

**Memoire pour l'obtention du diplôme
d'habilitation à diriger des recherches**

**Epitaxie par jets moleculaires des nitrures III-V:
physique de la croissance de couches minces et
de nanostructures**

Eva MONROY

Université Joseph Fourier – Grenoble I

Date de soutenance: 26 septembre 2005

Membres du Jury

Jean-Yvès DUBOZ	rapporteur
Marc ILEGEMS	rapporteur
Serge TATARENKO	rapporteur
Chantal FONTAINE	
Francois JULIEN	

CEA-Grenoble
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée
Service de Physique des Matériaux et des Microstructures
17 rue des Martirs, 38054 Grenoble cedex 9

Table de matières

Introduction	3
1.1. Introduction historique.....	3
1.2. Intérêts de l'épitaxie par jets moléculaires.....	4
1.3. Structure de la mémoire	5
Croissance du GaN: Effet de la polarité	7
2.1. Introduction.....	7
2.2. Le GaN polarité gallium	9
2.3. Le GaN polarité azote	11
2.4. Structures à puits quantique GaN/AlN	13
2.5. Structures à boîte quantique GaN/AlN	16
2.6. Conclusion	18
Effet du dopage Mg.....	19
3.1. Introduction.....	19
3.2. Le dopage Mg du GaN polarité gallium	20
3.3. Le dopage Mg du GaN polarité azote	23
3.4. Conclusion	26
Croissance d'AlGaIn et AlGaInN: l'indium surfactant	29
4.1. Introduction.....	29
4.2. Croissance de l'AlGaIn avec l'In surfactant	30
4.3. Croissance de l'AlGaInN.....	35
4.4. Conclusion	37
Conclusion et perspectives.....	39
5.1. Application des études	39
5.2. Conclusion	44
Références.....	45
Glossaire.....	51

Chapitre 1

Introduction

Mes travaux de recherche après la thèse se sont centrés sur la croissance par épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma d'azote (PAMBE) des semi-conducteurs nitrures d'éléments III (GaN, AlN, InN et leurs alliages) et leurs hétérostructures. Ce premier chapitre a pour objectif de situer le lecteur dans le cadre historique de la recherche sur les nitrures et d'expliquer l'intérêt de la croissance PAMBE pour ce type de matériau. Suite à ce préambule, je justifierai le choix des contenus de ce document et son organisation.

1.1. Introduction historique

Les matériaux nitrures d'éléments III (GaN, AlN, InN et leurs alliages) présentent des propriétés remarquables dont la plus importante est leur largeur de bande interdite directe qui varie entre 0.65 eV (InN) et 6.2 eV (AlN), ce qui leur permet ainsi de couvrir une large gamme de longueurs d'ondes allant de l'infrarouge à l'ultraviolet. D'autres propriétés telles que leur grande stabilité thermique et mécanique, leurs constantes piézo-électriques élevées ou encore leur grande polarisation spontanée font des matériaux nitrures de très bons candidats pour les domaines d'applications électroniques et optoélectroniques.

L'effort sur l'élaboration des semi-conducteurs nitrures, notamment du GaN, s'est intensifié dans les années soixante et soixante-dix par suite du potentiel de ce matériau et de ses alliages pour la fabrication des diodes électroluminescentes dans les domaines spectraux bleu et ultraviolet (UV). En 1969, Maruska et Tietjen [Mar69] élaborent pour la première fois du GaN par épitaxie en phase vapeur à base d'hydrides (*hydride vapor phase epitaxy*, HVPE). Peu de temps après, le GaN est synthétisé par épitaxie en phase vapeur par décomposition d'organométalliques (*metalorganic vapor phase epitaxy*, MOVPE) [Man71] et par épitaxie par jets moléculaires (*molecular beam epitaxy*, MBE) [Yos75].

Le progrès de la technologie nitrure a été retardé par de nombreux problèmes. Premièrement, il n'y avait pas de substrat compatible avec le GaN, donc le matériau devait être déposé sur des substrats à grand désaccord de maille, tels que le saphir ou le Si(111). Ce GaN hétéroépitaxial était très conducteur du fait des impuretés et des défauts cristallins. Cette conductivité résiduelle de type n , combinée à la haute énergie d'activation des accepteurs rendait difficile la fabrication des jonctions $p-n$. En dépit de ces problèmes, Pankove et al. [Pan71] présentaient en 1971 la première diode émettrice de lumière (*light emitting diode*, LED) à base de GaN, diode qui consistait en une structure métal-isolant-semi-conducteur.

En 1983, Yoshida et al. [Yos83] démontraient que l'utilisation d'une couche intermédiaire d'AlN entre le substrat de saphir et la couche épitaxiale de GaN augmentait de manière significative la luminescence du matériau. Un autre progrès capital dans la recherche sur les semi-conducteurs nitrures est réalisé en 1989 par Amano et al. [Ama89] : ceux-ci démontraient que le GaN dopé Mg très résistif pouvait devenir conducteur de type p après exposition à un faisceau d'électrons dans un microscope électronique à balayage. Cette découverte rendait possible la fabrication de la première LED nitrure à jonction $p-n$. Quelques temps après, Nakamura et al. réussissaient à activer le Mg accepteur par recuit à 700°C dans un atmosphère de N_2 [Nak92b].

Le développement de puits quantiques à base d'InGaN par Nakamura permit d'améliorer significativement la performance des LEDs [Nak93, Nak94a, Nak94b], progrès qui culmina en novembre 1993 avec l'annonce de la production massive et de la commercialisation des LEDs bleues fabriquées par Nichia Chemical Industries. La première diode laser bleue opérant en continu à température ambiante était publiée par Nichia en 1997 [Nak97]. Aujourd'hui les diodes bleues et vertes sont une réalité commerciale, tout autant que les diodes laser dans ces régions spectrales. Une nouvelle génération de DVD à haute densité basée sur la technologie nitrure est déjà dans le marché. Les efforts de recherche dans le domaine de l'optoélectronique à base de nitrures se concentrent maintenant sur le remplacement de l'éclairage par des diodes blanches et l'extension de la longueur d'onde d'émission vers l'UV lointain. Du côté des photodétecteurs, les photodiodes Schottky à base de nitrures sont commercialisées par APA Optics depuis 1998 et leur application dans l'évaluation et suivi de la radiation UV solaire s'est généralisée très rapidement.

Les nitrures du groupe III sont aussi des matériaux prometteurs pour les applications dans l'électronique à haute fréquence et haute puissance. Le domaine de la Défense a besoin de composants avancés pour le radar et les communications via satellite, mais le marché le plus prometteur pour ces composants reste celui du remplacement de la technologie GaAs dans les stations base de troisième génération. Un des plus grands coûts de ces systèmes est la réfrigération requise pour réduire les niveaux de bruit, domaine dans lequel la technologie nitrure présente de clairs avantages. Aujourd'hui, les transistors nitrures posent encore des problèmes de stabilité et de *break-down*, mais les experts prévoient la commercialisation de ces composants dans un délai de deux ans.

1.2. Intérêts de l'épitaxie par jets moléculaires

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

La technique MBE présente des avantages qui la font extrêmement intéressante pour couvrir certaines niches technologiques. Par exemple, elle assure un meilleur contrôle de la

synthèse de nanostructures, puits quantiques ou boîtes quantiques, et permet la réduction au minimum de leurs dimensions. D'autre part, c'est une technique plus éloignée de l'équilibre thermodynamique que la MOVPE, ce qui rend possible l'élaboration d'une gamme plus étendue d'alliages ternaires et quaternaires, alliages qui présentent des problèmes de miscibilité mais qui peuvent être stabilisés dynamiquement pendant la croissance MBE. D'ailleurs, la technique MBE permet de choisir la polarité du matériau en fonction du substrat ou/et de la couche *buffer* utilisée. Ce choix, qui est déjà intéressant du point de vue académique, permet d'envisager par exemple la réalisation de structures GaN à polarité périodique pour la génération de seconde harmonique grâce à la technique du quasi-accord de phase. De plus, le GaN polarité Ga est chimiquement inerte, tandis que le GaN polarité azote est très sensible à certains produits chimiques, ce qui le rend intéressant pour des applications dans le domaine des capteurs.

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

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

1.3. Structure de ce mémoire

Ce mémoire présente une sélection de mes travaux de recherche sur la croissance des semi-conducteurs nitrures III-V par épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma d'azote, effectués dans le Service de Physique des Matériaux et de Microstructures du Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée (SP2M/DRFMC/CEA-Grenoble) au sein de l'équipe mixte CEA-CNRS-UJF "Nano physique et Semi-conducteurs". Cet axe de recherche vient après une thèse (soutenue en 2000) dans le domaine de la fabrication et caractérisation des photodétecteurs de radiation ultraviolette à base de nitrures, et des travaux sur des transistors et capteurs en tant que professeur associée à l'Université Polytechnique de Madrid.

L'objectif de mes recherches pendant ces trois dernières années a été la mise au point de procédures de croissance PAMBE qui permettent d'envisager des composants nouveaux à base de nitrures. Ce premier chapitre avait pour but de situer le lecteur dans le contexte général de la recherche sur les semi-conducteurs nitrures. Les chapitres suivants ne prétendent pas couvrir tous les détails de la croissance PAMBE de nitrures. J'ai choisi de développer trois thèmes autour des principaux résultats que nous avons obtenus et qui reflètent quelques

avantages significatifs de la technique MBE par rapport à la MOVPE : le contrôle de la polarité (chapitre 2), le dopage Mg (chapitre 3) et la synthèse des alliages ternaires ou quaternaires (AlGa_N et AlGaIn_N) (chapitre 4). Le dernier chapitre sera consacré aux perspectives et applications de ces études.

Le travail compilé dans ce mémoire n'est pas le fruit d'un effort individuel, mais le résultat d'un travail d'équipe. Je veux mentionner dans ce préambule le travail de trois étudiants en thèse, aujourd'hui docteurs, qui ont contribué de façon particulièrement significative à ce mémoire : Christoph Adelman, Noëlle Gogneau et Eirini Sarigianidou.

La thèse de Christoph Adelman (1998-2002), dirigée par Bruno Daudin, outre d'autres contributions de grand intérêt, peut être considérée comme la Bible de la croissance PAMBE du GaN polarité Ga. La section 2.2 de ce mémoire est un résumé des résultats de Christoph, qui avec Bruno a été pour moi un excellent instructeur de la technique MBE. Noëlle Gogneau a été ma compagne d'étude et ma collègue au MBE pendant sa thèse (2001-2004), dirigée aussi par Bruno Daudin. Sa collaboration a été importante dans les études de croissance sur SiC face C (section 2.3) et dans les études des alliages à base d'In (chapitre 4). Mais surtout Noëlle a développé une thèse excellente sur les boîtes quantiques GaN/AlN. La section 2.5 est seulement un petit exemple de son travail, auquel j'ai eu l'honneur de participer. Finalement, beaucoup des conclusions de ce mémoire n'auraient pas été possibles sans la méticuleuse analyse par microscopie électronique à transmission (TEM) d'Eirini Sarigianidou, qui a fait sa thèse entre 2001 et 2004 sous la direction de Jean-Luc Renouvier. Eirini a réussi à maîtriser cette technique de caractérisation et à exploiter au maximum chaque échantillon, en proportionnant des données fondamentales pour l'optimisation de la croissance en flux quasi-continu.

Chapitre 2

Croissance du GaN: Effet de la polarité

Dans ce chapitre, nous discutons l'influence de la polarité sur la cinétique de croissance et sur les propriétés structurales du GaN et des hétérostructures GaN/AlN à puits et à boîtes quantiques. Dans les conditions optimales de croissance, le GaN (0001) est couvert par un excès de Ga formant un film continu de deux couches atomiques. Cette bicouche thermodynamiquement stable augmente la mobilité des espèces sur la surface et favorise la croissance bidimensionnelle. Dans le cas du GaN (000 $\bar{1}$), il n'est pas possible de stabiliser à la surface une bicouche auto-régulée de Ga. En effet, le Ga s'accumule sous forme de gouttes conduisant alors à la détérioration des propriétés de la couche. Pour éviter cette accumulation de gouttes de Ga, la croissance doit être réalisée dans des conditions de croissance très contrôlées avec une monocouche d'excès de Ga sur la surface.

2.1. Introduction

Les matériaux nitrides d'éléments III en phase wurtzite sont caractérisés par l'absence de centre d'inversion. Les surfaces (0001) et (000 $\bar{1}$), respectivement appelées face métal et face azote, ne sont donc pas équivalentes. La surface (0001) est terminée par des atomes de gallium et présente une liaison pendante, comme nous pouvons le voir sur la Fig. 1. A l'opposé, la surface (000 $\bar{1}$) elle aussi terminée par des atomes de Ga présente trois liaisons pendantes (voir Fig. 1). Il a été démontré que les films épitaxiés le long de ces deux directions présentent des propriétés très différentes: la morphologie de surface, la densité de dislocations et la stabilité chimique de la structure dépendent fortement de la polarité des couches [Dau96, Rou98, Hel99, She00, Xue01, Fee02, Hua02, Mon04b, Tuo05].

La polarité des matériaux nitrides d'éléments III épitaxiés sur substrat de saphir dépend fortement des conditions de préparation du substrat (nituration ou non) et de la nature et des conditions de croissance de la couche tampon. [See97, Sum99, She99, Han01, Hua01]. Par contre, dans le cas des couches nitride d'éléments III déposées sur substrat de SiC, la polarité est bien mieux contrôlée. En effet, comme les matériaux III-N, le SiC hexagonal (4H ou 6H) ne présente pas de centre de symétrie. Il en résulte donc que la surface (0001) du SiC, appelée aussi face Si, est différente de la surface (000 $\bar{1}$), appelé face C. Ainsi, selon la direction de

croissance SiC(0001) ou SiC(000 $\bar{1}$), les hétérostructures de GaN/AlN présentent respectivement une polarité métal (Ga ou Al) ou une polarité azote [Sas88, Cap95].

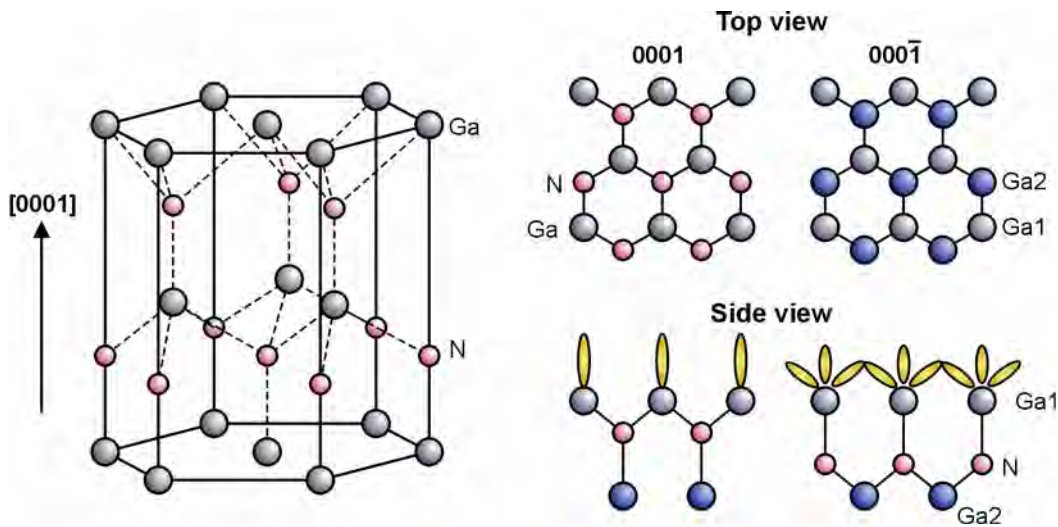


Fig. 1.- Représentation de la structure cristalline wurtzite et de la structure atomique des surfaces (0001) et (000 $\bar{1}$).

Afin de déterminer la polarité des matériaux nitrure d'éléments III, plusieurs méthodes sont employées telles que l'attaque chimique, la microscopie en champ proche, la diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante (*Reflection High Energy Electron Diffraction*, RHEED), la diffraction électronique à faisceau convergent (*convergent beam electron diffraction*, CBED), etc. [Dau96, Pon96, Rou98, Kaz98, Hel99, Hel98, Sum99, Sti00, Fee02]. Dans notre cas, la méthode la plus facile pour identifier la polarité d'un échantillon est le diagramme RHEED, puisque chaque polarité est caractérisée par son propre ensemble de reconstruction de surface [Fee02]. Dans le cas de la polarité gallium (surface (0001)), une reconstruction 2×2 est clairement observée lorsqu'une interruption de croissance est réalisée sous flux azote, comme nous le montrons dans la Fig. 2. Par contre, la surface (000 $\bar{1}$) (polarité azote) est caractérisée par l'existence de quatre reconstructions de surface : 1×1, 3×3, 6×6 et c(6×15), qui sont observées lorsque la température du substrat est abaissée sous vide.

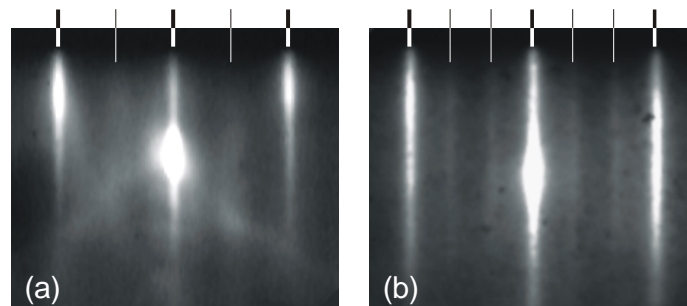


Fig. 2.- Diagrammes RHEED dans l'azimut $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ du GaN (a) polarité gallium et (b) polarité azote à basse température.

La polarité étant bien connue pour affecter les propriétés des matériaux nitrure d'éléments III, nous décrivons dans ce chapitre l'influence de celle-ci sur la cinétique de croissance et sur les propriétés structurales du GaN et des hétérostructures GaN/AlN.

2.2. Le GaN polarité gallium

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

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

Le rapport III/V est un paramètre critique pour la croissance du GaN [Hey00, Ade03]. Dans les conditions riches en azote ($III/V < 1$), la mobilité réduite des atomes de Ga conduit inévitablement à une morphologie de surface rugueuse. D'autre part, la croissance très riche en Ga ($III/V \gg 1$) 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 nous devons analyser comment 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, mais en évitant la formation de gouttes.

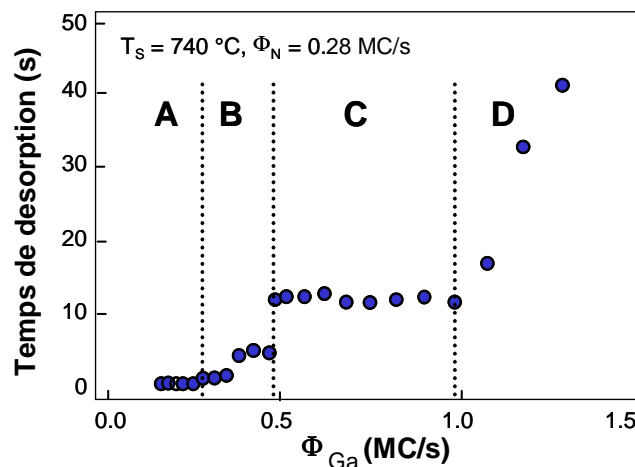


Fig. 3.- Evolution du temps de désorption du Ga accumulé à la surface du GaN à 740°C en fonction du flux de Ga en monocouches par second (MC/s). Quatre régimes sont identifiables.

L'excès de gallium présent en surface peut être quantifié *in-situ* par RHEED en enregistrant les variations d'intensité du RHEED lors de la désorption sous vide du gallium qui s'est accumulé à la surface du GaN pendant un temps donné d'exposition au flux de Ga. A partir de la durée du transitoire du signal RHEED lié à la désorption du Ga, nous pouvons déterminer avec précision la quantité de Ga qui surnage la surface [Ade03]. La Fig. 3 présente l'évolution du temps de désorption du Ga qui s'est accumulé à la surface du GaN pendant une minute en fonction du flux de Ga. Quatre régimes peuvent être distingués :

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

La Fig. 4 présente la délimitation de ces quatre régimes en fonction des flux de Ga et de la température de croissance qui varie entre 660°C et 750°C. Les quatre régimes décrits précédemment existent pour une température de substrat supérieure à 710°C. Les flux de gallium requis pour former ces derniers sont plus importants quand la température de croissance augmente en raison de l'accroissement de la désorption du gallium à haute température.

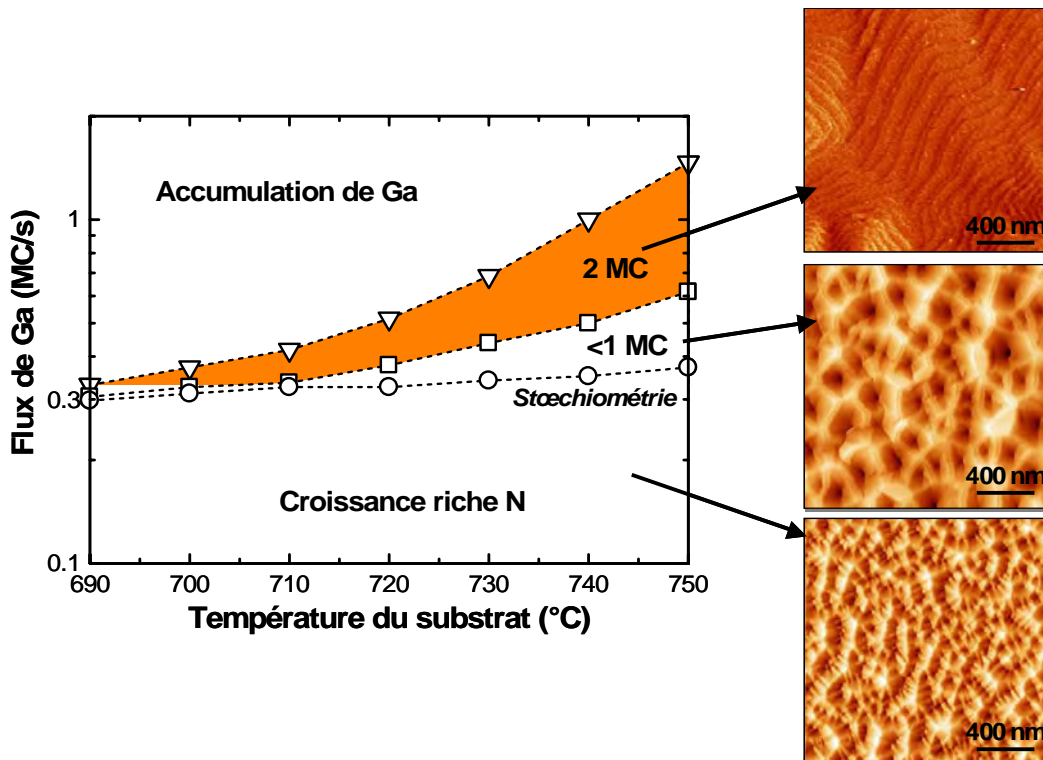


Fig. 4.- Variation des quatre régimes de couverture de Ga en fonction de la température de croissance et du flux de Ga [Ade02, Ade03].

L'existence de ces quatre régimes à haute température montre que pour des conditions de croissance appropriées le Ga joue le rôle d'un surfactant pour la croissance du GaN en formant à la surface un film continu de Ga. 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 nous pouvons l'observer sur la Fig. 5. Ce film de gallium est constitué d'une première couche de Ga cohérente avec la couche de GaN et d'une seconde qui est latéralement contrainte et qui comprend plus d'atomes de gallium que la première [Nor00].

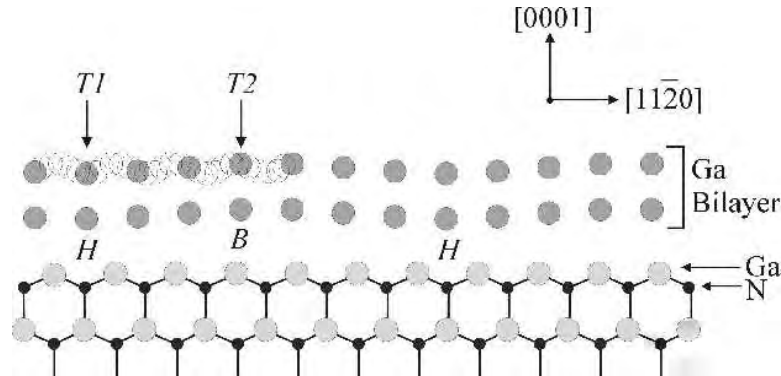


Fig. 5.- Représentation schématique de l'arrangement atomique de la bicouche de Ga latéralement contractée sur la couche de GaN (d'après [Nor00]).

En présence ou non de cette bicouche de gallium, la morphologie de surface du GaN change. Lorsque la surface de GaN en croissance n'est pas ou est faiblement couverte par du Ga ($C_{Ga} < 2 MC$), la couche présente une surface rugueuse, comme nous pouvons le voir sur les images AFM dans la Fig. 4. Par contre, lorsque la couche de GaN est recouverte par la bicouche de Ga, elle est lisse et présente des marches monoatomiques, comme il est montré aussi dans la Fig. 4 [Ade02].

2.3. Le GaN polarité azote

La face azote du GaN ne présente pas la même cinétique de croissance que la face gallium. La diffusion des adatoms de Ga est forte pour les deux polarités (barrière de diffusion de l'ordre de 0,2 eV) alors que la barrière à la diffusion est significativement plus faible, autour de 0,9 eV, pour la polarité azote que pour la polarité métal, de l'ordre de 1,4 eV [Zyw98]. En plus, la température de sublimation du GaN polarité N est plus basse que celle du GaN polarité Ga [Van04].

A l'égal du GaN (0001), la croissance du GaN(000 $\bar{1}$) riche en azote (III/V < 1) commence avec des oscillations RHEED, qui tendent à disparaître si nous augmentons le flux de Ga et donc le rapport III/V au-dessus de l'unité (voir Fig. 6). Cette observation, qui coïncide avec des expériences par MBE à base d'ammoniac [Hel00], implique que la croissance riche en azote se fait couche par couche par nucléation des îlots, tandis que la croissance riche en gallium évolue par incorporation en bord de marche. Pour déterminer le flux de Ga optimal pour la croissance du GaN polarité azote nous devons analyser comment le Ga mouille la surface (000 $\bar{1}$) du GaN.

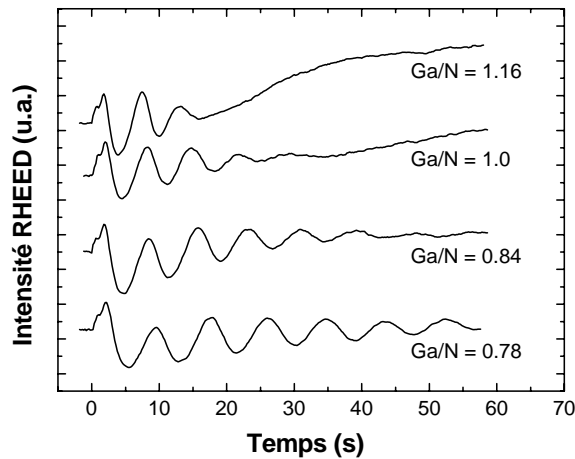


Fig. 6.- Oscillations RHEED au début de la croissance du GaN polarité azote pour différents rapports de flux Ga/N (d'après [Mon04a]).

Si nous faisons une étude de la couverture de Ga sur la surface de GaN en fonction du flux de Ga, nous pouvons observer sur la Fig. 7 que l'épaisseur de Ga augmente progressivement jusqu'à un certain seuil où la couverture de Ga augmente de façon abrupte, ce qu'indique le début de l'accumulation de Ga. Le seuil d'accumulation dans le cas du GaN polarité azote correspond à une couverture de Ga de moins de 1 MC. Il n'est donc pas possible d'établir à la surface du GaN polarité azote une bicouche de Ga auto-régulée comme sur le GaN polarité métal. Ce résultat est en accord avec les calculs théoriques et les mesures de microscopie en champ proche [Fee02].

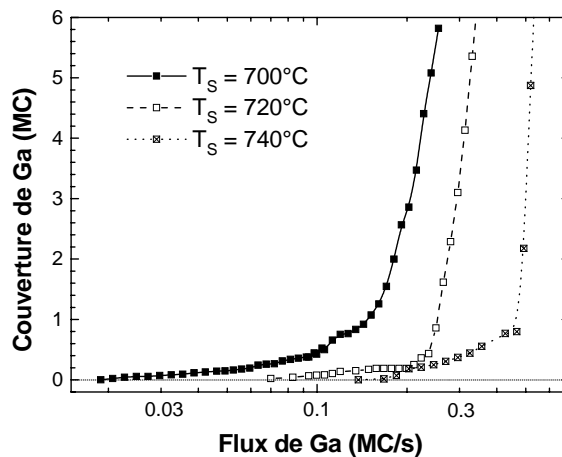


Fig. 7.- Epaisseur de la couche d'excès de Ga présente à la surface du GaN en fonction du flux de Ga pour différentes températures de substrat (d'après [Mon04a]).

La Fig. 8 présente la délimitation des différents régimes de croissance en fonction des flux de Ga et de la température du substrat qui varie entre 690°C et 750°C. Nous pouvons aussi observer l'évolution de la morphologie de surface du GaN en fonction de l'excès de Ga accumulé lors de la croissance. La rugosité de surface diminue avec l'excès de Ga jusqu'à la limite de l'accumulation de Ga, où nous arrivons à une morphologie plane avec des marches atomiques clairement observables.

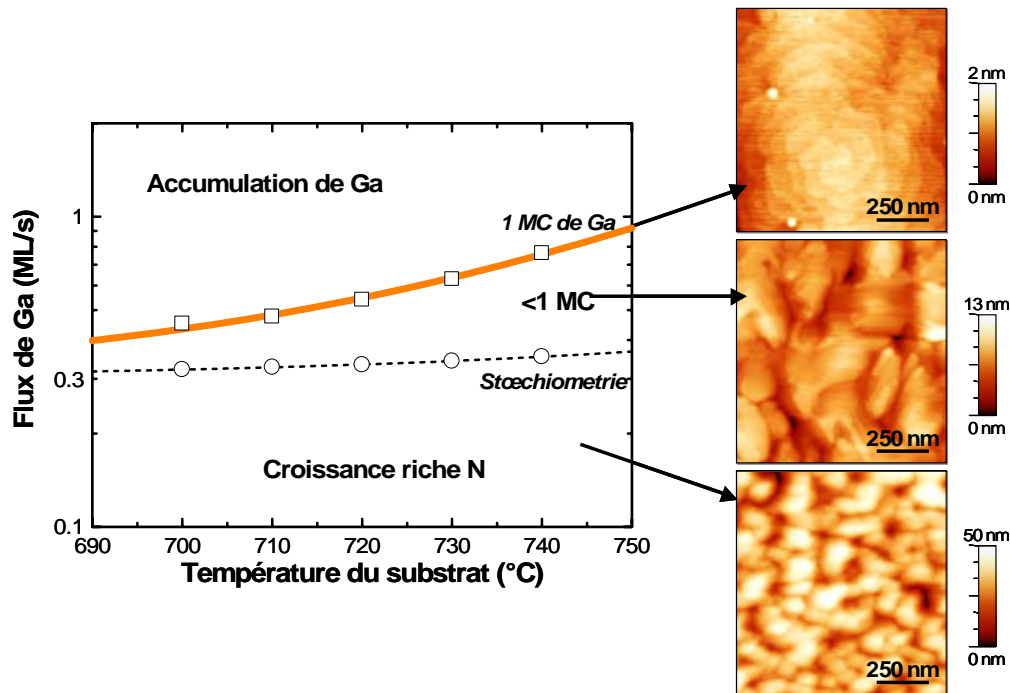


Fig. 8.- Variation des trois régimes de couverture de Ga en fonction de la température du substrat et du flux de Ga (d'après [Mon04a]).

La qualité cristalline des couches de GaN polarité azote synthétisées dans les conditions optimales est comparable à celle des couches polarité métal. Cependant, le comportement électrique dépend de la polarité des couches. L'impossibilité de stabiliser la bicouche de Ga sur la face azote conduit à une augmentation de l'incorporation des polluants dans ces couches induisant ainsi un dopage résiduel plus élevé [Hel96, Mon04a, Tuo05]. Les calculs théoriques prévoient un comportement similaire pour les surfaces (0001) et (000 $\bar{1}$) nues en présence d'oxygène [Zyw99]. Mais dans le cas du GaN polarité Ga, la formation de la bicouche de Ga au front de croissance limite l'incorporation d'oxygène [Zyw99].

En conclusion, dans le cas du GaN polarité azote, il n'est pas possible d'établir la bicouche auto-régulée de Ga qui joue le rôle de surfactant pendant la croissance PAMBE du GaN polarité gallium. Pour éviter l'accumulation de gouttes de Ga, la croissance doit être réalisée avec une monocouche d'excès de Ga sur la surface. La morphologie de surface optimale est obtenue lorsque la croissance est faite à la limite de l'accumulation de Ga.

2.4. Structures à puits quantique GaN/AlN

Les hétérostructures Al(Ga)N/GaN sont des éléments importants dans les transistors à haute mobilité électronique et dans les composants optoélectroniques émettant dans les régions allant du visible à l'ultraviolet (UV) proche. Plus récemment, beaucoup d'efforts ont été investis pour l'amélioration des structures AlN/GaN à puits quantiques multiples (PQM) en raison de leurs applications prometteuses dans le domaine des composants émetteurs de lumière dans l'ultraviolet moyen et des photodétecteurs inter-sous-bande pour des applications dans la gamme des longueurs d'onde des télécommunications (1,3-1,55 μm). La performance de ces composants est déterminée par des paramètres structuraux tels que

l'épaisseur des nanostructures, la qualité des interfaces et la composition chimique. Le choix du rapport III/V lors de la croissance du GaN sur AIN est crucial. Nous pouvons synthétiser soit des puits quantiques (PQs) lorsque le GaN est déposé sur l'AIN dans des conditions de croissance riches en Ga, soit de boîtes quantiques (BQs) lorsque sont choisies des conditions de croissance riches en N. Dans cette section 2.4 nous analysons l'influence de la polarité et des paramètres de croissance sur les PQs GaN/AIN. Ensuite, dans la section 2.5, nous présentons l'effet de la polarité sur la formation et les propriétés des BQs GaN/AIN.

Pour obtenir des couches bidimensionnelles d'AIN, il est également nécessaire de maintenir de conditions de croissance riches en métal. Cependant, l'Al ne se désorbe pas de la surface aux températures typiques de croissance du GaN. Donc, pour prévenir l'accumulation d'Al sur la surface, nous devons interrompre périodiquement la croissance sous flux d'azote. Ainsi de l'AIN est formé en surface jusqu'à la consommation complète de l'excès d'Al surnageant à la surface. Une alternative pour éviter l'accumulation d'Al est l'utilisation de Ga en tant que surfactant pour la croissance de l'AIN: 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 sur la surface de l'AIN avant d'être désorbé et n'est pas incorporé dans la couche.

D'autre part, nous avons analysé l'effet de la température de croissance sur la qualité des interfaces GaN/AIN. Nous avons démontré récemment que le recouvrement des puits quantiques par l'AIN induit un amincissement inhomogène des puits, lié à un mécanisme d'échange entre les atomes d'Al incidents sur la surface et les atomes de Ga dans le puits [Gog04]. Ce phénomène est activé pour les températures de croissance supérieures à 730°C.

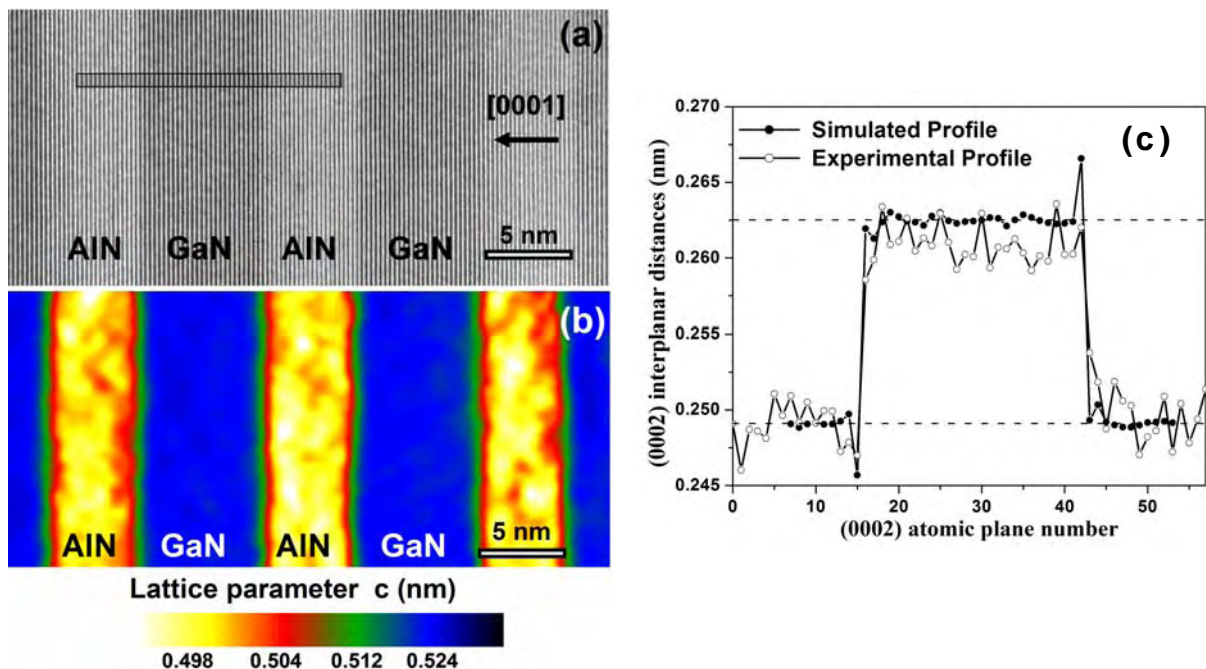


Fig. 9.- (a) Image TEM à deux faisceaux ($g=0002$) d'un échantillon à PQM GaN/AIN polarité métal. (b) Valeur du paramètre de maille c obtenue à partir de l'image (a) en appliquant la méthode GPA. (c) Profils de franges expérimental et simulé de la région encadrée dans la figure (a) obtenus par une méthode de projection. Le profil simulé a été calculé pour des interfaces abruptes (d'après [Sar05]).

En conclusion, les meilleurs résultats du point de vue de la qualité des interfaces sont obtenus en travaillant à une température $T_S = 720^\circ\text{C}$ et en synthétisant l'AlN au point de stœchiométrie avec un flux de Ga additionnel pour favoriser la croissance bidimensionnelle.

La Fig. 9(a) présente une image TEM à haute résolution de deux puits quantiques de GaN polarité gallium synthétisés dans les conditions de croissance décrites ci-dessus [Sar05]. Les puits quantiques sont lisses et uniformes. Les paramètres de maille c des couches peuvent être déterminés par la méthode d'analyse de phase (*geometrical phase analysis*, GPA) [Hyt98], comme nous le montrons dans la Fig. 9(b), ou des profils de franges obtenus par une méthode de projection [voir Fig. 9(c)]. Le profil simulé dans la Fig. 9(c) correspond à un puits quantique GaN avec des interfaces abruptes et complètement contraint par la matrice d'AlN. L'excellent accord avec la mesure expérimentale autour des interfaces démontre que les interfaces sont abruptes au niveau de la monocouche atomique. La différence entre le profil expérimental et celui simulé par rapport à la valeur moyenne de la distance interplanaire dans le puits GaN est due au fait que le matériau est partiellement relaxé. Il est important de noter que la formation d'AlGaN par interdiffusion GaN-AlN n'a jamais été observée dans les hétérostructures nitrures [Ade03b, Sar05].

La même analyse a été réalisée sur un échantillon GaN/AlN MPQ polarité azote synthétisé dans les mêmes conditions. Le résultat est présenté sur la Fig. 10. De l'analyse de phase présentée dans la Fig. 10(b) nous pouvons déduire que les interfaces polarité azote des puits quantiques ne sont pas uniformes et que leur largeur moyenne varie autour de 2-3 MC.

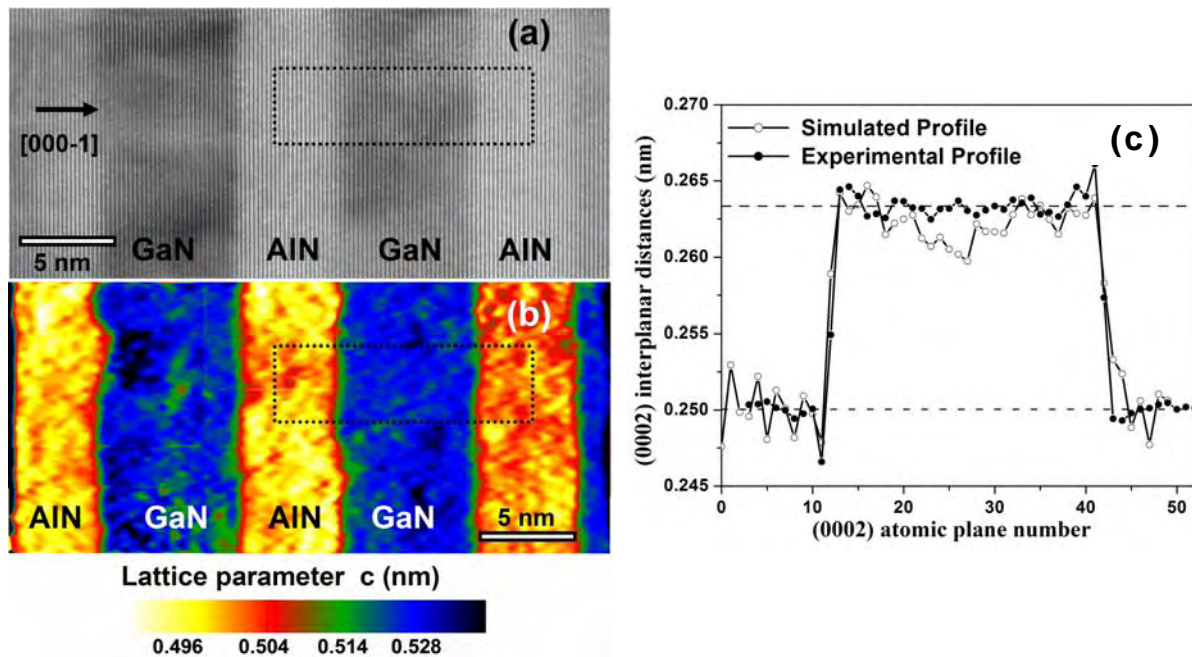


Fig. 10.- (a) Image TEM de l'axe $[01\bar{1}0]$ d'un échantillon à PQM GaN/AlN polarité métal. (b) Valeur du paramètre de maille c obtenue à partir de l'image (a) en appliquant la méthode GPA. (c) Profils de franges expérimental et simulé de la région encadrée dans la figure (a) obtenus par une méthode de projection. Le profil simulé a été calculé pour des interfaces abruptes (d'après [Sar05]).

La Fig. 10(c) présente le profil de franges expérimental et théorique correspondant à la région encadrée dans la Fig. 10(a), obtenu par une méthode de projection. Le profil simulé est

calculé pour un puits quantique de GaN complètement contraint par la matrice d'AlN et qui présente des interfaces abruptes. Le bon accord entre le profil expérimental et celui simulé indique que les interfaces sont localement abruptes. Nous pouvons donc en conclure que l'élargissement moyen des interfaces est dû à la rugosité des puits et non à un phénomène d'interdiffusion entre le GaN et l'AlN. Cette augmentation de la rugosité dans les hétérostructures polarité azote pourrait être liée au même mécanisme d'échange observé dans la polarité Ga [Gog04]. En effet, la surface $(000\bar{1})$ étant moins stable thermiquement que la surface (0001) , le mécanisme d'échange qui conduit à une rugosité des interfaces pourrait être déclenché pour des températures plus basses.

2.5. Structures à boîte quantique GaN/AlN

L'étude de la formation de boîtes quantiques (BQs) de GaN sur AlN polarité Al et polarité N ouvre une opportunité unique pour l'analyse de deux systèmes présentant le même désaccord de maille mais des propriétés de surface différentes. Les boîtes quantiques de GaN épitaxiées à haute température sur une couche d'AlN peuvent être synthétisées aussi bien par le mode de croissance Stransky-Krastanov (SK), i.e. dans les conditions de croissance riches en azote [Dau97], que par la méthode Stransky-Krastanov modifiée (MSK) [Gog03], caractérisée par la croissance de GaN bidimensionnel dans les conditions riches en Ga et la formation des îlots par une interruption de la croissance sur vide. Quelle que soit la méthode de synthèse utilisée, les boîtes quantiques de GaN polarité Ga ou polarité N sont des pyramides hexagonales tronquées avec des facettes $\{1\bar{1}03\}$ ou $\{1\bar{1}0\bar{3}\}$ respectivement, inclinés de 32° par rapport au plan de surface de l'échantillon, comme nous pouvons le voir dans la Fig. 11. Pour les deux polarités, le diamètre des boîtes est approximativement de 25 ± 5 nm et leur hauteur varie entre 1 nm et 5,5 nm en fonction de la quantité de GaN déposée. Les îlots de GaN sont connectés à l'AlN de base par une couche bidimensionnelle de GaN.

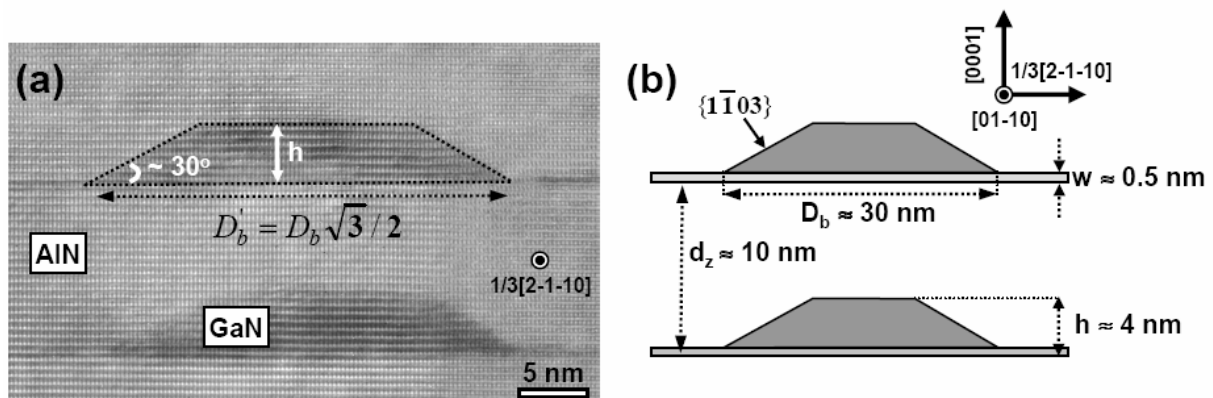


Fig. 11.- (a) Image TEM à haute résolution de boîtes quantiques GaN/AlN polarité Ga. (Après [Sar04]) (b) Structure schématique des boîtes dans l'image (a).

L'épaisseur critique du GaN déposé sur une couche relaxée d'AlN est égale à 2,2 MC pour les structures polarité métal et 1,8 MC pour la polarité azote [Gog05]. C'est-à-dire que pour des épaisseurs inférieures, la croissance est cohérente et pour des épaisseurs supérieures la couche de GaN se relaxe. Cette relaxation sera élastique via la formation d'îlots en surface si la croissance est réalisée dans des conditions riches en azote et sera plastique avec l'introduction de dislocations de désaccord de maille si la croissance a lieu dans des conditions de croissance riches en gallium.

En considérant que la croissance est suffisamment lente pour négliger le facteur cinétique, l'épaisseur critique dans le système GaN/AlN est déterminée par la différence entre l'énergie élastique relaxée par la formation des îlots en surface et l'augmentation de l'énergie de surface due à la formation des facettes. Si nous comparons les systèmes GaN/AlN polarité métal et polarité azote, l'énergie élastique accumulée dans la couche préalablement à la relaxation de celle-ci est identique puisque la différence paramétrique qui existe entre GaN et AlN est la même ($\sim 2,4\%$). L'épaisseur critique étant plus faible dans le cas du système GaN/AlN polarité azote, nous pouvons conclure que l'énergie de surface est affectée par la nature de la polarité de la couche.

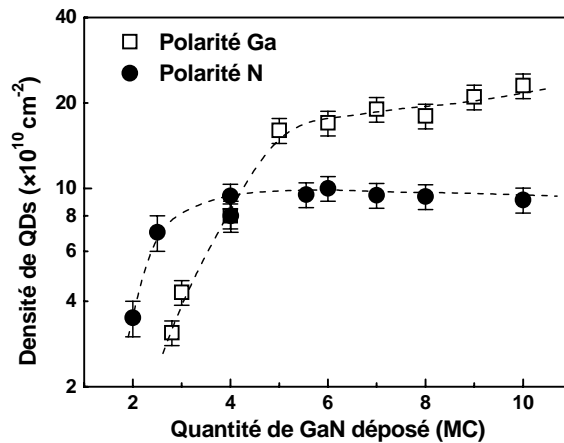


Fig. 12.- Variation de la densité des boîtes quantiques GaN polarité Ga et polarité N en fonction de la quantité de GaN déposée [Gog05].

La variation de la densité totale des boîtes quantiques de GaN/AlN polarité métal et polarité azote en fonction du taux nominal de couverture de GaN est représentée sur la Fig. 12. Nous pouvons observer que la densité des îlots peut être contrôlée sur moins d'un ordre de grandeur. En comparant les deux variations, nous pouvons constater que la densité de saturation dans le cas du système GaN/AlN ($000\bar{1}$) est plus faible. Ce comportement démontre que le rayon de capture est plus large dans le cas de la polarité azote en raison d'une plus grande mobilité des espèces sur la face azote, en accord avec les calculs théoriques [Zyw98].

La Fig. 13 présente l'évolution de l'émission de photoluminescence à température ambiante des superréseaux de boîtes quantiques GaN/AlN polarité métal et polarité azote en fonction du nombre de périodes de boîtes quantiques verticalement corrélées [Gog04b]. La position en énergie de la photoluminescence est déterminée par le confinement quantique, l'état de contrainte du système et le champ électrique présent dans les boîtes quantiques en raison de la polarisation spontanée et piézo-électrique. Le confinement quantique et l'état de contrainte des boîtes quantiques de GaN encapsulées dans AlN, qui est compressive, induisent un décalage de l'émission de photoluminescence vers le bleu (petites longueurs d'onde). Par contre, le champ électrique interne orienté le long de la direction $[0001]$ induit un décalage important de l'émission de PL vers le rouge. L'énergie d'émission de PL des superréseaux de BQs GaN/AlN est comprise dans une gamme d'énergie variant entre 2,4 eV – 2,9 eV. Ces énergies étant inférieures au *gap* du GaN en volume (3,4 eV à 300K), ce résultat démontre que le champ électrique interne résultant de la polarisation spontanée et piézo-électrique est le phénomène dominant dans l'émission des boîtes quantiques de GaN présentées dans la Fig.

13. Si nous comparons ce résultat avec les calculs théoriques effectués par Ranjan [Ran03], le déplacement vers le rouge observé vers les énergies 2,4 eV – 2,9 eV est en accord avec l'existence d'un champ électrique d'environ 7 MV/cm dans les boîtes quantiques qui a été préalablement mesuré dans les super réseaux de BQs GaN/AlN [Wid98].

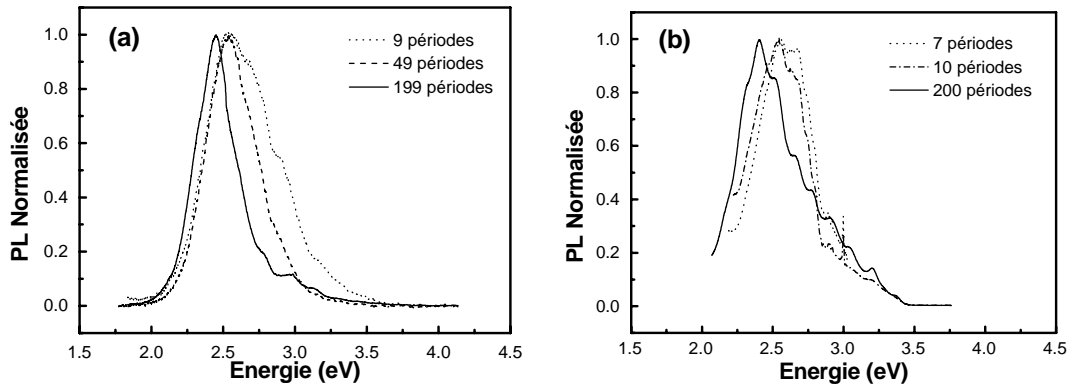


Fig. 13.- Spectres de PL normalisés de superréseaux de BQs GaN/AlN verticalement corrélées (a) polarité métal et (b) polarité azote. Les structures consistent en BQs formées à partir de la déposition de 6 MC de GaN et séparées par 8 nm d'AlN. Ces barrières sont suffisamment fines pour garantir la corrélation verticale des BQs. (d'après [Gog04b])

2.6. Conclusion

Dans les conditions optimales de croissance, le GaN (0001) est couvert par un excès de Ga de deux couches atomiques. Cette bicouche augmente la mobilité des espèces sur la surface et favorise la croissance bidimensionnelle. Dans le cas du GaN ($000\bar{1}$), il n'est pas possible de stabiliser la bicouche auto-régulée de Ga. Pour éviter l'accumulation de gouttes de Ga, la croissance doit être réalisée avec une monocouche d'excès de Ga sur la surface.

Le choix du rapport III/V dans la croissance du GaN sur AlN nous permet de synthétiser aussi bien des puits quantiques de GaN pour des conditions de croissance riches en Ga, que des boîtes quantiques pour les conditions riches en N. Dans le cas des puits quantiques polarité Ga, nous trouvons que les interfaces sont chimiquement abruptes avec une rugosité inférieure à la monocouche atomique. Dans les échantillons polarité azote, les interfaces sont également abruptes du point de vue chimique, mais l'épaisseur typique des interfaces est de l'ordre de 2-3 MC en raison d'une augmentation de la rugosité des couches.

Les boîtes quantiques de GaN épitaxiées à haute température sur une couche d'AlN peuvent être synthétisées aussi bien par le mode de croissance Stransky-Krastanov (SK), i.e. dans les conditions de croissance riches en azote, que par la méthode Stransky-Krastanov modifiée (MSK), caractérisée par la croissance de GaN dans les conditions riches en Ga et la formation des îlots par une interruption de la croissance sur vide. Le GaN polarité N présente une épaisseur critique légèrement inférieure à celle mesurée pour le GaN polarité Ga. La densité de saturation des îlots polarité azote est plus faible que celle des îlots polarité Ga, ce qui démontre que la mobilité des espèces est plus importante sur la face azote, en accord avec les prévisions théoriques.

Chapitre 3

Effet du dopage Mg

Dans ce chapitre nous examinons l'influence du dopage Mg sur la croissance du GaN et sur ses propriétés structurales et optiques, en fonction de sa polarité. Le Mg modifie la cinétique de croissance du GaN de manière différente en fonction de la polarité de l'échantillon. Dans le cas du GaN polarité gallium, le Mg inhibe la formation de la bicouche de Ga et peut induire l'inversion de la polarité. Dans le cas du GaN polarité azote, l'incorporation du Mg est significativement plus basse et elle favorise la synthèse du GaN cubique.

3.1. Introduction

L'obtention du dopage de type p du GaN wurtzite par épitaxie en phase vapeur par décomposition d'organométalliques (*metalorganic vapor phase epitaxy*, MOVPE) [Ama89] était un pas critique qui a propulsé le développement de l'optoélectronique à base de nitrures. Aujourd'hui le magnésium est l'accepteur le plus utilisé pour le dopage des nitrures III-V, malgré son énergie d'activation thermique élevée, qui est de l'ordre de 200 meV. L'épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma (*plasma-assisted molecular-beam epitaxy*, PAMBE) présente quelques avantages sur le MOVPE, notamment pour le dopage de type p . Par exemple, dans les couches synthétisées par MOVPE les accepteurs sont rendus passifs par l'hydrogène pendant la déposition, ce qui nécessite un traitement après la croissance pour relâcher l'hydrogène afin d'obtenir une conductivité de type p . Par contre, l'activation après la croissance n'est pas utile pour les couches déposées par PAMBE, puisque la synthèse a lieu dans un environnement libre d'hydrogène. Par surcroît, la formation de complexes auto-compensateurs et de domaines d'inversion est systématiquement réduite dans le matériau PAMBE [Ler99, Ven02, Alv03], ce qui facilite l'obtention des niveaux de dopage plus élevés.

Dans les chapitres antérieurs, nous avons démontré que les surfaces (0001) et (000 $\bar{1}$) du GaN, respectivement appelées face métal et face azote, présentent des propriétés chimiques et cinétiques de croissance différentes [Hel99, Fee02, Mon04a]. Dans le cas de la face Ga, le matériau PAMBE optimal est synthétisé avec 2 monocouches (MC) d'excès de Ga qui surnage sur la surface (bicouche de Ga) [Ade03, Neu03]. Dans le cas du GaN face azote, seulement 1 MC d'excès de Ga est nécessaire pour arriver à une morphologie de surface lisse [Mon04a]. Dans ce chapitre, nous décrivons la modification de cette cinétique de croissance par la présence de magnésium et les effets induits sur les propriétés structurales et optiques du GaN:Mg polarité gallium et polarité azote.

3.2. Le dopage Mg du GaN polarité gallium

Actuellement, il est accepté que la présence de Mg altère de manière notable la cinétique de croissance du GaN polarité gallium [Fee02, Mon04a]. Dans le régime riche en azote, une certaine quantité de Mg (~ 0.2 MC) sur la surface du GaN(0001) conduit au lissage d'un diagramme RHEED pointé, qui indique une transition de mode de croissance tridimensionnel à bidimensionnel [Ram00].

Dans le régime riche en Ga, le Mg inhibe la formation de la bicouche de Ga qui joue le rôle de surfactant dans la croissance de GaN(0001) non-dopé et dopé Si [Mon04b]. La Fig. 14 montre la variation de l'épaisseur de la couche d'excès de Ga sur le GaN non-dopé, dopé Si et dopé Mg, en fonction du flux de Ga, mesuré à une température du substrat $T_S = 720^\circ\text{C}$. Dans le cas du GaN non-dopé, l'épaisseur de la couche de Ga augmente avec le flux de Ga. Il existe un régime de flux de gallium pour lequel une couche auto-régulée est formée. A un certain seuil de flux, la couverture de Ga augmente et devient dépendante du temps de croissance, ce qui indique le début de l'accumulation de Ga sur la surface. Dans la Fig. 14 nous pouvons observer que dans le cas du dopage au Si il n'y a pas de perturbation significative du processus de croissance, i.e. l'excès de Ga sur la surface reste le même que sur l'échantillon non dopé. Cependant, un changement drastique est observé quand on introduit le Mg. L'accumulation de Ga commence approximativement au même seuil de flux que sur la couche non-dopé, mais la formation de la bicouche de Ga pour un flux en dessous de ce seuil d'accumulation est inhibée.

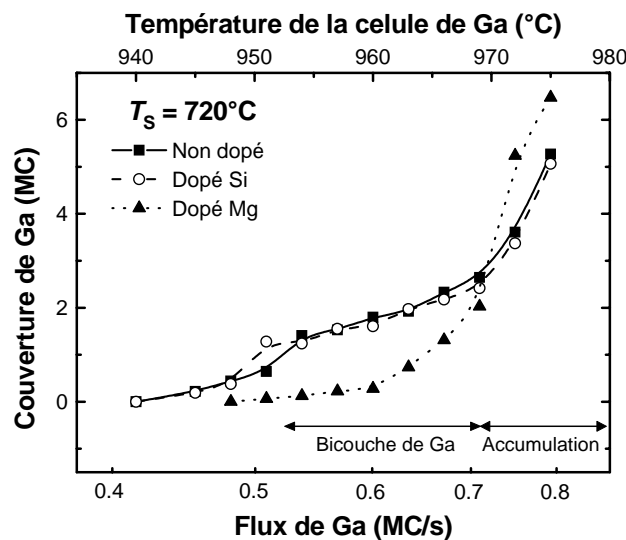


Fig. 14.- Variation de l'épaisseur de l'excès Ga sur GaN en fonction du flux de Ga, pour une température de substrat $T_S = 720^\circ\text{C}$. Les flux de Mg et de Si correspondent à une incorporation de $\sim 5 \times 10^{18}$ atomes/cm³ (d'après [Mon04b]).

L'inhibition de la bicouche de gallium a été étudiée théoriquement par J. E. Northrup [Nor05]. Ses calculs de minimisation d'énergie de surface prédisent que, sous les conditions de croissance riches en Mg, la structure de surface la plus stable comprend un nombre d'atomes de Mg équivalent à une épaisseur comprise entre 0,5 et 0,75 MC de Mg substituant les atomes de Ga dans la couche d'excès de métaux. La stabilité de ces configurations de surface à excès de Mg entraîne une diminution du régime de stabilité de la bicouche de Ga.

Ce changement dans la cinétique de croissance a des effets clairs sur la morphologie des couches de GaN:Mg. La Fig. 15 montre des images d'AFM de la surface des échantillons GaN:Mg synthétisés avec différents flux de Ga, se situant dans le régime de la bicouche de Ga pour le GaN non-dopé. A la limite de l'accumulation de Ga, la croissance du GaN:Mg reste bidimensionnelle et la surface montre des terrasses atomiques (échantillon E1 dans la Fig. 15). Pour les flux de Ga inférieurs (échantillons E4 et E5), la rugosité superficielle augmente par suite de l'inhibition de la bicouche de Ga. A titre de comparaison, N5 est un échantillon GaN non-dopé synthétisé en utilisant le même flux de Ga que l'échantillon E5. Nous pouvons observer que la surface de N5 reste lisse, tandis que E5 présente une rugosité superficielle significative. En conclusion, l'inhibition de la bicouche de Ga implique que la fenêtre de croissance pour le GaN:Mg est considérablement plus petite que pour le GaN non-dopé ou dopé Si.

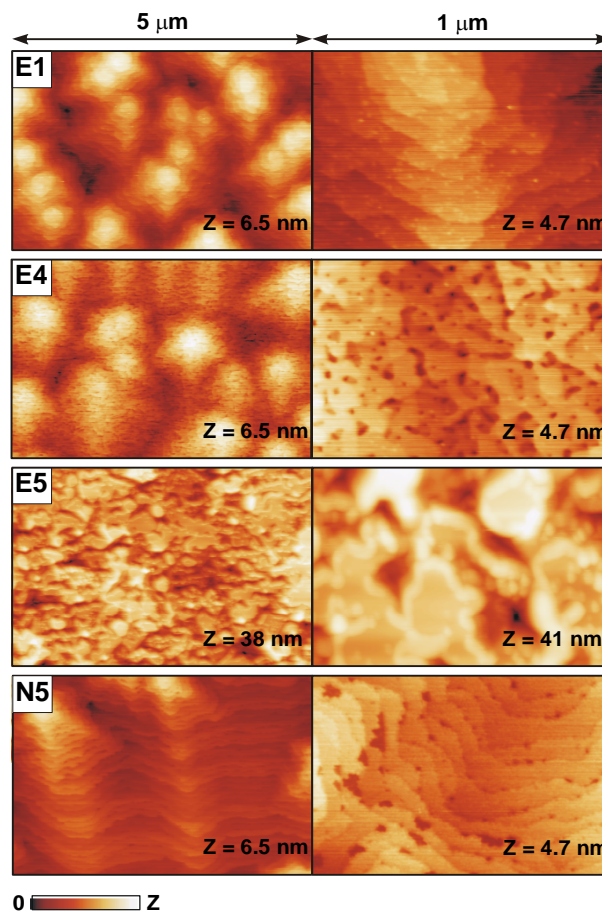


Fig. 15.- Images AFM de la surface des échantillons GaN:Mg synthétisés à une température du substrat $T_S = 720^\circ\text{C}$ avec $T_{\text{Mg}} = 300^\circ\text{C}$ et différents flux de Ga: (E1) $T_{\text{Ga}} = 970^\circ\text{C}$, (E4) $T_{\text{Ga}} = 967^\circ\text{C}$, et (E5) $T_{\text{Ga}} = 960^\circ\text{C}$. N5 est un échantillon GaN non dopé déposé à $T_S = 720^\circ\text{C}$ avec $T_{\text{Ga}} = 960^\circ\text{C}$, i.e. le même flux de Ga que l'échantillon E5. Z indique l'échelle verticale de l'image (d'après [Mon04b]).

Dans le cas d'une croissance à la limite de l'accumulation de Ga, l'incorporation de Mg est uniforme tout au long de la couche de GaN, comme nous pouvons l'observer dans le profil de SIMS de la Fig. 16. La quantité d'atomes de Mg incorporés augmente de façon linéaire avec le flux de Mg incidents (voir l'insert de la Fig. 16). Nous n'avons pas détecté de phénomènes de saturation pour les concentrations de Mg jusqu'à $3.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (concentration de porteurs Hall à température ambiante $p = 2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), en accord avec

les expériences décrits par [Hau02, Pta01a, Smo00], mais en contradiction avec les résultats de [Guh97, Bun99]. Du point de vu électrique, les échantillons évoluent de semi-isolantes à conductrices de type p avec l'augmentation du flux de Mg, avec un rapport d'ionisation autour de 3-5% à température ambiante. La morphologie de surface ne présente pas de dégradation pour les concentrations de Mg jusqu'à $1.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ($p = 5.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Cependant, les images d'AFM révèlent la présence de micro-fissures sur la surface des échantillons les plus fortement dopés.

Avec pour objectif de favoriser l'incorporation du Mg, les couches de GaN:Mg sont souvent synthétisées à plus basses températures [Guh97, Pta01a, Hau02]. En fait, nous avons mesuré une énergie d'activation thermique de $2.1 \pm 0.4 \text{ eV}$ pour l'incorporation du Mg dans GaN [Mon04a]. Bien que des concentrations de porteurs dans la gamme de 10^{18} cm^{-3} peuvent être obtenues sans l'apparition de fissures de surface à une température de 700°C (échantillon E7 dans la Fig. 17), la réduction de la mobilité des espèces pendant la croissance dégrade la morphologie de surface, comme nous pouvons l'observer sur les images AFM des échantillons E8 et E9 dans la Fig. 17, effectuées à 680°C .

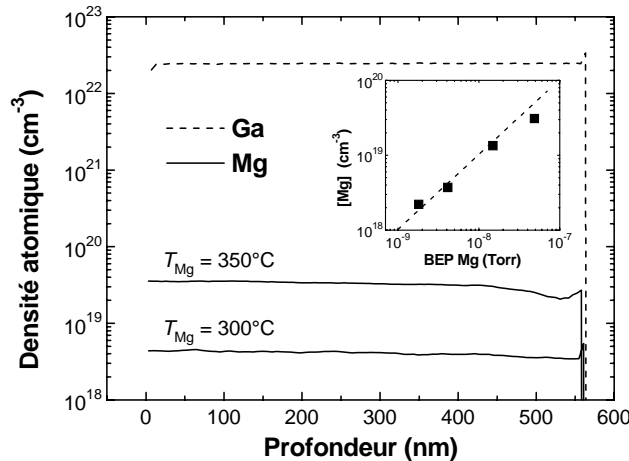


Fig. 16.- Profile de SIMS des échantillons GaN dopés au Mg. Dans l'insert, un diagramme d'Arrhenius de la concentration de Mg mesurée par SIMS en fonction de la pression équivalente au faisceau (BEP) de Mg. La ligne en pointillé correspond à un ajustement linéaire (d'après [Mon04b]).

Jusqu'ici nous avons considéré un flux de Mg qui permet le dopage p mais avec une accumulation de Mg sur la surface restant faible ($<1 \text{ MC}$). Une observation intéressante montre que le dopage Mg à doses très élevées peut induire une inversion de polarité gallium à polarité azote [Ram99, Gre03, Gra03, Pez04]. Le mécanisme responsable de cette inversion n'est pas encore clair, mais on sait qu'elle est favorisée par la croissance riche en azote [Gre03] et par l'accumulation de $>1,2 \pm 0,4 \text{ MC}$ de Mg sur la surface [Ram99]. Les images de microscopie électronique en transmission des interfaces montrent un domaine d'inversion avec des facettes selon les plans $\{0001\}$ et $\{h,h,-2h,l\}$ avec $l/h \sim 3$ [Rom00].

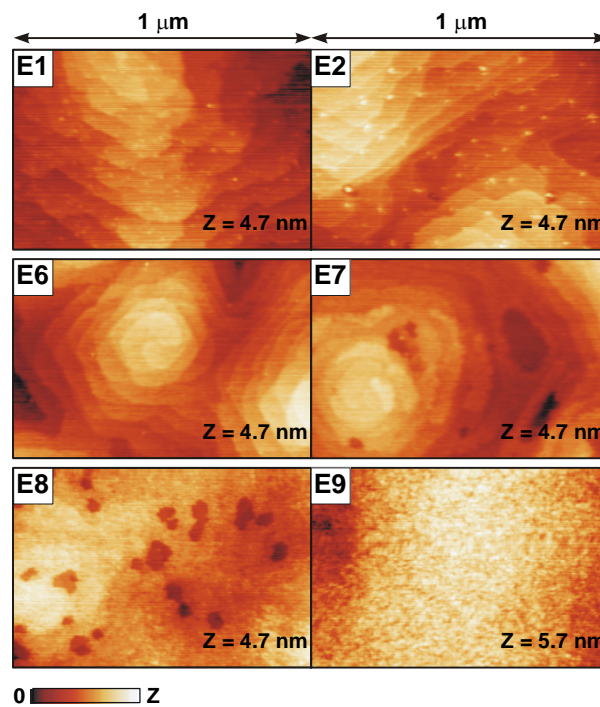


Fig. 17.- Images AFM de la surface des échantillons de GaN:Mg synthétisés avec une température de la cellule Mg $T_{Mg} = 300^{\circ}\text{C}$ (pour E1, E6, E8) et $T_{Mg} = 325^{\circ}\text{C}$ (pour E2, E7, E9), un flux de Ga correspondant à la limite de l'accumulation de Ga et à différentes températures du substrat: $T_S = 720^{\circ}\text{C}$ (pour E1, E2), $T_S = 700^{\circ}\text{C}$ (pour E6, E7), et $T_S = 680^{\circ}\text{C}$ (pour E8, E9) (d'après [Mon04b]).

En conclusion, le magnésium altère la cinétique de croissance du GaN polarité gallium. Dans le régime riche en azote, une certaine quantité de Mg (~ 0.2 MC) sur la surface du GaN(0001) favorise la croissance bidimensionnelle. Dans le régime riche en Ga, la présence de Mg conduit à l'inhibition de la bicouche de Ga qui joue le rôle de surfactant dans la croissance du GaN non-dopé et dopé Si. La fenêtre de croissance est donc réduite significativement. La morphologie de la surface optimale est obtenue quand la croissance est faite à la limite de l'accumulation de Ga. Dans ces conditions, l'incorporation de Mg change linéairement avec le flux de Mg incident, et décroît exponentiellement avec l'augmentation de la température du substrat. L'utilisation de doses de Mg plus élevées (accumulation de $>1.2 \pm 0.4$ MC de Mg sur la surface) en combinaison avec des conditions de croissance riches en azote conduit à une transition du matériau face gallium à face azote.

3.3. Le dopage Mg du GaN polarité azote

Quoiqu'il n'y ait pas beaucoup d'études sur le dopage Mg du GaN polarité azote, il est admis qu'il existe un problème concernant l'incorporation du Mg dans cette face du GaN [Pta01a, Mon04b]. Si nous regardons le profil SIMS des échantillons GaN dopés Mg montrés dans la Fig. 18, synthétisés dans les mêmes conditions, l'un polarité Ga et l'autre polarité N, nous voyons tout de suite que l'incorporation de Mg est significativement plus basse dans le GaN polarité N, en accord avec les prédictions théoriques de Bungaro et al. [Bun99].

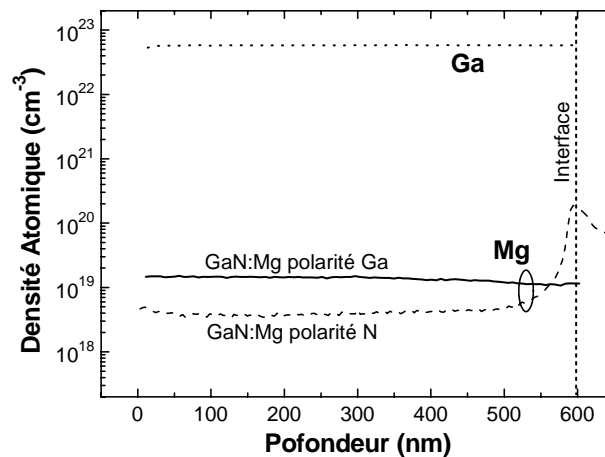


Fig. 18.- Profil SIMS de la concentration de Mg dans des échantillons GaN:Mg polarité Ga et polarité N respectivement, synthétisés sous les mêmes conditions (température du substrat $T_S = 700^\circ\text{C}$ et température de la cellule de Mg $T_{\text{Mg}} = 325^\circ\text{C}$) (d'après [Mon04c]).

D'autre part, on a démontré récemment que la présence de Mg sur la face azote du GaN tend à modifier la structure cristalline des couches en favorisant la croissance de matériau possédant une symétrie cubique [Mon04c, Pez04], ce qui peut être vérifié par mesures de diffraction de rayons-X ou par microscopie électronique en transmission. En fait, la Fig. 19 montre une image TEM d'un échantillon de GaN fortement dopé Mg ($[\text{Mg}] = 2.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) déposé sur du 4H-SiC face C. L'image prise à haute résolution [Fig. 19(a)] révèle l'ordre cubique du réseau cristallin du GaN, avec l'axe [111] perpendiculaire au substrat. A l'interface, nous pouvons observer une région intermédiaire de 5-7 MC de 2H-GaN($000\bar{1}$). Un schéma comparatif du réseau de la structure 2H-GaN($000\bar{1}$) et 3C-GaN(111) est montré dans la Fig. 20(a) et (b).

L'image de TEM conventionnel montrée dans la Fig. 19(b) présente des fautes d'empilement alignées avec les plans {111}, comme ils ont été observés dans le matériau GaN cubique synthétisé tout au long de l'axe [001] [Mar02]. La densité de fautes d'empilement décroît avec l'épaisseur de la couche.

Les résultats obtenus par diffraction des rayons-X et microscopie électronique en transmission prouvent que le Mg se comporte comme un surfactant sur la face N du GaN en favorisant la croissance du polytype cubique. Ce phénomène est indépendant du substrat, SiC ou saphir, et de l'utilisation de couches tampon de GaN ou AlN. Du point de vue théorique, les calculs *ab initio* de Bungaro et al [Bun99] prédisent un comportement clairement différent du Mg sur les faces Ga et N du GaN. Sur la face Ga, la configuration la plus stable du Mg est en substitution du Ga. Par contre, le Mg préfère les sites interstitiels sur la face N, ce qui rend plus difficile son incorporation. Cependant, il n'y a pas encore d'explication théorique pour la transition de phase.

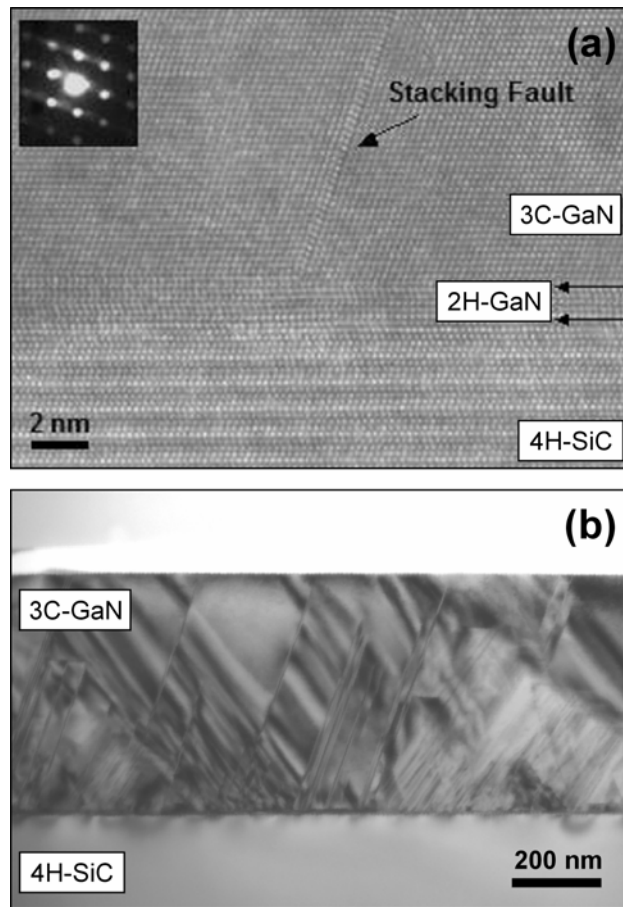


Fig. 19.- (a) Image de microscopie électronique en transmission à haute résolution d'un échantillon GaN dopé Mg ($[Mg]_{SIMS} = 2.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) déposé sur un substrat de 4H-SiC face C, observé tout au long de la direction [011]. La transition de la structure wurtzite à cubique arrive après 5-7 MC de GaN polarité azote. Le diagramme de diffraction dans l'insert révèle l'ordre cubique avec l'axe [111] perpendiculaire au substrat. (b) Image de TEM conventionnelle ($g = \{0002\}$) où nous pouvons observer des fautes d'empilement alignées avec les plans {111} (d'après [Mon04c]).

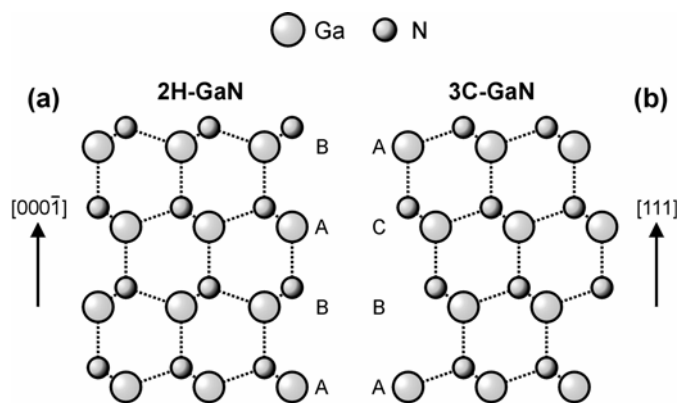


Fig. 20.- Schéma des structures cristallines (a) du 2H-GaN polarité azote vu de la direction $[1\bar{1}00]$ et (b) du 3C-GaN(111) vu de la direction $[1\bar{1}0]$.

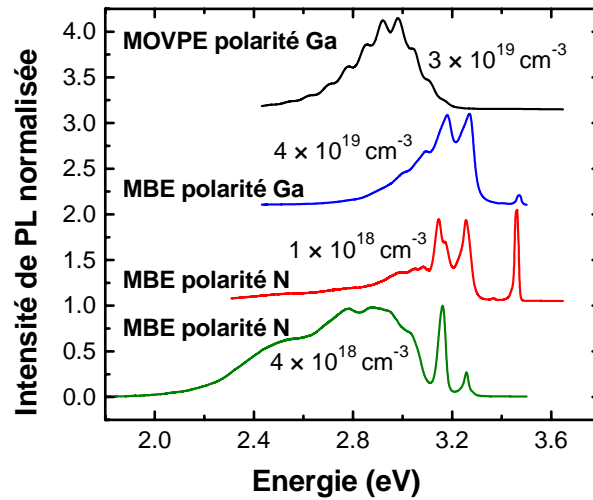


Fig. 21.- Spectres de photoluminescence (PL) à basse température (10 K) caractéristiques du GaN dopé Mg polarité Ga et polarité N, synthétisé par PAMBE et MOVPE. Les concentrations atomiques de Mg mesurées par SIMS sont indiquées avec les spectres.

Le magnésium n'est pas la seule espèce qui favorise la croissance de la phase cubique du GaN. En effet, il a été rapporté que des domaines d'inversion peuvent être induits par le dopage au béryllium du GaN polarité Ga [Pta01b], ainsi que la déposition de 1MC de manganèse favorise aussi la croissance du GaN cubique sur la face Ga du GaN wurtzite [Cui03]. En fait, le Be et le Mn ont aussi une tendance à se placer dans les sites interstitiels du GaN polarité Ga [Wal04, Tha04], de manière analogue aux prédictions faites par Bungaro pour le Mg sur N-face GaN.

Les propriétés optiques des couches de GaN sont fortement influencées par le dopage Mg, comme nous pouvons le voir sur la Fig. 21. Dans le cas du GaN polarité Ga synthétisé par PAMBE, les spectres de photoluminescence sont dominés par la recombinaison donneur-accepteur à ~ 3.27 eV, qui fait intervenir le niveau accepteur léger du Mg. La bande bleue autour de 2.8-2.9 eV, caractéristique du matériau MOVPE fortement dopé ne s'observe pas dans les échantillons PAMBE. Dans le cas de la polarité azote nominale, pour les niveaux de dopage Mg faibles, la luminescence autour 3.27 eV correspond aussi à la recombinaison du niveau donneur résiduel au niveau accepteur introduit par le Mg. En outre de cette émission, nous observons une raie étroite de nature excitonique dont l'énergie varie entre 3.452 eV et 3.472 eV dépendant de l'état de contrainte de la couche. Pour les niveaux de dopage plus élevés, le spectre de PL présente aussi une raie autour de 3.25 eV, mais cette émission montre le comportement de la luminescence excitonique du GaN cubique. Cette raie est accompagnée d'une autre transition à ~ 3.16 eV, qui correspond à la recombinaison donneur-accepteur dans le GaN cubique, et d'une bande large autour de 2.8 eV, qui a été observée dans les échantillons 3C-GaN(001) fortement dopés Mg [As99, Mar01].

3.4. Conclusion

En conclusion, le dopage Mg modifie la cinétique de croissance du GaN, avec un effet qui dépend de la polarité de l'échantillon. Dans le cas du GaN polarité Ga, le Mg se place en

position substitutionnelle du Ga, et modifie les propriétés de surface du GaN en inhibant la formation de la bicouche de Ga. Dans le cas du GaN polarité azote, l'incorporation du Mg est significativement plus difficile, et la présence des atomes de Mg induit la synthèse de GaN cubique.

Chapitre 4

Croissance d'AlGaN et AlGaInN: l'indium surfactant

Dans ce chapitre nous montrons le caractère surfactant de l'indium pour la croissance de l'AlGaN par épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma. La présence d'une couche 1×1 d'In sur l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (0001) favorise la croissance bidimensionnelle dans les conditions stœchiométriques. Par ailleurs, nous déterminons les limites d'incorporation de l'In dans l'AlGaN en fonction de la température du substrat et de la fraction molaire d'Al et nous démontrons la capacité de la technique PAMBE pour la croissance contrôlée des alliages quaternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$.

4.1. Introduction

Dans les dernières années, la recherche sur les semiconducteurs nitrures a débouché sur la commercialisation de diodes émetteurs de lumière (LEDs) et diodes lasers dans les régions verte, bleue et UV proche (>365 nm). Cependant, des difficultés technologiques ont retardé l'extension de ces résultats aux longueurs d'onde plus courtes. D'une part, la haute résistivité des couches d'AlGaN de type p rend difficile l'injection de trous dans la région active et augmente la résistance série du composant. D'autre part, il faut faire face aux difficultés dans la croissance des alliages ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et à leur basse efficacité radiative [Kim00]. De plus, la différence de polarisation spontanée et piézoélectrique dans le système AlGaN/GaN induit un champ électrique dans les hétérostructures qui diminue leur efficacité radiative. De ce fait, les émetteurs UV à base d'AlGaN présentent une efficacité bien inférieure à celle de leurs équivalents à base d'InGaN, qui opèrent dans les régions verte et bleue du spectre [Han02].

Un pas important vers la fabrication d'émetteurs dans l'UV moyen a été l'introduction des alliages quaternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ dans la région active des composants [Mac96, Kip03], ce qui permet d'ajuster indépendamment l'énergie du gap et le paramètre de maille pour minimiser la contrainte et le champ électrique dans les hétérostructures. Par ailleurs, une efficacité radiative plus élevée peut être atteinte grâce à la localisation de porteurs induite par l'indium [Li01, Che02], comme il a été déjà observé dans le cas de l'InGaN [Sha02, Mar99, Zhe00, Chi97].

La difficulté de la croissance PAMBE de l'AlGaN réside dans la force de la liaison Al-N, très supérieure à celle de la liaison Ga-N, et dans la faible mobilité des atomes d'Al sur la

surface si on les compare aux atomes de Ga. La fraction molaire d'Al peut être contrôlée facilement avec le flux d'Al, qui s'incorpore préférentiellement [Ili02, Mon03a], et l'excès de métal pour favoriser la croissance bidimensionnelle doit être apporté par le flux de Ga. Malheureusement, la présence d'Al modifie le coefficient de collage du Ga sur la surface du GaN [Ili01, Ili02] et des essais pour synthétiser des couches d'AlGaN à une température $T_s < 750^\circ\text{C}$ indiquent l'existence d'une transition abrupte entre la morphologie rugueuse caractéristique de la croissance riche en azote et l'accumulation de gouttes de Ga sur la surface sous les conditions riches en Ga.

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

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

Dans ce chapitre, nous montrons le caractère surfactant de l'indium pour la croissance de l'AlGaN par épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma. De plus, nous déterminons les conditions d'incorporation de l'In dans l'AlGaN et nous démontrons la capacité de la technique PAMBE pour la croissance contrôlée des alliages quaternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$.

4.2. Croissance de l'AlGaN avec l'In surfactant

Avant d'aborder la croissance de l'AlGaN, nous devons étudier le régime de températures du substrat et de flux d'In qui permet de stabiliser une couche d'In sur notre matériau. La stabilité de l'In sur le GaN et l'AlGaN peut être évaluée par l'exposition de la surface au flux d'In pendant un certain temps, t_{exp} . Lorsque nous fermons le cache de la cellule d'In, nous pouvons étudier le transitoire RHEED lié à la désorption de l'In accumulé sur la surface de l'échantillon. A partir de la durée du transitoire, t_D , nous pouvons déduire l'épaisseur de la couche d'In déposée, C_{In} . [Mon03a]

D'abord, la couverture d'In sur l'échantillon doit rester stable pendant la croissance pour éviter la formation de gouttes d'In. Pour évaluer cette stabilité, nous analysons le temps de désorption de l'In en fonction du temps d'exposition, comme nous pouvons le voir dans la Fig. 22. Si nous exposons un substrat de GaN ou d'AlN aux flux d'In $\Phi_{\text{Ini}} < 0.5 \text{ MC/s}$, t_D sature après un certain temps d'exposition seuil, t_{sat} (voir insert dans la Fig. 22). Nous concluons de ce résultat qu'une exposition plus longue au flux d'In n'a pas d'effet sur la couverture d'In sur la surface du GaN ou de l'AlN.

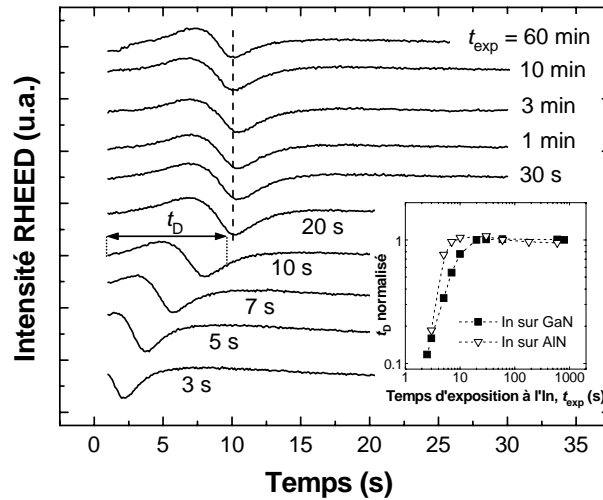


Fig. 22.- Evolution de l'intensité RHEED pendant la désorption de l'In de la surface du GaN, mesurée pour différents temps d'exposition, t_{exp} , à une température du substrat de 680°C et pour un flux d'In de 0.08 MC/s. La ligne en pointillé indique le régime de saturation. Dans l'insert, le temps de désorption de l'In accumulé sur GaN et AlN en fonction de t_{exp} , mesuré dans les mêmes conditions. Dans les deux cas, la couverture d'In devient stable après 20 s (d'après [Mon03a]).

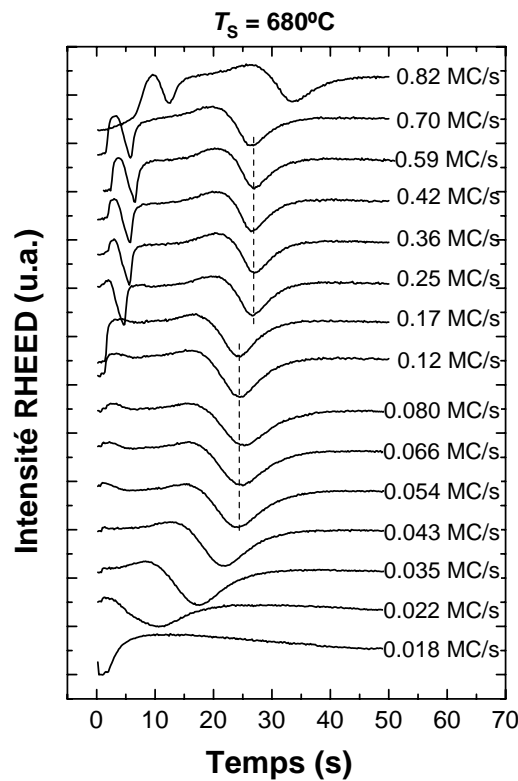


Fig. 23.- Evolution de l'intensité RHEED pendant la désorption de l'In accumulé sur GaN après 1 min d'exposition aux différents flux d'In, mesurée à une température du substrat de 680°C. Les lignes en pointillé indiquent les régimes stables (d'après [Mon03a]).

La variation du transitoire RHEED pendant la désorption de l'In accumulé sur une couche de GaN a été analysée en fonction du flux d'In, comme nous pouvons le voir dans la Fig. 23. Pour garantir que la surface est saturée d'In, le temps d'exposition utilisé est $t_{\text{exp}} = 1$ min. Le cache d'In est fermé à $t = 0$. A partir de cette image, nous pouvons délimiter deux régimes pour lesquels t_D reste approximativement constant (voir lignes en pointillé dans la Fig. 23). Pour les flux d'In très élevés ($\Phi_{\text{Ini}} > 0.8$ MC/s dans Fig. 23), la durée du transitoire augmente rapidement. Ce changement correspond à l'accumulation d'In sous forme de gouttes sur la surface, ce qui a pour effet un diagramme RHEED plus foncé et diffus.

La couverture d'In peut être quantifiée à partir de la durée des transitoires de désorption [Mon03a, Ade03]. La Fig. 24 montre la couverture d'In sur GaN à $T_S = 680^\circ\text{C}$. Les deux régimes stables dans la Fig. 23 correspondent aux couvertures $C_{\text{In}} = 1$ MC et $C_{\text{In}} = 1.7$ MC, en accord avec les prédictions théoriques [Nor99, Che01, Neu03] et les mesures expérimentales par microscopie à champ proche [Che01].

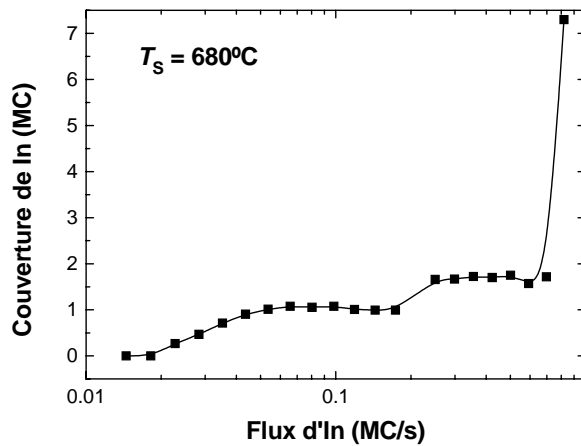


Fig. 24.- Couverture d'In sur la surface du GaN en fonction du flux d'In, mesurée à une température du substrat de 680°C (d'après [Mon03a]).

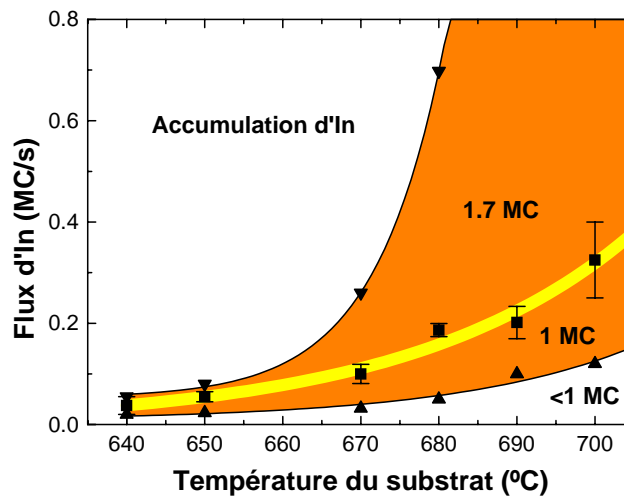


Fig. 25.- Fenêtres de stabilité de la couverture de GaN par 1 MC et 1.7 MC de In, en fonction de la température du substrat et du flux d'In (d'après [Mon03a]).

Dans la Fig. 25 nous pouvons observer l'évolution de ces "fenêtres" de stabilité en fonction du flux d'In et de la température du substrat entre 640°C et 700°C. Pour les températures du substrat plus élevées, le flux d'In doit être plus élevé pour atteindre les régimes stables à cause de l'augmentation de la vitesse de désorption de l'In. Pour des températures plus basses, nous commençons à incorporer de l'indium dans la couche [Ade99, Che01, Mon03b].

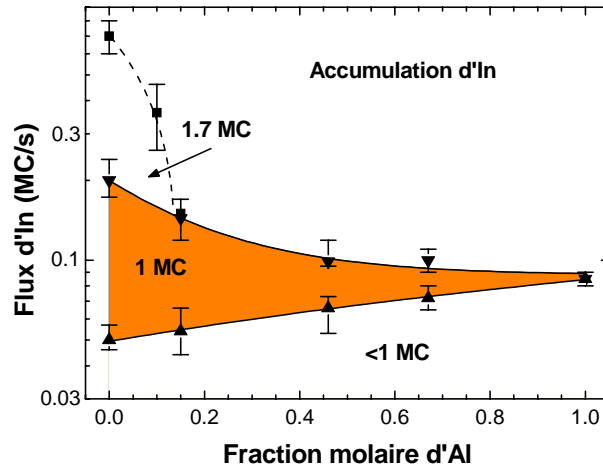


Fig. 26.- Fenêtres de stabilité de la couverture de AlGaIn par 1 MC de In, en fonction de la fraction molaire d'Al et du flux d'In, mesurée à 680°C. La ligne en pointillé indique la limite estimée du régime à 1.7 MC (d'après [Mon03a]).

Nous avons aussi analysé l'évolution des "fenêtres" de stabilité en fonction de la fraction molaire d'Al dans la couche epitaxiale (voir Fig. 26). A $T_S = 680^\circ\text{C}$ seule la couverture par 1 MC d'In est stable sur la surface de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x > 0.15$), et cette fenêtre devient plus étroite pour les contenus d'Al plus élevés. Dans le cas de l'AlN, la fenêtre est très étroite. Toutefois la couverture d'In reste stable dans le temps pour les valeurs <1MC (voir insert dans la Fig. 22).

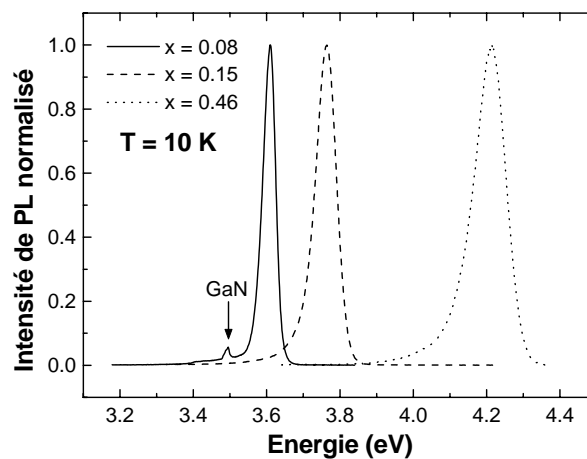


Fig. 27. Spectres de PL des couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ épitaxiées à basse température ($T_S = 680^\circ\text{C}$) et en présence d'un flux d'In de 0.08 MC/s (d'après [Mon03a]).

A partir de la Fig. 26 nous pouvons conclure qu'un flux d'In additionnel autour de 0.08 MC/s permet de stabiliser une monocouche d'indium sur la surface d'AlGaIn,

indépendamment de la fraction molaire de l'alliage. Nous avons synthétisé des couches épitaxiales de AlGaN avec ce flux d'In, dans les conditions stœchiométriques pour l'addition des flux de Ga et d'Al. A cette température de croissance ($T_S = 680^\circ\text{C}$), l'In ne s'incorpore pas dans l'alliage, à la résolution près de la mesure RBS ($\sim 0.01\%$). Les échantillons ne présentent pas de gouttes ou autres défauts macroscopiques. La rugosité de surface mesurée par AFM sur une surface de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ reste dans une fourchette de 0.5 nm à 1.0 nm pour des échantillons de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ $0 \leq x \leq 0.7$. La Fig. 27 montre les spectres de PL à basse température des échantillons d'AlGaN synthétisés avec l'In surfactant. L'émission se déplace vers le bleu pour une composition en Al croissante.

La qualité cristalline des couches d'AlGaN a été évaluée par HRXRD. Les couches nitrures synthétisées selon la direction (0001) présentent une structure colonnaire caractérisée par l'inclinaison (tilt) et la torsion (twist) des domaines colonnaires [Hei00]. L'élargissement du scan ω des réflexions symétriques (000x) est sensible à la taille de grain et à l'inclinaison des colonnes, puisque ces réflexions sont élargies par les dislocations vis avec un vecteur de Burgers $b = \langle 0001 \rangle$. Pour avoir accès à la rotation, liée aux dislocations coin avec un vecteur de Burgers $b = \frac{1}{3} \langle 1120 \rangle$, il faut analyser des réflexions asymétriques à grand angle ψ , telles que la $(10\bar{1}2)$. Les largeurs (FWHM) des ω -scans de la réflexion (0002) des échantillons synthétisés avec et sans In surfactant sont montrées dans la Fig. 28. Nous pouvons observer que les échantillons avec In présentent un faible élargissement de la réflexion, ce qui indique une densité de dislocations vis plus faible. La largeur des réflexions asymétriques est déterminée principalement par le choix du substrat [Mon03a].

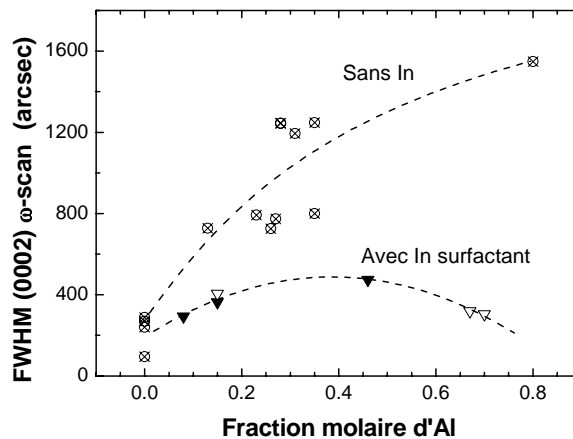


Fig. 28.- Variation de la largeur (FWHM) du ω -scan de la réflexion (0002) en fonction de la fraction molaire d'Al. Dans la série des échantillons sans surfactant In nous avons introduit des résultats obtenus par MBE et par MOVPE.

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

4.3. Croissance de l'AlGaInN

Les difficultés de la croissance des alliages quaternaires AlGaInN résident dans la longueur de liaison et la température de décomposition différentes des composants binaires, ainsi que dans la mobilité et la température de désorption différentes des espèces Al, Ga et In en croissance. Par ailleurs, des problèmes d'immiscibilité sont prédits théoriquement pour le système InN-AlGaIn [Mat97]. La viabilité de la synthèse d'AlGaInN par MOVPE a été démontrée [Yam98, Han00, Kha01, Che02b], mais l'utilisation de la MBE ouvre la possibilité d'élargir la plage des compositions accessibles [Lim00, Mon03b, Dim03].

Un des sujets importants dans le développement des alliages quaternaires est la détermination de la température de croissance optimale. Les composants à base d'Al doivent être synthétisés à une température élevée pour réduire l'incorporation d'oxygène et maintenir une longueur de diffusion des espèces suffisante pendant l'épitaxie. La température standard pour la croissance PAMBE du GaN et de l'AlN reste autour de 700-800°C et 750-900°C respectivement. Par contre, les matériaux à base d'In requièrent une température plus basse, pour prévenir la dissociation de la liaison In-N. La température maximale pour la croissance de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ est donc déterminée par l'incorporation de l'In dans l'AlGaIn, qui est négligeable au-dessus de 650°C. Pour une température du substrat aussi basse, les coefficients de collage de l'Al et du Ga sur la surface sont l'unité. Par contre, l'In présente une tendance à ségréger sur la surface et a une vitesse de désorption importante pour les températures supérieures à 550°C. Donc, pour incorporer de l'In dans l'alliage, l'addition des flux de Ga et d'Al, $\Phi_{\text{Ga}} + \Phi_{\text{Al}}$, doit rester plus basse que le flux d'azote, Φ_{N} , et l'excès de métal doit être fourni par le flux d'In.

Pour garantir un excès d'In suffisant et éviter l'apparition de gouttes sur la surface, le flux d'In doit être ajusté à la valeur correspondant à la formation d'une monocouche d'In sur la surface, selon le diagramme de la Fig. 25 [Mon03a, Mon03b]. Sous ces conditions, on arrive à synthétiser des couches d'alliage quaternaire bidimensionnelles avec une rugosité rms autour de 1.5 nm mesurée par AFM sur une surface de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Les couches sont homogènes en composition, comme nous pouvons le déduire du spectre d'ions rétrodiffusés (RBS) dans la Fig. 29.

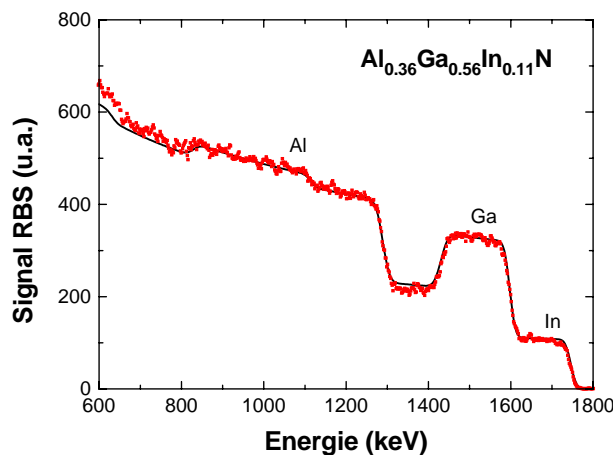


Fig. 29.- Spectre RBS mesuré et simulé (ligne continue) d'un échantillon d'AlGaInN sur un substrat de GaN sur saphir. Les canaux de surface sont indiqués par les éléments correspondants.

La quantité maximale d'In qui peut être incorporée dans l'AlGaInN [Lim00, Mon03b, Hua03] dépend de la température du substrat et de la fraction molaire d'Al [Mon03b], comme nous pouvons le voir dans la Fig. 30. Le mécanisme qui favorise la ségrégation d'In n'est pas complètement clair, même dans le cas de l'InGaN. C'est un fait que la décomposition thermique des liaisons In-N est un mécanisme très actif aux températures de croissance des alliages quaternaires, puisque l'InN se décompose autour de 530°C. D'ailleurs, l'immixtion théorique de l'InN dans AlGaN [Mat97] peut être aussi à l'origine de la limite à l'incorporation de l'In.

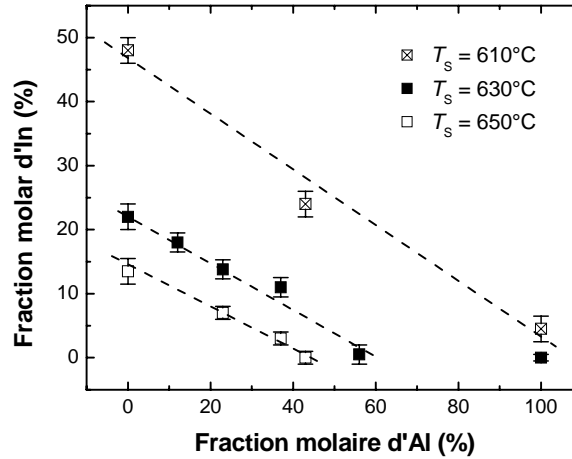


Fig. 30.- Incorporation d'In maximale dans l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{Al}_y\text{N}$ en fonction de la fraction molaire d'Al et de la température du substrat, T_s (d'après [Mon03b]).

Il n'y a pas de modèle général qui explique tous les cas de ségrégation préférentielle pendant la croissance des alliages ternaires et quaternaires III-V [Moi89, Moi89], par laquelle un des éléments du groupe III est poussé vers la surface. Par exemple, dans le cas des matériaux ternaires et hétérostructures III-N, III-As et III-P, la direction et l'ampleur du phénomène de ségrégation suit le même ordre $\text{In} > \text{Ga} > \text{Al}$, tandis que pour les hétérostructures III-Sb, l'Al tend à ségréger sur le GaSb ($\text{Al} > \text{Ga}$). Dans le cas des alliages AlGaInN, l'échange des atomes d'In par du Ga ou de l'Al est énergétiquement favorable à cause des différences d'énergie de liaison pour l'InN, le GaN et l'AlN [$\text{In-N}(\sim 8 \text{ eV}) < \text{Ga-N}(\sim 9 \text{ eV}) < \text{Al-N}(\sim 12 \text{ eV})$] [Sta99], ce qui pourrait expliquer la tendance à ségréger ($\text{In} > \text{Ga} > \text{Al}$). Donc, l'énergie de la liaison Al-N plus forte que celle de Ga-N pourrait être à l'origine de l'augmentation de la ségrégation de l'In lorsqu'on augmente la fraction molaire d'Al dans les alliages quaternaires. La contrainte élastique favorise aussi la ségrégation de l'In, puisque la liaison In-N est plus longue que les liaisons Ga-N et Al-N. Cependant, si la contrainte était la force dominante, nous nous attendrions à une variation de la composition en fonction du substrat (GaN ou SiC) et de l'épaisseur des couches, ce qui n'a pas été observé expérimentalement.

La Fig. 31 montre les spectres de PL à température ambiante des échantillons d'alliages quaternaires avec la même composition d'Al ($x = 0.23$) et différentes compositions d'In. Les spectres sont dominés par l'émission au bord de bande [McI96, Aum99, Ryu02, Dim03], qui se déplace vers le rouge pour une composition d'In croissante. Cette raie de luminescence présente un déplacement de Stokes significatif par rapport au *gap* du matériau mesuré par absorption ou réflexion. Ce déplacement, comparable à celui observé dans l'InGaN [Mar99,

McC03], est dû à la localisation de porteurs dans les inhomogénéités de l'alliage induites par la présence d'In [Zhe00, Chi97, Chi98]. L'émission secondaire observée à plus basse énergie (la bande jaune autour de 2,0-2,5 eV) est attribuée généralement à une transition du niveau donneur résiduel à des niveaux accepteurs générés par les complexes formés par la lacune de Ga et un donneur ($V_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}$, $V_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$) [Neu96, Mat97b, Wal04].

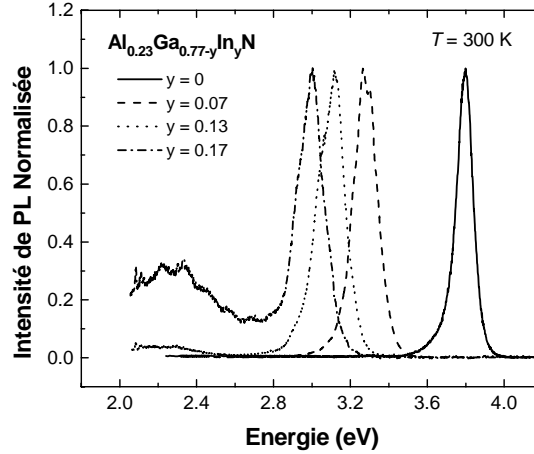


Fig. 31.- Spectres de PL à température ambiante des couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ avec $x = 0.23$ et des contenus d'In différents (d'après [Mon03b]).

La largeur de bande interdite des alliages quaternaires peut être décrite par l'équation empirique suivante:

$$E_G^{\text{AlGaInN}} = xE_G^{\text{AlN}} + (1-x-y)E_G^{\text{GaN}} + yE_G^{\text{InN}} - b_{\text{Al}}x(1-x) - b_{\text{In}}y(1-y)$$

où E_G^{AlGaInN} , $E_G^{\text{AlN}} = 6,2$ eV, $E_G^{\text{GaN}} = 3,39$ eV et $E_G^{\text{InN}} = 0,65$ eV sont les énergies du *gap* de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$, de l'AlN, du GaN et de l'InN respectivement [Vur01, Dav02, Wu02], et $b_{\text{Al}} = 1$ eV [Vur01, Yun02] et b_{In} sont les paramètres de courbure dus à la présence de Al et d'In dans l'alliage. Nous avons calculé un paramètre de courbure $b_{\text{In}} = 2.5 \pm 0.9$ eV à partir des mesures de réflectivité [Mon03b]. Notons que les valeurs préalablement rapportées dans la littérature, qui avaient été calculées en utilisant $E_G^{\text{InN}} = 1,89$ eV, s'étagaient entre 2,5 eV et 8,4 eV [Dim03, Chi03].

4.4. Conclusion

En conclusion, nous avons délimité la plage de températures du substrat et de flux d'In pour les quelles une monocouche 1×1 d'In reste stable sur l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}(0001)$. La présence de cette couche d'In favorise la croissance bidimensionnelle de l'AlGaInN dans les conditions stœchiométriques. Pour les températures de substrat au-dessus de 650°C , l'incorporation d'indium dans l'alliage est négligeable. La caractérisation structurale et optique des couches démontre le comportement surfactant de l'In pendant la croissance PAMBE de l'AlGaInN. L'incorporation d'In dans l'AlGaInN devient significative pour des températures du substrat inférieures à 650°C . L'incorporation d'In dépend de la température du substrat et de la fraction molaire d'Al.

Chapitre 5

Conclusion et perspectives

Le but de ce chapitre est de présenter quelques perspectives intéressantes pour la croissance des matériaux nitrures par épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma. Quoique les possibilités soient multiples, ce chapitre se limite à exposer trois axes de recherche qui sont actuellement dans notre laboratoire, l'électronique inter-sous-bande, l'optoélectronique à base de nitrures dopés en terres rares et l'électronique de spin.

5.1. Application des études

Les semiconducteurs nitrures exposés dans ce travail ouvrent diverses perspectives d'étude, qui sont par exemple:

- La poursuite des études des modes de croissance des couches minces et des nanostructures: InN, AlInN, BQs, avec une attention toute particulière en ce qui concerne la possibilité d'obtenir de nouvelles orientations cristallographiques du matériau, de limiter les effets de contrainte, de réduire la densité de dislocations...
- Le développement de la technologie associée: la morphologie de la surface et le type de dislocations ne sont pas les mêmes dans le matériau fabriqué par MBE et par MOVPE, ce qui peut motiver le développement de nouvelles procédures technologiques spécifiques. D'un autre côté, une réduction au maximum des dimensions des structures est requise pour certaines applications/études des nanostructures, ce qui tend à pousser la maîtrise actuelle de la technologie nitrures vers ses limites.
- La caractérisation de certaines propriétés des matériaux et des nanostructures: les constantes caractéristiques du matériau sont encore trop imprécises pour garantir une bonne modélisation et le dessin précis des composants. Par exemple, l'incertitude dans les constantes élastiques du GaN dépasse le 20%, et les paramètres fondamentaux tels que l'énergie de bande interdite de l'InN et de l'AlN ont été corrigés récemment.
- Le dessin, la fabrication et la caractérisation des composants optoélectroniques ou microélectroniques.

Etant donné ma formation d'ingénieur en composants électroniques et mon expérience dans ce domaine, je préfère aborder les perspectives du point de vue des applications finales. Ce chapitre est limité à trois axes de recherche qui sont actuellement, dans notre laboratoire,

l'électronique inter-sous-bande, l'optoélectronique à base de nitrures dopés en terres rares et l'électronique de spin.

5.1.1. L'électronique inter-sous-bande

La fabrication de composants électroniques basés sur les transitions optiques inter-sous-bande (ISB) des puits quantiques (PQ) et des boîtes quantiques (BQ) a été validée dans l'infrarouge (IR) moyen et lointain en utilisant des matériaux semiconducteurs tels que GaAs/AlGaAs ou InGaAs/AlInAs-sur-InP. Parmi les résultats obtenus les plus remarquables, on notera le développement dans l'infrarouge moyen des détecteurs photoconducteurs à puits quantiques (*quantum well infrared photodetector*, QWIP) [Lev87] et des lasers à cascade quantique [Fai94], qui sont aujourd'hui des composants commercialisés.

Les semiconducteurs nitrures sont de bons candidats servant de base au développement de composants ISB à haute fréquence qui doivent opérer aux longueurs d'onde des télécommunications (1.3-1.55 μm). Cela est dû d'une part à leurs grands *offsets* dans la bande de conduction (1.8 eV dans le système GaN/AlN) et d'autre part au progrès des techniques d'épitaxie dans le contrôle des couches nanométriques de GaN possédant des interfaces abruptes, comme nous l'avons montré dans le chapitre 2.

Les technologies utilisées actuellement dans le domaine des 1.3-1.55 μm sont basées sur des diodes laser, modulateurs et commutateurs inter-bande, généralement à base d'InGaAs(P)-sur-InP. L'utilisation des composants ISB à base de nitrures promet de nombreux avantages, tels que la possibilité d'ajuster la longueur d'onde, la haute vitesse, la possibilité de manier la haute puissance et la robustesse du matériau. On doit souligner que le temps de récupération de l'absorption ISB est particulièrement court dans les semiconducteurs nitrures, typiquement de l'ordre de 150-400 fs par suite de la forte interaction électron-phonon dans ces matériaux fortement ioniques [Iiz00, Heb02, Iiz02]. Ces valeurs sont encourageantes pour la fabrication de commutateurs et modulateurs dans la gamme de 0.1-1 Tbit/s. D'ailleurs, la constante diélectrique des matériaux nitrures est voisine de la moitié de celle des matériaux InGaAs(P)/InP.

Cependant, les performances des composants ISB dans l'IR moyen (10-100 μm) sont en général sévèrement limitées par le couplage électron-phonon, qui induit une relaxation rapide des porteurs de charge. Il est donc intéressant de travailler avec des matériaux ayant une énergie de phonon longitudinal optique (*LO*) la plus élevée possible pour ralentir la relaxation inter-sous-bande dans les PQs. L'énergie remarquablement élevée du phonon *LO* dans GaN et AlN (avoisinant 90 meV contre 36 meV pour GaAs) offre des opportunités très intéressantes dans ce contexte. L'utilisation de ces matériaux pourrait révolutionner les performances attendues pour les composants optoélectroniques ISB fonctionnant dans cette gamme spectrale (détecteurs à puits quantiques, lasers à cascade quantique) et doit permettre d'observer des effets physiques très originaux, en particulier la suppression de la relaxation par émission de phonons *LO* dans des PQs pour des énergies ISB relativement élevées (<90 meV). Enfin, la maturité de la croissance MBE des hétérostructures GaN/AlGaIn permet d'entreprendre le travail d'ingénierie du profil de potentiel et de la structure électronique des puits, qui est indispensable pour observer et exploiter ces effets.

L'absorption ISB aux longueurs d'onde des télécommunications a déjà été observée dans les PQs GaN/Al(Ga)N [Gma01, Kis02, Iiz02, Hel03] et dans les BQs GaN/AlN [Mou03] à température ambiante, comme nous pouvons l'observer dans la Fig. 32. L'intensité de saturation de l'absorption ISB à $1.46 \mu\text{m}$ est inférieure à 0.5 pJ/cm^2 [Iiz00, Heb02, Iiz02], et suffisamment petite pour envisager l'application de ces matériaux pour des commutateurs optiques à haute vitesse. Enfin, le premier QWIP GaN/AlN à $1.55 \mu\text{m}$ a été publié récemment [Hof03]. Malgré ces résultats prometteurs, la technologie des hétérostructures GaN/Al(Ga)N n'est pas encore bien établie du point de vue de la qualité du matériau et du dessin des composants ISB. La réduction des dislocations, la prévention de fissures et le dopage de type n dans les alliages à haute concentration d'Al restent des problèmes à résoudre.

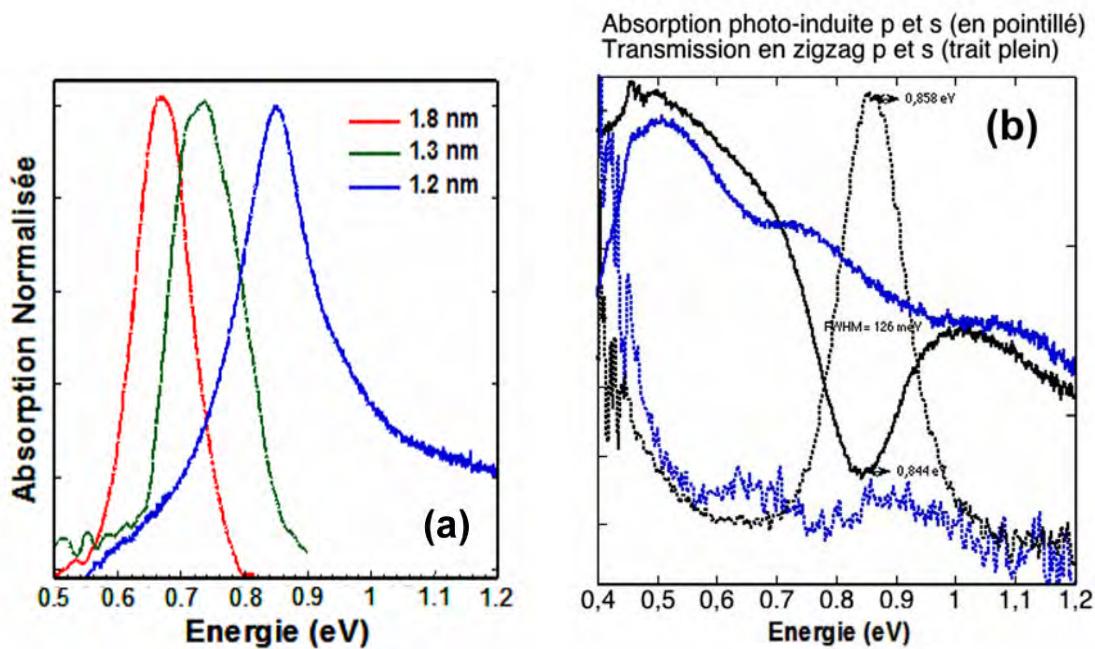


Fig. 32.- (a) Spectres d'absorption normalisés à température ambiante des superréseaux à puits quantiques GaN/AlN avec une barrière d'Al de 6 nm et un puits de 1.2 nm, 1.3 nm et 1.8 nm (d'après [Hel03]). (b) Spectres de transmission et d'absorption photo-induite d'un superréseau à boîtes quantiques GaN/AlN avec une barrière d'AlN de 3 nm et des BQs générées à partir de 4 MC de GaN déposées sous des conditions riches en azote. Les courbes bleues et noires correspondent aux polarisations s et p respectivement (d'après [Tch05]).

La réalisation de ce type de structures est un challenge du point de vue de la croissance des nitrures, puisque nous devons contrôler la synthèse d'hétérostructures très minces avec une densité de dislocations élevée et avec des différences de paramètre de maille significatives dans la région active. L'ingénierie de contrainte devient critique pour éviter l'apparition de fissures et dislocations de *misfit* dans la région active des composants. D'ailleurs, les mécanismes de transport des porteurs dans ces hétérostructures et le comportement électrique des dopants, des dislocations et des défauts ponctuels sont loin d'être compris. En conclusion, l'étude de l'électronique nitrure inter-sous-bande ouvre une orientation de recherche extrêmement intéressante, pas uniquement dans le domaine optique, mais aussi dans le domaine de la croissance, la caractérisation structurale et le transport électrique.

5.1.2. Optoélectronique: le dopage avec des terres rares

Quelques éléments lanthanides ont joué un rôle important dans les applications optoélectroniques et photoniques [Bla94] telles que les lasers à l'état solide (par exemple le laser Nd:YAG), les phosphores pour lampes à couleur et écrans (par exemple Eu et Tb) ou les fibres optiques pour les télécommunications (Er ou Pr). Ces terres rares (TRs) ont une couche intérieure ($4f^n$) partiellement pleine, écrantée de l'environnement par les orbitales extérieures ($5s^2$ et $5p^6$) complètement pleines. Dû à cet écrantage, les transitions intra- $4f$ donnent lieu à des raies optiques très étroites à des longueurs d'onde qui varient de l'ultraviolet jusqu'à l'infrarouge, et sont relativement indépendantes du matériau environnant. Cependant, cette matrice a un effet important sur la probabilité de recombinaison radiative.

En général, le dopage TR des semiconducteurs conventionnels (Si, GaAs, etc.) présente une photo-émission faible à température ambiante liée aux problèmes de solubilité de la TR et à la drastique extinction thermique de la luminescence. Favennec et al. [Fav89] ont montré que la stabilité thermique de l'émission augmente avec l'énergie de la bande interdite de la matrice semiconductrice. Donc, le dopage TR du GaN représente une alternative intéressante aux alliages AlGaInN pour la fabrication des émetteurs visibles et infrarouges [Ste02].

En théorie, les transitions radiatives intra- $4f$ dans les TRs sont interdites selon la règle de sélection de Laporte. Dans les semiconducteurs III-V, l'incorporation de la TR dans le site du cation doit générer une asymétrie cristalline qui relaxe la règle de sélection et augmente la probabilité des transitions intra- $4f$. Toutefois ces transitions $4f-4f$ ne sont pas complètement permises, ce qui donne des temps de déclin de $\sim 1 \mu\text{s}$ à 1ms pour les systèmes dopés TR. Dans le GaN wurtzite, les ions TR ont un niveau d'activité optique élevé due au caractère ionique des liaisons atomiques et à l'asymétrie caractéristique du réseau hexagonal. L'obtention de lumière visible à partir du GaN:RE a été démontrée via la photoluminescence, la cathodoluminescence et l'électroluminescence [Ste02]. L'efficacité radiative de la transition intra-TR est une fonction complexe de la qualité cristalline du GaN et de la concentration des atomes de TR.

Le dopage TR du GaN peut être réalisé par implantation ionique [Wil94, Tor97, Han98, Loz00] ou par introduction *in situ* pendant la croissance. L'implantation est une procédure simple qui permet un bon contrôle du dopage indépendamment des conditions de croissance, mais les défauts introduits dans le GaN pendant l'implantation ne peuvent pas être complètement éliminés par recuit. Ces défauts peuvent être évités par dopage *in situ* pendant la croissance. Cependant, dans ce matériau de bonne qualité cristalline la recombinaison via les TRs est en concurrence avec les recombinaisons radiatives intrinsèques du GaN, avec des temps de vie beaucoup plus courts. En outre, le dopage *in situ* nécessite une bonne connaissance des perturbations de la cinétique de croissance liées à la présence des TRs.

Pour améliorer l'efficacité radiative des TR dans le GaN, notre laboratoire a proposé l'incorporation des ions TR dans les boîtes quantiques GaN ou InGaIn. Le confinement des porteurs dans les BQs, l'absence de dislocations dans les boîtes et l'augmentation du temps de vie radiative due à l'intense champ électrique doit favoriser la recombinaison via les ions de terres rares. Dans ce contexte, nous avons réussi à doper les BQs GaN/AlN avec Eu, ce qui permet d'obtenir de la luminescence intense et thermiquement stable autour de 620 nm (rouge), ce qui correspond à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ des ions Eu^{3+} [Hor04]. Subséquemment, nous avons obtenu une luminescence bleue à 465 nm des BQs GaN/AlN dopées Tm

(transition $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ des ions Tm^{3+}) [And05], et verte à partir de BQs GaN/AlN dopées Tb [Hor05]. Dans la Fig. 33 nous montrons des photographies de la luminescence des superréseaux à BQs nitrures dopés Tm, Tb et Eu (de gauche à droite). La combinaison adéquate de ces TRs nous permet de réaliser des échantillons à luminescence blanche, comme nous le montrons aussi dans la même Figure, dans la photographie à droite.

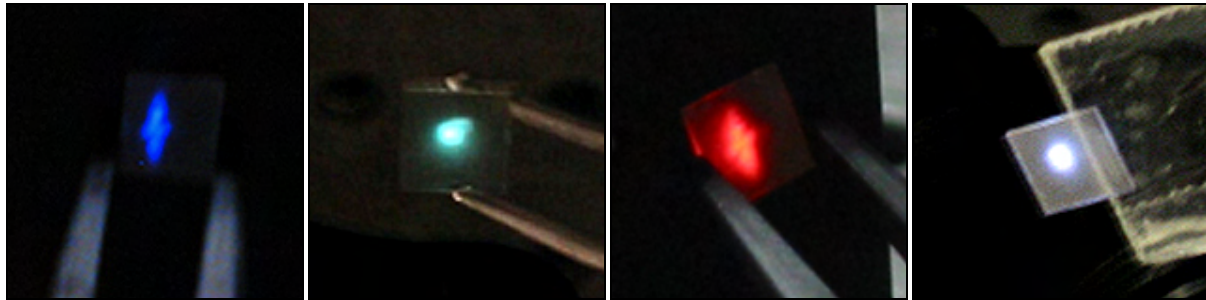


Fig. 33.- Photographies des échantillons à superréseaux de BQs dopés TR, excités avec un laser UV. Les couleurs bleu, vert et rouge sont obtenues par dopage avec Tm, Tb et Eu respectivement. La lumière blanche est obtenue par la combinaison pondérée des terres rares mentionnées.

Malgré ces résultats prometteurs, il reste beaucoup de travail avant d'arriver à un composant GaN:TR. D'abord, l'injection de courant dans les BQs GaN:RE synthétisées sur AlN présente des problèmes liés à la haute résistivité de l'AlN. Donc, pour la fabrication de diodes électroluminescentes, il est préférable d'utiliser des BQs de InGaIn dans une matrice de GaN ou d'AlGaIn. L'interaction des TR dans les alliages ternaires et le dopage p et n de l'AlGaIn sont des sujets à étudier. D'autre part, les mécanismes d'excitation des ions TR ne sont pas encore clairs, et leur identification pourrait être fondamentale pour optimiser l'efficacité radiative des structures.

5.1.3. L'électronique de spin

La découverte qu'un courant électrique polarisé en spin peut se propager dans les semiconducteurs pendant un temps suffisamment long [Kik98] a suscité un grand intérêt sur l'utilisation du spin, en plus de la charge, pour transporter l'information. Cette technologie pourrait transformer le monde des télécommunications et l'informatique par l'implantation d'une nouvelle génération de composants logiques à très basse puissance tels que les mémoires (MRAM) et les capteurs [Div95].

Un intérêt clé pour l'électronique de spin est l'injection du spin dans les composants électroniques à partir d'un semiconducteur ferromagnétique. Cependant, les semiconducteurs conventionnels ne sont pas magnétiques. Une approche vers la fabrication d'un semiconducteur ferromagnétique consiste à introduire un métal magnétique dans un semiconducteur non-magnétique. En suivant cette approche, à la fin des années 1980, des chercheurs à IBM ont synthétisé des semiconducteurs magnétiques dilués (SMDs) basés sur des matériaux arséniures qui montraient un comportement ferromagnétique à basse température [Mun89, Ohn91]. Une avance importante dans ce domaine était l'observation de ferromagnétisme dans InAs et GaAs dopés Mn à des températures jusqu'à 110 K [Wol01]. Dans ce cas, il est accepté que l'interaction entre les spins localisés (liés aux impuretés magnétiques comme le Mn) se fait à travers un gaz de trous dans la bande de valence.

La prédiction de ferromagnétisme à température ambiante dans des matériaux à grande bande interdite publiée par Dietl et al. [Die00] en 2000 a poussé la recherche sur de nouveaux matériaux SMD au niveau mondial. La théorie de Dietl et al. prédit du ferromagnétisme à température ambiante pour le GaN de type p pour une concentration de trous supérieure à 10^{20} cm^{-3} . Ce niveau de dopage n'est pas réaliste avec la technologie nitrure actuelle. Cependant, un certain nombre de publications récentes reportent du ferromagnétisme à température ambiante dans le GaMnN [Ree01]. Bien que l'origine du magnétisme reste encore inconnue, il n'y a pas d'accord sur la température de Curie [Lit01]. Pour des concentrations de Mn supérieures à 10%, il y a une apparition de phases secondaires telles que Mn_3N_2 , MnN_4 , GaMn_3N ou $\text{Mn}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}$.

D'autres métaux de transition $3d$ tels que le V, le Fe ou le Cr pourraient aussi induire du ferromagnétisme dans le GaN d'après les calculs [Sat01, Wu03, Gra03, Das04]. Du ferromagnétisme à température ambiante a été observé récemment dans GaN et AlN dopés au Cr [Par02, Has02, Yan02, Wu03, Liu04].

En conclusion, les résultats sur les SMDs formés par substitution des cations du GaN par des métaux de transition sont prometteurs. Il existe déjà quelques rapports qui montrent des températures de Curie dépassant 300K. Cependant, il y a de désaccords importants dans les propriétés magnétiques publiées et la reproductibilité des échantillons est douteuse. L'observation de ferromagnétisme dans ces matériaux doit être accompagnée d'une analyse structurale soignée, pour pouvoir identifier l'origine du magnétisme. Une étude détaillée de la modification de la cinétique de croissance du GaN par la présence des métaux de transition est nécessaire pour comprendre la dispersion des résultats.

5.2. Conclusion

Les études de croissance recompilées dans ce mémoire sont une base de travail qui peut être appliquée à divers domaines de la technologie nitrure. Dans ce chapitre de perspectives, nous nous sommes centrés sur trois champs courants dans notre laboratoire. Le travail sur l'électronique inter-sous-bande se développe dans le cadre du projet européen « Nitwave », initié en juin 2004, en collaboration avec l'Université Paris-Sud, l'Université de Neuchâtel, l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, le Forschungsverbund Berlin, la Technische Universität Wien, UNIPRESS et TopGaN. Ce projet sert de base à la thèse doctorale de Fabien Guillot, que j'ai l'honneur de diriger. Les études de dopage TR se développent dans le cadre d'un accord bilatéral avec l'entreprise japonaise NGK, sous la direction de Bruno Daudin. Ce sujet constitue le travail principal de Yuji Hori et Thomas Andreev, avec qui j'ai le plaisir de collaborer. Finalement, les études sur les semiconducteurs magnétiques dilués à base de nitrures sont coordonnées par Henri Mariette, et la croissance de GaMnN est réalisée actuellement par Eirini Sarigiannidou.

Références

- [Ade99] C. Adelman, R. Langer, G. Feuillet, and B. Daudin, *Appl. Phys. Lett.* 75, 3518 (1999)
- [Ade02] C. Adelman, J. Brault, D. Jalabert, P. Gentile, H. Mariette, Guido Mula, and B. Daudin, *J. Appl. Phys.* 91, 9638 (2002)
- [Ade03] C. Adelman, J. Brault, G. Mula, B. Daudin, L. Lymperakis, and J. Neugebauer, *Phys. Rev. B* 67, 165419 (2003)
- [Ade03b] C. Adelman, E. Sarigiannidou, D. Jalabert, Y. Hori, J.L. Rouvière, B. Daudin, S. Fanget, C. Bru-Chevallier, T. Shibata and M. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* 82, 4154 (2003)
- [Alv03] H. Alves, F. Leiter, D. Pfisterer, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, S. Einfeld, H. Heinke, and D. Hommel, *phys. stat. sol. (c)* 6, 1770 (2003)
- [Ama86] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* 48, 353 (1986)
- [Ama89] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L2112 (1989)
- [And05] T. Andreev, Y. Hori, X. Biquard, E. Monroy, D. Jalabert, A. Farchi, M. Tanaka, O. Oda, Le Si Dang, and B. Daudin, *Phys. Rev. B* 71, 115310 (2005)
- [Aum99] M. E. Aumer; S. F. LeBoeuf, F. G. McIntosh, and S. M. Bedair, *Appl. Phys. Lett.* 75, 3315 (1999)
- [As99] D. J. As, T. Simonsmeier, J. Busch, B. Schöttker, M. Lübbers, J. Mimkes, D. Schikora, K. Lischka, W. Kriegseis, W. Burkhardt, and B. K. Meyer, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4S1, G3.24 (1999)
- [Bla94] G. Blasé and B. C. Grabmaier, “Luminescence materials”. Springer-Verlag (Berlin, 1994)
- [Bun99] C. Bungaro, K. Rapcewicz, and J. Bernholc, *Phys. Rev. B* 59, 9771 (1999)
- [Cap95] R. B. Capaz, H. Lim, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 51, 17755 (1995)
- [Che01] H. Chen, R. M. Feenstra, J. Northrup, J. Neugebauer, and D. W. Greve, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 6, 11 (2001)
- [Che02] C. H. Chen, L. Y. Huang, Y. F. Chen, H. X. Jiang, J. Y. Li, *Appl. Phys. Lett.* 80, 1397 (2002)
- [Che02b] C. Chen, J. Yang, M.-Y. Ryu, J. Zhang, E. Kuokstis, G. Simin, and M. A. Khan, *Jpn. J. Appl. Phys., Part I* 41, 1924 (2002)
- [Chi97] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* 70, 2822 (1997)
- [Chi98] S. F. Chichibu, A. C. Abare, M. S. Minsky, S. Keller, S. B. Fleischer, J. E. Bowers, E. Hu, U. K. Mishra, L. A. Coldren, S. P. DenBaars, and T. Sato, *Appl. Phys. Lett.* 73, 2006 (1998)
- [Chi03] R. Chierchia, T. Böttcher, H. Heinke, S. Einfeldt, S. Frigge, and D. Hommel, *J. Appl. Lett.* 93, 8918 (2003)
- [Cui03] Y. Cui, V. K. Lazarov, M. M. Goetz, H. Liu, D. P. Robertson, M. Gajdardziska-Josifovska, and L. Li, *Appl. Phys. Lett.* 82, 4666 (2003)
- [Das04] G. P. Das, B. K. Rao, and P. Jena, *Phys. Rev. B* 69, 214422 (2004)
- [Dau96] B. Daudin, J. L. Rouvière, and M. Arley, *Appl. Phys. Lett.* 69, 2480 (1996)
- [Dau97] B. Daudin, F. Widmann, G. Feuillet, Y. Samson, M. Arlery, and J. L. Rouvière, *Phys. Rev. B* 56, R7069 (1997)

- [Dav02] V. Y. Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, and J. Graul, *Phys. Status Solidi B* 229, R1 (2002)
- [Die00] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* 287, 1019 (2000)
- [Dim03] E. Dimakis, A. Georgakilas, M. Androulidaki, K. Tsagaraki, G. Kittler, F. Kalaitzakis, D. Cengher, E. Bellet-Amalric, D. Jalabert, and N. T. Pelekanos, *J. Cryst. Growth* 251, 476 (2003)
- [Div95] D. P. DiVincenzo, *Science* 270, 255 (1995)
- [Fai94] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho, *Science* 264, 553 (1994)
- [Fav89] P. N. Favennec, H. L'Haridon, M. Salvi, D. Moutonnet, and Y. LeGuillou, *Electron. Lett.* 25, 718 (1989)
- [Fee02] R. M. Feenstra, J. E. Northrup, and J. Neugebauer, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 7, 3 (2002)
- [Feu97] G. Feuillet, H. Hamaguchi, K. Ohta, P. Hacke, H. Okumura, and S. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1025 (1997)
- [Gma01] C. Gmachl, H.M. Ng, S.-N.G. Chu, and A.Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.* 77, 3722 (2000); C. Gmachl, H.M. Ng, and A.Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.* 79, 1590 (2001)
- [Gog03] N. Gogneau, D. Jalabert, E. Monroy, T. Shibata, M. Tanaka, and B. Daudin, *J. Appl. Phys.* 94, 2254 (2003)
- [Gog04] N. Gogneau, D. Jalabert, E. Monroy, E. Sarigiannidou, J.L.Rouvière, T.Shibata, M.Tanaka, J.M. Gerard, B. and Daudin, *J. Appl. Phys* 96, 1104 (2004)
- [Gog04b] N. Gogneau, F. Fossard, E. Monroy, S. Monnoye, H. Mank, and B. Daudin, *Appl. Phys. Lett.* 84, 4224 (2004)
- [Gog05] N. Gogneau et al. (unpublished)
- [Gra96] N. Grandjean and J. Massies, *Phys. Rev. B* 53, R13231 (1996)
- [Gra03] N. Grandjean, A. Dussaigne, S. Pezzagna, and P. Vennéguès, *J. Cryst. Growth* 251, 460 (2003)
- [Gra03] T. Graf, S. T. B. Goennenwein, and M. S. Brandt, *phys. stat. sol. (b)* 239, 277 (2003)
- [Gre03] D. S. Green, E. Haus, F. Wu, L. Chen, U. K. Mishra, J. S. Speck, *J. Vac. Sci. Technol. B* 21, 1804 (2003)
- [Guh97] S. Guha, N. A. Bojarczuk, and F. Cardone, *Appl. Phys. Lett.* 71, 1685 (1997)
- [Han98] D. M. Hansen, R. Zhang, N. R. Perkin, S. Safvi, L. Zhang, K. L. Bray, and T. F. Keuch, *Appl. Phys. Lett.* 72, 1244 (1998)
- [Han00] J. Han, J. J. Figiel, G. A. Petersen, S. M. Meyers, M. H. Crawford, and M. A. Banas, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, 2372 (2000)
- [Han01] P. Han, Z. Wang, X. Duan, and Z. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 78, 3974 (2001)
- [Han02] J. Han and A. V. Nurmikko, *IEEE J. Quantum Electron.* 8, 289 (2002)
- [Has02] M. Hashimoto, Y.-K. Zhou, M. Kanamura, and H. Asahi, *Sol. State Commun.* 122, 37 (2002)
- [Hau02] E. Haus, I. P. Smorchkova, B. Heying, P. Fini, C. Poblentz, T. Mates, U. K. Mishra, and J. S. Speck, *J. Cryst. Growth* 24, 55 (2002)
- [Heb02] J.D. Heber, C. Gmachl, H. M. Ng, and A. Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.* 81, 1237 (2002)
- [Hei00] H. Heinke, V. Kirchner, S. Einfeldt, and D. Hommel, *Appl. Phys. Lett* 77, 2145 (2000)
- [Hel96] E. S. Hellman, D. N. E. Buchanan, D. Wiesmann, and I. Brener, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 1, 16 (1996)
- [Hel98] E. S. Hellman, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 3, 11 (1998)

- [Hel99] R. Held, G. Nowak, B. E. Ishaug, S. M. Seuter, A. Parkhomovsky, A. M. Dabiran, P. I. Cohen, I. Grzegory and S. Porowski, *J. Appl. Phys.* 85, 7697 (1999).
- [Hel00] R. Held, B. E. Ishaug, A. Parkhomovsky, A. M. Dabiran, and P. I. Cohen, *J. Appl. Phys.* 87, 1219 (2000)
- [Hel03] A. Helman, M. Tchernycheva, A. Lusson, E. Warde, F.H. Julien, Kh. Moumanis, G. Fishman, E. Monroy, B. Daudin, D. Le Si Dang, E. Bellet-Amalric, and D. Jalabert, *Appl. Phys. Lett.* 83, 5196 (2003)
- [Hey00] B. Heying, I. Smorchkova, C. Poblenz, C. Elsass, P. Fini, S. Den Baars, U. Mishra, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* 77, 2885 (2000)
- [Hof03] D. Hofstetter, S.-S. Schad, H. Wu, W. J. Schaff, and L. F. Eastman, *Appl. Phys. Lett.* 83, 572 (2003)
- [Hoo04] S. E. Hooper, M. Kauer, V. Bousquet, K. Johnson, J. M. Barnes, and J. Heffernan, *Electron. Lett.* 40, 33 (2004)
- [Hor04] Y. Hori, X. Biquard, E. Monroy, D. Jalabert, F. Enjalbert, Le Si Dang, M. Tanaka, O. Oda, and B. Daudin, *Appl. Phys. Lett.* 84, 206 (2004)
- [Hor05] Y. Hori, T. Andreev, D. Jalabert, E. Monroy, Le Si Dang, M. Tanaka, O. Oda, and B. Daudin, *Appl. Phys. Lett.* (submitted)
- [Hua01] D. Huang, P. Visconti, K. M. Jones, M. A. Reshchikov, F. Yun, A. A. Baski, T. King, and H. Morkoç, *Appl. Phys. Lett.* 78, 4145 (2001)
- [Hua02] 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)
- [Hua03] J. S. Huang, X. Dong, X. D. Luo, D. B. Li, X. L. Liu, Z. Y. Xu, and W. K. Ge, *J. Crystal Growth* 247, 84 (2003)
- [Hyt98] M.J. Hÿtch, E. Snoeck and R. Kilaas, *Ultramicroscopy* 74, 131 (1998)
- [Iiz00] N. Iizuka, K. Kaneko, N. Suzuki, T. Asano, S. Noda, and O. Wada, *Appl. Phys. Lett.* 77, 648 (2000)
- [Iiz02] N. Iizuka, K. Kaneko, and N. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* 81, 1803 (2002)
- [Ili01] E. Iliopoulos, K. F. Ludwig Jr., T. D. Moustakas, Ph. Komniou, Th. Karakostas, G. Nouet, S. N. G. Chu, *Mat. Sci. Eng. B* 87, 227 (2001)
- [Ili02] E. Iliopoulos and T. D. Moustakas, *Appl. Phys. Lett.* 81, 295 (2002)
- [Kaz98] A. Kazimirov, G. Scherb, J. Zegenhagen, T. L. Lee, M. J. Bedzyk, M. K. Kelly, H. Angerer, and O. Ambacher, *J. Appl. Phys.* 84, 1703 (1998)
- [Kha01] M. A. Khan, V. Adivarahan, J. P. Zhang, C. Chen, E. Kuokstis, A. Chitnis, M. Shatalov, J. W. Yang, and G. Simin, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, L1308 (2001)
- [Kik98] J. M. Kikkawa and D. D. Awschalom, *Phys Rev Lett.* 80, 4313(1998)
- [Kim00] H. S. Kim, R. A. Mair, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* 76, 1252 (2000)
- [Kip03] G. Kipshidze, V. Kuryatkov, K. Zhu, B. Borisov, M. Holtz, S. Nikishin, and H. Temkin, *J. Appl. Phys.* 93, 1363 (2003)
- [Kis02] K. Kishino, A. Kikuchi, H. Kanazawa, and T. Tachibana, *Appl. Phys. Lett.* 81, 1234 (2002)
- [Kru01] C. Kruse, S. Einfeldt, T. Böttcher, and D. Hommel, *Appl. Phys. Lett.* 79, 3425 (2001)
- [Ler99] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies, and P. Gibart, *J. Appl. Phys.* 86, 3721 (1999)
- [Lev87] B. F. Levine, K. K. Choi, C. G. Bethea, J. Walker, and R. J. Malik, *Appl. Phys. Lett.* 50, 1092 (1987)
- [Li01] J. Li, K. B. Nam, K. H. Kim, J. Y. Lin, H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* 78, 61 (2001)
- [Lim00] A. P. Lima, C. R. Miskys, U. Karrer, O. Ambacher, A. Wenzel, B. Rauschenbach, and M. Stutzmann, *J. Cryst. Growth* 220, 341 (2000)

- [Lit01] V. I. Litinov and V. K. Dugqev, *Phys. Rev. Lett.* 86, 5593 (2001)
- [Liu04] H. X. Liu, Stephen Y. Wu, R. K. Singh, Lin Gu, David J. Smith, N. Newman, N. R. Dilley, L. Montes, and M. B. Simmonds, *Appl. Phys. Lett.* 85, 4076 (2004)
- [Loz00] H. J. Lozykowski, W. M. Jadwisienczak, and I. Brown, *J. Appl. Phys.* 88, 210 (2000)
- [McI96] F. G. McIntosh, K. S. Boutros, J. C. Roberts, S. M. Bedair, E. L. Piner, and N. A. El-Masry, *Appl. Phys. Lett.* 68, 40 (1996)
- [Man71] H. M. Manasevit, F. M. Erdmann, W. I. Simpson, *J. Electrochem. Soc.* 118, 1864 (1971)
- [Mar69] H. P. Maruska, J. J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* 15, 327 (1969)
- [Mar99] R. W. Martin, P. G. Middleton, K. P. O'Donnell, and W. Van der Stricht, *Appl. Phys. Lett.* 74, 263 (1999)
- [Mar01] E. Martinez-Guerrero, B. Daudin, G. Feuillet, H. Mariette, Y. Genuist, S. Fanget, A. Phillippe, C. Dubois, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, P. Aboughe Nze, T. Chassagne, Y. Monteil, H. Gamez-Cuatzin, and J. Tardy, *Mat. Sci. Eng. B* 82, 59 (2001)
- [Mar02] E. Martinez-Guerrero, E. Bellet-Amalric, L. Martinet, G. Feuillet, B. Daudin, H. Mariette, P. Holliger, C. Dubois, C. Bru-Chevallier, P. Aboughe Nze, T. Chassagne, G. Ferro, and Y. Monteil, *J. Appl. Phys.* 91, 4983 (2002)
- [Mat97] T. Matsuoka, *Appl. Phys. Lett.* 71, 105 (1997)
- [Mat97b] T. Mattila and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* 59, 13146 (1997)
- [McC03] M. D. McCluskey, C. G. Van der Walle, L. T. Romano, B. S. Krusor, and N. M. Johnson, *J. Appl. Phys.* 93, 4340 (2003)
- [McI96] F. G. McIntosh, K. S. Boutros, J. C. Roberts, S. M. Bedair, E. L. Piner, and N. A. El-Masry, *Appl. Phys. Lett.* 68, 40 (1996)
- [Moi89] J. M. Moison, C. Guille, F. Houzay, F. Barthe, and M. Van Rompay, *Phys. Rev. B* 40, 6149 (1989)
- [Moi89] J. M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, J. M. Gérard, B. Jusserand, J. Massies, and F. S. Sandroff, *J. Cryst. Growth* 111, 141 (1991)
- [Mon03a] E. Monroy, B. Daudin, E. Bellet-Amalric, N. Gogneau, D. Jalabert, F. Enjalbert, J. Brault, J. Barjon, and Le Si Dang, *J. Appl. Phys.* 93, 1550 (2003)
- [Mon03b] E. Monroy, N. Gogneau, F. Enjalbert, F. Fossard, D. Jalabert, E. Bellet-Amalric, Le Si Dang, and B. Daudin, *J. Appl. Phys.* 94, 3121 (2003)
- [Mon04a] E. Monroy, E. Sarigiannidou, F. Fossard, N. Gogneau, E. Bellet-Amalric, J.-L. Rouvière, S. Monnoye, H. Mank, and B. Daudin, *Appl. Phys. Lett.* 84, 3684 (2004)
- [Mon04b] E. Monroy, T. Andreev, P. Holliger, E. Bellet-Amalric, T. Shibata, M. Tanaka, and B. Daudin, *Appl. Phys. Lett.* 84, 2554 (2004)
- [Mon04c] E. Monroy, M. Hermann, E. Sarigiannidou, T. Andreev, P. Holliger, S. Monnoye, H. Mank, B. Daudin, M. Eickhoff, *J. Appl. Phys.* 96, 3709 (2004)
- [Mou03] Kh. Moumanis, A. Helman, F. Fossard, M. Tchernycheva, A. Lusson, F. H. Julien, B. Damilano, N. Grandjean, and J. Massies, *Appl. Phys. Lett.* 82, 868 (2003)
- [Mul01] G. Mula, C. Adelman, S. Moehl, J. Oullier, and B. Daudin, *Phys. Rev. B* 64, 5406 (2001)
- [Mun89] H. Munkata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, and L. Esaki, *Phys. Rev. Lett.* 69, 1849 (1989)
- [Nak91] S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L1705 (1991)
- [Nak92a] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *J. Appl. Phys.* 71, 5543 (1992)
- [Nak92b] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, N. Iwasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, L139 (1992)
- [Nak93] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, *J. Appl. Phys.* 74, 3911 (1993)
- [Nak94a] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* 64, 1687 (1994)
- [Nak94b] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, *J. Appl. Phys.* 76, 8189 (1994)

- [Nak97] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Mukai, T. Matsushita, Y. Sugimoto, and H. Kiyoko, *Appl. Phys. Lett.* 70, 868 (1997)
- [Neu96] J. Neugebauer and C. G. Van der Walle, *Appl. Phys. Lett.* 69, 503 (1996)
- [Neu03] J. Neugebauer, T. K. Zywietz, M. Scheffler, J. E. Northrup, H. Chen, and R. M. Feenstra, *Phys. Rev. Lett.* 90, 056101 (2003)
- [Nor99] J. E. Northrup and J. Neugebauer, *Phys. Rev. B* 60, R8473 (1999)
- [Nor00] J. E. Northrup, J. Neugebauer, R. M. Feenstra, and A. R. Smith, *Phys. Rev. B* 51, 9932 (2000)
- [Nor05] J. E. Northrup, *Appl. Phys. Lett.* 86, 122108 (2005)
- [Ohn91] H. Ohno, H. Munekata, S. von Molnar, and L. L. Chang, *J. Appl. Phys.* 69, 6103 (1991)
- [Oka99] Y. Okamoto, S. Hashigushi, Y. Okada, and M. Kawabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, L230 (1999)
- [Pan71] J. I. Pankove, E. A. Miller, J. E. Berkeyheiser, *RCA Rev.* 32, 383 (1971)
- [Par02] S. E. Park, H.-J. Lee, Y. C. Cho, S.-Y. Jeong, C. R. Cho, and S. Cho, *Appl. Phys. Lett.* 80, 4187 (2002)
- [Pez04] S. Pezzagna, P. Vennéguès, N. Grandjean, and J. Massies, *J. Cryst. Growth* 269, 249 (2004)
- [Pon96] F. A. Ponce, D. P. Bour, W. T. Young, M. Saunders, and J. W. Streeb, *Appl. Phys. Lett.* 69, 337 (1996)
- [Pta01a] A. J. Ptak, T. H. Myers, L. T. Romano, C. G. Van de Walle, and J. E. Northrup, *Appl. Phys. Lett.* 78, 285 (2001)
- [Pta01b] A. J. Ptak, L. Wanf, N. C. Giles, T. H. Myers, L. T. Romano, C. Tian, R. A. Hockett, S. Mitha, and P. Van Lierde, *Appl. Phys. Lett.* 79, 4524 (2001)
- [Raj04] 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)
- [Ran03] V. Ranjan, G. Allan, C. Priester, and C. Delerue, *Phys. Rev. B* 68, 5305 (2003)
- [Ram99] V. Ramachandran, R. Feenstra, W. L. Sarney, L. Salamanca-Riba, J. E. Northrup, L. T. Romano, and D. W. Greve, *Appl. Phys. Lett.* 75, 808 (1999)
- [Ram00] V. Ramachandran, R. Feenstra, J. E. Northrup, and D. W. Greve, *Nitride J. Semicond. Res.* 5S1, W3.65 (2000)
- [Ree01] M. L. Reed, N. A. El-Masry, H. H. Stadelmaier, M. K. Ritums, M. J. Reed, C. A. Parker, J. C. Robertes and S. M. Bedair, *Appl. Phys. Lett.* 79, 3473 (2001)
- [Rom00] L. T. Romano, J. E. Northrup, A. J. Ptak, and T. H. Myers, *Appl. Phys. Lett.* 77, 2479 (2000)
- [Rou98] J. L. Rouvière, J. L. Weyher, M. Seelmann-Eggebert, and S. Porowski, *Appl. Phys. Lett.* 73, 668 (1998)
- [Ryu02] M.-Y. Ryu, C. Q. Chen, E. Kuokstis, J. W. Yang, G. Simin, and M. A. Khan, *Appl. Phys. Lett.* 80, 3730 (2002)
- [Sar05] E. Sarigiannidou, E. Monroy, N. Gogneau, G. Radtke, P. Bayle-Guillemaud, E. Bellet-Amalric, B. Daudin, and J.L. Rouvière, *Appl. Phys. Lett.* (Submitted)
- [Sas88] T. Sasaki and T. Matsuoka, *J. Appl. Phys.* 64, 4531 (1988)
- [Sat01] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, L485, (2001)
- [See97] M. Seelmann-Eggebert, J. L. Weyher, H. Obloh, H. Zimmermann, A. Rar, and S. Porowski, *Appl. Phys. Lett.* 71, 2635 (1997)
- [Sha02] M. Shatalov, J. Zhang, A. S. Chitnis, V. Adivarahan, J. Yang, G. Simin, and M. A. Khan, *IEEE J. Selected Topics Quantum Electron.* 8, 302 (2002)

- [She99] X.-Q. Shen, T. Ide, S.-H. Cho, M. Shimizu, S. Hara, H. Okumura, S. Sonoda, and S. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, L16 (1999)
- [She00] X.-Q. Shen, T. Ide, S.-H. Cho, M. Shimizu, S. Hara, and H. Okumura, *Appl. Phys. Lett.* 77, 4013 (2000)
- [Smo00] I. P. Smorchkova, E. Haus, B. Heying, P. Kozodoy, P. Fini, J. P. Ibbetson, S. Keller, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.* 79, 718 (2000)
- [Sta99] C. Stampfl and C. G. Van der Walle, *Phys. Rev. B* 59, 5521 (1999)
- [Ste02] A. J. Steckl, J. C. Heikenfeld, D.-S. Lee, M. J. Garter, C. C. Baker, Y. Wang, and R. Jones, *IEEE J. Selected Topics in Quantum Electron.* 8, 749 (2002)
- [Sti00] J. N. Stirman, F. A. Ponce, A. Pavlovska, I. S. T. Tsong, and D. J. Smith, *Appl. Phys. Lett.* 76, 822 (2000)
- [Sum99] M. Sumiya, M. Tanaka, K. Ohtsuka, S. Fuke, T. Ohnishi, I. Onkubo, M. Yoshimoto, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* 75, 674 (1999)
- [Tch05] M. Tchernycheva, F. Guillot, L. Nevou, E. Monroy, L. Doyennette, A. Helman, R. Colombelli, F. H. Julien, T. Shibata, and M. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* (Submitted)
- [Tha04] G. Thaler, R. Frazier, B. Gila, J. Stapleton, M. Davidson, C. R. Abernathy, S. P. Pearson, and C. Segre, *Appl. Phys. Lett.* 84, 1314 (2004)
- [Tor97] J. T. Torvik, C. H. Qiu, R. J. Feurstein, J. I. Pankove, and F. Namavar, *J. Appl. Phys.* 81, 6343 (1997)
- [Tuo05] F. Tuomisto, K. Saarinen, B. Lucznik, I. Grzegory, H. Teisseyre, T. Suski, S. Porowski, P. R. Hageman, and J. Likonen, *Appl. Phys. Lett.* 86, 031915 (2005)
- [Van04] B. L. VanMil, Huicheng Guo, L. J. Holbert, Kyoungnae Lee, T. H. Myers, Ting Liu, and D. Korakakis, *J. Vac. Sci. Technol. B* 22, 2149 (2004)
- [Ven02] P. Vennéguès, M. Benaissa, S. Dalmaso, M. Leroux, E. Feltin, P. De Mierry, B. Beaumont, B. Damlano, N. Grandjean, and P. Gibart, *Mat. Sci. Eng. B* 93, 224 (2002)
- [Vur01] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* 89, 5815 (2001)
- [Wal04] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, *J. Appl. Phys.* 95, 3851 (2004)
- [Wid98] F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, N. Pelekanos, and J. L. Rouvière, *Appl. Phys. Lett.* 73, 2642 (1998)
- [Wil94] R. G. Wilson, R. N. Schwartz, C. R. Abernathy, S. J. Pearson, N. Newman, M. Rubin, T. Fu, and J. M. Zavada, *Appl. Phys. Lett.* 65, 992 (1994)
- [Wol01] S. A. Wolf et al., *Science* 294, 1488 (2001)
- [Wu03] S. Y. Wu, H. Y. Liu, L. Gu, R. K. Singh, L. Budd, M. Van Schilfgaarde, M.R. McCartney, D. J. Smith, and N. Newman, *Appl. Phys. Lett.* 82, 3047 (2003)
- [Xue01] Q.-Z. Xue, Q.-K. Xue, S. Kuwano, K. Nakayama, and T. Sakurai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 4388 (2001)
- [Yam98] S. Yamaguchi, M. Kariya, S. Nitta, H. Kato, T. Takeuchi, C. Wetzel, H. Amano, and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth* 195, 309 (1998)
- [Yan02] S. G. Yang, A. B. Pakhomov, S. T. Hung, and C. Y. Wong, *Appl. Phys. Lett.* 81, 2418 (2002)
- [Yos75] S. Yoshida, S. Misawa, and A. Itoh, *Appl. Phys. Lett.* 26, 461 (1999)
- [Yos83] S. Yoshida, S. Misawa, and S. Gonda, *Appl. Phys. Lett.* 42, 427 (1983)
- [Yun02] F. Yun, M. A. Reshchikov, L. He, T. King, H. Morkoç, S. W. Novak, and L. Wei, *Appl. Phys. Lett.* 92, 4837 (2002)
- [Zhe00] R. Zheng and T. Taguchi, *Appl. Phys. Lett.* 77, 3024 (2000)
- [Zyw98] T. Zywietz, J. Neugebauer, M. Scheffler, J. Northrup, and C. G. Van de Walle, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 3, 26 (1998)
- [Zyw99] T. Zywietz, J. Neugebauer, and M. Scheffler, *Appl. Phys. Lett.* 74, 1695 (1999)

Glossaire

a	paramètre de maille qui correspond à la largeur du côté de l'hexagone dans la cellule unité hexagonal
AFM	microscopie à force atomique (<i>atomic force microscopy</i>)
b	vecteur de Burgers
$b_{\text{Al}}, b_{\text{In}}$	paramètre de courbature du <i>gap</i> dû à la présence d'Al, d'In
BEP	pression équivalente au faisceau (<i>beam equivalent pressure</i>)
BQ	boîte quantique
c	paramètre de maille qui correspond à la longueur du côté de l'hexagone dans la hauteur du prisme dans la cellule unité hexagonal
$C_{\text{Ga}}, C_{\text{In}}$	couverture de Ga, d'In
CBED	diffraction des électrons à faisceau convergent (<i>convergent beam electron diffraction</i>)
E_{act}	énergie d'activation
E_{G}	énergie du <i>gap</i>
$E_{\text{G}}^{\text{AlN}}, E_{\text{G}}^{\text{GaN}}, E_{\text{G}}^{\text{InN}}$	énergie du <i>gap</i> de l'AlN, du GaN, de l'InN
FWHM	longueur à mi-hauteur (<i>full width at half maximum</i>)
GPA	méthode d'analyse de phase (<i>geometrical phase analysis</i>) [Hýt98]
HRXRD	diffraction de rayons x à haute résolution (<i>high-resolution x-ray diffraction</i>)
HVPE	épitaxie en phase vapeur à base de hydrides (<i>hydride vapor phase epitaxy</i>)
I	intensité de luminescence
IR	infrarouge
ISB	inter-sous-bande
k	constant de Boltzmann
LED	diode émetteur de lumière (<i>light emitting diode</i>)
LO	phonon optique longitudinal
MBE	épitaxie par jets moléculaires (<i>molecular-beam epitaxy</i>)
MC	monocouche

MOVPE	épitaxie en phase vapeur par décomposition d'organométalliques (<i>metalorganic vapor phase epitaxy</i>)
MSK	méthode de croissance Stransky-Krastanov modifiée [Gog03]
n	concentration d'électrons
p	concentration de trous
PAMBE	épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma (<i>plasma-assisted molecular-beam epitaxy</i>)
PL	photoluminescence
PQ, PQM	puits quantique, puits quantique multiple
QWIP	photodétecteur infrarouge à puits quantiques (<i>quantum well infrared photodetector</i>)
rf	radio fréquence
RBS	spectroscopie d'ions rétrodiffusés (<i>Rutherford backscattering spectrometry</i>)
RHEED	diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante (<i>reflection high energy electron diffraction</i>)
SIMS	spectroscopie de mass d'ions secondaires (<i>secondary ion mass spectroscopy</i>)
SMD	semiconducteur magnétique diluée
SK	méthode de croissance Stransky-Krastanov
t	temps
t_D	temps de desorption
t_{exp}	temps d'exposition
t_{sat}	temps de saturation
T	température
T_{Al}	température de la cellule d'Al
T_{Ga}	température de la cellule de Ga
T_{Mg}	température de la cellule de Mg
T_S	température du substrat
T_{Si}	température de la cellule de Si
TEM	microscopie électronique en transmission
TR	terre rare
UV	ultraviolet
Φ_{Al}	flux d'Al
Φ_{Ga}	flux de Ga
$\Phi_{\text{In}}, \Phi_{\text{Ind}}, \Phi_{\text{Ini}}$	flux d'In, en desorption, incidents