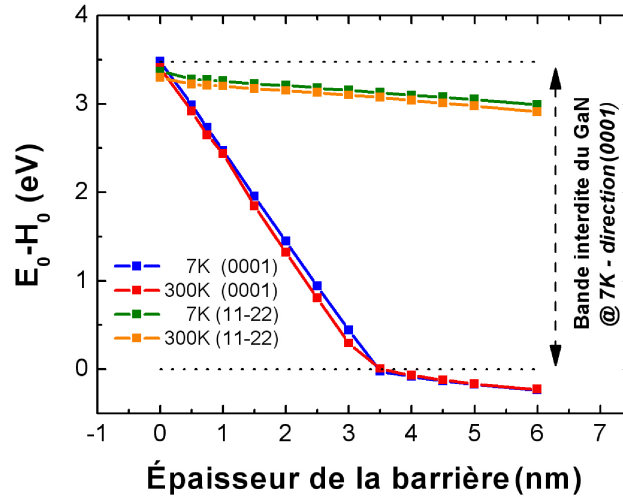


FIG. 5.9 – Énergie entre les deux interfaces de la barrière en fonction de la taille de la barrière.

centage d'Al variant de 25% à 75%. On peut voir sur cette figure l'effet du champ électrique interne sur le diagramme de bandes. L'encart de la figure 5.11 donne la valeur du champ électrique dans la barrière en fonction du pourcentage d'Al et de l'épaisseur de la barrière. Ce champ varie linéairement avec le pourcentage d'Al dans la barrière. La couche de GaN en surface est entièrement déplétée, et il y a une accumulation de charges à l'interface inférieur de la barrière, même pour une barrière de 1 nm avec 25% d'Al dans la barrière (figure 5.12). Cette densité de charges augmente avec l'épaisseur de la barrière et avec son pourcentage d'Al.

5.3 Résultats expérimentaux selon l'orientation (0001)

Dans cette section je vais me concentrer sur l'analyse des échantillons avec une simple barrière d'AlN et ayant pour axe de croissance l'axe [0001].

5.3.1 Qualité structurale de la barrière

La qualité de nos échantillons a été validée en premier lieu par des techniques de microscopie à force atomique (AFM), qui permettent de vérifier que la morphologie de surface est bien celle que l'on attend pour des échantillons III-N synthétisés par EJM, et notamment de vérifier qu'il n'y ait pas de trous ou de fissures au niveau de

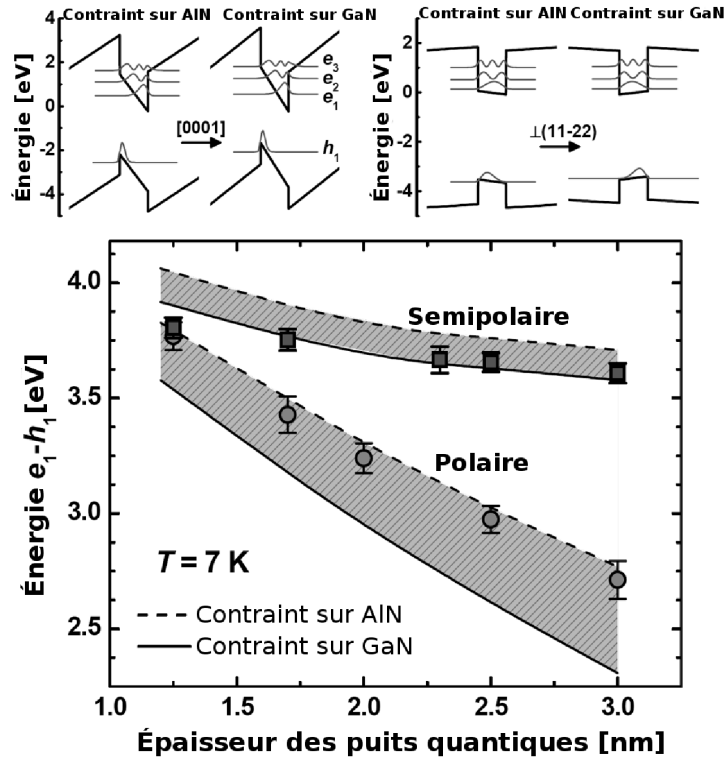


FIG. 5.10 – Transition $e_1 - h_1$ mesurée par photoluminescence dans un superréseau de puits quantiques GaN/AlN avec des barrières d'AlN de 3 nm, différentes épaisseurs de puits quantiques et selon les orientations polaire et semi-polaire. Ces résultats expérimentaux sont comparés avec les résultats théoriques obtenus à l'aide de simulations.

la surface qui seraient révélateurs de défauts structuraux importants, et d'évaluer la densité de dislocations dans les échantillons.

L'analyse par AFM des échantillons orientés selon le plan (0001) (figure 5.13), révèle une topologie de surface typique pour un échantillon de GaN épitaxié par EJM, avec des terrasses atomiques organisées en monticules. La densité de monticules est de l'ordre de $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Heying et al. rapportent qu'au centre de ces monticules doit se trouver une dislocation traversante, avec une composante vis [142]. La rugosité de surface de ces échantillons est de l'ordre de 1,5 nm sur des images de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

Ensuite, la qualité structurale des barrières d'AlN a été observée par microscopie électronique à transmission (TEM). Ce travail a été réalisé en collaboration avec le Laboratoire d'Études des Matériaux par Microscopie Avancée (LEMMA)

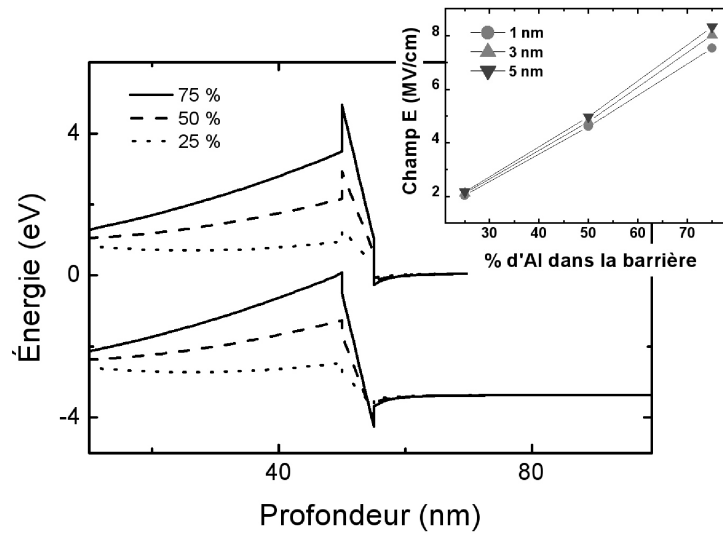


FIG. 5.11 – Diagrammes de bandes simulés des échantillons à simple barrière d'AlGaIn de 5 nm d'épaisseur avec un pourcentage d'Al variant de 25% à 75%. Encart : valeur du champ électrique dans la barrière en fonction du pourcentage d'Al.

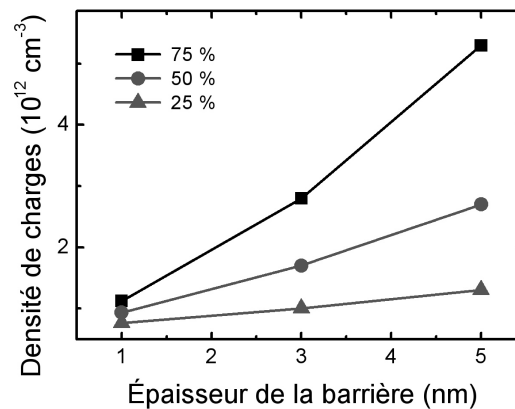


FIG. 5.12 – Densité de charges simulée à l'interface inférieure de la barrière d'Al-GaN en fonction du pourcentage d'Al dans la barrière et de l'épaisseur de la barrière.

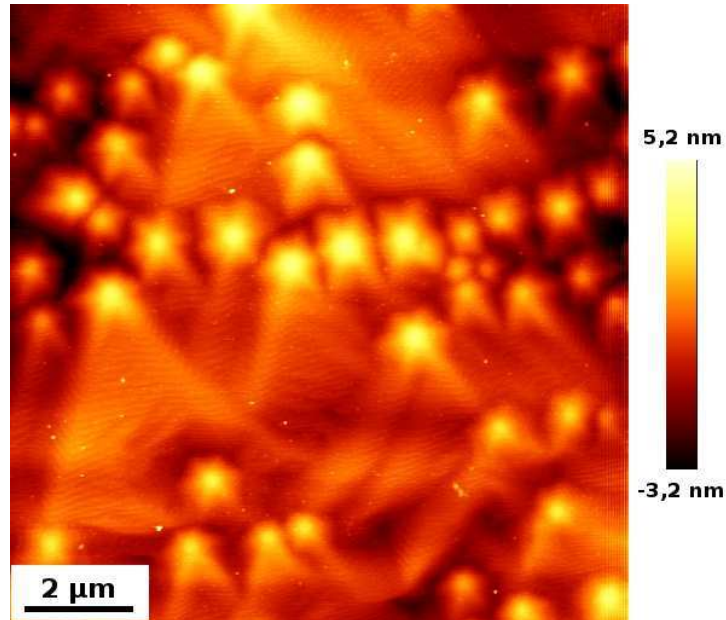


FIG. 5.13 – Image AFM de l'échantillon E1437

du CEA-Grenoble. Les images obtenues nous ont permis de vérifier d'une part que la barrière est bien présente, même pour les barrières les plus fines, et de s'assurer qu'elles soient homogènes et régulières et d'autre part de vérifier l'état de contrainte dans la barrière et dans la couche de surface.

En effet, le désaccord de paramètre de maille dans le plan entre l'AlN ($a = 3,1120 \text{ \AA}$) et le GaN ($a = 3,1859 \text{ \AA}$) implique que la barrière d'AlN ait été épitaxiée selon une contrainte en tension, ce qui induit une déformation qui aura tendance à se relaxer avec l'augmentation de la taille de la barrière, entraînant l'apparition de défauts (dislocations, fissures) dans cette couche et une certaine contrainte compressive dans la couche de GaN en surface. La déformation dans les différentes couches va avoir un effet sur le champ électrique interne à cause des constantes piezoélectriques élevées dans les matériaux III-Nitrides.

Il est donc utile de vérifier le taux de relaxation des barrières, et on y accède sur les images de microscopie électronique à transmission en mesurant les distances interplanaires (0002) dans les images prises en vue de coupe. A partir de ces images on obtient une valeur du paramètre de maille c , qui peut être traduit en terme de paramètre de maille dans le plan a en supposant que la contrainte soit biaxiale en appliquant la loi de Hooke décrite dans la section 2.2. Cette supposition

est raisonnable en considérant la géométrie axiale du système.

L'état de contrainte dans la barrière et celui induit dans la couche de surface par la barrière, ont été mesurés à l'aide de la méthode des phases (Geometrical Phase Analysis) [167, 168], qui consiste à évaluer la période des images considérées en remontant à la phase géométrique. Pour ce faire, on calcule la transformée de Fourier de l'image, on sélectionne une famille de plans atomiques en appliquant un masque sur l'image, dans notre cas se sera la tâche (0002), puis en appliquant la transformée de Fourier inverse, on obtient la phase géométrique Φ de cette image pour cette famille de plans :

$$\Phi = 2\pi(x \cdot g(x) + K) \quad (5.8)$$

avec $g(x)$ la périodicité spatiale de l'image. Cette phase est définie à une constante K près, qui sera déterminée en prenant pour référence le paramètre de maille du GaN du côté substrat que nous considérons relaxé.

En dérivant la phase, on accède à la périodicité spatiale $g(x)$, dont le module nous donne une image de la variation de la périodicité de l'image.

Pour l'échantillon avec une barrière 0,5 nm, la mesure de l'état de contrainte dans la couche supérieure montre que celle-ci est totalement relaxée, ce qui implique que la barrière est totalement contrainte. De plus on ne visualise pas de discontinuité de la barrière, malgré sa faible épaisseur (2 MC). Enfin, on observe bien une barrière rectiligne, uniforme sur les 80 nm de l'image (figure 5.14).

MC

Monocouche

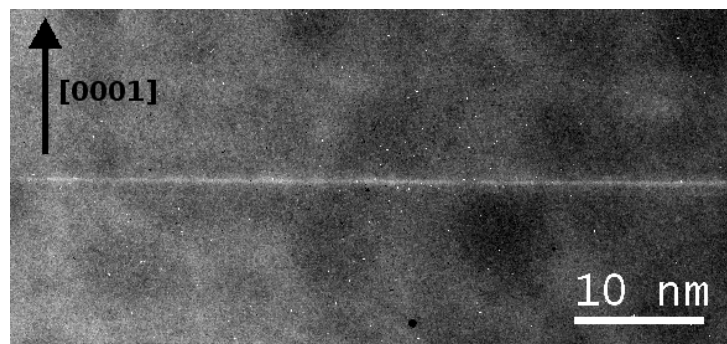


FIG. 5.14 – Image de la barrière de 0,5 nm prise en microscopie électronique à transmission.

Pour la barrière de 1 nm (figure 5.15), on mesure une distance interplanaire

5.3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX SELON L'ORIENTATION (0001)

dans l'AlN d'environ $4,92 \pm 0,02$ Å, à comparer au paramètre de maille selon l'axe c de l'AlN non contraint, qui est de $4,982$ Å et à la valeur théorique pour de l'AlN 100% contraint, qui est de $4,912$ Å. La barrière est donc totalement contrainte dans les barres d'erreurs. En outre, on observe sur les images que la barrière est homogène, régulière et présente des interfaces abruptes.

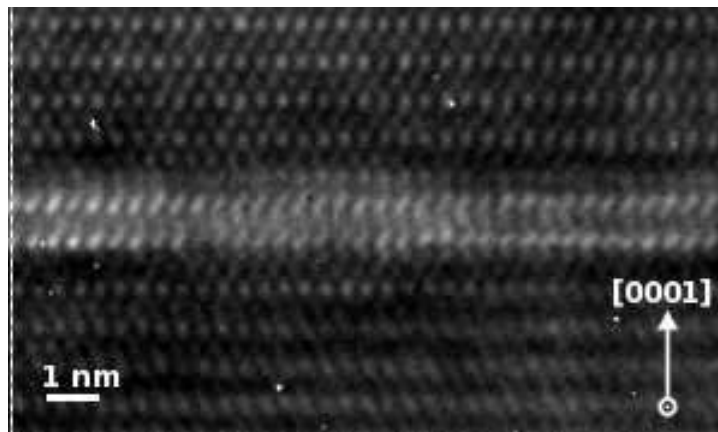


FIG. 5.15 – Image de la barrière de 1 nm en haute résolution.

Enfin, pour la barrière de 5 nm, on mesure une distance interplanaire dans la barrière d'AlN de $4,94 \pm 0,02$ Å, ce qui indique que la barrière commence à relaxer. De plus la mesure de la distance interplanaire dans le GaN en surface ($5,21 \pm 0,02$ Å - figure 5.16), diffère légèrement de la mesure du paramètre de maille dans le GaN en volume ($5,185$ Å), ce qui suggère que la couche de GaN en surface est partiellement contrainte.

La figure 5.17 est une vue par TEM conventionnel de la barrière de 5 nm, prise en vue large par la méthode deux ondes. Sur cette image, la barrière est clairement visible, homogène, régulière. En haute résolution (figure 5.18), on visualise les plans atomiques et le bon contraste chimique entre le GaN et l'AlN permet une mesure précise de l'épaisseur de la barrière qui varie entre 4,7 et 5,2 nm, soit plus ou moins 1 monocouche.

Pour résumer, l'analyse structurale des échantillons à simple barrière d'AlN orienté (0001) présentent une bonne homogénéité, des interfaces abruptes et ne présentent pas de variation locale significative d'épaisseur. La régularité des barrières a pu être observée, même pour les barrières de seulement 2 MC d'épaisseur.

L'état de contrainte dans la barrière et dans la couche de GaN en surface a

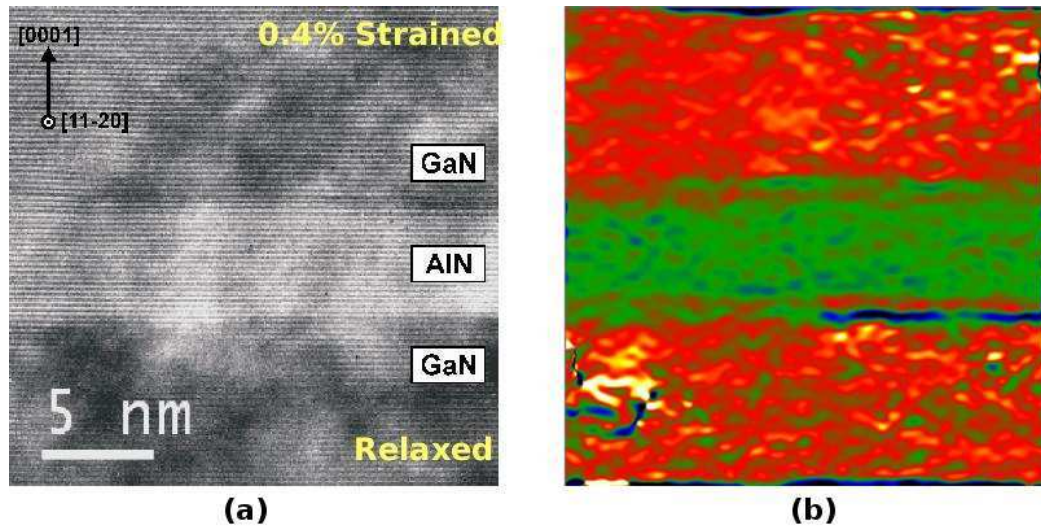


FIG. 5.16 – (a) Image de la barrière de 5 nm prise en microscopie électronique à transmission. (b) Mesure de l'état de contrainte par la méthode des phases.

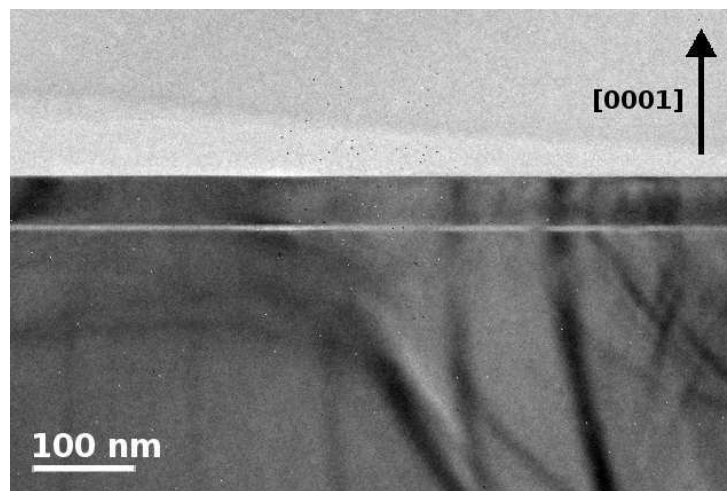


FIG. 5.17 – Image de la barrière de 5 nm en vue large, technique deux ondes.

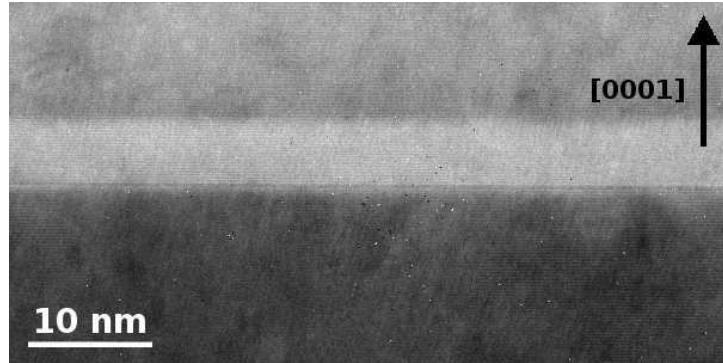


FIG. 5.18 – Image de la barrière de 5 nm en haute résolution.

été mesuré, ce qui a révélé un début de relaxation de la barrière à partir d'une épaisseur critique de l'ordre de 5 nm. Ce résultat est cohérent avec les analyses théoriques faites par Bykhovsky *et al.* [169] qui donnent une épaisseur critique de barrière d'AlN, c'est à dire l'épaisseur à partir de laquelle la barrière commence à relaxer, de 3,7 nm et des cracks ont été observés par Cao et Jena pour des épaisseurs de barrière supérieures à 7 nm [170]. Ce résultat est confirmé par les travaux de Dimitrakopoulos *et al.* [171, 172].

5.3.2 Distribution de charges autour de la barrière

Des mesures de capacité en fonction de la tension (mesures $C(V)$) ont été réalisées sur nos échantillons afin d'étudier la distribution de charges autour des barrières [173, 174]. Le principe et les conditions de la mesure sont détaillés au chapitre 3.6.2.

En premier lieu, on s'est concentré sur les échantillons de la série 1. Les résultats des mesures effectuées sur les échantillons de la série 2 sont cohérents avec ceux obtenus sur la première série.

Le tableau 5.4 donne les valeurs des capacités, mesurées à 0 V, pour chaque échantillon. On remarque que cette valeur ne dépend pas de l'épaisseur de la barrière, mais est directement liée à l'épaisseur de la couche de GaN en surface. En calculant à partir de cette valeur la largeur de la zone de déplétion, on s'aperçoit que celle-ci correspond à l'épaisseur de la couche de surface, qui est donc totalement déplétée comme prévu par nos simulations (cf. figure 5.6).

La figure 5.19 représente $1/C^2$ en fonction de la tension appliquée pour les

Échantillon	Épaisseur de la couche de GaN en surface (nm)	Épaisseur de la barrière (nm)	Capacité à 0V (pF)	Profondeur de la zone de déplétion (nm)
E967	Référence		85 ± 5	125 ± 10
E865	50	0,5	230 ± 5	47 ± 1
E860	50	1	235 ± 5	45 ± 1
E861	50	2	220 ± 5	47 ± 1
E864	50	3	230 ± 5	45 ± 1
E862	50	5	230 ± 5	42 ± 1
E897	25	3	445 ± 15	21 ± 1
E893	25	5	515 ± 15	16 ± 1
E920	150	3	80 ± 1	132 ± 1
E919	150	5	85 ± 1	123 ± 1

TAB. 5.4 – Capacité à 0V des échantillons à simple barrière

barrières d'AlN de 0,5 à 3 nm située à 50 nm de la surface. A faible tension, $1/C^2$ varie peu avec la tension appliquée ce qui confirme la présence d'une accumulation d'électrons à l'interface inférieure de la barrière, et ce même pour la barrière de 0,5 nm. En dérivant ces courbes, on peut obtenir la densité de charges en fonction de la profondeur (figure 5.20). On voit clairement sur cette courbe que l'accumulation de charges à l'interface inférieure de la barrière augmente avec la taille de la barrière. De plus, la densité de charges mesurée est du même ordre de grandeur que celle obtenue par simulation (voir encart dans la figure 5.20). Enfin, on vérifie qu'en s'éloignant de la barrière la densité de charges, qui correspond alors au dopage résiduel dans le GaN, tend vers $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Pour la barrière de 5 nm, on observe une vallée dans la caractéristique $1/C^2(V)$, qui dépend fortement de la fréquence (figure 5.21). La position de la vallée correspond aussi à un pic de conductance (figure 5.22). Sur cette figure, on remarque que pour les basses fréquences, de 0 à 5 kHz, il apparaît une augmentation de la conductance autour de 2,3 V. La simulation en tension du diagramme de bandes de cette structure, présentée dans la figure 5.23, nous permet d'attribuer que cette augmentation de la conductance à un transfert tunnel d'électrons à travers la barrière entre les niveaux d'électrons à l'interface inférieure de la barrière et les niveaux de trous à l'interface supérieure. Une simulation en tension (figure 5.23) de cet échantillon a été effectuée et confirme ce résultat.

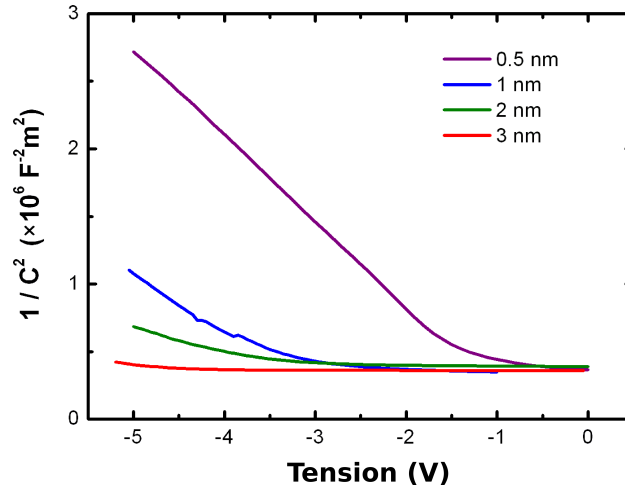


FIG. 5.19 – Représentation de $1/C^2$ en fonction de la tension appliquée sur les échantillons avec une simple barrière de 0,5 nm à 3 nm.

L'amélioration de la conductance entre 2,5 V et 3,5 V présente une forte dépendance à la fréquence de mesure. Une cartographie tension/fréquence de la capacité est donnée par la figure 5.24. Sur cette figure on peut voir le pic de capacité (en blanc sur l'image) qui se décale vers les hautes tension lorsque la fréquence de mesure augmente. Ce comportement suggère l'implication d'un piégeage de charges dans le processus tunnel.

Pour conclure, on a pu observer qu'il y a bien une accumulation de charges à l'interface inférieure de nos barrières d'AlN qui est due au champ électrique interne induit par la polarisation spontanée et piézoélectrique, et que cette densité augmente avec l'épaisseur de la barrière, comme prédit par nos simulations. En outre la déplétion complète la couche de GaN de surface a pu être observée, même pour les barrières les plus fines. Pour la barrière de 5 nm, l'apparition d'un pic de conductance et d'une vallée dans la caractéristique $C(V)$ a été observée. Cette caractéristique suggère une génération de paires électrons/trous sur des centres profonds de l'AlN et un transport assisté par un effet tunnel résonnant et par le champ électrique à travers la barrière lorsque l'énergie des niveaux de trous à l'interface supérieure de la barrière devient supérieure à l'énergie des niveaux d'électrons à l'interface inférieure. La dépendance en fréquence de ce phénomène suggère l'implication de niveaux profonds dans le processus tunnel.

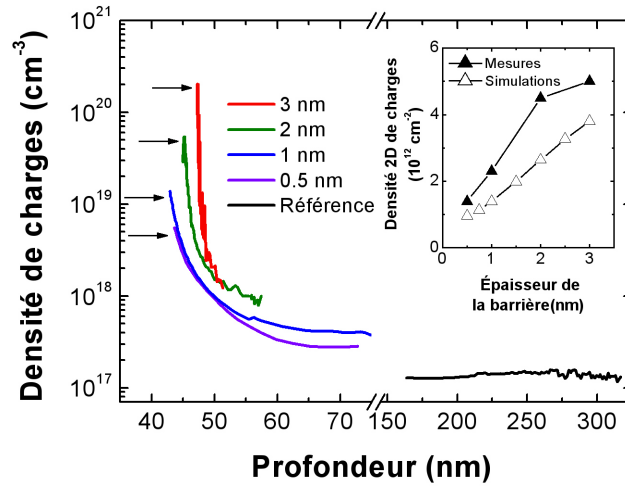


FIG. 5.20 – Profil de charges dans les échantillons à barrières simples. Encart : Densité de charges à l’interface de la barrière.

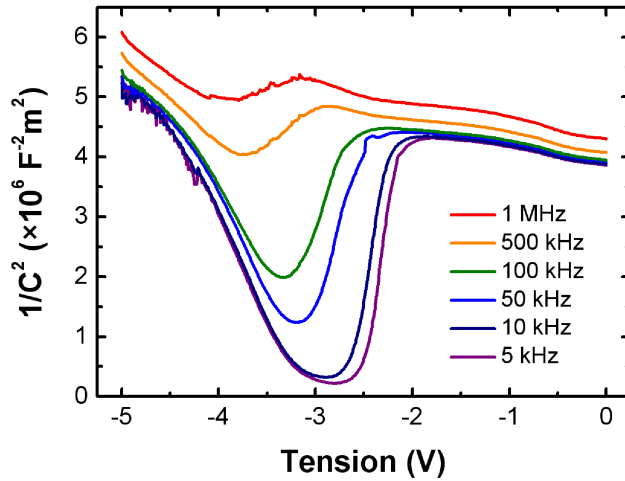


FIG. 5.21 – Caractéristiques $1/C^2(V)$ de l’échantillon E862 (barrière de 5 nm) en fonction de la fréquence de mesure. On observe une forte dépendance de la profondeur et de la position de la vallée avec la fréquence de mesure suggérant l’implications de niveaux pièges dans ce comportement.

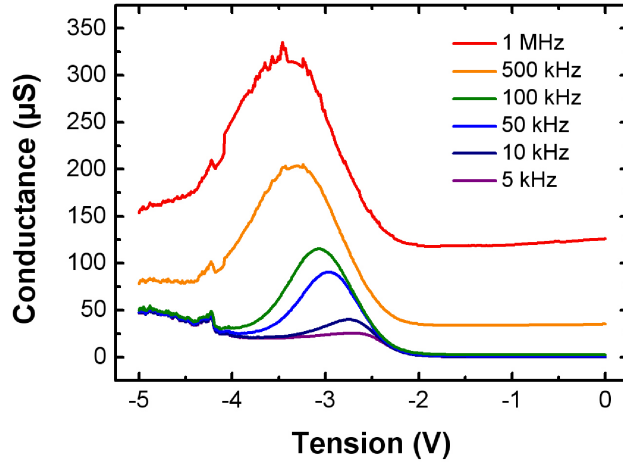


FIG. 5.22 – Conductance mesurée avec la capacité pour l'échantillon E862 (barrière de 5 nm) pour différentes fréquences de mesure. Un pic de conductance dépendant fortement de la fréquence est observé autour de -2,5 V.

5.4 Caractérisation optique de la barrière

5.4.1 Mesures de photo-luminescence sans tension

La présence et l'intensité du champ électrique dans la barrière peuvent être évaluées en observant par photo-luminescence (**PL**) la recombinaison entre les trous de l'interface supérieure de la barrière (niveau H_0) et les électrons de l'interface inférieure de la barrière (niveau E_0). Le principe de la mesure est donné par la figure 5.25 : un photon incident génère une paire électron/trou dans le GaN du substrat ou dans la couche de GaN en surface. Si cette génération de paire électron/trou a lieu près de la barrière, l'électron et le trou sont alors séparés par le champ électrique interne, les électrons venant s'accumuler à l'interface inférieure de la barrière et les trous à l'interface supérieure. En fonction du recouvrement entre les fonctions d'ondes du niveau d'électrons E_0 et du niveau de trous H_0 , il est possible que les électrons et les trous se recombinent à proximité de la barrière, en émettant un photon dont la longueur d'onde dépend directement de la différence en énergie entre les deux niveaux, et donc de l'intensité du champ électrique dans la barrière.

La mesure est effectuée sur nos échantillons à barrière simple, à basse température ($T = 7$ K), avec un laser argon doublé ($\lambda = 244$ nm), et une puissance d'excitation de 10 mW focalisée en un spot de ~ 100 μm de diamètre. Les spectres obtenus sont présentés dans la figure 5.26. On retrouve sur ces spectres les caracté-

PL

Photo-
Luminescence

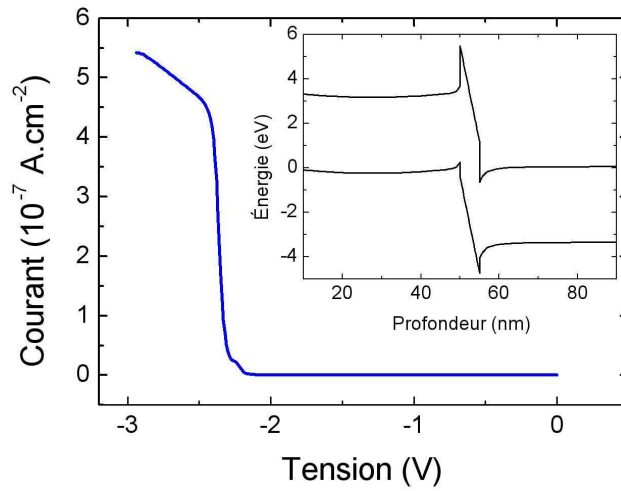


FIG. 5.23 – Courbe I(V) simulée pour un échantillon à simple barrière de 5 nm d'AlN dans une matrice de GaN. Encart : diagramme de bandes simulé à 2,5 V.

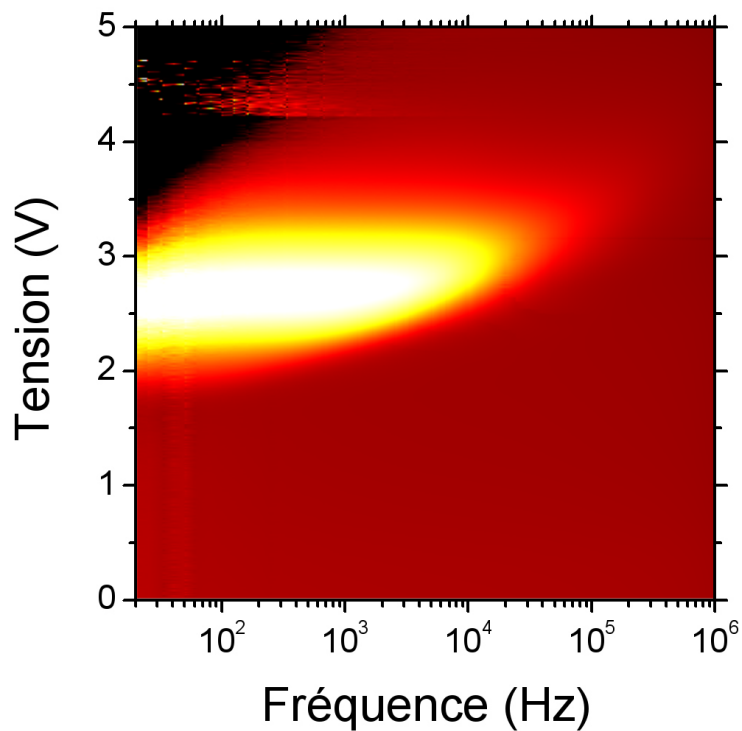


FIG. 5.24 – Cartographie Tension-Fréquence de la capacité pour l'échantillon E862.

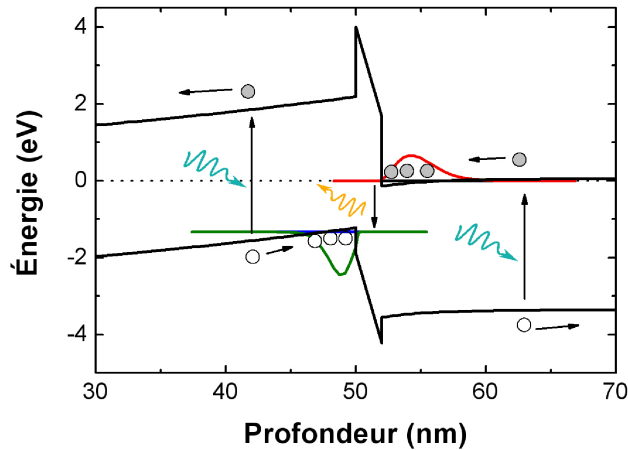


FIG. 5.25 – Schéma de principe de la luminescence à travers une barrière simple : les paires électrons/trous sont générées dans le GaN à proximité de la barrière par absorption d'un photon, et sont ensuite séparées par le champ électrique induit par la présence de la barrière. Les trous vont s'accumuler à l'interface supérieure de la barrière et vont se recombiner avec les électrons qui s'accumulent à l'interface inférieure de la barrière.

ristiques typiques de la photoluminescence du GaN, dominée par la recombinaison de l'exciton lié au donneur neutre (ligne I_2 à 3,49 eV) avec plusieurs répliques dues au phonon longitudinal optique (phonon LO), caractérisées par une séparation en énergie de 92 meV [175]. En plus de cette émission de bord de bande, le spectre de PL contient systématiquement la luminescence de la large bande jaune (YL, avec le maximum autour de 2,2 eV), attribué à la recombinaison entre les donneurs résiduels et les accepteurs profonds [176] et la transition donneur-accepteur typique (à $\sim 3,25$ eV) et ses répliques phonons [70]

On observe des caractéristiques additionnelles à 3,05 eV et 2,54 eV pour les barrières de 0,5 nm et 1 nm respectivement, correspondant à la transition $E_0 - H_0$ (figure 5.25). La position de ces pics est en bon accord avec les valeurs prédites par nos simulations (2,99 eV pour la barrière de 0,5 nm et 2,47 eV pour la barrière de 1 nm). L'intensité beaucoup plus faible du pic pour la barrière de 1 nm par rapport au pic pour la barrière de 0,5 nm s'explique par la décroissance exponentielle de la force d'oscillateur de cette transition avec l'épaisseur de la barrière. Pour les barrières plus épaisses, la recombinaison radiative à travers la barrière n'est d'ailleurs pas observée.

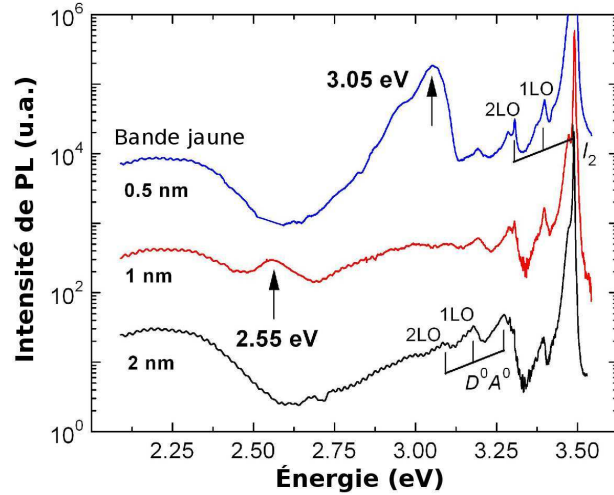


FIG. 5.26 – Spectres de photoluminescence à $T = 7$ K pour les échantillons avec une barrière de 0,5 nm, 1 nm et 2 nm.

5.4.2 Application d'un champ électrique externe aux bornes de la barrière

Lorsque l'on applique une tension aux bornes de la structure, le champ électrique appliqué se répartit dans les différentes régions de l'échantillon : la couche de GaN en surface (U_{Cap}), la barrière d'AlN (U_{br}), et la couche tampon de GaN sous la barrière (U_{buffer}) (figure 5.27). Il est intéressant de connaître cette répartition afin de prédire le comportement en tension de nos structures. Notamment, la différence de potentiel aux bornes de la barrière peut être vérifiée en regardant l'évolution de la transition $E_0 - H_0$ en fonction de la tension appliquée.

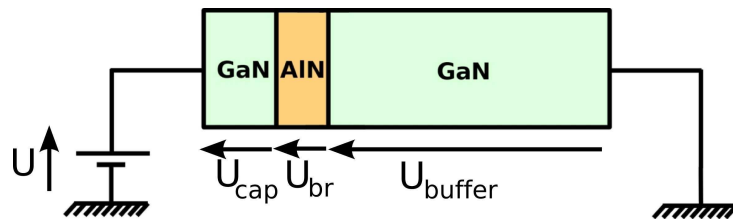


FIG. 5.27 – Répartition des tensions dans les échantillons à simple barrière.

En effet, lorsqu'une tension positive est appliquée aux bornes de la barrière,

tel que décrit par la figure 5.28, l'écart en énergie entre les niveaux E_0 et H_0 doit augmenter, entraînant un décalage vers le bleu du pic de PL. À contrario, lorsque l'on applique une tension négative, l'écart entre les niveaux E_0 et H_0 diminue, on doit observer un décalage du pic vers le rouge.

Afin de réaliser des mesures de photoluminescence en fonction de la tension, les échantillons sont préparés en déposant un contact Schottky semi-transparent (Ni 50 Å/ Au 50 Å) sur la surface de l'échantillon. Le contact face arrière étant pris en déposant un contact ohmique sur une zone gravée de l'échantillon (figure 5.28). La tension est appliquée à l'aide d'un générateur de tension continue. Les résultats obtenus sur la barrière de 0,5 nm sont donnés par la figure 5.29.

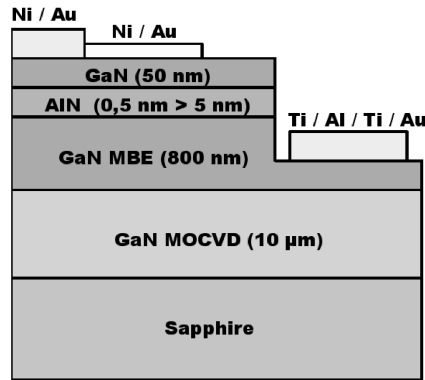


FIG. 5.28 – Structure des échantillons analysés par photoluminescence sous tension.

À 0 V, on observe bien la transition $E_0 - H_0$ autour de 3,05 eV, ainsi que sa première réplique de phonon LO déplacée de 92 meV vers le rouge. Pour les tensions négatives, on n'observe pas de décalage du pic, ce qui signifie que le champ électrique dans la barrière reste constant.

Pour les tensions positives, on observe par ailleurs l'apparition d'un pic supplémentaire à plus haute énergie qui se décale vers le bleu avec la tension appliquée. Ce décalage est de l'ordre de 70 meV pour une tension appliquée de 10 V. Ce pic est attribué à l'apparition d'un niveau de trous supplémentaire lié au plus fort confinement des trous induit par la présence d'un plus fort champ électrique dans la couche de surface.

En conclusion, il semble alors que tout le potentiel appliqué se retrouve aux bornes de la couche de GaN de surface, ce qui est cohérent avec le fait que cette

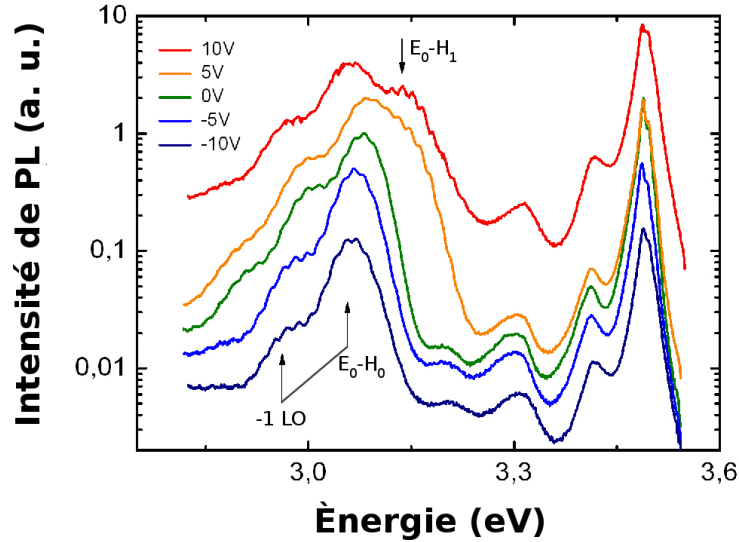


FIG. 5.29 – Spectres de photoluminescence de la barrière de 0,5 nm pour différentes tensions appliquées aux bornes de la structure.

région est entièrement déplétée, et par conséquent le champ électrique dans la barrière n'est pas modifié par la tension appliquée.

5.4.3 Analyse de conductivité locale

Le transport à travers la barrière a été étudié localement par la technique de **C-AFM**, qui permet de visualiser en même temps la surface de l'échantillon (topologie) et le courant traversant localement l'échantillon à une tension donnée. On obtient ainsi des cartographies en courant de nos échantillons, ce qui permet de bien séparer le transport à travers les défauts tels que les dislocations et le transport à travers la barrière. Les détails de la technique de C-AFM sont donnés dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

C-AFM

Microscopie à
Force Atomique
Conductive

Échantillon de référence

Pour l'échantillon de référence E1436, on a mesuré la densité moyenne de courant sur des images de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ en fonction de la tension. Ceci nous permet de tracer une caractéristique $I(V)$ de cet échantillon, caractéristique qui est présentée dans la figure 5.30. Cette densité est calculée en considérant une surface de contact pointe/échantillon de 1 nm^2 . Une mesure macroscopique de la densité de courant effectuée sur une mesa circulaire de $200 \mu\text{m}$ de diamètre est donnée en comparaison.

On peut remarquer que les mesures macroscopiques et microscopiques concordent bien. On a bien un contact redresseur entre la pointe C-AFM et l'échantillon. La tension seuil en direct est de l'ordre de 1 V, tandis qu'en inverse la tension de claquage est autour de -7 V.

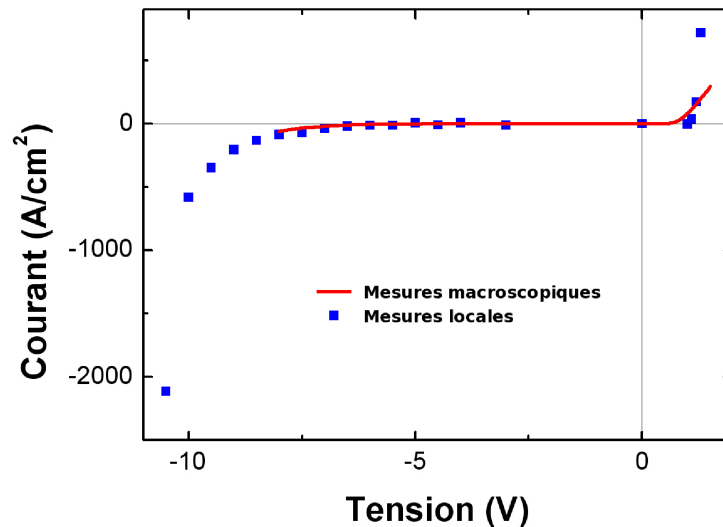


FIG. 5.30 – Comparaison de la densité de courant dans l'échantillon E1436 mesurée par C-AFM (carrés) avec la densité de courant macroscopique mesurée sur le même échantillon à travers un contact circulaire de 200 μm de diamètre (trait plein).

La figure 5.31 illustre la distribution de courant à 1,3 V en direct, c'est à dire juste au-dessus de la tension seuil. On observe de nombreux points chauds, avec une densité moyenne de courant de $\sim 720 \text{ A/cm}^2$, mais avec une très forte inhomogénéité de courant (écart type de $\sim 20\,000 \text{ A/cm}^2$). Ce comportement est attribué à des inhomogénéités locales de la hauteur de barrière du contact Schottky entre la pointe et l'échantillon, probablement liées à la présence d'états de surface.

En inverse, des points chauds apparaissent autour de -4 V. Ces points chauds se situent au centre de certaines monticules et sont attribués à des fuites à travers les dislocations vis pures (figure 5.32). La densité de ces points chauds liés aux dislocations vis est de l'ordre de $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$, soit environ dix fois plus faible que la densité totale de dislocations dans le matériau qui est d'environ $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

Ce phénomène a été rapporté par de nombreuses études par C-AFM effectuées sur des couches épaisses de GaN orientées (0001) [177, 178, 160, 179]. Ces points chauds sont attribués à des fuites de courant à travers les dislocations vis pures

[177, 178], ce qui est cohérent avec les calculs théorique effectués par Northrup [163] (voir section 5.1.3).

En appliquant des tensions de plus en plus négatives, de nouveaux points chauds apparaissent autour des monticules, avec une densité élevée (figure 5.33). Ceci est dû au claquage local de la barrière Schottky.

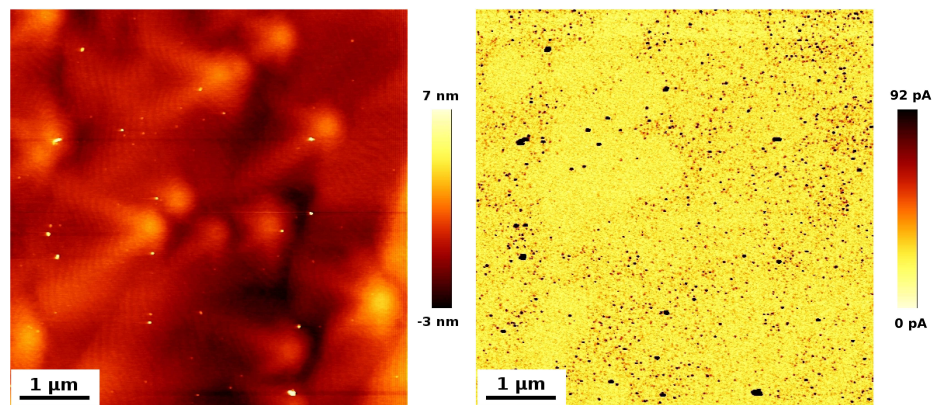


FIG. 5.31 – Images de topographie (à gauche) et de courant (à droite) de l'échantillon de référence E1436 avec une tension appliquée de 1,3 V. On observe une forte densité de points chauds de courant (en noir sur l'image de droite) sur toute la surface de l'échantillon. La densité moyenne de courant est de $\sim 720 \text{ A.cm}^{-2}$ avec un écart type de $\sim 20\,000 \text{ A.cm}^{-2}$.

Barrière de 0,5 nm

L'échantillon avec une barrière simple de 0,5 nm a un comportement similaire à l'échantillon de référence. En direct, une forte densité de points chauds apparaît pour une tension de seuil autour de 1 V. À 1,5 V (Figure 5.34), on mesure une densité de courant moyenne de $\sim 6000 \text{ A/cm}^2$, avec un écart type de $\sim 9650 \text{ A/cm}^2$. Ceci s'explique par la finesse de la barrière d'AlN qui peut facilement être franchie par effet tunnel. En effet, en considérant, pour simplifier, une barrière carrée d'AlN de 0,5 nm, la probabilité de franchissement, calculée à l'aide de l'équation 5.7 pour une énergie d'électrons incidents de 1 V, est d'environ 70%. En inverse, des fuites par les dislocations vis pures sont observées à partir d'une tension seuil de -4 V.

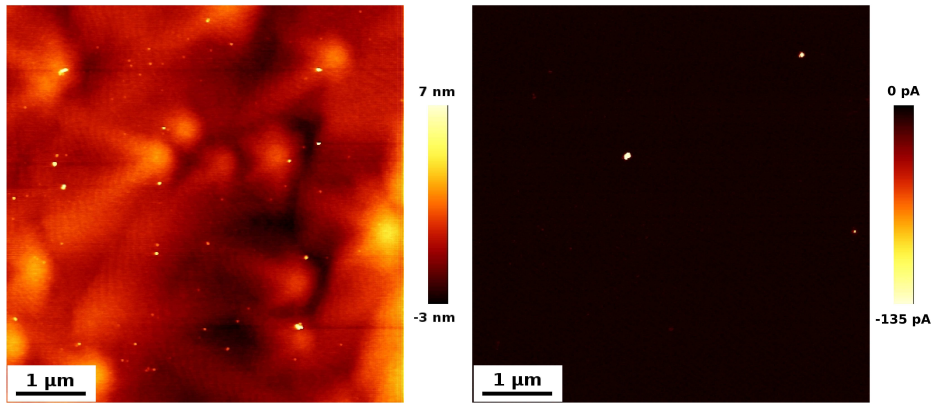


FIG. 5.32 – Images de topographie (à gauche) et de courant (à droite) de l'échantillon de référence E1436 avec une tension appliquée de -7 V. On observe quelques points chauds de courant (en blanc sur l'image de droite) qui correspondent, sur l'image de topographie, au centre de certains monticules. On attribue ces points chauds de courant à des fuites à travers les dislocations vis pures.

Barrières de 1 nm à 3 nm

Pour les barrières de 1 nm à 3 nm, aucun courant à travers la barrière n'est observé, que ce soit en direct ou en inverse sur une gamme de tensions allant de -6 V à 6 V. Les probabilités de franchissement de la barrière sont trop faibles pour ces épaisseurs pour pouvoir observer un transport tunnel. On observe néanmoins des fuites à travers les dislocations vis pures pour des tensions seuils autour de 4 V en direct (Figure 5.35) et de -4 V en inverse (figure 5.36).

Barrières de 5 nm

Pour la barrière de 5 nm, aucun courant tunnel à travers la barrière n'est observé en direct. À partir d'une tension seuil de 4 V, on observe les fuites à travers les dislocations vis pures comme dans les autres échantillons (figure 5.37).

En inverse par contre, on observe une densité de points chauds de courant importante au-delà d'une tension seuil de -1,6 V, ce qui est cohérent avec les observations macroscopiques décrites dans la section 5.3.2. Une analyse en tension révèle que ces fuites proviennent de différents processus, qui ont des tensions seuils différentes :

- ➔ Transport à travers des fissures dues à la relaxation de la barrière de 5 nm (voir section 5.3.1). Ces courants de fuites suivent une géométrie hexagonale,

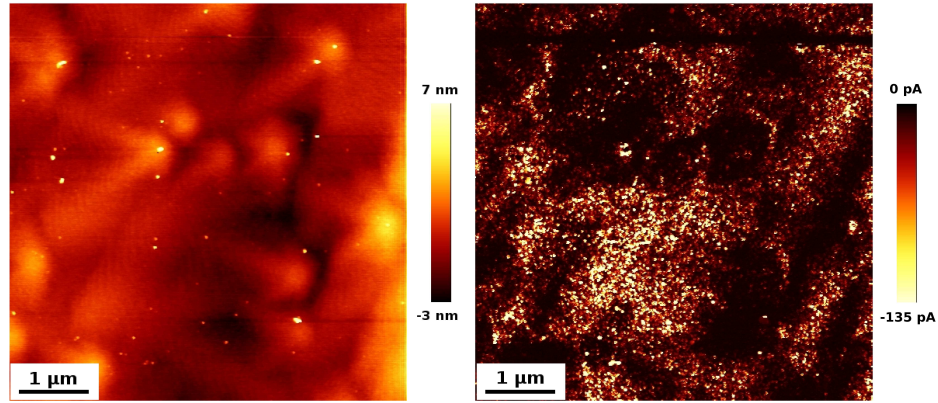


FIG. 5.33 – Images de topographie (à gauche) et de courant (à droite) de l'échantillon de référence E1436 avec une tension appliquée de $-10,5$ V. On observe une forte densité de points chauds de courant (en blanc sur l'image de droite). On attribue ce comportement au claquage de la barrière Schottky.

et ont une tension seuil autour de $-1,6$ V (figures 5.38 et 5.39)

- ➔ Transport tunnel à travers la barrière due à l'injection de trous par franchissement de la barrière Schottky. Tension de seuil : $-1,8$ V (Figure 5.40). La densité de ce type de points chauds est plus importante au niveau des monticules.
- ➔ Transport à travers les dislocations vis pures. Tension de seuil autour de -2 V (figure 5.41). Ces défauts sont caractérisés par un courant très fort situé au centre de certains monticules. La densité de ce type de points chauds est de 1×10^7 cm^{-2} .

En conclusion, on a pu voir sur l'échantillon de référence une forte densité de courant en direct attribué au franchissement de la barrière Schottky par les électrons. En inverse, seuls quelques points chauds de courants sont observés. La densité de ces points chauds est de 1×10^{17} cm^{-2} , soit environ cinquante fois plus faible que la densité de dislocations de l'ordre de 5×10^{18} cm^{-2} dans ces échantillons. On attribue ces points chauds de courant à des fuites à travers les dislocations vis pures. On constate le même type de comportement sur l'échantillon avec une barrière de $0,5$ nm, ce qui indique que la finesse de la barrière permet son franchissement par les électrons par effet tunnel. À contrario, sur les échantillons avec une barrière de 1 nm à 3 nm seules les fuites à travers les dislocations vis pures sont visibles. Aucun autre courant n'est observé, mettant en évidence un blocage du courant par

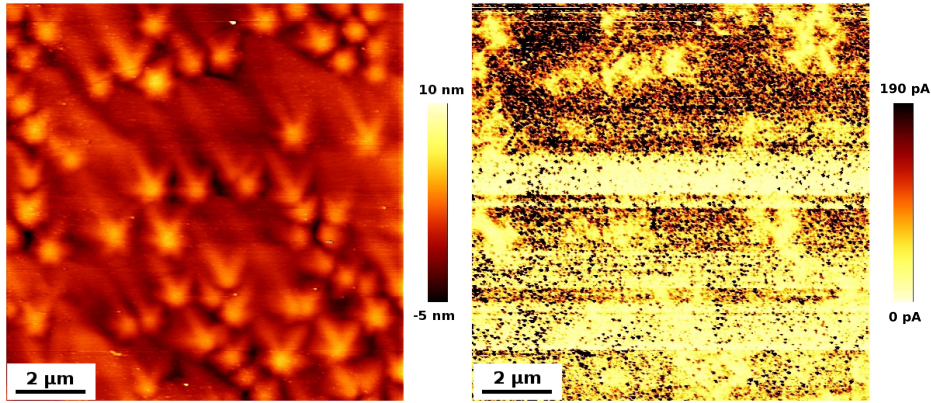


FIG. 5.34 – Image de topographie (à gauche) et de courant (à droite) de l'échantillon E1441 avec une tension appliquée de 1,5 V. La densité moyenne de courant est de ~ 6000 A/cm², avec un écart type de ~ 9650 A/cm².

la barrière.

Pour terminer, sur l'échantillon avec une barrière de 5 nm, on observe en inverse une forte densité de courant. L'analyse de ce courant inverse met en évidence trois processus : le transport à travers des fissures liées à la relaxation de la barrière d'AlN, le franchissement tunnel de la barrière d'AlN liée à l'injection de trous à travers la barrière Schottky et enfin des points de fuites à travers les dislocations vis pures.

5.5 Barrières d'AlGaN

Afin d'étudier l'effet de la composition de la barrière, j'ai étudié la répartition de charges dans des échantillons à simples barrières d'AlGaN. Les résultats expérimentaux sont comparés aux résultats théoriques décrits dans la section 5.2.2.

5.5.1 Distribution de charges autour de la barrière

La figure 5.42 présente la variation de la densité de charges en fonction de la profondeur obtenue par les mesures $C(V)$ dans les échantillons avec une barrière d'AlGaN contenant 50% d'aluminium pour des tailles de barrières de 1 nm, 3 nm et 5 nm. On peut voir sur cette figure que la densité de charges à l'interface de la barrière augmente avec la taille de la barrière comme prédit par nos simulations (voir section 5.2.2).

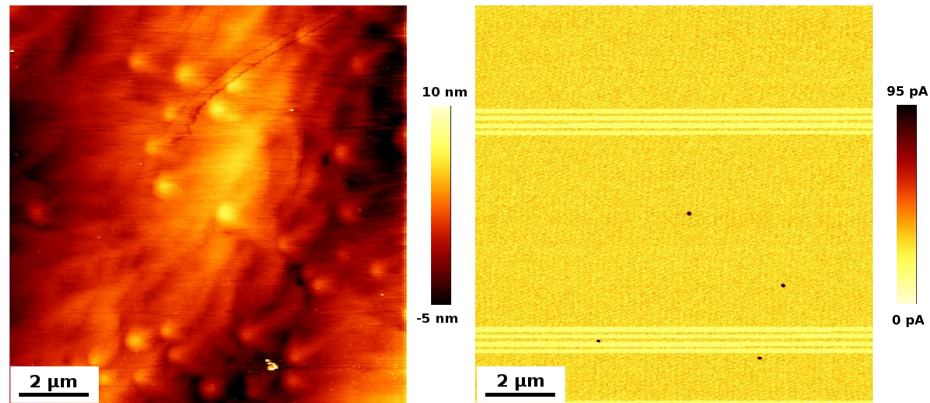


FIG. 5.35 – Images de topographie (à gauche) et de courant (à droite) de l'échantillon de référence E1440 avec une tension appliquée de 4 V. On observe quelques points chauds de courant (en noir sur l'image de droite) qui correspondent, sur l'image de topographie, au centre de certains monticules. On attribue ces points chauds de courant à des fuites à travers les dislocations vis pures.

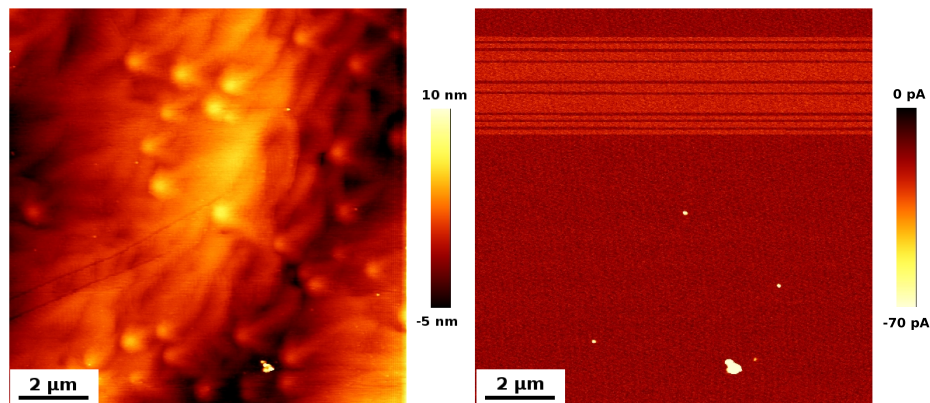


FIG. 5.36 – Images de topographie (à gauche) et de courant (à droite) de l'échantillon de référence E1440 avec une tension appliquée de -5 V. On observe quelques points chauds de courant (en blanc sur l'image de droite) qui correspondent, sur l'image de topographie, au centre de certains monticules. On attribue ces points chauds de courant à des fuites à travers les dislocations vis pures.

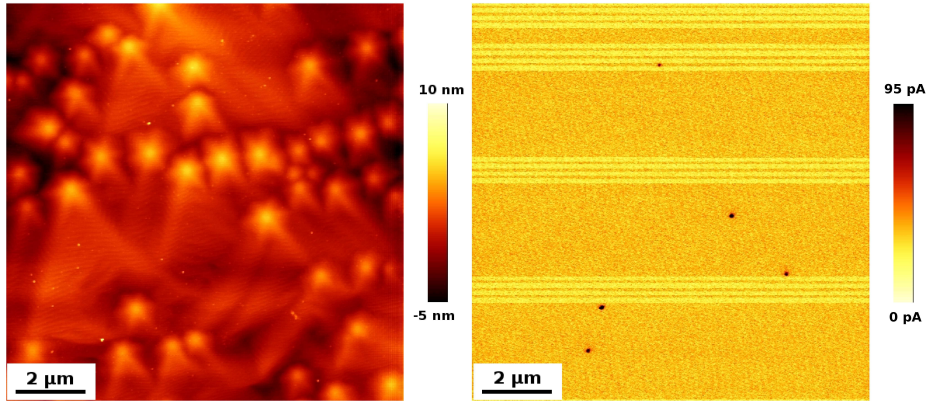


FIG. 5.37 – Images de topographie (à gauche) et de courant (à droite) de l'échantillon de référence E1437 avec une tension appliquée de 4 V. On observe quelques points chauds de courant (en noir sur l'image de droite) qui correspondent, sur l'image de topographie, au centre de certains monticules. On attribue ces points chauds de courant à des fuites à travers les dislocations vis pures.

Par contre, sur la figure 5.43, présentant la variation de la densité de charges en profondeur pour une taille de barrière fixée à 3 nm et en modifiant la composition de la barrière avec des pourcentages d'Al de 25%, 50% et 75%, on peut s'apercevoir que la densité de charges à l'interface n'est pas liée à la composition de la barrière, contrairement à ce qui a pu être prédit. Ceci peut être expliqué par l'imprécision de la mesure due à l'importante conductivité de certains échantillons.

5.6 Résultats expérimentaux selon l'orientation $(1\ 1\ \bar{2}\ 2)$

5.6.1 Analyse structurale de la barrière

Comme pour l'orientation (0001) , la qualité structurale des échantillons a été observée en premier lieu par AFM. La figure 5.44 présente la topologie de la surface des échantillons orientés selon le plan $(1\ 1\ \bar{2}\ 2)$. La rugosité de surface de ces échantillons est relativement grande (6,10 nm sur une image de $5 \times 5\ \mu\text{m}^2$), avec des variations de près 50 nm, ce qui est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche de GaN en surface.

Pour les échantillons semi-polaires selon l'orientation $(1\ 1\ \bar{2}\ 2)$, les barrières n'ont pas été directement imagées par TEM. Par contre, une idée de leur qualité peut

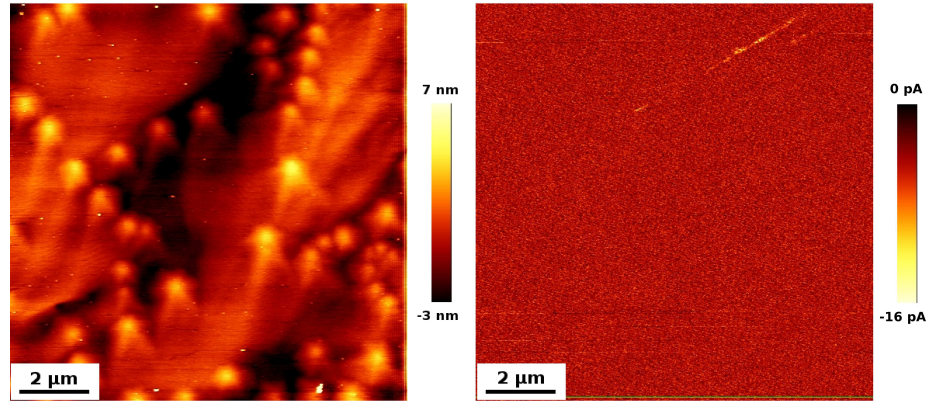


FIG. 5.38 – Images de topographie (à gauche) et de courant (à droite) de l'échantillon de référence E1437 avec une tension appliquée de $-1,6$ V. On observe à partir de cette tension seuil des fuites (en blancs sur l'image de droite) attribuées à des fissures induites par la relaxation de la barrière.

être déduite des observations en microscopie électronique à transmission sur des échantillons à multipuits réalisés selon le même axe de croissance. Cette étude a été effectuée en collaboration avec le groupe de Pierre Ruterana au Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP, CNRS-ENSICAEN-CEA-UCBN) de Caen.

La croissance d'échantillons nitrures selon une orientation semi-polaire étant une thématique nouvelle, cette technique n'a pas encore la maturité atteinte pour la croissance selon l'axe c , et les couches obtenues sont beaucoup moins régulières (figure 5.45). Ceci est dû à la présence de défauts structuraux, en particulier des fautes d'empilement dans le plan de base (0001), avec une densité de l'ordre de $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Cependant, comme on peut le voir sur l'image 5.46 prise en haute résolution, les interfaces sont bien abruptes, et il y a une certaine rugosité de l'ordre de 1 à 2 MC.

5.6.2 Distribution de charges autour de la barrière

En ce qui concerne la distribution de charge pour les barrières orientées $\{11\bar{2}2\}$, des mesures $C(V)$ ont été effectuées mais la conductivité trop importante des échantillons n'a pas permis de faire des mesures correctes de capacité.

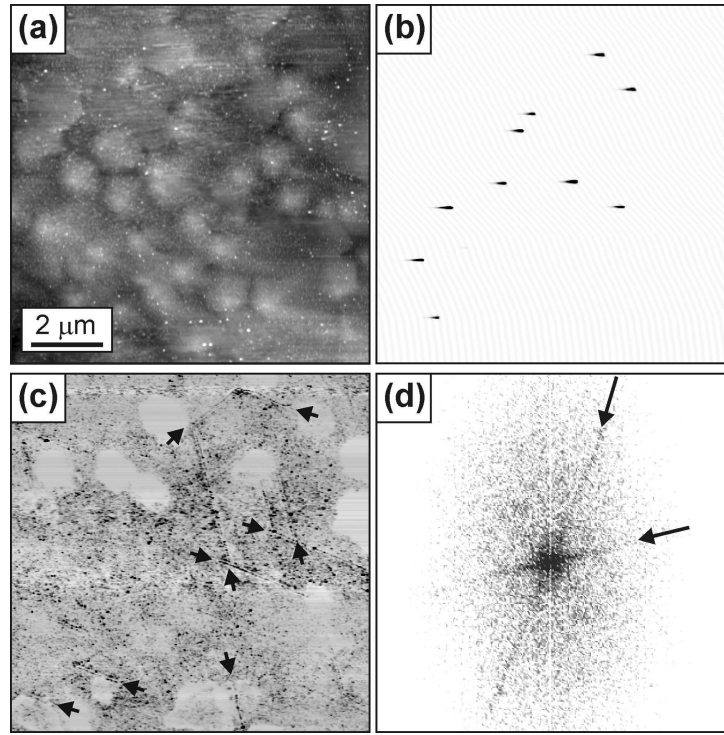


FIG. 5.39 – Images C-AFM de l'échantillon E862 avec une barrière de 5 nm. (a) Topographie, (b) courant en direct, (c) courant en inverse révélant des lignes préférentielles de fuites organisée selon une géométrie hexagonale et (d) Transformée de Fourier à deux dimensions de l'image (c) mettant en évidence les orientations préférentielles séparées de 60° .

5.6.3 Analyse de conductivité locale par C-AFM

Quelle que soit la taille de la barrière, on observe de nombreux points chauds de courant. Ces points chauds sont extrêmement conducteurs, et on observe des niveaux de courant relativement élevés à des tensions appliquées très faibles, de l'ordre du dixième de volt. Le nombre de points chauds est sensiblement plus élevé en direct qu'en inverse (figures 5.47 et 5.48). La caractéristique $I(V)$ d'un de ces points chauds est présenté dans la figure 5.49.

5.7 Conclusion

En conclusion, nous avons étudié dans ce chapitre le transport électronique à travers des barrières simples d'AlN, en se concentrant sur les effets du champ

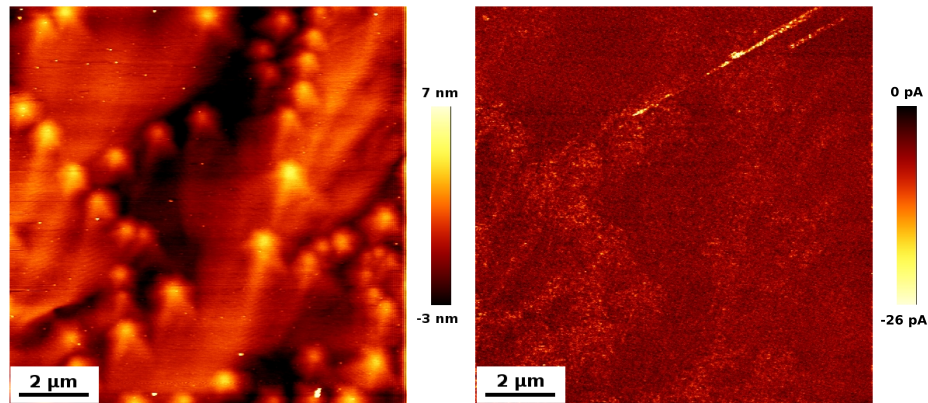


FIG. 5.40 – Images de topographie (à gauche) et de courant (à droite) de l'échantillon de référence E1437 avec une tension appliquée de $-1,8$ V. On observe l'apparition d'une forte densité points chauds de courant (en blanc sur l'image de droite) attribuée au franchissement de la barrière Schottky par les trous.

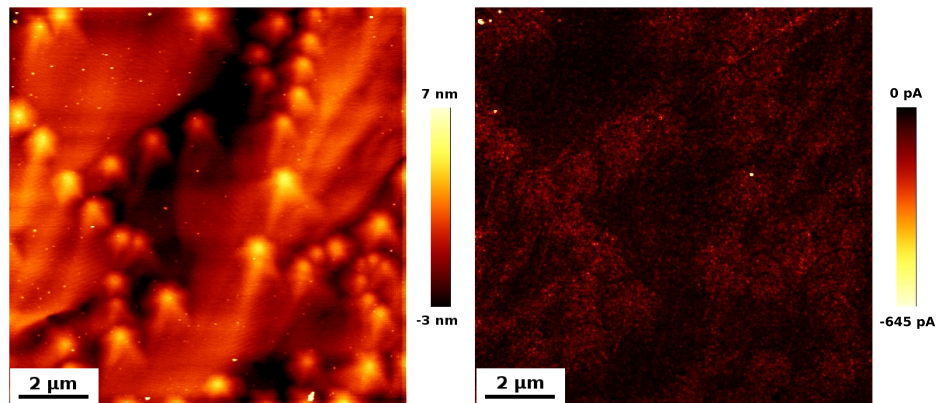


FIG. 5.41 – Images de topographie (à gauche) et de courant (à droite) de l'échantillon de référence E1437 avec une tension appliquée de $-2,3$ V. En plus d'un fort courant de fond attribué au franchissement de la barrière Schottky par les trous, on observe quelques points chauds de courant (en blanc sur l'image de droite) qui correspondent, sur l'image de topographie, au centre de certains monticules, et que l'on attribue à des fuites à travers les dislocations vis pures.

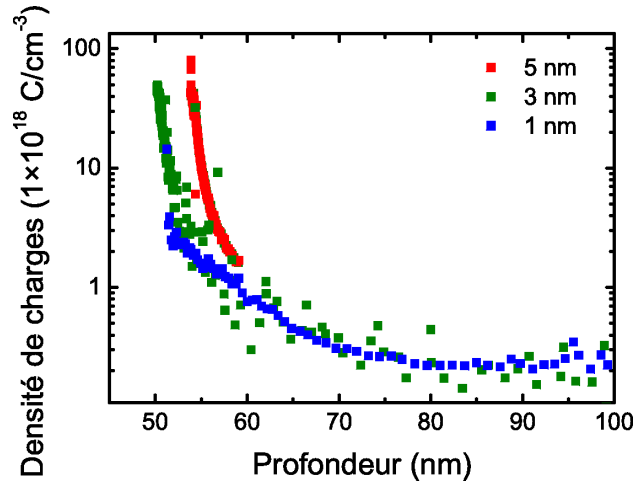


FIG. 5.42 – Densité volumique de charges en fonction de la profondeur dans les échantillons avec une simple barrière d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ et une épaisseur de barrière variant de 1 nm à 5 nm

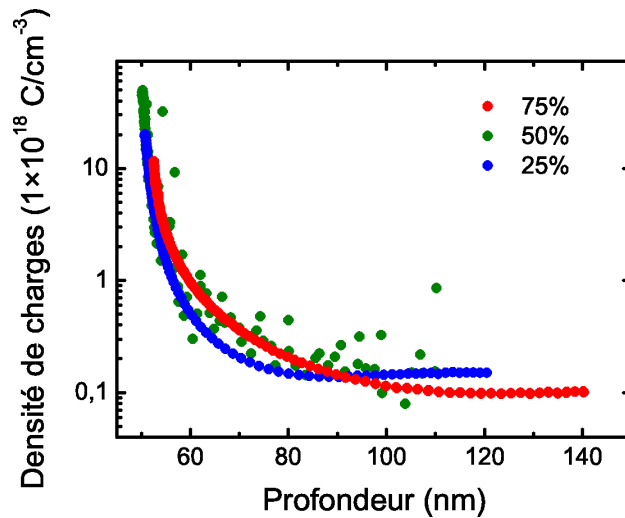


FIG. 5.43 – Densité volumique de charges en fonction de la profondeur dans les échantillons avec une simple barrière d' AlGaIn de 3 nm d'épaisseur et un pourcentage d'Al variant de 25% à 75%

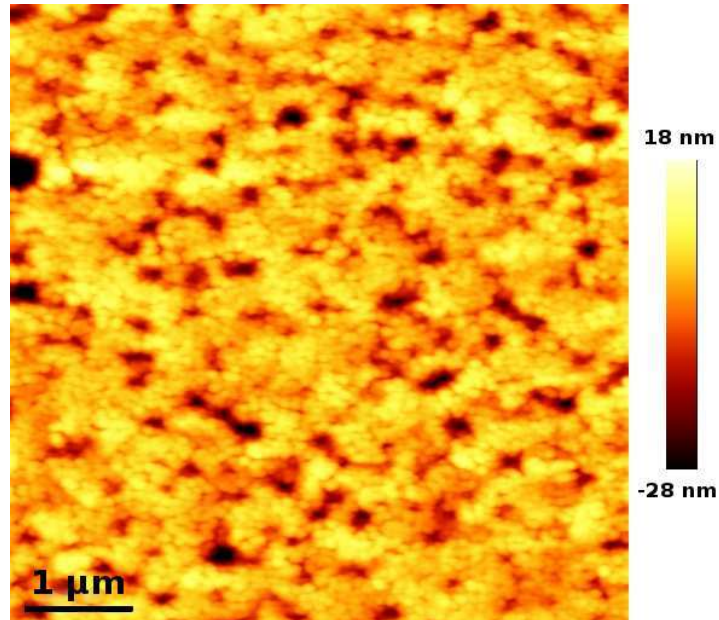


FIG. 5.44 – Image AFM de l'échantillon E1418.

électrique interne, apparaissant dans la structure par la présence de la barrière, et sur le rôle des dislocations.

Sur des structures non dopées, il a pu être observé, grâce à des mesures de capacité, que la barrière induit un champ électrique dans la couche de GaN en surface qui a pour effet de dépléter entièrement cette zone, ce qui modifie la barrière effective vue par les électrons. De plus, les mesures de PL en tension révèlent que lorsque l'on applique un champ électrique aux bornes de la structure, ce champ se retrouve quasi-intégralement aux bornes de la zone de déplétion et non aux bornes de la barrière, ce qui reste une limitation pour la réalisation de composants tels que des diodes tunnel résonantes. Cet inconvénient pourrait éventuellement être corrigé en dopant fortement le GaN de surface.

Les mesures de C-AFM ont révélé un transport tunnel à travers la barrière uniquement pour une épaisseur de barrière de 0,5 nm. Pour les barrières plus épaisses, seuls des courants de fuites à travers les dislocations vis pures ont pu être observés. Pour la barrière de 5 nm, un courant tunnel a été constaté du fait que le haut de la bande de valence à l'interface supérieure de la barrière se recouvre avec le bas de la bande de conduction à l'interface inférieure, permettant une évacuation de trous générés dans la barrière et réduisant de fait l'épaisseur de la zone de déplétion.

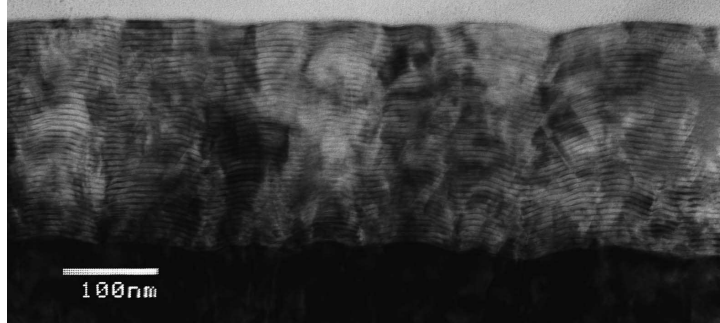


FIG. 5.45 – Image TEM d'un super réseau sur un échantillon semipolaire

Ceci est confirmé par la présence d'une vallée dans les mesures $C(V)$. De plus, des fissures à l'origine de fuites importantes de courants ont été observées révélant un début de relaxation de la barrière pour une telle épaisseur, relaxation qui a été vérifiée par des mesures de TEM.

La densité de dislocations à l'origine de fuites de courant observée par C-AFM est beaucoup plus faible que la densité totale de dislocations dans le matériau, ce qui laisse envisager la possibilité de réaliser des composants exempts de défauts conducteurs en réduisant la taille du motif à des dimensions de l'ordre du micron. Cependant, le problème majeur reste celui de la présence d'un champ électrique interne dans la structure. Ce problème peut être contourné en utilisant des orientations non-polaires ou semi-polaires. Dans cette étude, on s'est intéressé à une orientation semi-polaire, l'orientation $(1\ 1\ \bar{2}\ 2)$, qui a l'avantage de réduire le champ électrique interne par opposition des polarisations piezoélectrique et spontanée. Néanmoins, la qualité structurale de ces échantillons induit des fuites trop importantes, ne permettant pas encore la réalisation de composants électroniques.

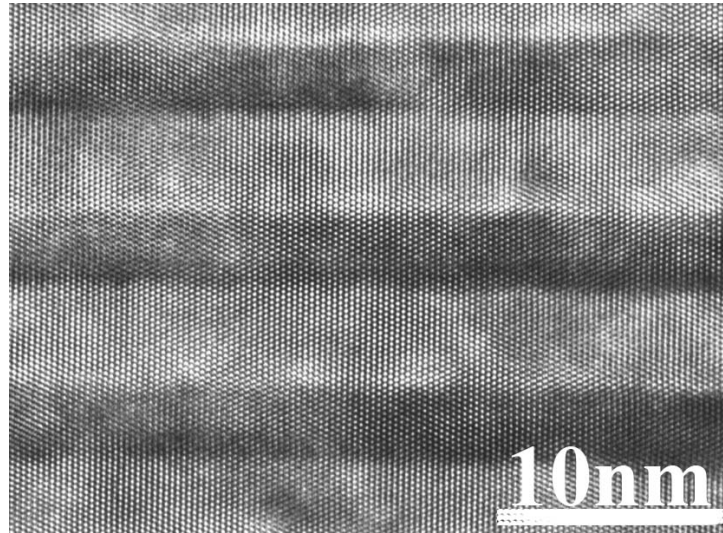


FIG. 5.46 – Image TEM Haute Résolution d'un super réseau sur un échantillon semi-polaire.

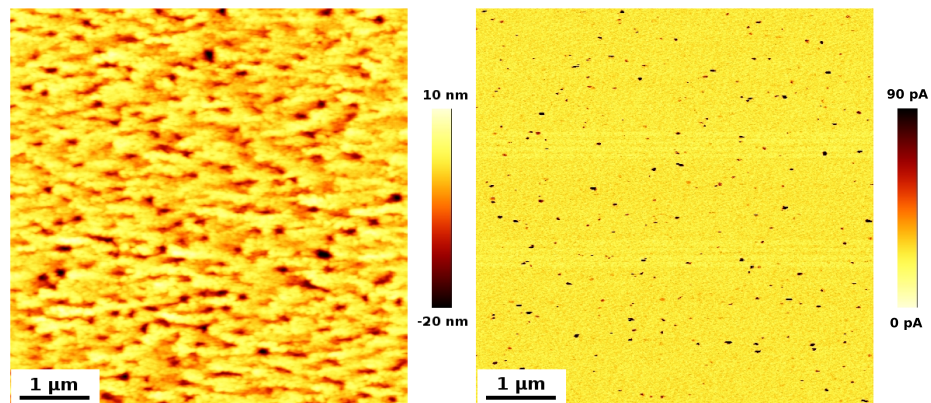


FIG. 5.47 – Image de topographie (à gauche) et de courant (à droite) de l'échantillon E1419 avec une tension appliquée de 0,5 V.

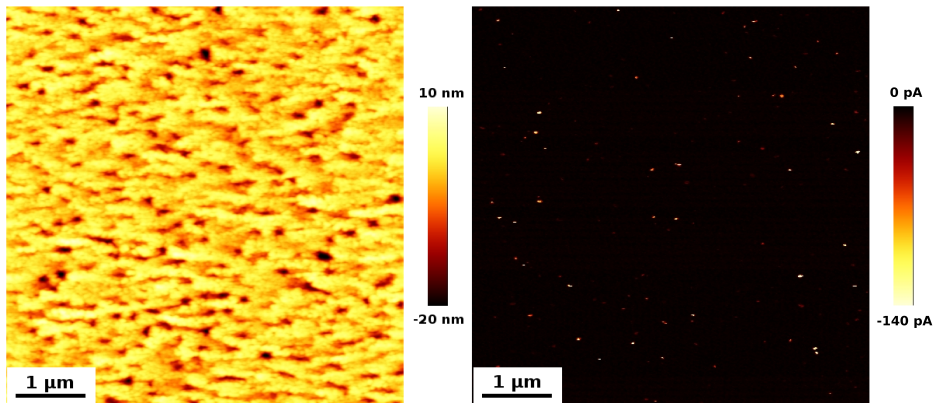


FIG. 5.48 – Image de topographie (à gauche) et de courant (à droite) de l'échantillon E1419 avec une tension appliquée de -0,5 V.

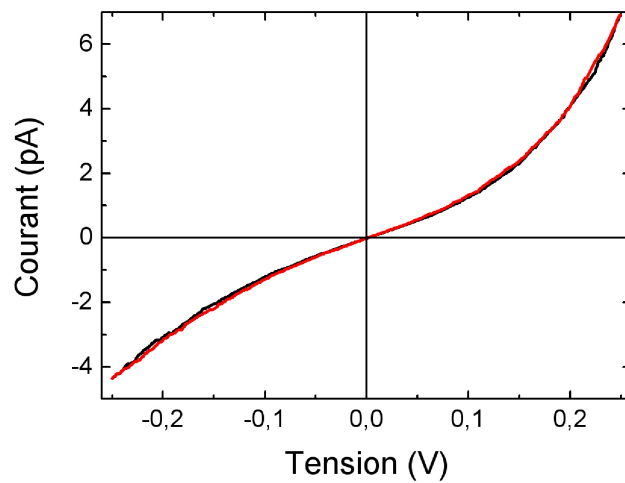


FIG. 5.49 – Caractéristique I(V) d'un point chaud sur l'échantillon E1420.

STRUCTURES AVANCÉES

DANS CE CHAPITRE je vais présenter des études que l'on a effectué sur des structures plus complexes que les simples barrières étudiées au chapitre précédent. Je commence par une analyse de diodes tunnel résonantes, autrement dit des échantillons à doubles barrières. Suite à ça, je vais donner des résultats obtenus sur des modulateurs électro-optiques intersousbandes et sur des photodétecteurs infrarouge à puits quantiques.

6.1 Diodes tunnel résonantes

La résonance tunnel réfère au processus qui permet l'amélioration du transfert par effet tunnel de charges par résonance à travers des niveaux d'énergie intermédiaires. Le cas le plus simple consiste en un unique puits de potentiel délimité par deux barrières, que l'on appelle usuellement structure à double barrière. Le courant transite entre deux électrodes à travers la structure, et la résonance a lieu lorsque l'énergie des électrons incidents coïncide avec les niveaux d'énergie quantifiés dans le puits [180].

La figure 6.1 donne le principe de fonctionnement d'une telle diode tunnel résonante (DTR). La résonance a lieu en (b), lorsque le potentiel de l'électrode est

aligné avec le niveau dans le puit, ceci se traduit par un pic de conduction dans la caractéristique $I(V)$. Après la résonance, la probabilité de franchissement de la barrière par effet tunnel des électrons décroît, ce qui se traduit par une résistance différentielle négative, caractéristique recherchée pour la fabrication d'oscillateurs.

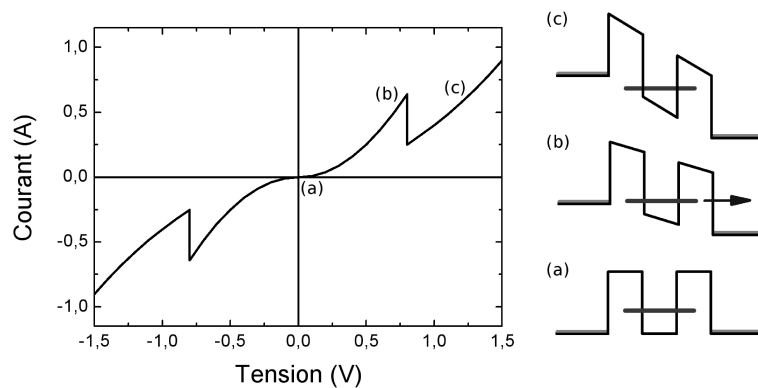


FIG. 6.1 – Caractéristique courant-tension d'une diode tunnel résonante. Le pic en (b) correspond au transfert de charges par résonance à travers le niveau d'énergie dans le puits quantique.

Le rapport entre l'intensité du courant au niveau du pic et l'intensité du courant au niveau de la vallée suivant le pic est appelé rapport "pic sur vallée".

Dans le cas des semiconducteurs nitrures, de nombreuses études ont été effectuées par divers groupes sur ce type d'échantillons (voir chapitre 1), et bien que les structures étudiées soient différentes, les résultats obtenus présentent de nombreuses similitudes. Notamment, chaque groupe observe un pic de courant lors de la première mesure $I(V)$ effectuée en partant de 0 V et en augmentant progressivement la tension. Ce pic disparaît lors de la mesure en sens opposé et n'est pas reproductible. Ainsi, à cause du manque de reproductibilité et des instabilités des composants, l'assignation des résistances différentielles négatives observées à de l'effet tunnel résonant ou à du piègeage des porteurs de charge est sujet à débat.

6.1.1 Structure des échantillons

Les échantillons étudiés dans ce chapitre sont des structures à double barrières d'AlN, synthétisées par **EJM** à plasma d'azote. Tous les échantillons sont réalisés

sur des substrats de GaN sur saphir, avec une épaisseur de GaN déposé par **EPVOM** de 10 μm . La densité de dislocations sur ces substrats est de 10^8 cm^{-2} , et ce sont les substrats de meilleure qualité actuellement disponible sur le marché, mis à part les substrats ELOG (procédé permettant de réduire la densité de dislocations en utilisant une surcroissance latérale) ou les substrats massifs. Sur ces substrats, sont déposés par EJM une couche de 600 nm de GaN dopé silicium pour servir de contact arrière par rapport à la zone active, un espaceur de 10 nm de GaN non-intentionnellement dopé (GaN n.i.d), qui a pour rôle de limiter la diffusion du silicium dans la zone active au cours de la croissance, la zone active constituée de deux barrières d'AlN de 0,5 nm d'épaisseur séparées par un puit de GaN n.i.d d'épaisseur d variant de 0,5 nm à 2 nm. Par dessus la zone active, sont déposés, successivement, un deuxième espaceur de GaN n.i.d de 10 nm d'épaisseur et la couche de contact en surface de 250 nm de GaN dopé silicium. La concentration de silicium dans les couches de contacts est de $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Un schéma résumant la structure des échantillons est donnée par la figure 6.2, et le tableau 6.1.

EPVOM

Épitaxie en
Phase Vapeur
d'Organo-
Métallique

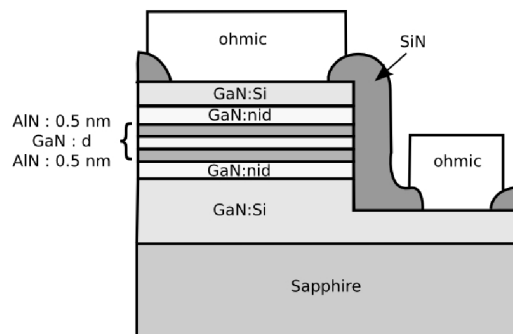


FIG. 6.2 – Structure des diodes tunnel résonantes.

	N° Echantillon	d	e_b
Série Barrières double d'AlN	E1044	0,5 nm	0,5 nm
	E1046	1,5 nm	0,5 nm
	E1048	2 nm	0,5 nm
	E1050	1 nm	0,5 nm
	E1055	0,75 nm	0,5 nm

TAB. 6.1 – Liste d'échantillons à double barrière.

■ CHAPITRE 6. STRUCTURES AVANCÉES

A partir de ces échantillons, j'ai réalisé des composants de test avec l'aide de Sebastian Golka dans le groupe du professeur Gottfried Strasser à l'Université Technique de Vienne. Ces composants consistent en des mesas de diamètre 6 μm et 12 μm , qui ont été gravées par ICP, et des contacts ohmiques de type Ti/Al/Ni/Au ont été déposés de part et d'autre de la structure active. Le détail de la réalisation des composants est donné dans le chapitre 3. Les figures 6.3 et 6.4 sont des images prises par microscopie optique des composants terminés.

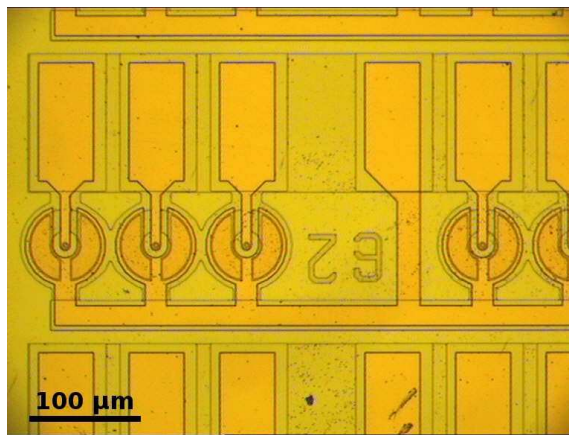


FIG. 6.3 – Motif réalisé pour la caractérisation de nos diodes tunnel résonantes.

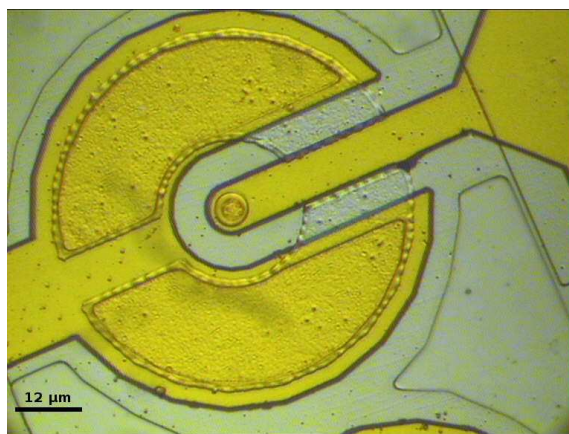


FIG. 6.4 – Détail du motif réalisé pour la caractérisation de nos diodes tunnel résonantes.

Les structures ont été simulées à l'aide du programme **nextnano³**, les paramètres de simulations étant ceux détaillés dans la section 3.1. Les figures 6.5 et 6.6 représentent le diagramme de bandes simulé de l'échantillon avec une épaisseur de puit de 0,5 nm. On remarque sur cette simulation l'effet du champ électrique interne sur le diagramme de bandes. Il y a notamment une zone de déplétion de largeur supérieure à 10 nm qui apparaît dans la couche de GaN de surface, augmentant de fait l'épaisseur effective de la barrière vue par les électrons. On observe aussi l'asymétrie du diagramme de bandes qui fait que l'on s'attend à avoir une asymétrie des caractéristiques $I(V)$, et on s'attend notamment, dans cette structure, à n'avoir l'effet tunnel résonant que lorsque l'on applique une tension négative au sommet de la mesa. De plus, le champ électrique dans les barrières vont influencer sur la position du niveau électronique dans le puit en le déplaçant vers les plus hautes énergies, ce qui va demander l'application de tensions relativement importantes pour aligner le niveau dans le puit avec une électrode. Dans la figure 6.7 on peut voir la région active sous une tension de -4 V, qui correspond approximativement à la tension requise pour la résonance.

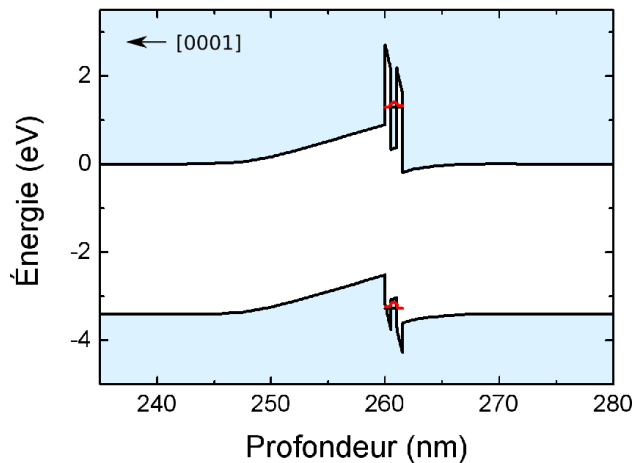


FIG. 6.5 – Diagramme de bandes simulé à 0 V de l'échantillon E1044.

6.1.2 Caractérisation

Les échantillons ont été caractérisés électriquement à l'aide d'un analyseur de paramètres Agilent 4155C. On considère les tensions positives appliquées sur la surface de la mesa. Pour l'échantillon avec un puit de 0,5 nm, on observe un pic

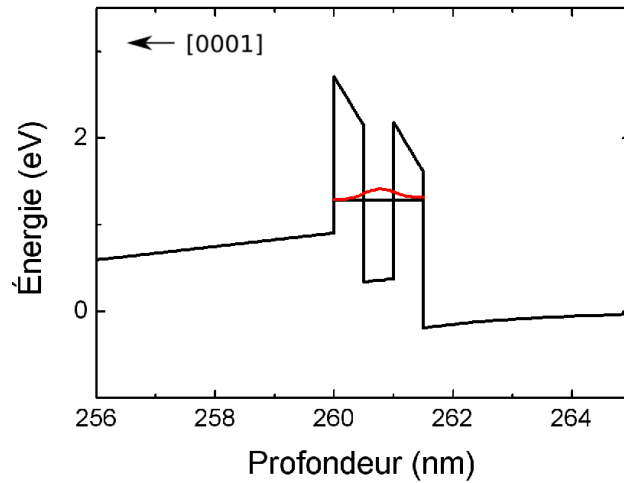


FIG. 6.6 – Diagramme de bandes simulé à 0 V de l'échantillon E1044. Détail de la zone active.

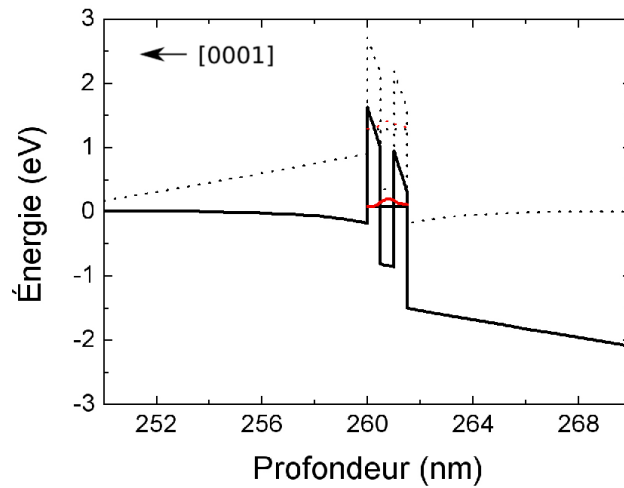


FIG. 6.7 – Diagramme de bandes simulé de l'échantillon E1044 avec une tension de -4 V appliquée à la surface (trait plein). En pointillé est représenté le diagramme de bande de la structure à 0 V pour comparaison.

de courant dans la caractéristique $I(V)$ autour de 1,5 V. Ce pic n'apparaît qu'en traçant la caractéristique $I(V)$ en effectuant un balayage en tension, en commençant par les valeurs négatives et en augmentant progressivement la tension. En effectuant le balayage inverse, le pic disparaît, et n'apparaît plus dans les mesures consécutives, sauf si on applique une tension inverse suffisamment importante (autour de -4 V). Ce comportement semble être lié à la présence de deux niveaux de courants distincts dans l'échantillon, le passage d'un niveau à l'autre s'effectuant en direct autour de 1,5 V et en inverse autour de -4 V (figure 6.8). La position du pic est en contradiction avec les résultats de simulation décrits précédemment, qui prédisent une résonance tunnel pour une tension négative autour de -4 V.

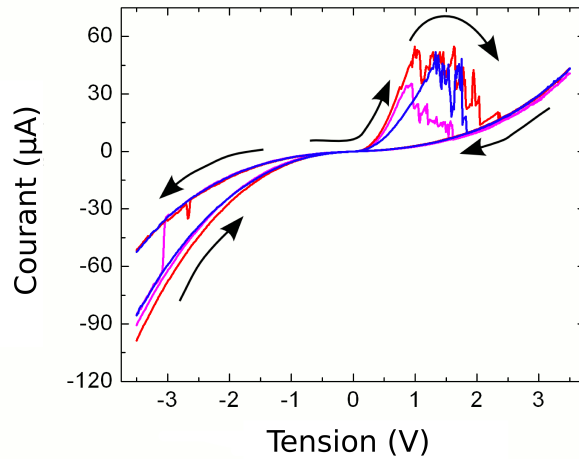


FIG. 6.8 – Caractéristiques $I(V)$ prise successivement sur une même mesa de l'échantillon E1044. Un pic est observé pour balayage en tension positif (de -3,5 V à 3,5V), et disparaît pour un balayage négatif (de 3,5 V à -3,5 V). Le pic est récupéré après application d'une tension négative entre -3 et -4 V.

La figure 6.9 représente une mesure faite sur une mesa de l'échantillon E1044, en se plaçant à 1,5 V, et en regardant l'évolution de la tension avec le temps. On s'aperçoit qu'il y a une oscillation entre deux niveaux de courants distincts, le niveau bas étant autour de 19 μA et le niveau haut autour de 24 μA .

Pour les échantillons avec une épaisseur de puits variant de 0,75 nm à 2 nm, on observe différents niveaux de courant en mesurant à plusieurs reprises le même composant (figures 6.11 et 6.10). Le saut d'un niveau à l'autre se fait en dépassant une tension seuil.

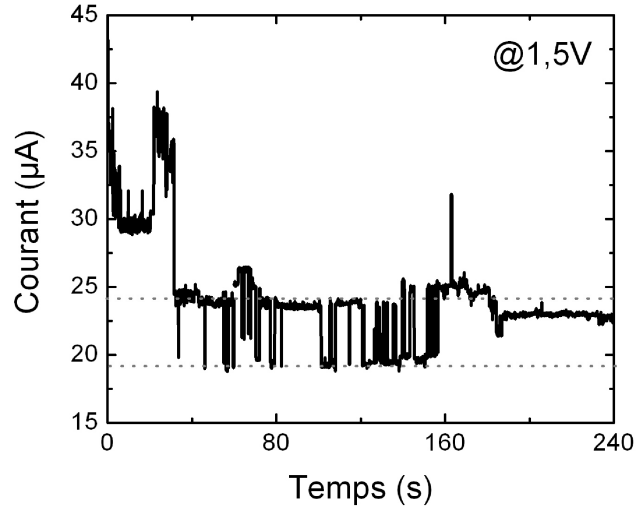


FIG. 6.9 – Comportement temporel de l'échantillon E1044 pour une tension appliquée de 1,5 V. Cette mesure fait apparaître un oscillation entre deux niveaux de courant.

Pour terminer, si on compare les mesures faites sur différentes mesas d'un même échantillon, on remarque aussi la présence de deux niveaux de courant (figure 6.12), et ce pour tous les échantillons mesurés. Le niveau haut ne dépend pas de l'épaisseur du puits. On l'attribue à des fuites à travers les dislocations. A l'inverse, le niveau bas suit une tendance décroissante lorsque la taille du puits augmente. Il pourrait être lié au courant tunnel non-résonnant à travers la structure (barrières + puits quantique).

En conclusion, on n'observe une résistance différentielle négative (RDN) que sur les échantillons avec une épaisseur de puits de 0,5 nm. Cette RDN n'apparaît qu'une fois lorsque l'on augmente la tension, et elle peut être récupérée après application d'une tension autour de -4 V. Ce comportement suggère une bi-stabilité en courant de l'échantillon, qui est confirmée par l'observation d'une oscillation entre deux niveaux de courant lorsque l'on applique une tension constante de 1,5 V. Sur les échantillons avec un puits plus épais, on observe le même type de comportement bi-stable, bien que l'on n'observe pas clairement de RDN. Enfin, une analyse sur différentes mesas de chaque échantillon révèle clairement, quelle que soit l'épaisseur de barrière, une inhomogénéité des niveaux de courant, qui peuvent être réparti selon deux groupes : un niveau de fort courant, lié aux fuites à travers les dislocations, et un niveau faible correspondant au courant tunnel à travers la structure.

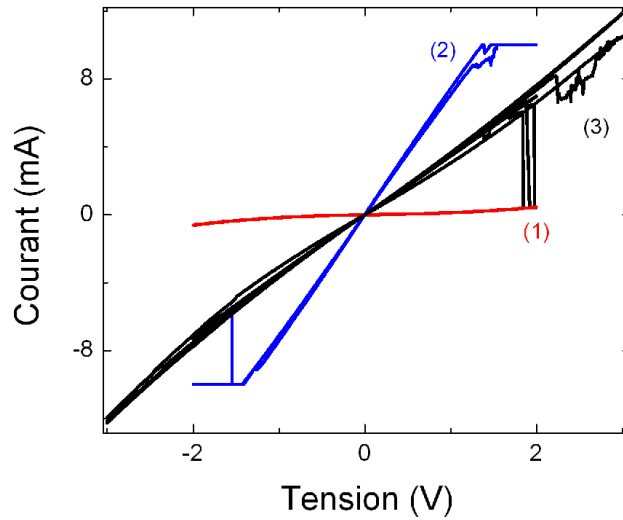


FIG. 6.10 – Caractéristiques $I(V)$ mesurées consécutivement sur un même composant de l'échantillon E1055 mettant en évidence trois niveaux de courants.

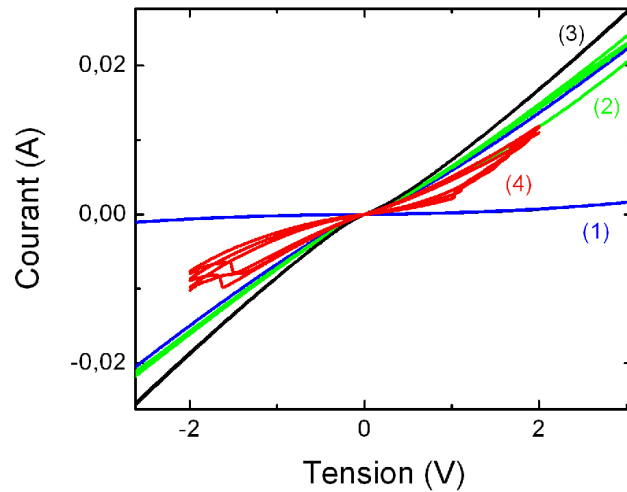


FIG. 6.11 – Caractéristiques $I(V)$ mesurées consécutivement sur un même composant de l'échantillon E1048 mettant en évidence quatre plusieurs états de courant, dont un bistable (état (4)).

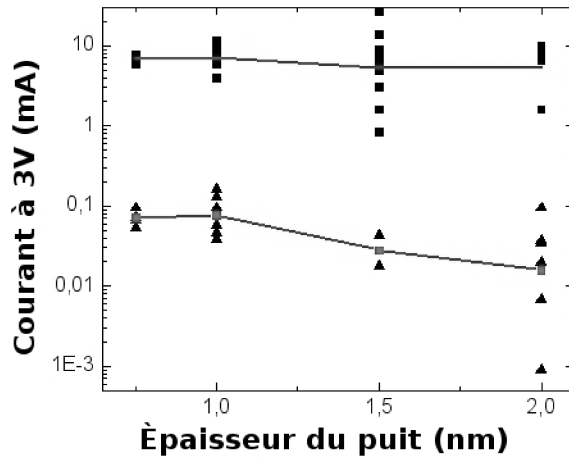


FIG. 6.12 – Niveaux de courant mesurés pour une tension appliquée de 3 V sur les échantillons à double barrière

6.2 Modulateur électro-optique

Durant cette thèse, nous avons réalisé les premiers modulateurs électro-optiques intersousbandes (ISB) à base de semi-conducteurs III-nitrures et opérant dans le proche infrarouge. Les premiers résultats sont basés sur la déplétion des puits quantiques dans la zone active par une tension externe. Le succès de l'implémentation de ces composants ouvre la voie à des structures plus complexes basées sur le transfert de charges entre puits quantiques couplés. Ces composants sont particulièrement intéressants pour étudier le transport vertical dans la mesure où leur bon fonctionnement constitue la démonstration d'un transfert de charge résonnant à travers une barrière d'AlN. Le principe de fonctionnement de ces composants ainsi que les résultats expérimentaux sont présentés dans cette section.

6.2.1 Modulateur d'absorption entre un gaz 2D et des puits quantiques.

Les premiers modulateurs électro-optiques ISB à base de nitrures ont été réalisés par l'équipe de Daniel Hofstetter de l'Université de Neuchâtel sur des échantillons synthétisés dans notre laboratoire [112]. J'ai participé à la simulation du diagramme de bandes des structures et à l'interprétation des résultats de modulation. Ces composants se basent sur le modèle du transistor à haute mobilité d'électrons (HEMT - *High Electron Mobility Transistor*), en remplaçant la couche d'AlGaN par

une structure à multi-puits quantiques. La modulation d'absorption du superréseau repose sur l'effet de courbure de bandes du profil de potentiel. Lorsqu'une tension négative est appliquée à la structure à multi-puits, le profil de potentiel global de la structure se courbe et les puits sont dépeuplés. Le nombre de puits dépeuplés dépend de la tension appliquée et l'absorption ISB des puits quantiques peut-être modulée. La figure 6.13 montre le profil de potentiel d'une structure à multi-puits quantiques GaN/AlN (1,5 nm / 1,5 nm) avec et sans champ appliqué. A l'interface entre la couche tampon de GaN et la dernière barrière d'AlN, on note, à l'aide de simulations, la formation d'un gaz bidimensionnel (2D). Ce gaz 2D sert de réservoir d'électrons et en fonction de la tension appliquée, les électrons sont transférés du réservoir aux puits quantiques et réciproquement.

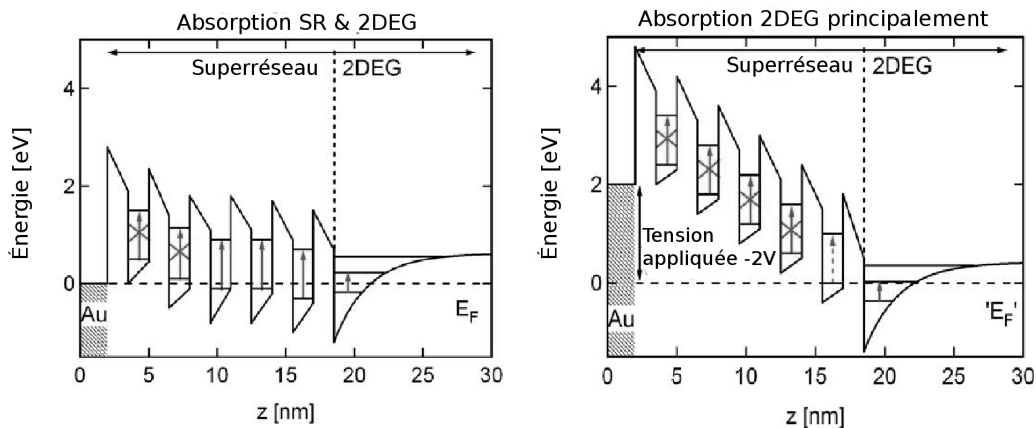


FIG. 6.13 – Profil des bandes de conduction de structures de type modulateur lorsque qu'aucune tension n'est appliquée (à gauche) et lorsqu'une tension de -2 V est appliquée (à droite) [112].

La structure à multi-puits quantiques décrite dans la figure 6.13 a été fabriquée dans le laboratoire et consiste en 5 puits quantiques de GaN dopé avec une épaisseur de 1,5 nm et des barrières d'AlN de 1,5 nm. Le superréseau est déposé sur une couche de GaN non-dopé de 10 μm . Une image obtenue par microscopie électronique à transmission est présentée en figure 6.14 et montre la bonne qualité des interfaces de l'échantillon. Pour la réalisation du modulateur électro-optique, l'échantillon a été poli afin d'obtenir la configuration guide d'onde classique avec des facettes à 45°. Ce polissage a directement été suivi par l'évaporation de lignes de contact Ti/Au à la surface de l'AlN (contact métal-semiconducteur). Un deuxième

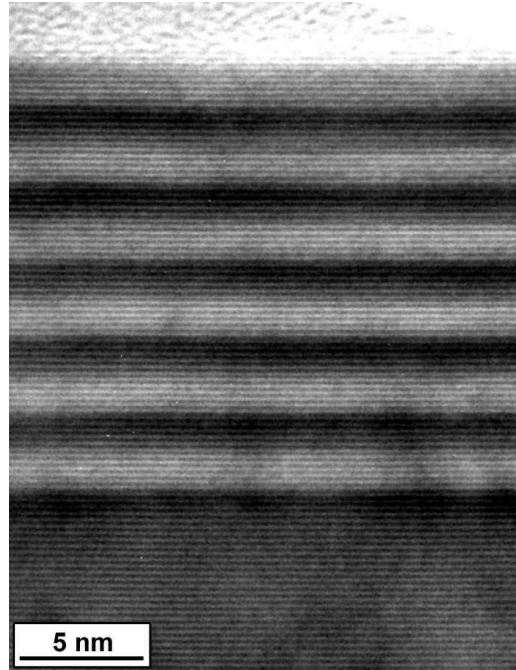


FIG. 6.14 – Image TEM de l'échantillon E966.

contact (Ti/Au) a ensuite été déposé sur une couche de Si_3N_4 , déposé par PE-CVD (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*), afin de former un contact de type MIS (*Metal-Insulator-Semiconductor*).

La figure 6.15 présente l'absorption électro-modulée des puits quantiques GaN/AlN en fonction de la tension appliquée. L'absorption ISB des puits est située à $1,43 \mu\text{m}$, tandis que le pic situé vers $2,22 \mu\text{m}$ correspond à la transition ISB entre les niveaux électroniques du gaz 2D. L'intensité de l'absorption des puits quantiques varie en fonction de la tension appliquée, l'absorption est donc bien électro-modulée. On constate, tout de même, que le ratio entre l'absorbance à l'état ON (-4 V) et celle de l'état OFF ($+6 \text{ V}$) est assez faible. Ceci pourrait être amélioré par l'ajout d'un guide d'onde à la structure.

6.2.2 Modulateurs à puits couplés

Maintenant que l'on a pu prouver la capacité de modulation de structures III-nitrides, nous avons étudié des structures plus complexes où le transport électronique vertical a un rôle critique. En particulier, nous avons fait la démonstration des premiers modulateurs électro-optiques à base de nitrides fonctionnant sur le

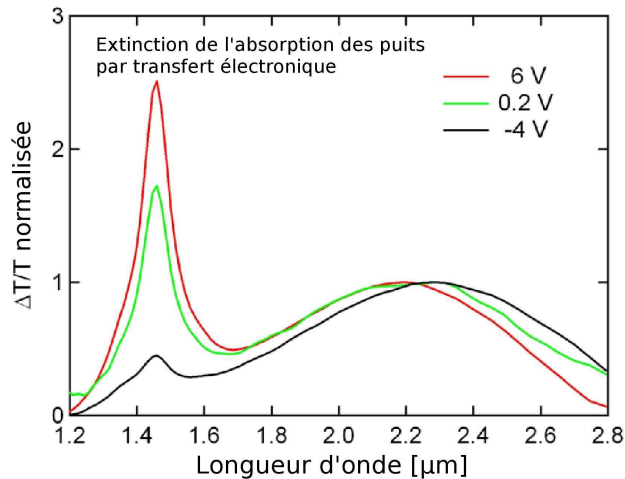


FIG. 6.15 – Absorption électro-modulée de l'échantillon E966 en fonction de la tension appliquée [112].

principe du transfert de charges dans des puits quantiques couplés. Ces modulateurs ont été fabriqués et caractérisés par l'équipe de François Julien de l'Université Paris-Sud à partir d'échantillons à base de superréseaux de puits couplés synthétisés dans notre laboratoire. Les performances de ces dispositifs sont décrits dans les références [114, 181]. L'intérêt de ces échantillons repose sur le fait qu'ils constituent la première preuve du transport tunnel résonnant à travers des barrières d'AlN.

Ce type de composant se base sur le transfert de charges entre les puits quantiques couplés d'une structure GaN/AlN. L'un de ces puits joue le rôle de réservoir d'électrons, l'autre est optimisé pour présenter une transition intersousbande à 1,3 – 1,5 μm (voir figure 6.16). En appliquant une tension positive, les électrons passent par effet tunnel du réservoir au puits actif et permettent l'absorption à 1,3 – 1,5 μm (état OFF). En inversant ou en annulant la tension appliquée, les électrons retournent vers le puits réservoir, le modulateur est alors transparent (état ON).

L'échantillon E1090 a été dessiné par l'Institut d'Electronique Fondamentale de l'Université Paris-Sud, et a été réalisé dans notre laboratoire par épitaxie par jets moléculaires et enfin traité par l'Université de Vienne. La structure, déposée sur un substrat d'AlN sur saphir plan c , consiste en 20 périodes de puits quantiques GaN/AlN couplés et entourées de deux couches d' $\text{Al}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{N}$ dopées type n au silicium. Cette structure est détaillée sur la figure 6.17. La figure 6.18 présente une image de microscopie électronique en transmission de l'échantillon, elle révèle notamment l'homogénéité des puits quantiques.

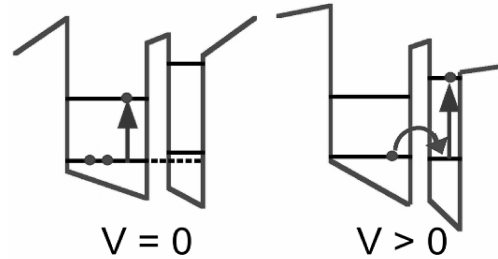


FIG. 6.16 – Principe de fonctionnement d’un modulateur à transfert de charges basé sur une région active de puits couplés.

Al _{0.5} Ga _{0.5} N:Si	125 nm	
AlN	11 MC	
GaN:Si $n = 5E19 \text{ cm}^{-3}$	4 MC	40 périodes
AlN	4 MC	
GaN	12 MC	
AlN	11 MC	
Al _{0.5} Ga _{0.5} N:Si	500 nm	
AlN	1 μm	
Saphir		

FIG. 6.17 – Structure du modulateur à transfert de charges E1090.

La figure 6.19 présente le profil de la bande de conduction d’une période de puits couplés. Les épaisseurs du puits large de GaN, de la barrière de couplage d’AlN, du puits fin de GaN et de la couche d’AlN séparant chaque période sont, respectivement, de 3 nm, 1 nm, 1 nm et 3 nm. Le puits fin est dopé à l’aide de Si à un niveau de l’ordre de $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. La structure a été optimisée afin d’obtenir une faible énergie de séparation entre les deux niveaux les plus bas ($< 50 \text{ meV}$). La teneur en Al de la couche tampon et de la couche de surface d’AlGaN a été fixée à 60% pour maintenir des conditions telles que le long de la zone active la bande ‘moyenne’ reste plate (voir figure 6.19 à droite). L’état fondamental est localisé dans le puits large de GaN.

On présente ici les spectres d’absorption inter-sous-bande expérimentaux et

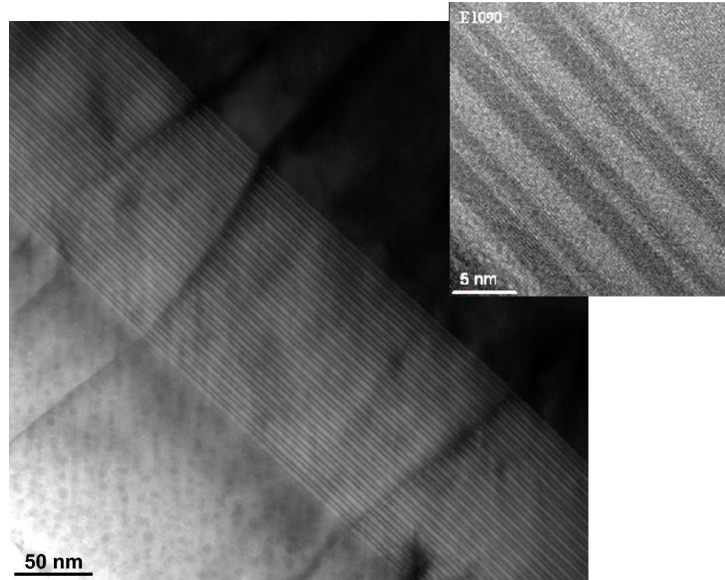


FIG. 6.18 – Image TEM de l'échantillon E1090. L'axe de croissance est orienté vers l'angle en bas à gauche de l'image.

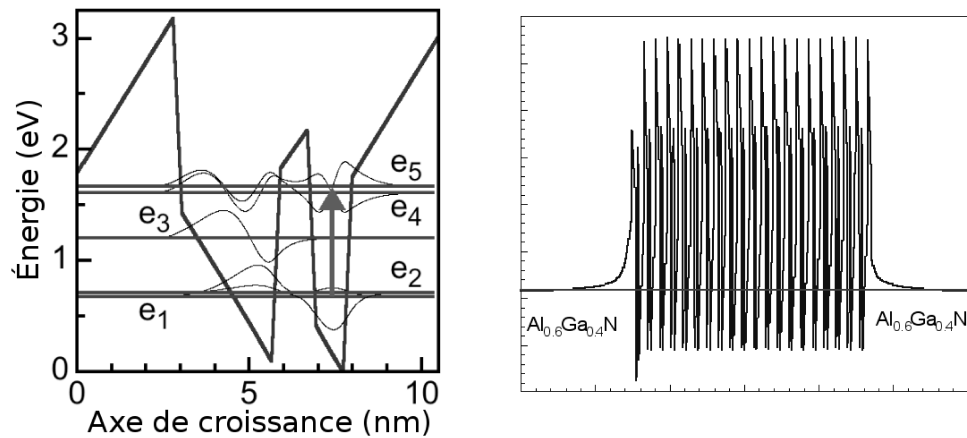


FIG. 6.19 – À gauche – simulation du profil de bande de conduction, niveau d'énergie et fonctions envelope des puits couplés. À droite – simulation du profil de bande de conduction de toute la zone active.

calculés (Figure 6.20) de la structure lorsqu'aucune tension n'est appliquée. Deux principaux pics d'absorption sont observés à 0,56 eV ($\lambda = 2,2 \mu\text{m}$) et 0,88 eV ($\lambda = 1,4 \mu\text{m}$), correspondant respectivement aux transitions e_{13} et e_{24} , où e_1 (e_2) est le niveau fondamental du puits réservoir (actif). Comme on peut le constater, l'accord est excellent entre valeurs mesurées et simulations (dont les détails peuvent être trouvés dans la réf. [110]).

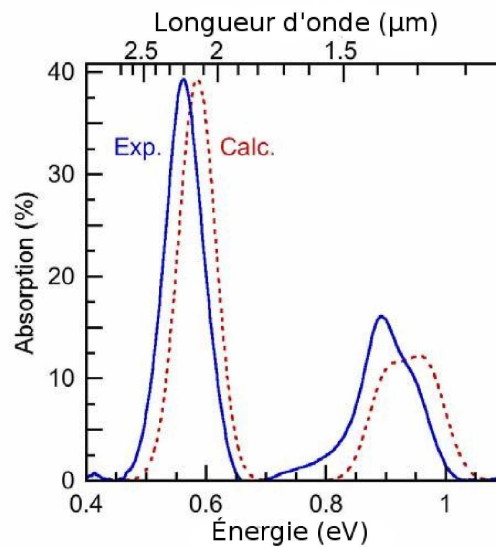


FIG. 6.20 – Spectres d'absorption ISB de l'échantillon E1090 mesuré en guide d'onde à multi-passages à température ambiante (courbe pleine). La courbe en pointillés représente la simulation.

L'échantillon a ensuite été élaboré par l'Université de Vienne. Une photographie des mesas apparaît sur la figure 6.21. Le dessin se base sur de petites mesas à contacts creux dont la taille peut être 270×270 , 90×90 , 30×30 et $15 \times 15 \mu\text{m}^2$. La partie centrale des mesas n'a pas été métallisée dans le but d'éviter la déplétion des électrons des puits couplés à cause des effets de courbure de bande à l'interface métal-semiconducteur. Ce type de contact permet d'illuminer les modulateurs à l'angle d'incidence de Brewster [115].

Les propriétés de modulation des composants ont été analysées à température ambiante en mesurant l'absorption ISB à l'angle de Brewster en fonction de la tension appliquée, tout cela avec un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR). La tension a été appliquée au composant à l'aide d'un générateur (HP8114) délivrant

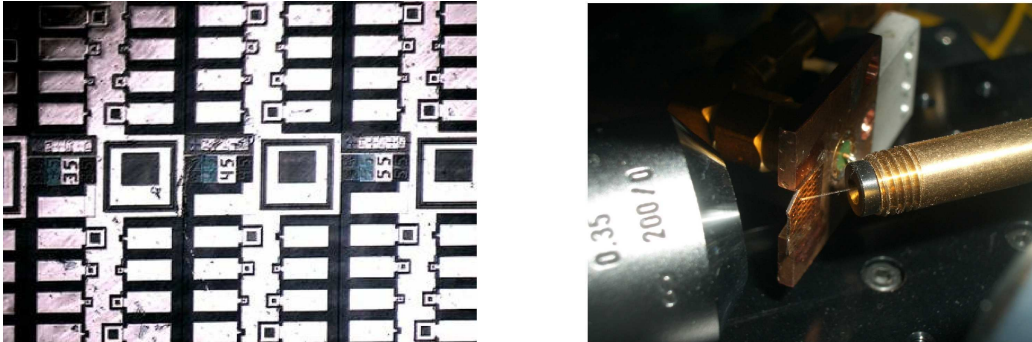


FIG. 6.21 – A gauche – Vue de dessus des mesas pour les modulateurs à puits couplés. A droite – Montage pour les mesures de modulation à hautes vitesses : fibre d'injection, porte échantillon, connecteur SMA et objectif collecteur à droite. La mesa que l'on étudie est soudée avec des fils d'or au connecteur SMA.

des pulsations en créneau à une fréquence de 100 kHz dont le cycle de travail (*duty cycle*) peut varier de 15% à 50%. Pour la détection, l'équipe de l'IEF a utilisé une photodiode InGaAs et un amplificateur synchrone (*lock-in*). Afin de déterminer la phase du signal transmis aux diverses longueurs d'onde étudiées, ils ont dédoublé les mesures FTIR avec un spectromètre à réseau et une lampe halogène en source lumineuse. Enfin, la phase et l'amplitude du changement de transmission, $\Delta T/T$, ont été calibrées à la longueur d'onde 1,34 μm en utilisant un laser Nd:YVO4.

La figure 6.22 présente la transmission différentielle pour plusieurs impulsions de tensions positives et négatives. Avec l'augmentation de la tension positive, les électrons sont transférés du réservoir au puits actif et l'absorption ISB e_{13} à $\lambda=2,2$ μm diminue pendant que celle de longueurs d'onde 1,2-1,67 μm augmente d'intensité. Un comportement opposé est observé pour une tension négative. Ceci est une signature claire que la modulation d'absorption est due au transfert tunnel de charges entre deux puits. A titre de comparaison, la figure 6.22 montre aussi la transmission différentielle simulée pour l'échantillon avec une tension de 0,8 V au travers de la région active (ce que l'on peut considérer à peu près égal à 30 V appliqués au contact discuté précédemment). Le spectre alors calculé reproduit les principaux comportements des mesures de modulation, c'est-à-dire une diminution de l'absorption à plus basse énergie accompagnée d'une augmentation des absorptions aux hautes énergies liées aux transitions ISB dans le puits fin.

La figure 6.23 présente cette profondeur de modulation en fonction de la taille des mesas pour une tension appliquée de +10 V. Comme on peut le constater, la

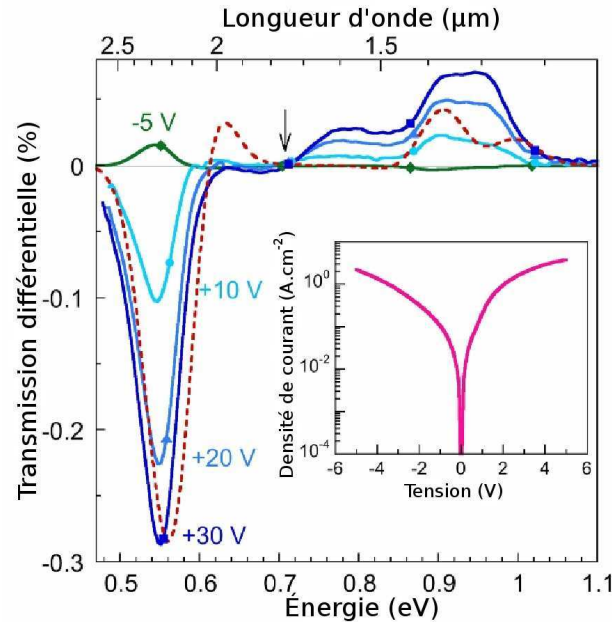


FIG. 6.22 – Transmission différentielle $\Delta T/T$ à l’angle d’incidence de Brewster pour une tension appliquée de +30 V (carrés), +20 V (triangles), +10 V (cercles), et -5 V (losanges). La ligne en pointillés montre la transmission calculée pour une tension de 0,8 V au travers de toute la région. L’encart montre la caractéristique de la densité de courant à température ambiante en fonction de la tension appliquée au composant [115].

profondeur de modulation augmente quand on réduit la taille des mesas. Ceci est expliqué par la géométrie des contacts creux. En effet, le champ électrique est plus intense (la modulation plus importante) au centre des mesas quand la distance avec le contact métallique est plus courte, c’est-à-dire pour les petites mesas. La profondeur de modulation est de 30% pour les mesas de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$. Par ailleurs, celle des mesas de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ n’a pas pu être mesurée du fait de la transmission trop faible à l’angle d’incidence de Brewster. On estime qu’elle devrait être de l’ordre de 37% avec la tension appliquée de 10 V.

Un montage spécial (figure 6.24) a été mis en place pour mesurer la réponse en fréquence des modulateurs. L’excitation optique à $1.34 \mu\text{m}$, comme pour les mesures précédentes, a été fournie par un laser continu Nd:YVO4 d’une puissance de 1 W. Une modulation électrique jusqu’à 20 GHz avec des ondes sinusoïdales de 13 dBm a été permise grâce à un synthétiseur RF Hewlett Packard. La lumière transmise par le modulateur a été couplée à une fibre optique de 10 m et détectée

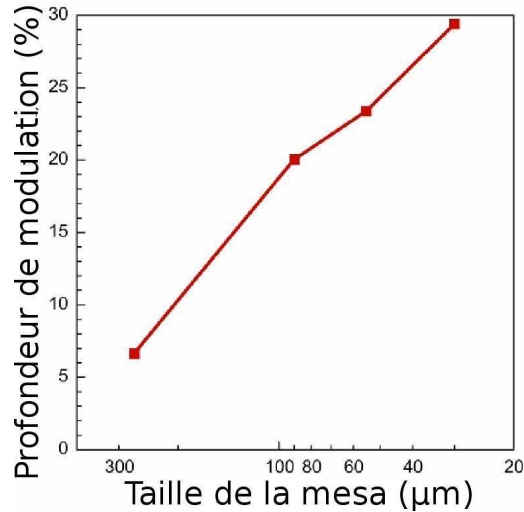


FIG. 6.23 – Profondeur de modulation à température ambiante pour les modulateurs de deuxième génération en fonction de la taille des mesas. La tension appliquée est de +10 V et la longueur d'onde de la sonde est de 1,34 μm .

par une photodiode InGaAs à fréquence de coupure de 32 GHz à -3 dB et un analyseur de spectre Hewlett Packard. Une attention particulière a été apportée aux soudures entre les mesas et le connecteur SMA afin de permettre les tests à hautes vitesses.

La figure 6.25 montre la réponse en fréquence des mesas de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ à $\lambda = 1,34 \mu\text{m}$. Comme on peut le constater, la réponse est typique d'un filtre du premier ordre. La largeur de bande de la modulation optique correspond à -6 dB de la réponse en fréquence du signal électrique en dBm. Pour les mesas de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$,

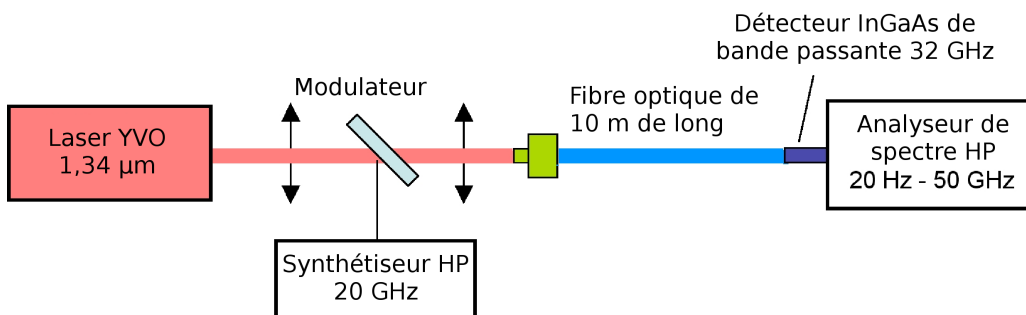


FIG. 6.24 – Montage pour la mesure en hautes fréquences des modulateurs.

la fréquence de coupure de la modulation optique est de 3 GHz. En termes de taux de transfert de données pour la transmission optique, la fréquence de 3 GHz se traduit par environ 4,5 Gbit/s. La fréquence de coupure de la modulation en fonction de la taille des mesas est présentée sur la figure 6.25. On observe un net bénéfice de la miniaturisation du composant en termes de fréquence de coupure. Le principal facteur intervenant dans la valeur de cette fréquence est le produit de la capacité et de la résistance d'accès (RC étant la constante de temps). La capacité est drastiquement diminuée en réduisant la taille des mesas car celle-ci est inversement proportionnelle à la surface de la mesa (en première approximation). Toutefois, pour les plus petites mesas, l'inductance en série, due à la soudure des fils et aux capacités parasites, limite la fréquence de modulation. Une structure RF dédiée doit être implémentée afin d'augmenter un peu plus la fréquence de modulation et le taux de transfert maximum.

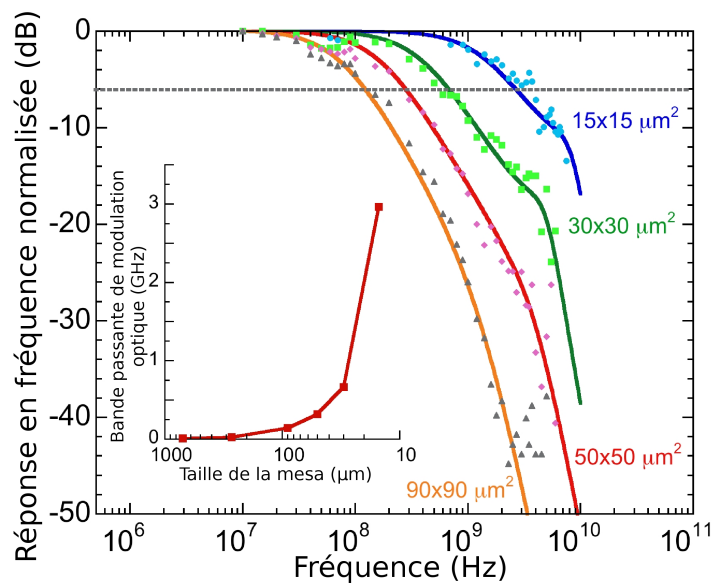


FIG. 6.25 – Réponse en fréquence mesurée (points) et simulée (traits plein) pour les modulateurs de différentes tailles. L'encart montre la bande passante de modulation optique en fonction de la taille des mesas.

6.3 Photodétecteur infrarouge à puits quantiques

La structure classique d'un photodétecteur infrarouge à puits quantiques (QWIP - *quantum well infrared photodetector*) consiste en une zone active faite de multi-puits quantiques comprise entre des couches de contacts électriques. Le schéma d'un tel composant est représenté sur la figure 6.26. Les longueurs d'onde de la détection sont déterminées par les paramètres des couches actives, c'est à dire l'épaisseur des barrières et des puits, la composition des alliages, etc.

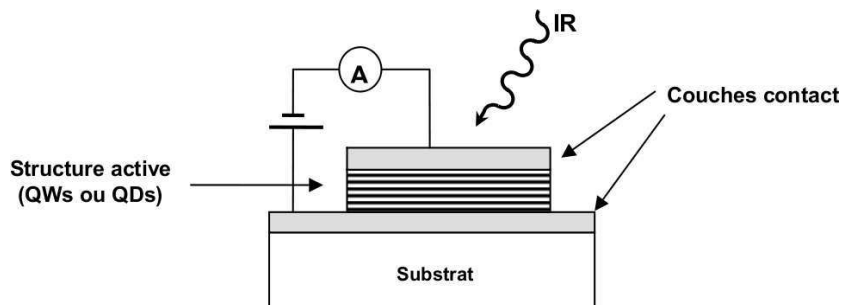


FIG. 6.26 – Schéma d'un photodétecteur infrarouge à puits ou boîtes quantiques.

Les électrons présents dans le niveau fondamental des puits sont photoexcités par une radiation infrarouge. Ces porteurs vont alors peupler l'un des niveaux excités. Dans la bande de conduction, deux types de transitions optiques peuvent apparaître : les transitions entre deux niveaux liés $e \rightarrow e_2$ (transitions lié-lié) et les transitions lié-libre, entre un état localisé dans le puits et le bas de la bande de conduction de la barrière (voir figure 6.27). L'efficacité maximale est obtenue dans le cas de quasi-résonance, où l'énergie du premier état excité e_2 est juste à la hauteur du bas de la barrière. Dans ce cas, l'absorption possède une force d'oscillateur importante, apanage d'une transition lié-lié, et l'électron excité peut, par effet tunnel, être transporté facilement via le continuum, donnant ainsi naissance au photocourant.

La première démonstration de QWIP à base de nitrures a été apportée par l'équipe de D. Hofstetter en 2003 [100]. Celle-ci a réalisé des photodétecteurs photovoltaïques à puits quantiques GaN/AlN en utilisant des échantillons de l'Université de Cornell. Une faible réponse a été observée depuis 10 K jusqu'à 170 K à une longueur d'onde de 1,76 μm . Comme prédit par les règles de sélection appliquées aux transitions ISB, le signal n'apparaît que pour une lumière polarisée

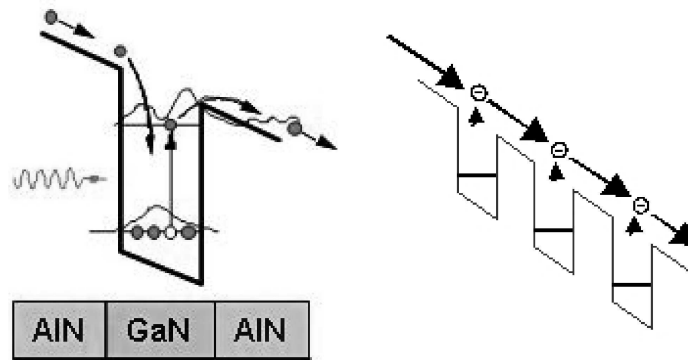


FIG. 6.27 – Fonctionnement de photodétecteurs infrarouges à transitions entre niveaux liés (à gauche) et à transitions lié-libre (à droite).

perpendiculairement aux couches. Le pic du photocourant se situe à la même énergie que l'absorption des puits. La structure de ces photodétecteurs photovoltaïques a été améliorée dans notre laboratoire pour avoir un fonctionnement à température ambiante, et atteindre des performances records en termes de largeur de raie (~ 90 meV), de sensibilité (10 mV/W) et de fréquence de fonctionnement (jusqu'à 3 GHz) [113]. La figure 6.28 montre un schéma du composant fabriqué à l'Université de Neuchâtel. Il s'agit d'un guide d'onde à facettes à 45° utilisé pour que la lumière que l'on veut détecter se reflète plusieurs fois dans la zone active, sur lequel ont été déposés deux contacts : un Schottky (MIS – *metal insulator semiconductor* $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{Au}$) et un ohmique (Cr/Au).

Afin d'étudier le rôle du transport tunnel dans le fonctionnement de ces photodétecteurs, une série d'échantillons a été réalisée. L'épaisseur des puits a été fixée à $1,5$ nm mais celle des barrières a été modifiée de $0,75$ nm à 15 nm. Comme le montre la figure 6.29 (à droite), les performances du photodétecteur s'améliorent avec l'augmentation de l'épaisseur des barrières. Ceci démontre que les processus de résonance tunnel, qui apparaissent pour des barrières relativement fines, ne jouent pas un rôle déterminant ou dominant dans le mécanisme de photodétection.

La réponse photovoltaïque de ces structures a été expliquée comme étant due à de la rectification optique [181]. Les forts effets piezo- et pyroélectriques dans ces matériaux sont à l'origine d'assymétries intrinsèques du potentiel électronique dans les puits quantiques. Puisque, dans un superréseau GaN/AlN, la transition d'un électron sur un niveau d'énergie excité implique un léger déplacement de

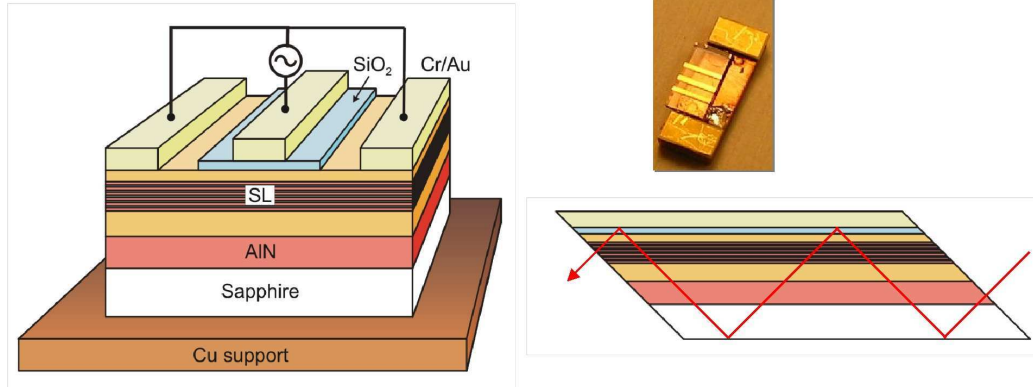


FIG. 6.28 – A gauche – Schéma représentant la structure fabriquée dont les contacts déposés sur la surface. A droite en haut – Photographie du composant. A droite en bas – Schéma du guide d'onde autorisant plusieurs réflexions totales internes.

la fonction d'onde dans la direction de croissance ce qui entraîne la formation d'un moment dipolaire électrique. Pour une forte densité électronique et dans une structure à multipuits quantiques, ces moments dipolaires s'ajoutent et peuvent être détectés comme une tension photoélectrique externe.

Jusqu'à présent la seule démonstration d'un photodétecteur infrarouge à puits quantique photoconducteur à base de semiconducteurs nitrure a été apporté par Baumann *et al.* [103], sans que ce résultat n'ait été reproduit.

6.4 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai présenté les résultats obtenus sur des échantillons à double barrière de 0,5 nm d'AlN dans du GaN, la taille du puits de GaN entre les deux barrières variant de 0,5 nm à 2 nm. J'ai pu observer une résistance différentielle négative autour de 1,5 V sur l'échantillon avec un puits de 0,5 nm. Le rapport pic/vallée étant d'environ 3,2. Comme précédemment observé par divers groupes [27, 28, 31, 35], ce pic n'est observé que lors de la première mesure en tension, à condition de commencer par les tensions négatives. Mais contrairement à ces groupes, j'ai réussi à récupérer le pic en appliquant une tension négative de l'ordre de -4 V. Ce comportement suggère la présence de deux états stables de courant. Pour les échantillons avec un puits plus large, on relève aussi deux niveaux de courant, l'un, ne dépendant pas de l'épaisseur du puits, est attribué à des fuites

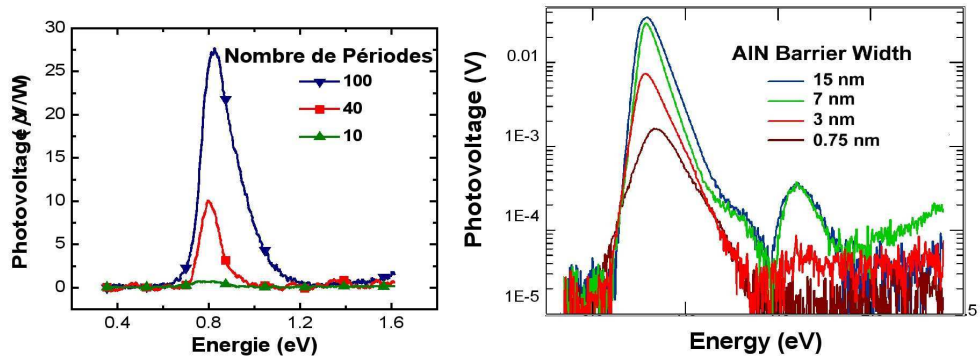


FIG. 6.29 – Réponse photovoltaïque des séries avec nombre de périodes (à gauche) et en fonction de l'épaisseur de puits (à droite) mesurées respectivement à 300 K et 200 K.

à travers les dislocations et l'autre, dont l'intensité diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du puits, pourrait être lié à un courant tunnel non résonnant et assisté par les défauts à travers la structure.

Ensuite j'ai présenté deux types de composants réalisés au sein du consortium Nitwave et utilisant les propriétés de transport vertical dans les hétérostructures nitrures : les modulateurs électro-optiques et les photodétecteur infrarouge à puits quantiques. La faisabilité de modulateurs à transfert de charges confirme la possibilité de transfert tunnel à travers une barrière d'AlN. Quand aux photodétecteurs, leur fonctionnement par effet photovoltaïque a été démontré, cependant des problèmes apparaissent lorsque l'on applique une tension aux bornes de la structure, des études supplémentaires sont requises pour le développement de photodétecteurs infrarouge photoconducteurs.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

7.1 Conclusion

Au cours de cette thèse, j'ai dans un premier temps développé et optimisé les procédés de fabrications de composants à base de semiconducteur nitrures du groupe III. J'ai en particulier cherché à obtenir les meilleures conditions pour la gravure ionique réactive des échantillons, en utilisant une combinaison de BCl_3 / Cl_2 / Ar qui me permet d'atteindre une vitesse de gravure de 60 nm/min avec une faible rugosité du fond de gravure. Suite à ça, j'ai étudié et amélioré la qualité de nos contacts ohmiques et Schottky. Les meilleurs résultats pour un contact ohmiques sont obtenus pour une structure Ti (30 nm) / Al (70 nm) / Ti (10 nm) / Au (100 nm), recuite pendant 5 minutes à 700°C et pour le contact Schottky avec une structure Ni (30 nm) / Au (100 nm).

J'ai aussi mis au point la technique de microscopie à force atomique conductive (**C-AFM**). Cet outil de caractérisation dérive de la microscopie à force atomique et permet de mesurer le courant traversant localement l'échantillon. Pour ce faire, j'ai utilisé des pointes conductrices, recouvertes d'un alliage Pt : Ir qui leur confère une faible résistivité. Leur inconvénient réside dans leur fragilité, aussi bien mécanique qu'électrique. Néanmoins, la durée de vie de ces pointes peut-être

C-AFM

Microscopie à
Force Atomique
Conductive

garantie en faisant attention aux conditions de mesure, en évitant notamment que la puissance traversant la pointe soit trop importante. De plus, j'ai pu constater un phénomène d'oxydation de surface lorsque la puissance dissipée dans l'échantillon est trop grande. Enfin, j'ai observé que, lorsque les valeurs de courant sont trop importantes, l'image de topographie était perturbée.

Suite à ça, j'ai étudié le transport électronique à travers des barrières simples d'AlN, en me concentrant sur les effets du champ électrique interne, apparaissant dans la structure par la présence de la barrière, et sur le rôle des dislocations. Sur des structures non dopées, j'ai observé, grâce à des mesures de capacité, que la barrière induit un champ électrique dans la couche de GaN en surface qui a pour effet de dépléter entièrement cette zone, ce qui modifie la barrière effective vue par les électrons. De plus, les mesures de **PL** en tension révèlent que lorsque l'on applique un champ électrique aux bornes de la structure, ce champ se retrouve quasi-intégralement aux bornes de la zone de déplétion et non aux bornes de la barrière.

PL
Photo-
Luminescence

Les mesures de C-AFM ont révélé un transport tunnel à travers la barrière uniquement pour une épaisseur de barrière de 0,5 nm. Pour les barrières plus épaisses, seuls des courants de fuites à travers les dislocations vis pures ont pu être observés. Pour la barrière de 5 nm, un courant tunnel a été constaté du fait que le haut de la bande de valence à l'interface supérieure de la barrière se recouvre avec le bas de la bande conduction à l'interface inférieure, réduisant de fait l'épaisseur de la zone de déplétion. Ceci est confirmé par la présence d'une vallée dans les mesures $C(V)$. De plus, des fissures à l'origine de fuites importantes de courants ont été observées révélant un début de relaxation de la barrière pour une telle épaisseur, relaxation qui a été vérifiée par des mesures de **TEM**.

TEM
Microscopie
Électronique à
Transmission

La densité de dislocations à l'origine de fuites de courant observée par C-AFM est beaucoup plus faible que la densité totale de dislocations dans le matériau, ce qui laisse envisager la possibilité de réaliser des composants exempts de défauts conducteurs en réduisant la taille du motif à des dimensions de l'ordre du micron. Cependant, le problème majeur reste celui de la présence d'un champ électrique interne dans la structure. Ce problème peut être contourné en utilisant des orientations non-polaires ou semi-polaires. Dans cette étude, on s'est intéressé à une orientation semi-polaire, l'orientation $(11\bar{2}2)$, qui a l'avantage de réduire le champ électrique interne par opposition des polarisations piezoélectrique et spontanée. Néanmoins, la qualité structurale de ces échantillons induit des fuites trop importantes, ne permettant pas encore la réalisation de composants électroniques.

Ensuite, j'ai étudié des échantillons à double barrière de 0,5 nm d'AlN dans du GaN, la taille du puits de GaN entre les deux barrières variant de 0,5 nm à 2 nm. J'ai pu observer une résistance différentielle négative autour de 1,5 V sur l'échantillon avec un puits de 0,5 nm. Le rapport pic/vallée étant d'environ 3,2. Comme précédemment observé par divers groupes [27, 28, 31, 35], ce pic n'est observé que lors de la première mesure en tension, à condition de commencer par les tensions négatives. Mais contrairement à ces groupes, j'ai réussi à récupérer le pic en appliquant une tension négative de l'ordre de -4 V. Ce comportement suggère la présence de deux états stables de courant. Pour les échantillons avec un puits plus large, on relève aussi deux niveaux de courant, l'un, ne dépendant pas de l'épaisseur du puits, est attribué à des fuites à travers les dislocations et l'autre, dont l'intensité diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du puits, pourrait être lié à un courant tunnel non résonant et assisté par les défauts à travers la structure.

Pour terminer, j'ai présenté deux types de composants réalisés au sein du consortium Nitwave et utilisant les propriétés de transport vertical dans les hétérostructures nitrures : les modulateurs électro-optiques et les photodétecteurs infrarouge à puits quantiques. Le bon fonctionnement des modulateurs réalisés révèle la possibilité de transfert tunnel de charges à travers une barrière d'AlN. Quand aux photodétecteurs, leur fonctionnement par effet photovoltaïque a été démontré, cependant des problèmes apparaissent lorsque l'on applique une tension aux bornes de la structure, des études supplémentaires sont requises pour le développement de photodétecteurs infrarouge photoconducteurs.

7.2 Perspectives

Cette thèse a permis d'avancer dans la compréhension des phénomènes de transport vertical dans les hétérostructures à base de semiconducteurs nitrures et de mettre en évidence la complexité des phénomènes mis en jeu à cause de la présence d'un champ électrique interne et de la forte densité de dislocations. Une meilleure compréhension de ces phénomènes passe par la miniaturisation des structures à l'échelle nanométrique afin de séparer les comportements intrinsèques des phénomènes liés à la présence de défauts ponctuels. Une autre perspective est d'utiliser des substrats qui ont une densité de dislocations réduite, comme par exemple les substrats épitaxiés avec une surcroissance latérale (substrat *ELOG*), qui permettent d'atteindre des densités de dislocation de l'ordre de 10^6 cm^{-2} , ou encore en tra-

vaillant avec des substrats massifs, dont la densité de dislocations peut avoisiner les 10^2 cm^{-2} .

Par ailleurs, il est intéressant d'étudier les mécanismes de transport à travers des barrières ternaires (AlGaN, InAlN), qui ont l'avantage d'ouvrir des perspectives dans l'ingénierie de bandes en permettant de jouer sur les hauteurs de barrières et sur l'état de contrainte dans le matériau. Cependant, l'effet de défauts structuraux, inhérents aux alliages nitrure, sur les phénomènes de transport vertical reste à identifier. Enfin, pour réduire le champ électrique interne, une solution consiste à travailler selon des orientations cristallographiques alternatives, non-polaire ou semi-polaire, dont les substrats ne sont disponibles que depuis peu.

En ce qui concerne les composants unipolaires, l'effort doit être porté sur la réduction des parasites en améliorant la conductivité ainsi que la structure des composants dans le but de réduire la capacité, et ce dans le but d'améliorer les performances des composants en terme de vitesse. Un autre champ d'étude est l'extension du domaine de fonctionnement des composants à d'autres région spectrales, pour atteindre des longueurs d'ondes comprises entre $2 \mu\text{m}$ et $2,5 \mu\text{m}$ et atteindre le domaine THz.

Pour terminer, de nombreuses voies sont ouvertes pour la conceptions de composants avancés, comme les détecteurs à cascade quantique ou les modulateurs de phase. Enfin, des progrès reste à faire d'un point de vue du matériau, de la caractérisation et de la conception pour arriver au développement du premier laser à cascade quantique à base de nitrures du groupe III.



BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Nakamura. First laser diodes fabricated from iii-v nitride based materials. *Material Science Engeneering B*, 43 :258, 1997.
- [2] H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns. Large band-gap sic, iii-v nitride, and ii-vi znse-based semi-conductor device technologies. *Journal of Applied Physics*, 76(3) :1363, 1994.
- [3] S. N. Mohammad, A. A. Salvador, and H. Morkoç. Emerging gallium nitride based devices. *Proceedings IEEE*, 83 :1306, 1995.
- [4] O. Ambacher. Growth and applications of group iii-nitrides. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 31 :2653, 1998.
- [5] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul, and F. Ren. Gan : Processing, defects and devices. *Journal of Applied Physics*, 86(1) :2653, 1999.
- [6] F. Fichter. *Z. Anorg. Chem.*, 54 :322, 1907.
- [7] W. C. Johnson, J. B. Parsons, and M. C. Crew. *J. Phys. Chem*, 234 :2651, 1932.
- [8] H. P. Maruska and J. J. Tietjen. *Applied Physics Letters*, 15 :327, 1969.
- [9] J. I. Pankove, E. A. Miller, and J. E. Berkeyheiser. *RCA Review*, 32 :383, 1971.
- [10] H. M. Manasevit, F. M. Erdmann, and W. I. Simpson. *J. Electrochem. Soc.*, 118 :1864, 1971.
- [11] S. Yoshida, S. Misawa, and A. Itoh. *Applied Physics Letters*, 26 :461, 1975.
- [12] R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, and M. Ilegems. *Phys. Rev. B*, 4 :1211, 1971.

■ BIBLIOGRAPHIE

- [13] M. Ilegems, R. Dingle, and R. A. Logan. *Journal of Applied Physics*, 43 :3797, 1972.
- [14] S. Yoshida, S. Misawa, and S. Gonda. *Applied Physics Letters*, 42 :427, 1983.
- [15] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda. *Applied Physics Letters*, 48 :353, 1986.
- [16] H. Amano, I. Akasaki, T. Kozawa, K. Hiramatsu, N. Sawak, K. Ikeda, and Y. Ishi. *J. Lumin.*, 40-41 :121, 1988.
- [17] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28 :2112, 1989.
- [18] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, and N. Sawak. *J. Cryst. Growth*, 98 :209, 1989.
- [19] H. Amano, T. Asahi, and I. Akasaki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29 :205, 1990.
- [20] H. Amano, T. Tanaka, Y. Kunii, K. Kato, S. T. Kim, and I. Akasaki. *Applied Physics Letters*, 64 :1377, 1994.
- [21] S. Nakamura. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30 :1705, 1991.
- [22] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh. *In Situ* monitoring and hall measurements of gan grown with gan buffer layers. *Journal of Applied Physics*, 71 :5543, 1992.
- [23] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, S. Nagahama, and N. Iwasa. *Journal of Applied Physics*, 74 :3911, 1993.
- [24] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh. *Applied Physics Letters*, 64 :1687, 1994.
- [25] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh. *Journal of Applied Physics*, 76 :8189, 1994.
- [26] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Mukai, T. Matsushita, Y. Sugimoto, and H. Hiyoku. *Applied Physics Letters*, 70 :868, 1997.
- [27] Akihiko Kikuchi, Ryo Bannai, and Katsumi Kishino. AlGaN Resonant Tunneling Diodes Grown by rf-MBE. *Physica Status Solidi (a)*, 188(1) :187, 2001.
- [28] Akihiko Kikuchi, Ryo Bannai, and Katsumi Kishino. AlN/GaN double-barrier resonant tunneling diodes grown by rf-plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 81(9) :1729, 2002.

-
- [29] K. M. Indlekofer, E. Donà, J. Malindretos, M. Bertelli, M. Kocan, A. Rizzi, and H. Lüth. *Phys. State Solid. B*, 234 :769, 2002.
- [30] F. Sacconi, A. Di Carlo, and P. Lugli. *Phys. State Solid. A*, 190 :295, 2002.
- [31] C. T. Foxon, S. V. Novikov, A. E. Belyaev, L. X. Zhao, O. Makarovskiy, D. J. Walker, L. Eaves, R. I. Dykeman, S. V. Danylyuk, S. A. Vitusevich, M. J. Kappers, J. S. Barnard, and C. J. Humphreys. Current-voltage instabilities in GaN/alGaN resonant tunneling structures. *Physica Status Solidi (c)*, 0(7) :2389, 2003.
- [32] A. E. Belyaev, C. T. Foxon, S. V. Novikov, O. Makarovskiy, L. Eaves, M. J. Kappers, and C. J. Humphreys. Comment on “aln/gan double-barrier resonant tunneling diodes grown by rf-plasma-assisted molecular-beam epitaxy” [appl. phys. lett. 81, 1729 (2002)]. *Applied Physics Letters*, 83(17) :3626, 2003.
- [33] Akihiko Kikuchi, Ryo Bannai, Katsumi Kishino, Chia-Ming Lee, and Jen-Inn Chyi. Response to “comment on ‘AlN/GaN double-barrier resonant tunneling diodes grown by rf-plasma-assisted molecular-beam epitaxy’ ” [appl. phys. lett. 83, 3626 (2003)]. *Applied Physics Letters*, 83(17) :3628, 2003.
- [34] M. Hermann, E. Monroy, A. Helman, B. Baur, M. Albrecht, B. Daudin, O. Ambacher, M. Stutzmann, and M. Eickhoff. Vertical transport in group III-nitride heterostructures and application in AlN/GaN resonant tunneling diodes. *Physica Status Solidi (c)*, 1(8) :2210, 2004.
- [35] S. Golka, C. Pflügl, W. Schrenk, G. Strasser, C. Skierbiszewski, M. Siekacz, I. Grzegory, and S. Porowski. Negative differential resistance in dislocation-free GaN/alGaN double-barrier diodes grown on bulk-GaN. *Applied Physics Letters*, 88 :172106, 2006.
- [36] C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger. *Physical Review B*, 46 :10086, 1992.
- [37] B. Daudin, G. Feuillet, J. Hübner, Y. Samson, F. Widmann, A. Philippe, C. Bru-Chevalier, G. Guillot, E. Bustarret, G. Bbentouni, and A. Deneuveille. *Journal of Applied Physics*, 84 :2295, 1998.
- [38] E. Martinez-Guerrero. *Elaboration en épitaxie par jet moléculaires des nitrures d’éléments III en phase cubique*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2002.
- [39] D. J. As, F. Schmilgus, C. Wang, B. Schöttker, D. Schikora, and K. Lischka. *Applied Physics Letters*, 70 :1311, 1997.

■ BIBLIOGRAPHIE

- [40] X. L. Sun, J. W. Wang, L. X. Zheng, P. D. Xu, J. B. Li, Y. T. Wang, G. H. Li, and Z. G. Wang. *Applied Physics Letters*, 74 :2827, 1999.
- [41] E. S. Hellman. *MRS Internet JJ. Nitride Semicond. Res.*, 3 :11, 1998.
- [42] D. Huang, M. A. Reshchikov, P. Visconti, F. Yun, A. A. Baski, T. King, H. Morkoç, J. Jasinski, Z. Liliental-Weber, and C. W. Litton. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 20 :2256, 2002.
- [43] J. L. Rouvière, M. Arlery, B. Daudin, G. Feuillet, and O. Briot. *Material Science and Engineering B*, 50 :61, 1997.
- [44] E. Sarigiannidou, E. Monroy, N. Gogneau, G. Radtke, P. Bayle-Guillemaud, E. Bellet-Amalric, B. Daudin, and J. L. Rouvière. Comparison of the structural quality in ga-face and n-face polarity gan/aln multi-quantum-well structures. *Semiconductor Science and Technology*, 21 :612, 2006.
- [45] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J. M. Baranowski, C. T. Foxon, and T. S. Cheng. *Applied Physics Letters*, 69 :73, 1996.
- [46] J. H. Edgar. *Properties of group III nitrides*. 1994.
- [47] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt. *Physical Review B*, 56 :R10024, 1997.
- [48] K. Kubota, Y. Kobayashi, and K. Fujimoto. *Journal of Applied Physics*, 66 :2984, 1989.
- [49] I. Vurgaftman and J. R. Meyer. Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 94(6) :3675, 2003.
- [50] Y. Takagi, M. Ahart, T. Azuhato, T. Sota, T. Suzuki, and S. Nakamura. *Physica B*, 219 :547, 1996.
- [51] C. Deger, E. Born, H. Angerer, O. Ambacher, M. Stutzmann, J. Hornsteiner, E. Riha, and G. Fischerauer. *Applied Physics Letters*, 72 :2400, 1998.
- [52] A. F. Wright. *Journal of Applied Physics*, 82 :2833, 1997.
- [53] L. E. McNeil, M. Grimsditch, and R. H. French. *J. AM. Ceram. Soc.*, 76 :1132, 1993.
- [54] A. V. Sheleg and A. V. Savastenko. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.*, 15 :1598, 1979.
- [55] K Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall. Elastic constant and related properties of tetrahedrally bonded bn, aln, gan and inn. *Physical Review B*, 53 :16310, 1996.

-
- [56] A. Shikanai, T. Azuhata, T. Sota, S. Chichibu, A. Kuramata, K. Horino, and S. Nakamura. *Journal of Applied Physics*, 81 :417, 1997.
- [57] M. Suzuki, T. Uenoyama, and A. Yanase. *Physical Review B*, 52 :8132, 1995.
- [58] N. V. Edwards, S. D. Yoo, M. D. Bremser, T. W. Weeks, O. H. Nam, R. F. Davis, H. Liu, R. A. Stall, M. N. Horton, N. R. Perkins, T. F. Kuech, and D. E. Aspnes. *Applied Physics Letters*, 70 :2001, 1997.
- [59] S. Wei and A. Zunger. *Applied Physics Letters*, 69 :2719, 1996.
- [60] F. Calle, F. J. Sánchez, J. M. G. Tijero, M. A. Sánchez, E. Calleja, and R. Beresford. *Semiconductor Science and Technology*, 12 :1396, 1997.
- [61] S. K. Pugh, D. J. Dugdale, S. Brand, and R. A. Abram. *Semiconductor Science and Technology*, 14 :23, 1999.
- [62] K. Kornitzer, T. Ebner, K. Thonke, R. Sauer, C; Kirchner, V. Schwegler, M. Kamp, I. Leszczynski, Grzegory, and S. Porowski. *Physical Review B*, 60 :1471, 1999.
- [63] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan. Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 89(11) :5815, 2001.
- [64] Y. Koide, H. Itoh, M. R. H. Khan, K. Hiramatu, N. Sawaki, and I. Akasaki. *Journal of Applied Physics*, 61 :4540, 1987.
- [65] W. Shan, T. J. Schmidt, X. H. Yang, S. J. Hwang, and J. J. Song. *Applied Physics Letters*, 66 :985, 1995.
- [66] A. Salvador, G. Liu, W. Kim, Ö. Aktas, A. Botchkarev, and H Morkoç. *Applied Physics Letters*, 67 :3322, 1995.
- [67] M. O. Manasreh. *Physical Review B*, 53 :16425, 1996.
- [68] Q. Guo and A. Yoshida. *Jpn. J. Apl. Phys.*, 33 :2453, 1994.
- [69] J. Petalas, S. Logothetidis, S. Boultradakis, M. Alouani, and J. M. Wills. *Physical Review B*, 52 :8082, 1995.
- [70] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nafat, F. Semond, J. Massies, and P. Gibart. *Journal of Applied Physics*, 86 :3721, 1999.
- [71] S. Tripathy, R. K. Soni, H. Asahi, K. Iwata, R. Kuroiwa, K. Asami, and S. Gonda. *Journal of Applied Physics*, 85 :8386, 1999.
- [72] M. Suzuki and T. Uenoyama. *Solid-State Electron.*, 41 :271, 1997.

■ BIBLIOGRAPHIE

- [73] Y. C. Yeo, T. C. Chong, and M. F. Li. Electronic band structures and effective-mass parameters of wurtzite gan and inn. *Journal of Applied Physics*, 83 :1429, 1998.
- [74] J. I. Pankove and S. Bloom. Optical properties of gan. *RCA Review*, 36 :163, 1975.
- [75] A. S. Barker and M. Illegems. *Physical Review B*, 7 :743, 1973.
- [76] C. Merz, M. Kunzer, U. Kaufmann, I. Akasaki, and H. Amano. *Semiconductor Science and Technology*, 11 :712, 1996.
- [77] Y. J. Wang, R. Kaplan, H. K. Ng, K. Doverspike, D. R. Gaskill, T. Ikedo, I. Akasaki, and H. Amano. *Applied Physics Letters*, 79 :8007, 1996.
- [78] P. Perlin, E. Litwin-Staszewska, B. Suchanek, W. Knap, J. Camassel, T. Suski, R. Piotrkowski, I. Grzegory, S. Porowski, and E. Kaminska. *Applied Physics Letters*, 68 :1114, 1996.
- [79] T. Mattila and R. M. Nieminen. Ab initio study of oxygen point defects in gaas, gan, and aln. *prb*, 54(23) :16676, 1996.
- [80] R. J. Molnar, T. Lei, and T. D. Moustakas. Electron transport mechanism in gallium nitride. *Applied Physics Letters*, 62, 1992.
- [81] D. C. Look and R. J. Molnar. Degenerate layer at gan/sapphire interface : Influence on hall-effect measurements. *Applied Physics Letters*, 70 :3377, 1997.
- [82] D. C. Look, J. R. Sizelove, S. Keller, Y. F. Wu, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars. Accurate mobility and carrier concentration analysis for gan. *Solid State Com.*, 102 :297, 1997.
- [83] W. Götz, N. M. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo, and W. Imler. Activation energies of si donors in gan. *Applied Physics Letters*, 68 :3144, 1996.
- [84] T. Tanaka, A. Watanabe, H. Amano, Y. Kobayashi, I. Akasaki, S. Yamazaki, and M. Koike. *p*-type conduction in mg-doped gan and al_{0.08}ga_{0.92}n grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 65 :593, 1994.
- [85] M. Rubin, N. Newman, J. S. Chan, T. C. Fu, and J. T. Ross. *p*-type gallium nitride by reactive ion-beam molecular beam epitaxy with ion implantation, diffusion, or coevaporation of mg. *Applied Physics Letters*, 64 :64, 1994.
- [86] G. Martin, S. Strite, A. Botchkarev, A. Agarwal, A. Rockett, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, and H. Morkoç. *J. Electron. Mater.*, 225 :24, 1995.

-
- [87] G. Martin, A. Botchkarev, A. Rockett, and H. Morkoç. *Applied Physics Letters*, 68 :2541, 1996.
- [88] M. B. Nardelli, K. Rapecewicz, and Bernholc. *Physical Review B*, 55 :R7323, 1997.
- [89] A. Helman, M. Tchernycheva, A. Lusson, E. Warde, F. H. Julien, Kh. Moumanis, G. Fishman, E. Monroy, B. Daudin, Le Si Dang, E. Bellet-Amalric, and D. Jalabert. *Applied Physics Letters*, 83 :5196, 2003.
- [90] M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, E. Warde, F. Guillot, E. Monroy, E. Bellet-Amalric, T. Remmele, and M. Albrecht. *Physical Review B*, 73 :125347, 2006.
- [91] O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eickhoff, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak, B. Schaff, and L. F. Eastman. *J. Phys. : Condens. Matter.*, 14 :3399, 2002.
- [92] C. Gmachl, H. M. Ng, and A. Y. Cho. *Applied Physics Letters*, 79 :1590, 2001.
- [93] K. Kishino, A. Kikuchi, H. Kanazava, and T. Tachibana. *Applied Physics Letters*, 81 :1234, 2002.
- [94] N. Iizuka, K. Kaneko, and N. Suzuki. *Applied Physics Letters*, 81 :1803, 2002.
- [95] I. Friel, K. Driscoll, E. Kulenica, M. Dutta, R. Paiella, and T. D. Moustakas. *J. Crystal Growth.*, 278 :387, 2005.
- [96] T. Aggerstam, T. G. Andersson, P. Holmström, P. Jänes, X. Y. Liu, S. Lourdudoss, and L. Thylén. *Proc. SPIE*, 6479 :64791E, 2007.
- [97] Kh. Moumanis, A. Helman, F. Fossard, M. Tchernycheva, A. Lusson, F. H. Julien, B. Damilano, N. Grandjean, and J. Massies. *Applied Physics Letters*, 82 :868, 2003.
- [98] M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, E. Warde, F. Guillot, E. Monroy, T. Shibata, and T. Tanaka. *Applied Physics Letters*, 87 :101912, 2005.
- [99] F. Guillot, E. Bellet-Amalric, E. Monroy, M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, Le Si Dang, T. Remmele, M. Albrecht, T. Shibata, and T. Tanaka. *Journal of Applied Physics*, 100 :044326, 2006.
- [100] D. Hofstetter, S.-S. Schad, H. Wu, W. J. Schaff, and L. F. Eastman. *Applied Physics Letters*, 83 :572, 2003.

■ BIBLIOGRAPHIE

- [101] D. Hofstetter, E. Baumann, F. R. Giorgetta, M. Graf, M. Maier, F. Guillot, E. Bellet-Amalric, and E. Monroy. *Applied Physics Letters*, 88 :121112, 2006.
- [102] F. R. Giorgetta, E. Baumann, F. Guillot, E. Monroy, and D. Hofstetter. *Electron. Lett.*, 43 :185, 2007.
- [103] E. Baumann, F. R. Giorgetta, D. Hofstetter, H. Lu, X. Chen, W. J. Schaff, L. F. Eastman, S. Golka, W. Schrenk, and G. Strasser. Intersubband photoconductivity at 1.6 μm using a strain-compensated aln/gan superlattice. *Applied Physics Letters*, 87 :191102, 2005.
- [104] L. Doyennette, L. Nevou, M. Tchernycheva, A. Lupu, F. Guillot, E. Monroy, R. Colombelli, and F. H. Julien. *Electron. Lett.*, 41 :1077, 2005.
- [105] A. Vardi, N. Akopian, G. Bahir, L. Doyennette, M. Tchernycheva, L. Nevou, F. H. Julien, F. Guillot, and E. Monroy. *Applied Physics Letters*, 88 :143101, 2006.
- [106] N. Iizuka, K. Kaneko, and N. Suzuki. *Optics Express*, 13 :3835, 2005.
- [107] N. Iizuka, K. Kaneko, and N. Suzuki. *Electron. Lett.*, 40 :962, 2004.
- [108] N. Iizuka, K. Kaneko, and N. Suzuki. *Journal of Applied Physics*, 99 :093107, 2006.
- [109] Y Li, A. Bhattacharyya, C Thomidis, T. D. Moustakas, and R. Paiella. *Optics Express*, 15 :17922, 2007.
- [110] M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, F. Guillot, E. Monroy, T. Remmele, and M. Albrecht. *Applied Physics Letters*, 88 :153113, 2006.
- [111] K. Driscoll, A. Bhattacharyya, T. D. Moustakas, R. Paiella, L. Zhou, and D. J. Smith. *Applied Physics Letters*, 91 :141104, 2007.
- [112] E. Baumann, F. R. Giorgetta, D. Hofstetter, S. Leconte, F. Guillot, E. Bellet-Amalric, and E. Monroy. *Applied Physics Letters*, 89 :101121, 2006.
- [113] L. Nevou, N. Kheirodin, M. Tchernycheva, L. Meignien, P. Crozat, A. Lupu, E. Warde, F. H. Julien, G. Pozzovivo, S. Golka, G. Strasser, F. Guillot, E. Monroy, T. Remmele, and M. Albrecht. Short-wavelength intersubband electroabsorption modulation based on electron tunneling between gan / aln coupled quantum wells. *Applied Physics Letters*, 90 :223511, 2007.
- [114] N. Kheirodin, L. Nevou, H. Machhadani, P. Crozat, L. Vivien, M. Tchernycheva, A. Lupu, F. H. Julien, G. Pozzovivo, G. Strasser, F. Guillot, and

- E. Monroy. Electrooptical modulator at telecommunication wavelengths based on gan–aln coupled quantum wells. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 20 :724, 2008.
- [115] L. Nevou, M. Tchernycheva, F. H. Julien, F. Guillot, and E. Monroy. *Applied Physics Letters*, 90 :121106, 2007.
- [116] L. Nevou, F. H. Julien, M. Tchernycheva, F. Guillot, E. Monroy, and E. Sarigiannidou. *Applied Physics Letters*, 92 :161105, 2008.
- [117] Y. Inoue, H. Nagasawa, N. Sone, K. Ishino, A. Ishida, H. Fujiyasu, J.J. Kim, H. Makino, T. Yao, S. Sakakibara, and M. Kuwabara. Fabrication and characterization of short period aln/gan quantum cascade laser structures. *J. Crystal growth*, 256 :65, 2004.
- [118] V. D. Jovanovic, D. Indjin, Z. Ikonc, and P. Harrison. *Applied Physics Letters*, 84 :2995, 2004.
- [119] D. Indjin, Z. Ikonc, V. D. Jovanovic, N. Vukmirovic, P. Harrison, and R. W. Kelsall. *Semicond. Sci. Technol.*, 20 :S237, 2005.
- [120] A. Ishida, K. Matsue, Y. Inoue, H. H. Fujiyasu, H. J. Ko, A. Setiawan, J. J. Kim, H. Makino, and T. Yao. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2 44 :5918, 2005.
- [121] G. Sun and R. A. Soref. *Microelectron. J.*, 36 :450, 2005.
- [122] G. Sun. *J. Luminescence*, 119 :528, 2006.
- [123] G. Sun, J. B. Khurgin, and R. A. Soref. *Journal of Applied Physics*, 99 :033103, 2006.
- [124] B. P. Luther, S. D. Wolter, and S. E. Mohny. *Sensors and Actuators B*, 56 :164, 1999.
- [125] J. Schalwig. *Applied Physics Letters*, 80 :1222, 2002.
- [126] J. Schalwig. *Sensors and Actuators B*, 87 :425, 2002.
- [127] G. Steinhoff. *Applied Physics Letters*, 83 :177, 2003.
- [128] B. Baur, J. Howgate, H. G. von Ribbeck, Y. Gawlina, V. Bandalo, G. Steinhoff, M. Stutzmann, and M. Eickhoff. Catalytic activity of enzymes immobilized on algan/gan solution gate field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 89 :183901, 2006.
- [129] A. Polian, M. Grimsditch, and I. Grzegory. *Journal of Applied Physics*, 79 :3343, 1996.
- [130] S.-H. Park. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39 :3478, 2000.

■ BIBLIOGRAPHIE

- [131] P. Rinke, M. Winkelkemper, A. Qteish, D. Bimberg, J. Neugebauer, and M. Scheffler. *Phys. Rev. B*, 77 :075202, 2008.
- [132] I. Grzegory and S. Porowsky. Gan substrates for molecular beam epitaxy growth of homoepitaxial structures. *Thin Solid Films*, 367 :281, 2000.
- [133] S. Porowsky. High pressure growth of gan - new prospects for blue lasers. *Journal of Crystal Growth*, 189 :153, 1998.
- [134] S. Porowsky. Bulk and homoepitaxial gan-growth and characterisation. *Journal of Crystal Growth*, 166 :583, 1996.
- [135] I. Grzegory and S. Porowsky. *Low-Dimensional Nitride Semiconductors*. Oxford Science Publications, 2002.
- [136] L. Liu and J. H. Edgar. Substrates for gallium nitride epitaxy. *Material Science Engineering*, 37 :61, 2002.
- [137] A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, and A. Yamaguchi. Thick gan epitaxial growth with low dislocation density by hybride vapor phase epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36 :899, 1997.
- [138] O. H. Nam, M. D. Bremser, T. Zheleva, and R. F. Davis. Lateral epitaxy of low defect density gan layers via organometallic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 71 :2638, 1997.
- [139] T. S. Zheleva, O. H. Nam, D. Bremser, and R. F. Davis. Dislocation density reduction via lateral epitaxy in selectively grown gan structures. *Applied Physics Letters*, 71 :2472, 1997.
- [140] S. E. Hooper, M. Kauer, V. Bousquet, K. Johnson, J. M. Barnes, and J. Hefernan. *Electron. Lett.*, 40 :33, 2004.
- [141] S. Rajan, P. Waltereit, C. Poblenz, S. J. Heikman, D. S. Green, J. S. Speck, and U. K. Mishra. *IEEE Electron. Dev. Lett.*, 25 :247, 2004.
- [142] B. Heying, E. J. Tarsa, C. R. Elsass, P. Fini, S. P. DenBaars, and J. S. Speck. Dislocation mediated surface morphology of GaN. *Journal of Applied Physics*, 85(9) :6470, 1999.
- [143] Fabien Guillot. *Développement de nanostructures à base de semiconducteurs III-Nitrures pour l'optoélectronique infrarouge*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2007.
- [144] B. Heying, I. Smorchkova, C. Poblenz, C. R. Elsass, P. Fini, S. P. DenBaars, U. Mishra, and J. S. Speck. *Applied Physics Letters*, 77 :2885, 2000.

-
- [145] C. Adelman, J. Brault, G. Mula, B. Daudin, L. Lympirakis, and J. Neugebauer. *Physical Review B*, 67 :165419, 2003.
- [146] C. Adelman, J. Brault, D. Jalabert, P. Centile, H. Mariette, G. Mula, and B. Daudin. *Journal of Applied Physics*, 91 :9638, 2002.
- [147] J. E. Northrup, J. Neugebauer, R. M. Feenstra, and A. R. Smith. *Physical Review B*, 51 :9932, 2000.
- [148] D. Zhuang and J. H. Edgar. Wet etching of gan, aln and sic : a review. *Mater. Sci. Eng. R*, 48 :1, 2005.
- [149] S. J. Pearton, R. J. Shul, and F. Ren. A review of dry etching of gan and related materials. *MIJ-NSR*, 5 :11, 2000.
- [150] E. H. Rhoderick and R. H. Williams. *Metal-Semiconductor Contacts*. Clarendon Press, 1988.
- [151] E. T. Yu and M. O. Manasreh. *III-V Nitride Semiconductors Applications and Devices*. Taylor & Francis, 2003.
- [152] S. Rouvimov, Z. Liliental-Webber, J. Washburn, K. J. Duxstad, E. E. Haller, A.-F. Fan, S. N. Mohommad, W. Kim, A. E. Botchkarev, and H. Morkoç. Microstructure of ti/al and ti/al/ni/au ohmic contacts for n-gan. *Applied Physics Letters*, 69 :1556, 1996.
- [153] B. P. Luther, S. E. Monhey, T. N. Jackson, M. Asif Khan, Q. Chen, and J. W. Yang. Investigation oh the mechanism for ohmic contact formation in al and ti/al contacts of n-type gan. *Applied Physics Letters*, 70 :1, 1996.
- [154] J. H. Werner and H. H. Güttler. Barrier inhomogeneities at schottky contacts. *Journal of Applied Physics*, 69 :1522, 1990.
- [155] J. W. P. Hsu, M. J. Manfra, D. V. Lang, S. Richter, S. N. G. Chu, A. M. Sergent, R. N. Kleiman, L. N. Pfeiffer, and R. J. Molnar. Inhomogeneous spatial distribution of reverse bias leakage in gan schottky diodes. *Applied Physics Letters*, 78 :1685, 2001.
- [156] Y. Huang, X. D. Chen, S. Fung, C. D. Beling, and C. C. Ling. Experimental study and modeling of the influence of screw dislocations on the performance of au/n-gan schottky diodes. *Journal of Applied Physics*, 94 :5771, 2003.
- [157] E. J. Miller, E. T. Yu, P. Waltereit, and J. S. Speck. Analysis of reverse-bias leakage current mechanisms in gan grown by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 84 :535, 2004.

■ BIBLIOGRAPHIE

- [158] O. Weidemann, E. Monroy, E. Hahn, M. Stutzmann, and M. Eickhoff. Influence of thermal oxidation on the electronic properties of pt schottky contacts on gan grown by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 86 :083507, 2005.
- [159] E. J. Miller, D. M. Schaadt, E. T. Yu, C. Poblenz, E. Elsass, and J. S. Speck. Reduction of reverse-bias leakage current in schottky diodes on gan grown by molecular-beam epitaxy using surface modification with an atomic force microscope. *Journal of Applied Physics*, 91 :9821, 2002.
- [160] E. J. Miller, D. M. Schaadt, E. T. Yu, X. L. sun, and L. J. Brillson. Origin and microscopic mechanism for suppression of leakage current in schottky contacts to gan grown by molecular-beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 94 :7611, 2003.
- [161] E. J. Miller, D. M. Schaadt, E. T. Yu, P. Waltereit, C. Poblenz, and J. S. Speck. Reverse-bias leakage current reduction in gan schottky diodes by electrochemical surface treatment. *Applied Physics Letters*, 82 :1293, 2003.
- [162] Jasprit Singh. *Quantum Mechanics, Fundamentals & Applications to technology*. Wiley-interscience, 1997.
- [163] John E. Northrup. Screw dislocations in GaN : The Ga-filled core model. *Applied Physics Letters*, 78(16) :2288, 2001.
- [164] Y Xin, S. J. Pennycook, N. D. Browning, P. D. Nellist, S. Sivanathan, F. Omnès, B. Beaumont, J. P. Faurie, and P. Gibart. Direct observation of the core structures of threading dislocations in gan. *Applied Physics Letters*, 72 :2680, 1998.
- [165] W. J. Moore, J. A. Freitas, S. K. Lee, S. S. Park, and S. Y. Han. *Physical Review B*, 65 :081201, 2002.
- [166] Lise Lahourcade, Julien Renard, Prem Kumar Kandaswamy, Bruno Gayral, and Eva Monroy. Plasma-assisted mbe growth of $(11\bar{2}2)$ -oriented gan/aln quantum wells on m-sapphire. *Physica Status Solidi (b)*, 245(5) :884, 2008.
- [167] Louis Gerrer. Microscopie électronique en transmission pour les semi-conducteurs nitrures. Master's thesis, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Strasbourg (ENSPS, 2007.
- [168] M. J. Hÿtch, E. Snoeck, and R. Kilaas. Quantitative measurement of displacement and strain fields from hrem micrographs. *Ultramicroscopy*, 74 :131, 1998.

- [169] A. D. Bykhovski, B. L. Gelmont, and M. S. Shur. Elastic strain relaxation and piezoeffect in GaN-AlN, GaN-AlGaN and GaN-InGaN superlattices. *Journal of Applied Physics*, 85(9) :6470, 1999.
- [170] Yu Cao and Debdeep Jena. High-mobility window for two-dimensional electron gases at ultrathin AlN/GaN heterojunctions. *Applied Physics Letters*, 90 :182112, 2007.
- [171] G. P. Dimitrakopoulos, Ph. Komninou, Th. Kehagias, S.-L. Sahonta, J. Kioseoglou, N. Vouroutzis, I. Hausler, W. Neumann, E. Iliopoulos, A. Georgakilas, and Th. Karakostas. Strain relaxation in aln/gan heterostructures grown by molecular beam epitaxy. *Physica Status Solidi (a)*.
- [172] G. P. Dimitrakopoulos, Ph. Komninou, Th. Kehagias, A. Delimitis, J. Kioseoglou, S.-L. Sahonta, E. Iliopoulos, A. Georgakilas, and Th. Karakostas. Electron microscopy characterization of a graded aln/gan multilayer grown by plasma-assisted mbe. *unpublished*.
- [173] Sylvain Leconte, Fabien Guillot, Eirini Sarigiannidou, and Eva Monroy. Charge distribution and vertical electron transport through GaN / AlN / GaN single-barrier structures. *Semiconductor Science and Technology*, 22 :107, 2007.
- [174] S. Leconte, E. Monroy, and J.-M. Gérard. Vertical electron transport study in gan/aln/gan heterostructures. *Superlattices and Microstructures*, 40 :506, 2006.
- [175] D. Kovalev, B. Averboukh, D. Volm, B. K. Meyer, H. Amano, and I. Akasaki. Free exciton emission in gan. *Physical Review B*, 54(4) :2518, 1996.
- [176] T. Suski, P. Perlin, H. Teisseyre, N. Leszczynski, I. Grzegory, J. Jun, N. Bockowski, S. Porowski, and T. D. Moustaka. Mechanism of yellow luminescence in gan. *Applied Physics Letters*, 67(15) :2188, 1995.
- [177] J. W. P. Hsu, M. J. Manfra, R. J. Molnar, B. Heying, and J. S. Speck. Direct imaging of reverse-bias leakage through pure screw dislocations in GaN films grown by molecular beam epitaxy on GaN templates. *Applied Physics Letters*, 81(1) :79, 2002.
- [178] B. Simpkins, E. T. Yu, P. Waltereit, and J. S. Speck. *Journal of Applied Physics*, 94 :1448, 2003.
- [179] J. Spradlin, S. Dogan, J. Xie, R. Molnar, A. A. Baski, and H. Morkoç. *Applied Physics Letters*, 84 :4150, 2004.

■ BIBLIOGRAPHIE

- [180] L. L. Chang, E. E. Mendez, and C. Tejedor. *Resonant Tunneling in Semiconductors, Physics and Applications*. NATO ASI Series, 1990.
- [181] D. Hofstetter, E. Baumann, F. R. Giorgetta, F. Guillot, S. Leconte, and E. Monroy. *Applied Physics Letters*, 91 :131115, 2007.

LISTE DES PUBLICATIONS

- [1] **III-Nitride Nanostructures for Infrared Optoelectronics** E. Monroy, F. Guillot, S. Leconte, E. Bellet-Amalric, L. Nevou, L. Doyennette, M. Tchernycheva, F.H. Julien, E. Baumann, F. Giorgetta, D. Hofstetter, and Le Si Dang *Acta Physica Polonica A 110*, pp.295-302 (2006)
- [2] **MBE growth of nitride-based photovoltaic intersubband detectors** E. Monroy, F. Guillot, S. Leconte, E. Bellet-Amalric, E. Baumann, F. R. Giorgetta, D. Hofstetter, L. Nevou, M. Tchernycheva, L. Doyennette, F. H. Julien, T. Remmele, and M. Albrecht. *Superlattices and Microstructures*, 40, pp. 418-425, (2006)
- [3] **Electrically adjustable intersubband absorption of a GaN/AlN superlattice grown on a transistor-like structure** E. Baumann, F. R. Giorgetta, D. Hofstetter, S. Leconte, F. Guillot, E. Bellet-Amalric, and E. Monroy *Appl. Phys. Lett.* 89, 101121 (2006)
- [4] **Vertical electron transport study in GaN/AlN/GaN heterostructures** S. Leconte, E. Monroy, and J.-M. Gérard *Superlattices and Microstructures* 40, pp. 506-512 (2006)
- [5] **New developments for nitride unipolar devices at 1.3-1.5 μm wavelengths** L. Nevou, M. Tchernycheva, L. Doyennette, F. H. Julien, E. Warde, R. Colombelli, F. Guillot, S. Leconte, E. Monroy, T. Remmele, and M. Albrecht *Superlattices and Microstructures* 40, pp. 412-417 (2006)
- [6] **Charge distribution and vertical electron transport through GaN/AlN/-GaN single-barrier structures** S. Leconte, F. Guillot, E. Sarigiannidou, and

■ BIBLIOGRAPHIE

- E. Monroy *Semicond. Sci. Technol.* 22, pp. 102-112 (2007)
- [7] **Optically non-linear effects in intersubband transitions of GaN/AlN-based superlattice structures** D. Hofstetter, E. Baumann, F. Giorgetta, F. Guillot, S. Leconte, and E. Monroy *Appl. Phys. Lett.* 91, 131115 (2007)
- [8] **GaN/AlN electro-optical modulator prototype at telecommunication wavelengths** E. Baumann, F. R. Giorgetta, D. Hofstetter, F. Guillot, S. Leconte, E. Bellet-Amalric, and E. Monroy *Phys. Stat. Sol. (c)* 4, pp. 1621-1624 (2007)
- [9] **Latest developments in GaN-based quantum devices for infrared optoelectronics** E. Monroy, F. Guillot, S. Leconte, L. Nevou, L. Doyennette, M. Tchernycheva, F. H. Julien, E. Baumann, F. R. Giorgetta, and D. Hofstetter *Journal of Materials Science : Materials in Electronics* 19, pp. 821-827 (2008)
- [10] **Bi-stable behaviour in GaN-based resonant tunnelling diode structures** S. Leconte, S. Golka, G. Pozzovivo, G. Strasser, T. Remmele, M. Albrecht, and E. Monroy *Phys. Stat. Sol. (c)* 5, pp. 431-434 (2008)
- [11] **Electronic transport through GaN/AlN single barriers : effect of polarization and dislocations** S. Leconte, L. Gerrer, and E. Monroy *Microelectronics J.* 40, pp. 339-341 (2009)

CONTRIBUTIONS À DES CONFÉRENCES INTERNATIONALES

- [1] (Oral) **MBE growth of nitride-based photovoltaic intersubband detectors** E. Monroy, F. Guillot, S. Leconte, E. Bellet-Amalric, E. Baumann, F. Giorgetta, D. Hofstetter, L. Nevou, M. Tchernycheva, L. Doyennette, F. H. Julien *E-MRS Spring Meeting 2006, Nice, France. May 2006*
- [2] (Poster) **Vertical transport study in GaN/AlN/GaN heterostructures** S. Leconte, E. Monroy, J.-M. Gérard *E-MRS Spring Meeting 2006, Nice, France. May 2006*
- [3] (Oral) **New developments for nitride unipolar devices at 1,3-1,5 μm wavelengths** L. Nevou, M. Tchernycheva, L. Doyennette, F. H. Julien, E. Warde, R. Colombelli, F. Guillot, S. Leconte, E. Monroy, S. Nicolay, E. Feltin, J.F. Carlin, N. Grandjean, T. Remmele, M. Albrecht *E-MRS Spring Meeting 2006, Nice, France. May 2006*
- [4] (Poster) **Plasma-assisted MBE growth of nitride-based intersubband detectors** E. Monroy, F. Guillot, S. Leconte, E. Bellet-Amalric, E. Baumann, F. Giorgetta, D. Hofstetter *28th Int. Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS-28), Vienna, Austria. July 2006*
- [5] (Poster) **Electronic structure and vertical transport in single-barrier AlN/GaN heterostructures** S. Leconte, E. Sarigiannidou, E. Monroy *28th Int. Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS-28), Vienna, Austria. July 2006*

■ BIBLIOGRAPHIE

- [6] (Poster) **Electronic structure and vertical transport in GaN/AlN/GaN single-barrier structures** S. Leconte, E. Sarigiannidou, E. Monroy *TNT2006 "Trends in Nanotechnology", Grenoble, France. September 2006*
- [7] (Oral) **III-Nitride Nanostructures for Infrared Optoelectronics** E. Monroy, F. Guillot, S. Leconte, E. Sarigiannidou, E. Bellet-Amalric, L. Nevou, L. Doyennette, M. Tchernycheva, F. H. Julien, E. Baumann, F. Giorgetta, D. Hofstetter *European Workshop on III-Nitride Semiconductor Materials and Devices, Heraklion, Grece. September 2006*
- [8] (Oral) **Nitride Intersubband Devices at Telecommunication Wavelengths : an overview of the NITWAVE project achievements** M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, A. Lupu, R. Colombelli, F. H. Julien, E. Baumann, F. Giorgetta, D. Hofstetter, F. Guillot, S. Leconte, E. Sarigiannidou, E. Bellet-Amalric, E. Monroy, S. Nicolay, E. Feltn, J.-F. Carlin, M. Mosca, N. Grandjean, G. Cywinski, C. Skierbiszewski, I. Grzegory, A. Feduniewicz, M. Siekacz, M. Krysko, P. Perlin, M. Leszczynski, S. Porowski, S. Golka, C. Pflügl, W. Schrenk, G. Strasser, T. Remmele, M. Albrecht *European Workshop on III-Nitride Semiconductor Materials and Devices, Heraklion, Grece. September 2006*
- [9] (Oral) **Bi-stable behaviour in GaN-based resonant tunnelling diode structures** S. Leconte, S. Golka, G. Pozzovivo, G. Strasser, and E. Monroy *E-MRS Spring Meeting 2007, Strasbourg, France. May 2007*
- [10] (Poster) **Bi-stable behaviour in AlN/GaN/AlN resonant tunnelling diodes** S. Leconte, S. Golka, G. Pozzovivo, G. Strasser, and E. Monroy *International Conference on Electronic Properties of Two-dimensional Systems (EP2DS17), Genova, Italy. July 2007*
- [11] (Poster) **Bi-stable behavior in GaN-based resonant tunneling diode structures** S. Leconte, S. Golka, G. Pozzovivo, G. Strasser, and E. Monroy *7th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS7), Las Vegas, USA. September 2007*
- [12] (Oral) **Investigation of vertical transport in GaN-based heterostructures** S. Leconte, S. Golca, G. Pozzovivo, G. Strasser, T. Remmele, M. Albrecht, and E. Monroy *MRS Fall Meeting 2007, Boston, USA. November 2007*
- [13] (Oral) **Electronic transport through GaN/AlN single barriers : effect of polarization and dislocations** S. Leconte, L. Gerrer, and E. Monroy *E-MRS Spring Meeting 2008, Strasbourg, France. May 2008*

- [14] (Invited) **Nitride-based Intersubband Devices : An Overview of the Fabrication and its impact on performance** G. Pozzovivo, S. Golka, W. Schrenk, G. Strasser, L. Nevou, M. Tchernycheva, A. Lupu, F.H. Julien, F. Guillot, S. Leconte, E. Monroy, F. Giorgetta, E. Baumann, D. Hofstetter, S. Nicolay, E. Feltin, N. Grandjean, G. Cywiński, A. Feduniewicz-Żmuda, and C. Skierbiszewski *E-MRS Spring Meeting 2008, Strasbourg, France. May 2008*
- [15] (Invited) **GaN Heterostructures for Unipolar Devices** E. Monroy, P. K. Kandaswamy, L. Lahourcade, F. Guillot, S. Leconte, H. Machhadani, L. Nevou, M. Tchernycheva, F. H. Julien, E. Baumann, F. R. Giorgetta, D. Hofstetter, A. Vardi, and G. Bahir *17th European Workshop on Heterostructure Technology (HETECH'08), Venice, Italy. November 2008*

GLOSSAIRE

Symboles mathématiques

a Paramètre de maille dans le plan

c Paramètre de maille perpendiculaire au plan

P_{sp} Polarisation spontanée

P_{pz} Polarisation piézo-électrique

Abbréviations

DTR Diode Tunnel Résonnante

EJM Épitaxie par Jet Moléculaires

HVPE *Hydride Vapor Phase Epitaxy* (Épitaxie en phase vapeur d'hydrures)

LED *Light Emitting Diode* (Diode électroluminescente)

MBE *Molecular Beam Epitaxy* (Épitaxie par jets moléculaire)

MC Monocouche

MOVPE *Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy* (Épitaxie en phase vapeur avec précurseurs métallorganiques)

n.i.d non intentionnellement dopé

PL Photo-Luminescence

TEM *Transmission Electron Microscopy* (Microscopie électronique à transmission)

ZCE Zone de Charge d'Espace

L'objet de ce travail est d'étudier les propriétés de transport électronique le long de l'axe de croissance dans des hétérostructures à base de semi-conducteurs nitrures. La compréhension de ces phénomènes est de première importance dans l'amélioration du design de composants unipolaires, tels que les diodes tunnel résonantes, les photodétecteurs infrarouges à puits quantiques ou encore les lasers à cascade quantiques.

Ce travail débute sur l'étude d'échantillons de GaN avec une barrière simple d'AlN ou d'AlGaIn dont la croissance est effectuée par épitaxie par jets moléculaires à base de plasma d'azote. J'ai étudié les effets du champ électrique interne généré par la barrière et le rôle des dislocations. Pour ce faire, j'ai mis au point des techniques originales, comme les mesures de photoluminescence en tension ou la technique de microscopie à force atomique conductrice. La première a permis d'observer la répartition du champ électrique dans la structure sous l'effet d'un champ électrique externe, confirmant les résultats de simulation, la deuxième a mis en évidence le rôle des dislocations vis pures dans les courants de fuite. La densité de dislocations à l'origine de fuites est cinquante fois plus faible que la densité totale de dislocations dans le matériau, ce qui laisse envisager la possibilité de réaliser des composants exempts de défauts conducteurs en réduisant la taille du motif à des dimensions de l'ordre du micron.

Ensuite, je décris les résultats de l'étude des échantillons à double barrière d'AlN dans du GaN. J'ai pu observer une résistance différentielle négative autour de 1,5 V sur des échantillons avec un puits de GaN de 0,5 nm. Ce pic n'est observé que lors de la première mesure en tension, et peut être récupéré en appliquant une tension négative de l'ordre de -4 V. Pour les échantillons avec un puits plus large, on relève aussi deux niveaux de courant, le premier étant attribué à des fuites à travers les dislocations et l'autre pourrait être lié à un courant tunnel non résonant et assisté par les défauts à travers la structure.

Pour terminer, je présente deux types de composants utilisant les propriétés de transport vertical dans les hétérostructures nitrures : les modulateurs électro-optiques et les photodétecteur infrarouge à puits quantiques. Le bon fonctionnement des modulateurs réalisés révèle la possibilité de transfert tunnel de charges à travers une barrière d'AlN. Quand aux photodétecteurs, leur fonctionnement par effet photovoltaïque a été démontré, cependant des problèmes apparaissent lorsque l'on applique une tension aux bornes de la structure. Des études supplémentaires sont requises pour le développement de photodétecteurs infrarouge photoconducteurs.

The aim of this work is to study the vertical electronic transport along the growth axis in AlN/GaN heterostructures. The comprehension of this phenomenon is of first importance in order to improve the design of unipolar devices such as resonant tunneling diodes, quantum well infrared photodetector or quantum cascade lasers.

This work begins with the study of GaN samples with a single AlN or AlGaIn barrier, where the growth is performed by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. I have analysed the effect of the internal electric field generated by the barrier, and the role of the dislocations. To do so, I have developed some original experiments, such as photoluminescence spectroscopy under bias and conductive atomic force microscopy. Optical measurements provided information on the repartition of the internal electric field in the structure when we applied an external electric field, which confirmed the results obtained by simulations. Local conduction characterization revealed that pure screw dislocations are the main source of leakage current. The density of this kind of dislocations is fifty times smaller than the total dislocation density in the material, which raises the possibility to design components without conductive defects by scaling the patterns down to the micrometer scale.

In a second stage, I described the results of the study of samples with a double AlN barrier in a GaN matrix. Samples with a GaN quantum well width of 0.5 nm display a negative differential resistance around 1.5 V. This feature is observed only during the first measurement, and can be recovered only by applying a negative bias of about -4 V. In the samples with a wider well, we also observe two current states, the first one being attributed to leakage through dislocations and the second one to a non-resonant tunneling current assisted by defects.

Finally, I present two kinds of devices which use the vertical electronic transport in nitride heterostructures: charge transfer electro-optical modulators and quantum well infrared photodetectors. The good performance of the modulators confirms the feasibility of tunnel transport through an AlN barrier. For the quantum well photodetectors, it was demonstrated that they can operate in the photovoltaic mode, but problems appear under bias. Further studies are required for the development of photoconductive infrared photodetectors.