



**HAL**  
open science

# METHODOLOGIE D'ANALYSE DE DEFAILLANCE POUR L'EVALUATION DE LA FIABILITE DE DIODES ELECTROLUMINESCENTES GaN

Raphaël Baillot

► **To cite this version:**

Raphaël Baillot. METHODOLOGIE D'ANALYSE DE DEFAILLANCE POUR L'EVALUATION DE LA FIABILITE DE DIODES ELECTROLUMINESCENTES GaN. Electronique. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011. Français. NNT: . tel-00673985

**HAL Id: tel-00673985**

**<https://theses.hal.science/tel-00673985>**

Submitted on 24 Feb 2012

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

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

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

Par Raphaël BAILLOT

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Electronique

---

## **METHODOLOGIE D'ANALYSE DE DEFAILLANCE POUR L'EVALUATION DE LA FIABILITE DE DIODES ELECTROLUMINESCENTES GAN**

---

Directeur de recherche : Pr. Yves OUSTEN  
Co-directeur de recherche : Dr. Yannick DESHAYES

Soutenue le : 21 Novembre 2011

Après avis de :

M.	SALVESTRINI, Jean-Paul	Professeur, Université de Lorraine	Rapporteur
Mme	THERIAS, Sandrine	HDR, CNRS - Aubière	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M.	DEVAL, Yann	Professeur, IPB - Bordeaux	Président du Jury
M.	SALVESTRINI, Jean-Paul	Professeur, Université de Lorraine	Rapporteur
Mme	THERIAS, Sandrine	HDR, CNRS - Aubière	Rapporteur
M.	OUSTEN, Yves	Professeur, Université de Bordeaux	Examinateur
M.	BECHOU, Laurent	Professeur, Université de Bordeaux	Examinateur
M.	DESHAYES, Yannick	Maitre de Conférences, Université de Bordeaux	Examinateur
M.	GRANDJEAN, Nicolas	Professeur, EPFL - Lausanne	Examinateur
M.	GASSE, Adrien	Chef de projet, CEA-LETI - Grenoble	Examinateur
M.	BATAILLOU, Benoît	Ingénieur, Philips Lighting - Lyon	Invité



*À la mémoire de mon Père*

*François Baillot (1952 - 1999)*

"Most of the fundamental ideas of science are essentially simple, and may, as a rule, be expressed in a language comprehensible to everyone."

**Albert Einstein & Leopold Infeld** – *The evolution of physics*

"La plupart des idées fondamentales dans les sciences sont, dans leur essence, simples, et peuvent, en règle générale, être exposées dans un langage accessible à tous."

**Albert Einstein & Léopold Infeld** – *L'évolution des idées en physique*



# Remerciements

La réalisation de cette thèse fut une véritable occasion de rencontrer et d'échanger avec de nombreuses personnes. Je ne saurais pas les citer toutes sans dépasser le nombre de pages raisonnablement admis dans ce genre de travail. Je reconnais que chacune a, à des degrés divers mais avec une égale bienveillance, apporté une contribution positive à sa finalisation. Ma reconnaissance s'en trouve, de ce point de vue, entière à leur égard.

Ce mémoire est le fruit d'un travail réalisé à l'Université de Bordeaux, au sein du Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS – CNRS UMR 5218) dirigé par le Professeur **P. Fouillat**. Je tiens à le remercier pour m'avoir accueilli dans son laboratoire ainsi que pour la confiance qu'il m'a témoignée durant ces trois années de recherche.

Que mon Directeur de thèse, Pr **Y. Ousten**, trouve ici ma reconnaissance pour la confiance et l'autonomie qu'il m'a accordées. Je le remercie également pour son accueil, son soutien et ses engagements constants tout au long de ma thèse.

Je remercie particulièrement mon Co-Directeur de thèse, Dr **Y. Deshayes**. Je lui suis reconnaissant de sa patience et de sa disponibilité dont il a fait preuve à chaque étape de ma thèse pour discuter des aspects scientifiques et techniques du sujet, mais aussi, pour m'avoir aidé à résoudre les difficultés que j'ai rencontrées. Ses remarques successives ont permis d'améliorer les différentes versions de ce travail. Je lui adresse ma plus profonde reconnaissance pour sa rigueur et sa détermination scientifiques qu'il a su me transmettre au travers de ses qualités pédagogiques.

J'adresse également mes remerciements au Chef de l'équipe EDMINA (Evaluation des Dispositifs Micro et Nano Assemblés), Pr **L. Béchou**, au sein de laquelle j'ai réalisé ces travaux. Je le remercie entièrement pour sa confiance, son regard scientifique et la mise en œuvre de moyens nécessaires à l'aboutissement de ma thèse.

Un très grand merci à toute l'équipe de chimistes de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM – CNRS UMR 5255) de Bordeaux qui ont participé à cette étude. En particulier, Dr **I. Pianet** (RMN <sup>1</sup>H), **C. Absalon** (Spectrométrie de Masse), Dr **T. Buffeteau** (Analyse ATR et Médaille d'argent CNRS 2011), **O. Babot** (DSC) et **C. Belin** (Analyse de Fluorescence). J'ai été très sensible à leur grande disponibilité, leurs analyses, leurs conseils et les nombreuses discussions scientifiques échangées durant ma thèse.

De la même manière, je remercie Dr **A. Garcia** et Dr **T. Cardinal** de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB – CNRS UPR 9048) pour leur disponibilité, leurs conseils et leur expertise en diffraction à rayons X.

Je n'oublierai pas **S. Destor**, mécanicien au laboratoire IMS, grâce à qui j'ai pu réaliser mes mesures électriques et optiques avec autant de précision. La qualité de son travail, m'a permis d'adapter plusieurs têtes de cryostat aux composants étudiés dans ce mémoire. MERCI Serge !

Mes remerciements s'adressent aussi à mes collègues de travail, **Gilles, Jad, Piero, Richard, Warda** pour leurs encouragements, leur bonne humeur et leur soutien.

Je pense également à ma formidable famille : **Daniel**, mon frère **Sébastien** et ses enfants **Aymerie** et **Nina**, ma sœur aînée **Ingrid**, son mari **Yann** et leurs enfants **Mathis** et **Carla**, et ma seconde sœur **Ida**. Leurs encouragements et leur soutien sans conteste ont représenté un apport quotidien à la réalisation de ce travail. Ils m'ont toujours donné l'espoir d'aller de l'avant. J'adresse une pensée très particulière à ma Mère, **Brigitte**, dont je suis très fier ! Je te rends hommage ici pour tout ce que tu as fait pour moi, pour notre famille, tu as toujours su nous montrer la voie pour surmonter toute épreuve.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici mes sincères remerciements à **Marc**, mon meilleur ami. De lui, j'ai toujours reçu non seulement ses encouragements, mais aussi de précieux conseils et un soutien que peu d'hommes, ayant des qualités humaines comme lui, peuvent être amenés à prodiguer.

J'ai une pensée très tendre à **Anne-Sophie**, mon amour depuis neuf ans. Ce travail te doit beaucoup... Qu'il soit pour toi le témoignage de mon amour et de mon infinie reconnaissance pour ces trois années de compréhension, de privations et d'efforts communs. Ton soutien total et sans faille, même dans les moments délicats, m'a permis d'aller au bout de cette aventure ! *Notre amour restera éternel...*

A tous... MERCI !

# Sommaire

## Introduction générale

## Chapitre I – Diodes Electroluminescentes : Etat de l’art des technologies GaN (4)

<b>I Contexte économique actuel</b> .....	5
I.1 Marché global des DELs.....	5
I.2 Enjeux sociétaux et marché des DELs GaN pour l’éclairage public.....	7
<b>II Etat de l’art des DELs à base de nitrure de gallium</b> .....	12
II.1 Les nitrures : de la structure wurtzite aux ingénieries de bandes.....	12
II.1.1 Structure wurtzite et propriétés physiques des matériaux nitrures.....	13
II.1.2 Ingénieries de bandes et structures de base.....	14
II.1.3 Substrats et dopants usuels pour le nitrure de gallium.....	16
II.2 Diodes électroluminescentes à base de GaN.....	18
II.2.1 Etat de l’art des avancées technologiques des DELs GaN "puce nue".....	18
II.2.2 Etat de l’art des assemblages de DELs GaN.....	22
II.2.3 Structures des DELs GaN étudiées.....	28
<b>III Positionnement, justification et objectifs de la thèse</b> .....	29
III.1 Positionnement et justification de la thèse.....	29
III.2 Objectifs de l’étude.....	32
<b>IV Conclusion</b> .....	35

## Chapitre II – Outils et méthodes d'analyse de DELs encapsulées (36)

<b>I Méthodologies de mesure de la température de jonction</b> .....	37
I.1 Méthode électrique.....	38
I.1.1 Banc de mesures.....	38
I.1.2 Principe de la méthode électrique et modèles associés.....	40
I.2 Méthode optique.....	42
I.3 Synthèse de la méthodologie et des paramètres thermiques.....	43
<b>II Mécanismes et modèles électriques d’une DEL</b> .....	44
II.1 Banc de mesures courant-tension I(V).....	44
II.2 Phénomènes de transport électronique.....	46
II.2.1 Modèles électriques d’une DEL GaAs.....	46
II.2.2 Paramètres électriques d’une DEL GaAs.....	51
II.2.3 Modèles électriques d’une DEL GaN.....	52
II.2.4 Paramètres électriques d’une DEL GaN.....	56

<b>III Mécanismes et modèles optiques d'une DEL</b> .....	57
III.1 Banc de mesures de puissance optique .....	57
III.2 Modèle de la puissance optique .....	58
III.2.1 Principe de luminescence des matériaux semiconducteurs .....	59
III.2.2 Pertes par réflexion .....	60
III.2.3 Pertes par absorption .....	61
III.2.4 Puissance optique totale .....	62
III.3 Banc de mesures spectrales .....	63
III.4 Phénomènes de transitions électroniques d'une DEL DH .....	65
III.4.1 L'émission spontanée .....	65
III.4.2 Le gain optique .....	67
III.4.3 L'effet Stark .....	68
III.5 Paramètres optiques d'une DEL DH .....	69
III.6 Phénomènes de transitions électroniques d'une DEL MPQ .....	70
III.7 Paramètres optiques d'une DEL MPQ .....	72
<b>IV Caractérisations physico-chimiques d'une DEL</b> .....	73
IV.1 Techniques de préparation d'échantillon .....	73
IV.1.1 Principe d'une microsection .....	73
IV.1.2 Préparation d'une DEL "puce nue" .....	75
IV.2 Analyses nucléaires .....	76
IV.2.1 Spectroscopie de masse d'ions secondaires .....	76
IV.2.2 Analyse par diffusion Rutherford .....	78
IV.2.3 Résonance Magnétique Nucléaire Proton .....	79
IV.2.4 Spectrométrie de masse (MALDI - TOF) .....	81
IV.3 Analyses électroniques .....	82
IV.3.1 Analyse par rayons X induits par faisceaux de particules .....	82
IV.3.2 Microscopie Electronique à Balayage .....	83
IV.3.3 Spectroscopie électronique à rayons X .....	84
IV.4 Analyses optiques .....	86
IV.4.1 Réflexion Totale Atténuée .....	86
IV.4.2 Spectroscopie Raman .....	87
IV.4.3 Spectre de fluorescence .....	88
IV.4.4 Diffraction à rayons X .....	89
IV.5 Analyse en température : Calorimétrie différentielle à balayage .....	90
IV.6 Synthèse des analyses physico-chimiques .....	91
<b>V Conclusion</b> .....	92

## Chapitre III – Méthodologie d'analyse de défaillance de DELs pour applications spatiales (94)

<b>I Profil de mission spatiale</b> .....	95
I.1 Radiations dans l'environnement spatial.....	95
I.2 La mission "COROT" .....	97
I.3 Contraintes environnementales et facteur d'accélération .....	98
<b>II Campagnes de vieillissement : cahier des charges et analyses associées</b> .....	99
II.1 Cahier des charges des vieillissements accélérés.....	99
II.2 Campagne de vieillissement.....	100
II.2.1 Banc de mesures électriques et optiques : aspects métrologiques.....	100
II.2.2 Analyses électro-optiques : vérification des paramètres électriques et optiques donnés par le fabricant .....	102
II.2.3 Analyses de la structure et des matériaux du composant encapsulé.....	102
II.3 Synthèse des campagnes de vieillissement engagées.....	103
<b>III Caractérisations initiales des DELs : aspects électriques et optiques</b> .....	104
III.1 Description technologique des DELs .....	104
III.1.1 DELs à Double Hétérostructure (DH) AlGaAs/GaAs .....	104
III.1.2 DELs à Multi Puits Quantiques (MPQ) In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N/GaN .....	105
III.1.3 Structure du boîtier d'encapsulation .....	106
III.2 Extraction des paramètres électro-optiques des DELs.....	108
III.2.1 Modèles électriques équivalents des DELs et valeurs typiques.....	108
III.2.2 Modèles optiques des DELs et valeurs typiques .....	111
<b>IV Application de la méthodologie sur les DELs à faible puissance</b> .....	119
IV.1 Impact des différents types de vieillissement et positionnement de l'étude .....	119
IV.1.1 Impact des radiations sur la puissance optique des DELs GaAs et GaN.....	119
IV.1.2 Impact des vieillissements thermiques sur la puissance optique des DELs GaAs et GaN .....	120
IV.1.3 Synthèse de l'impact des vieillissements sur la puissance optique de DELs GaAs et GaN et positionnement de l'étude.....	122
IV.2 Application de la méthodologie .....	122
IV.2.1 DELs DH AlGaAs/GaAs .....	122
IV.2.2 DELs MPQ InGaN/GaN.....	127
<b>V Synthèse des résultats et conclusion</b> .....	136

## **Chapitre IV – Intégration de la méthodologie dès la conception d'un composant (140)**

<b>I Profil de mission pour l'éclairage public</b> .....	141
I.1 Contexte et objectifs du projet.....	142
I.2 Exigences et contraintes environnementales dans l'éclairage public .....	143
I.3 Technologies étudiées .....	145
<b>II Campagne de vieillissements et description des composants</b> .....	145
II.1 Cahier des charges de la campagne de vieillissements .....	145
II.2 Description technologique des DELs .....	147
II.2.1 DELs de puissance à structure MPQ InGaN/GaN .....	147
II.2.2 Structure et procédés d'assemblage.....	148
<b>III Analyses physiques de défaillance</b> .....	149
III.1 Localisation des zones dégradées : signatures de défaillance électro-optiques et thermiques .....	149
III.1.1 Signatures optiques et thermiques des DELs sans luminophore .....	151
III.1.2 Signatures optiques et thermiques des DELs avec luminophore .....	153
III.2 Validation des mécanismes de défaillance par l'exploitation des analyses physico-chimiques .....	161
III.2.1 Analyse de fluorescence de l'huile silicone sans luminophore.....	161
III.2.2 Analyse de fluorescence et diffraction X de l'huile silicone avec luminophore .....	166
III.3 Solutions technologiques.....	171
<b>IV Synthèse des résultats et conclusion</b> .....	172

### **Conclusion générale (174)**

### **Références bibliographiques (180)**





# **Introduction générale**

## 1 | Introduction générale

L'évolution technologique des composants optoélectroniques émetteurs de type Diodes ElectroLuminescentes (DELs), plus particulièrement pour des applications liées à l'éclairage, impose le challenge d'associer l'augmentation de la puissance optique à un volume millimétrique et à une fiabilité de plus en plus élevée, tout en réduisant les coûts de fabrication. Les standards de l'éclairage public imposent aujourd'hui une durée de vie supérieure à 50000 h.

Cependant, les différentes phases de l'élaboration de ces composants doivent répondre à plusieurs critères : minimisation de la concentration de défauts dans les matériaux de la puce, maîtrise de la qualité des interfaces entre les différentes couches épitaxiées, et de la qualité de surface pour une émission optimale de la lumière. Les procédés d'assemblage doivent donc être réalisés à partir de matériaux performants en terme de dissipation thermique, et autoriser la conception d'un dispositif capable à la fois d'augmenter significativement l'extraction de lumière et de protéger la puce émettrice contre les agressions extérieures (température, vibrations, pollution chimique, etc).

De manière générale, le mode de défaillance majeur caractérisant une DEL réside dans la dégradation graduelle de la puissance optique après vieillissement. La mise en évidence du mécanisme de défaillance, à l'origine de cette dégradation, requiert la mise en œuvre de moyens d'analyses physiques pouvant s'avérer relativement longs et coûteux. Une démarche complémentaire consiste à estimer le comportement sous la forme d'un modèle électro-optique équivalent en régime statique. Les paramètres de ce modèle sont alors dépendants de la technologie et leur évolution traduit une dérive comportementale électrique et/ou optique.

La complexité d'un composant optoélectronique de type DEL, relative aux multiples procédés de fabrication de la puce utilisés et/ou aux différentes phases d'assemblage, rend encore plus difficile la mise en évidence de l'élément responsable de la dérive de puissance optique.

Les standards de qualification actuellement exigés ne peuvent pas être assurés par les techniques habituelles de sélection des produits finis, ni démontrés par les essais accélérés visant à évaluer la durée de vie moyenne (MTTF). En effet, même en acceptant seulement deux défaillances sur un essai classique de 1000 heures avec un facteur d'accélération de 300 à 400, plusieurs centaines voire plusieurs milliers de composants sont nécessaires à la composition d'échantillons de test. Dans l'éclairage public, les standards de qualification de type JEITA ou MIL imposent d'ailleurs un minimum de composants s'élevant de 30 à 100 selon le type de vieillissement appliqué. Concernant la défaillance proprement dite, il existe des méthodes d'analyses non-destructives nécessitant peu ou pas de préparation des échantillons : la thermographie infrarouge pour une cartographie de dissipation thermique d'un composant, l'imagerie thermique par reflectométrie laser d'un composant, la caractéristique courant-tension du composant émissif, l'analyse spectrale de la lumière émise à travers la lentille optique, ou encore l'analyse de la puissance optique de sortie.

Les techniques d'analyses électro-optiques, regroupant les caractéristiques courant-tension  $I(V)$ , les caractéristiques spectrales  $L(E)$  et de puissance optique  $P(I)$ , sont couramment utilisées dans l'industrie. Cependant, la richesse des informations contenues dans ces dernières est souvent peu exploitée, voire maîtrisée. En général, le problème essentiel réside dans une interprétation des résultats obtenus qui font souvent appel aux mécanismes de défaillance ou à la connaissance précise de la technologie et de l'architecture du composant et de son assemblage. Les systèmes de mesure sont alors utilisés de manière systématique permettant une vérification de fonctionnement de type "Go/No Go".

Le travail, mené dans le cadre de cette thèse, s'attache donc à considérer le composant optoélectronique comme une entité attachée à une double définition :

- Une définition physique basée sur une modélisation à partir des équations complexes régissant sa fonctionnalité liée à la technologie ;
- Une définition orientée "système", plus souple d'utilisation, basée sur des modèles simplifiés avec un jeu de paramètres beaucoup plus restreints prenant en compte l'interaction entre le composant et son environnement ;

Notre étude, privilégiant la deuxième définition, s'appuie sur une méthodologie d'analyse de défaillance capable d'extraire le (ou les) mécanisme(s) de défaillance responsable(s) de la dégradation du composant. Cette méthodologie s'appuie sur une demande croissante des fabricants de DELs assemblées, et permet de répondre à des besoins en termes de caractérisations et d'aide à la prévision de la fiabilité en donnant des indicateurs de défaillance permettant de révéler les phénomènes physiques de la dégradation induite par les contraintes environnementales. Ces besoins nécessitent donc une méthodologie rapide, fiable, utilisant un nombre limité d'échantillons et d'informations sur le composant étudié. Ces dernières sont des paramètres fournis par les documentations techniques des fabricants ou un ensemble de grandeurs aisément mesurables. L'objectif de cette méthodologie est donc triple :

- Identifier toutes les informations relatives aux matériaux constituant le composant et son assemblage via l'ensemble des informations données par le constructeur et un ensemble d'analyses physico-chimiques pouvant parfois nécessiter une préparation d'échantillon. Cette phase permettra de modéliser le composant des points de vue électro-optiques et thermiques afin d'en extraire des paramètres physiques qui permettront de répondre au deuxième objectif de cette méthodologie ;
- Pré-localiser les zones dégradées en utilisant des caractérisations électro-optiques et thermiques permettant d'extraire des signatures de défaillances électriques, optiques et thermiques. Ces dernières servent d'indicateurs pour localiser les parties de la puce ou de son assemblage défaillantes ;
- Confirmer ces zones de dégradation à partir d'analyses physico-chimiques appropriées aux matériaux à caractériser et à l'échelle des informations à extraire ;

Cette étude s'attache donc à démontrer que la méthodologie mise en place dans le cadre de ces travaux de thèse est transposable à la fois aux différentes phases de conception d'un composant, mais également à différents types de composants assemblés.

### 3 | Introduction générale

C'est dans ce contexte que ces travaux de thèse se sont déroulés au Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS) en s'articulant autour de quatre chapitres :

- Le premier chapitre introduit ces travaux de thèse par un état de l'art du marché des DELs et des différentes technologies à base de GaN. Nous poursuivrons en situant le contexte économique et les technologies étudiées dans ce mémoire. L'ensemble de ces éléments permettra de justifier notre étude par rapport aux acteurs nationaux et internationaux du domaine ;
- Le chapitre II rappelle les principes physiques mis en jeu dans les technologies GaAs et GaN en reliant les phénomènes de transport et de transitions électroniques aux paramètres fonctionnels du composant. Ces derniers permettent la mise en place de modèles physiques équivalents du composant à partir d'analyses réalisées sur le système complet et en tenant compte des résultats issus de la littérature. Un rappel du principe de chaque analyse physico-chimique est également présenté. Nous accentuerons notre présentation sur le type de matériaux analysables mais également sur la résolution de ces analyses. Une classification des analyses physico-chimiques sera donc proposée, à l'issue du chapitre, afin de renforcer le lien important entre une zone supposée dégradée et les moyens d'analyse appropriés ;
- La mise en place de la méthodologie sur des DELs GaAs et GaN de faible puissance (< 30 mW) constituera l'objet principal du chapitre III. L'étude des DELs GaAs permettra de montrer l'impact de la lumière émise par la puce sur l'assemblage. Ainsi, nous appliquerons la méthodologie sur des composants déjà commercialisés et choisis pour des applications spatiales (CNES). Ce chapitre montre donc l'adaptation de la méthodologie à la construction de la fiabilité dite "opérationnelle" ;
- Enfin le quatrième et dernier chapitre présente une étude, menée en collaboration avec l'assembleur (CEA-LETI), en vue de l'évaluation du mécanisme de défaillance impliqué dans le jaunissement de la lumière blanche de DELs de puissance utilisées dans l'éclairage public. L'objectif de ce chapitre est de démontrer que la méthodologie peut également s'intégrer dès la conception d'un composant (fiabilité dite "construite"). Cette thématique entre en accord avec la méthodologie de construction de la fiabilité définie par l'équipe de recherche EDMINA (Evaluation des Dispositifs Micro et Nano Assemblés) au sein de laquelle ces travaux de thèse ont été réalisés ;

# Chapitre I

## Diodes Electroluminescentes : Etat de l'art des technologies GaN

L'incroyable progression des technologies GaN pour la fabrication de composants optoélectroniques dans de multiples domaines d'applications (médical, énergie et techniques d'informations et de la communication) a conduit à un essor considérable du marché des Diodes ElectroLuminescentes (DELs). Depuis les années 2000, la préoccupation de notre société à l'environnement et plus particulièrement la réduction de la consommation électrique a conduit au très fort développement du domaine de l'éclairage public. La DEL à base de GaN a donc pénétré ce marché jusqu'alors maîtrisé par les géants de l'éclairage à lampes fluorescentes et incandescentes. Ceci conduit à un remplacement progressif de ces lampes par des technologies de lampes à DELs. La miniaturisation des dispositifs d'éclairage à DELs et l'augmentation de leurs performances ( $> 150 \text{ lm/W}$ ) conduisent à une augmentation de la densité de puissance. Ceci a entraîné une recrudescence de challenges à relever en termes d'écoulement thermique et de durée de vie.

L'évolution croissante de la complexité des technologies à base de Nitrure de Gallium (GaN) ainsi que la miniaturisation des technologies d'assemblage rendent difficiles l'analyse de défaillance. La conséquence directe est que la fiabilité de ces systèmes est de plus en plus difficile à estimer. De nombreux fabricants se basent sur une projection mathématique exponentielle pour évaluer des durées de vies supérieures à 50000 h. Or, la plupart d'entre eux se basent sur le retour d'expérience des lampes à incandescence [1]. Actuellement les lampes à DELs sont encore de luminances trop faibles et leur couleur dérive légèrement vers le bleu. Cette différence avec les lampes classiques conduit à un équilibre du marché. Pour les fabricants de lampes à DELs, l'étude de la fiabilité, et plus spécifiquement de l'analyse physique de défaillance, est très critique et devient un argument de vente aussi important que la réduction de la consommation d'énergie.

Nous élaborerons, dans ce chapitre, le contexte économique dans lequel se situent ces travaux de thèse en positionnant les enjeux et challenges du marché des DELs à technologie GaN. A l'issue de cette première partie, nous définirons les objectifs de notre étude. Par la suite, nous développerons l'état de l'art des technologies GaN. On précisera les propriétés physiques des matériaux nitrures, les structures associées aux composants et l'architecture des assemblages pour les DELs à faibles et fortes puissances optiques. Pour terminer, nous situerons la position internationale et nationale de ces travaux de thèse ainsi que sa localisation dans les objectifs et concepts des travaux de l'équipe de recherche EDMINA dans laquelle ont été réalisées les études présentées dans ce mémoire.

# I Contexte économique actuel

Les diodes électroluminescentes sont des transducteurs électro-optiques permettant, de nos jours, d'envisager des applications relativement variées. Les différents domaines adressés par les DELs sont le médical, l'énergie et les Technologies de l'Information et de la Communication (TIC). Les technologies utilisées actuellement pour les DELs couvrent la bande de longueur d'onde d'émission allant de l'ultraviolet (350 nm) à l'infrarouge (2000 nm). Cette bande de longueur d'onde permet donc de répondre à de nombreux besoins sociétaux.

Le fort développement de la technologie GaN durant ces 15 dernières années a permis d'envisager des applications utilisant la bande ultraviolet-visible. Nous développerons plus spécifiquement les applications associées au domaine du visible. Le marché associé à cette technologie relativement jeune est donc naissant. Cette partie brosse un tableau du marché des DELs GaN, et plus particulièrement des technologies les plus répandues sur ce marché. Ce contexte économique permettra de mieux situer les objectifs scientifiques de notre étude.

## I.1 Marché global des DELs

Le marché global des DELs connaît un essor considérable depuis la fin des années 1990. Il est dirigé par une demande croissante de DELs de plus en plus fiables avec une augmentation des volumes de production pour les secteurs de l'éclairage à DELs des écrans de télévisions (rétro-éclairage TV), ordinateurs portables, téléphones mobiles et luminaires. La focalisation, à l'échelle mondiale, de la réduction de la consommation d'énergie présage un avenir florissant des DELs, en particulier dans les secteurs de l'éclairage de bâtiments résidentiels (particuliers) et commerciaux (professionnels). En 2010, il a dépassé le seuil des 10 milliards de dollars américains (USD) [2, 3]. Avec une croissance annuelle globale de 13,6 % de 2001 à 2012, ce marché devrait atteindre un chiffre record de 14,8 milliards USD d'ici 2015 [4]. La figure I - 1 montre l'évolution du marché global des DELs de 2001 à 2012 [5].

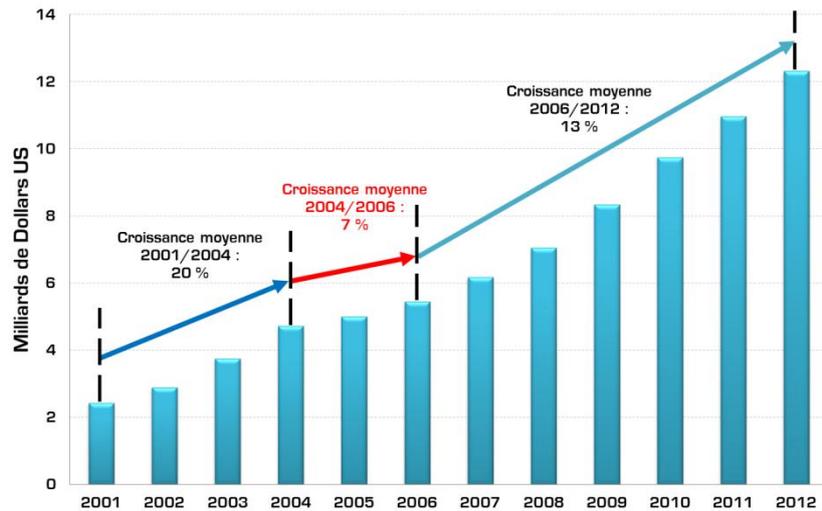


Figure I - 1 Evolution du marché global des DELs de 2001 à 2012

De 2001 à aujourd'hui, la croissance du marché est évaluée à 78 % pour une augmentation moyenne de 13,9 % par an. On observe trois paliers de croissance :

- De 2001 à 2004, une croissance annuelle de 20 % ;
- De 2004 à 2006, période correspondante à un contexte économique mondial peu favorable [croissance annuelle abaissée à 7 %] ;
- Une reprise du marché à partir de 2006 avec une croissance annuelle moyenne d'environ 13 % ;

Les grands acteurs de l'industrie des DELs sont présents dans six puissances économiques : L'Europe, le Japon, la Corée, Taiwan, la Chine et les Etats-Unis. La figure I - 2 présente la répartition des recettes du marché des DELs entre ces différentes puissances économiques pour les années 2009 et 2010 [6].

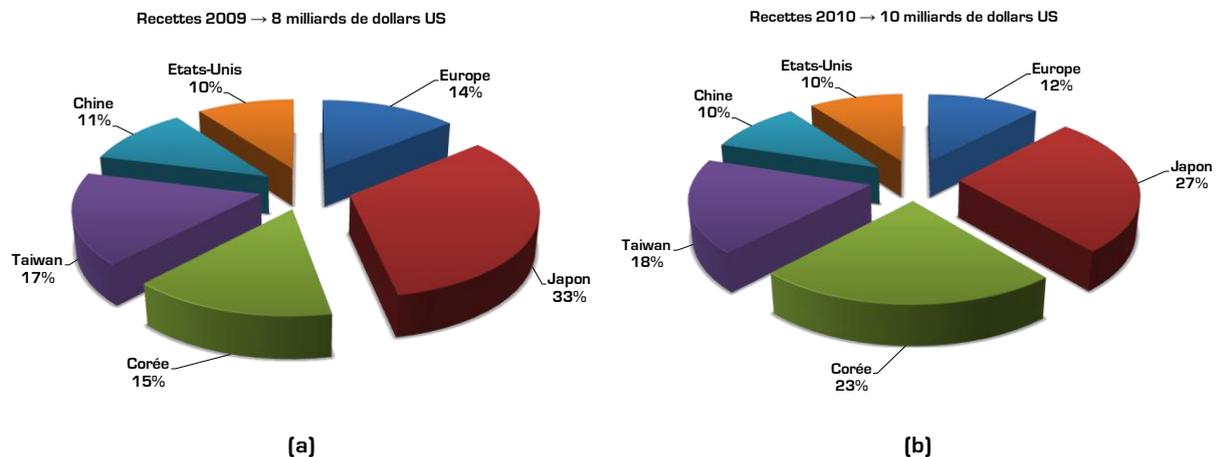


Figure I - 2 Répartition des recettes des 6 principaux pays acteurs du marché des DELs : (a) 2009, (b) 2010

Si le Japon représente une part importante du marché global des DELs, c'est parce qu'il détient deux des plus importants fournisseurs du marché : Nichia et Toyoda Gosei [4]. De 2007 à aujourd'hui, Nichia est toujours resté au premier rang parmi les dix plus gros fournisseurs de DELs. Le tableau I - 1 indique le top 10 des fournisseurs présents sur le marché global des DELs d'après l'analyste de marché J. Hsu [3].

Rang	2007		2008		2009		2010	
1	Nichia	24.0 %	Nichia	19.0 %	Nichia	16.0 %	Nichia	15.0 %
2	Osram	10.5 %	Osram	11.0 %	Osram	10.0 %	Samsung	10.0 %
3	Lumileds	6.5 %	Lumileds	7.0 %	Samsung	6.5 %	Osram	9.0 %
4	Seoul S.	5.0 %	Seoul S.	5.5 %	Lumileds	6.0 %	Seoul S.	7.5 %
5	Citizen	5.0 %	Everlight	4.0 %	Cree	5.5 %	Cree	6.0 %
6	Everlight	4.5 %	Citizen	4.0 %	Seoul S.	5.5 %	Lumileds	5.5 %
7	Stanley E.	3.5 %	Cree	4.0 %	Everlight	4.5 %	Sharp	5.5 %
8	Kingbright	3.5 %	Stanley E.	3.0 %	Stanley E.	4.5 %	LG Inno.	4.5 %
9	Avago	3.5 %	Kingbright	3.0 %	Lite-ON	3.5 %	Everlight	4.0 %
10	Toshiba	3.5 %	Avago	3.0 %	Citizen	3.0 %	Stanley E.	3.5 %
	Autres	30.5 %	Autres	35.5 %	Autres	35 %	Autres	29 %
	Total	100.0 %						

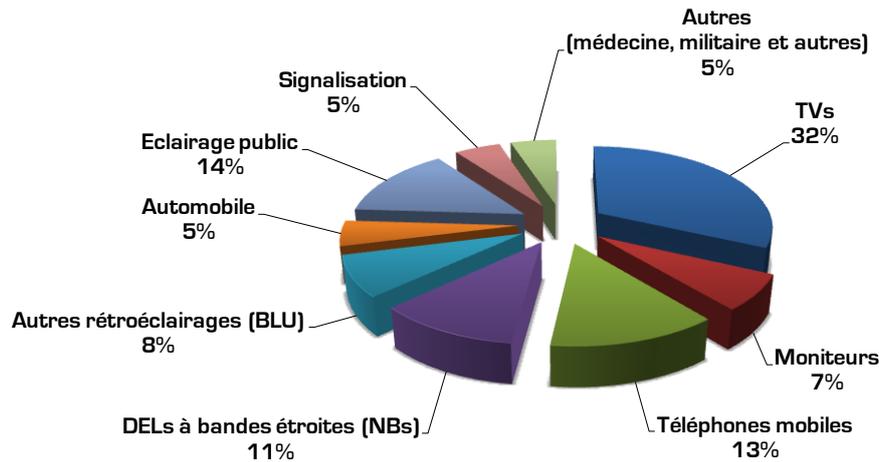
**Tableau I - 1** Top 10 des fournisseurs de DELs de 2007 à 2010 en fonction des parts de marché (%)

Les compagnies Nichia et Toyoda Gosei (Japon), Philips lumileds, Cree (Etats-Unis), et Osram (Europe) sont considérés comme les cinq acteurs majeurs du marché des DELs, Toyoda Gosei étant particulièrement présent sur le marché des DELs GaN de puissance. Ces acteurs sont principalement des fondeurs et maîtrisent la totalité des étapes de fabrication d'une puce. Pour les applications d'éclairage intérieur/extérieur, de rétro-éclairage des écrans TV, téléphones mobiles, tablettes tactiles ou encore ordinateurs portables, ils peuvent proposer aux utilisateurs finaux des composants "prêts à l'emploi". On reconnaît également la forte présence d'assembleurs provenant de quatre des six puissances économiques impliquées dans ce marché : Sharp, Toshiba, Citizen et Stanley pour le Japon, Avago pour les Etats-Unis, Lite-ON, Everlight et Kingbright pour Taiwan, et LG, Samsung LED et Seoul Semiconductor pour la Corée.

Une telle croissance a eu pour conséquence l'augmentation de la taille des wafers pour la production des puces GaN : 53 % en 2010 et 71 % en 2011. Ceci a conduit à une explosion du marché de la production des puces par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD). En conséquence, 25 nouvelles entreprises se sont créées entre 2010 et 2011 [2]. On compte aujourd'hui plus de 75 fabricants de DELs dans le monde. La Chine, leader dans la fabrication MOCVD depuis 2010, représente aujourd'hui une des plus grandes zones de production. Elle encourage notamment la Corée et Taiwan à implanter leurs zones de production dans le territoire chinois [3].

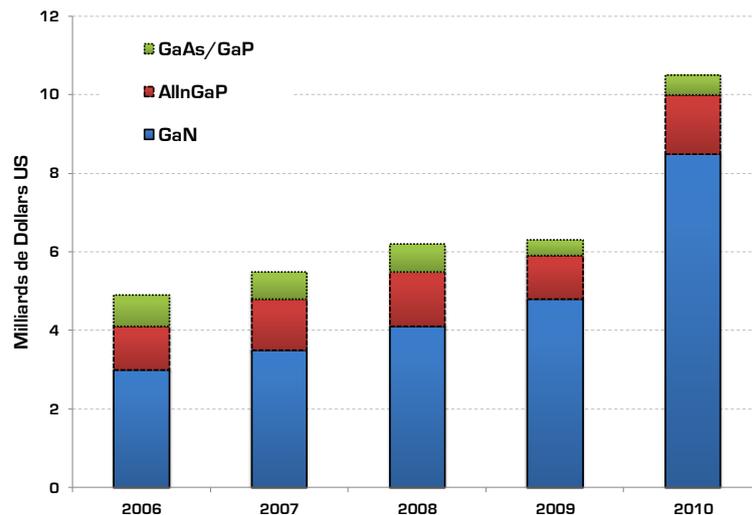
## I.2 Enjeux sociétaux et marché des DELs GaN pour l'éclairage public

L'augmentation de la population à l'échelle planétaire (> 9 milliards d'ici 2050 contre 7 milliards en 2011) et la préservation de plus en plus exigeante des patrimoines naturels, conduisent aujourd'hui à un besoin très net de réduction de la consommation d'énergie [7]. Pour répondre à ce besoin, de nouvelles solutions technologiques émergent dans de nombreux domaines, et en particulier dans le domaine des DELs. Ces composants connaissent, depuis le début des années 1990, un essor considérable principalement dû à l'émergence de nouveaux marchés tel que celui de l'éclairage public. Ce succès s'explique par la grande richesse des secteurs dans lesquels les DELs jouent un rôle. L'éclairage public, les téléphones mobiles, la signalisation, les écrans de télévision [rétro-éclairage], l'automobile, ou encore la médecine et le militaire (secteurs niches) représentent la majeure partie des segments de marché des DELs. La figure I - 3 indique la répartition du marché en 2010 selon les secteurs d'activités [3].



**Figure I - 3** Répartition du marché des DELs en fonction des secteurs d'activités pour l'année 2010

Dans toutes ces applications, les technologies de DELs à base de nitrure de gallium (GaN) sont prépondérantes et dirigent le marché. Ceci s'explique par la prédominance de ces technologies dans les secteurs TVs, éclairage public, automobile, téléphonie mobile, moniteurs et signalisation. La figure I - 4 compare l'évolution du marché des DELs en fonction de leurs technologies (GaAs/GaP, AlInGaP et GaN) de 2006 à 2010 [3].



**Figure I - 4** Evolution du marché des DELs en fonction des différentes technologies (GaAs/GaP, AlInGaP et GaN) de 2006 à 2010

J. Hsu *et al*/ ont remarqué que la production de DELs GaN a augmenté de 76 % et que cette technologie représente aujourd'hui 81 % du marché global des DELs [3].

Cette formidable croissance est la conséquence d'enjeux tant économiques qu'environnementaux qui font grandir le marché de l'éclairage. Le tableau I - 2 donne la feuille de route de l'Association pour le Développement de l'Industrie Optoélectronique (OIDA) qui précise les grands enjeux dans le domaine de l'éclairage à DELs [8].

Technologie	DEL (2002)	DEL (2007)	DEL (2012)	DEL (2020)	Lampe incandescente	Lampe fluorescente
Rendement lumineux (lm/W)	25	75	150	200	16	85
Durée de vie (kh)	20	>20	>100	>100	1	10
Flux (lm/lampe)	25	200	1000	1500	1200	3400
Puissance optique (W/lampe)	1	2,7	6,7	7,5	75	40
Coût des lumens (\$/klm)	200	20	<5	<2	0,4	1,5
Coût d'une lampe (\$/lampe)	5	4	<5	<3	0,5	5
Indice de rendement de couleur (CRI)	75	80	<80	<80	95	75
Marchés de l'éclairage pénétrés	Faibles flux	Incand.	Fluor.	Tous	-	-

Tableau I - 2 Feuille de route pour le marché de l'éclairage et des DELs de puissance (OIDA)

Les grandes avancées dans les technologies de DELs à base de GaN ont conduit à quatre enjeux majeurs : la puissance optique, le rendement énergétique, la qualité de la lumière (CRI) et de plus longues durées de vie (> 50000 h).

En général, une lampe à DEL de 13 W émet autant de lumière qu'une lampe incandescente de 100 W. Au Japon, l'éclairage représente 16 % de la consommation d'électricité. D'après l'Institut de l'Economie d'Énergie du Japon (IEEJ), si toutes les lampes japonaises étaient remplacées par un éclairage à DELs, la consommation d'électricité au Japon serait réduite de 9 %. Le succès des DELs pour l'éclairage public réside donc dans le fait qu'elles représentent une alternative "verte" répondant aux critères environnementaux (réduction de la consommation d'énergie, technologies sans mercure ni plomb). Malgré l'existence des tubes fluorescents ECO capables d'économiser 50 % de l'énergie consommée par un tube classique, Frost & Sullivan identifient *l'assurance de la qualité à un prix raisonnable comme un enjeu clé du marché de l'éclairage à DELs* [9]. Les directives d'OIDA prévoient un coût d'une lampe à DELs inférieur à 3 USD d'ici 2020 pour une puissance optique supérieure à 7 W.

Les DELs GaN de puissance connaissent donc aujourd'hui un essor associé à celui du marché de l'éclairage public. La figure I - 5 présente la pénétration du marché des DELs GaN de puissance dans le marché global de l'éclairage public [10].

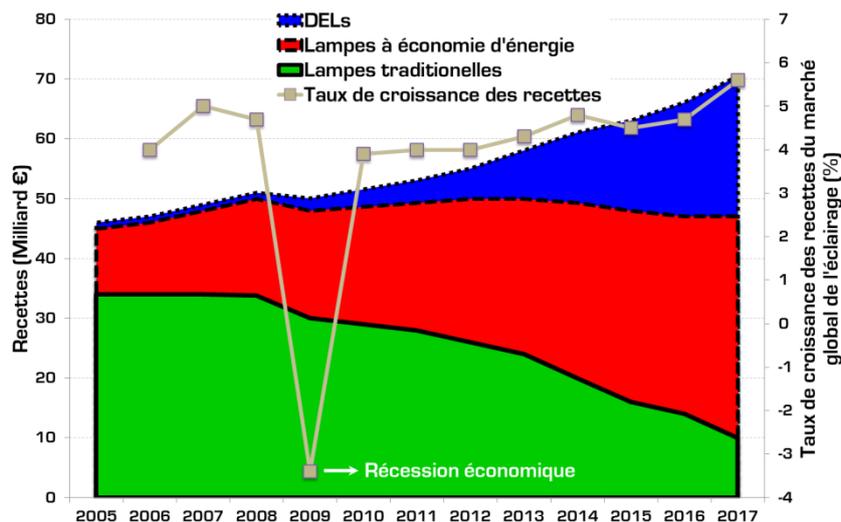


Figure I - 5 Evolution des recettes du marché global de l'éclairage public et de leur taux de croissance de 2005 à 2017 segmentée par type de lampes

Le cabinet d'études de marché Frost & Sullivan a rapporté qu'aujourd'hui (2011) le marché des DELs GaN a pénétré le secteur de l'éclairage public d'environ 3 % (figure I - 5). La législation et la réglementation dans l'éclairage public représentent un point critique pour l'évolution de ce marché

dans les dix années à venir. En effet, le marché de l'éclairage public est un marché à quatre vitesses localisées et segmentées dans quatre régions principales : l'Europe, l'Accord de Libre-échange Nord-Américain (NAFTA : North American Free Trade Agreement) constitué des Etats-Unis, du Canada et du Mexique, l'Asie-Pacifique (APAC : Asia-Pacific) regroupant l'Extrême-Orient, le sous-continent Indien et l'Océanie, et le reste du monde (ROW : Rest Of the World). La figure I - 6 schématise les directives législatives de ces quatre regroupements pour le remplacement de l'éclairage traditionnel par un éclairage à DELs [10].

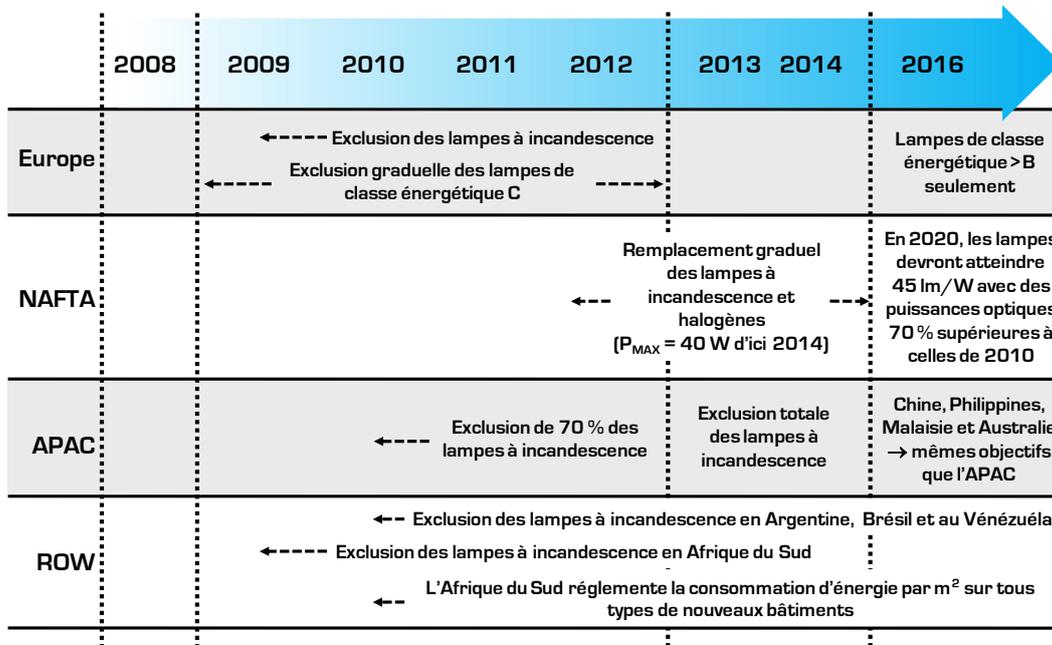


Figure I - 6 Feuille de route législative de 2008 à 2020 pour le remplacement de l'éclairage traditionnel par l'éclairage à DELs

Malgré la récente récession économique en 2009 (figure I - 5) impliquant un ralentissement dans la consommation grand public, le marché de l'éclairage à DELs est amené à avoir une croissance considérable dans les dix prochaines années. La figure I - 7 illustre cette prévision de croissance en terme de recettes jusqu'à 2017 [9].

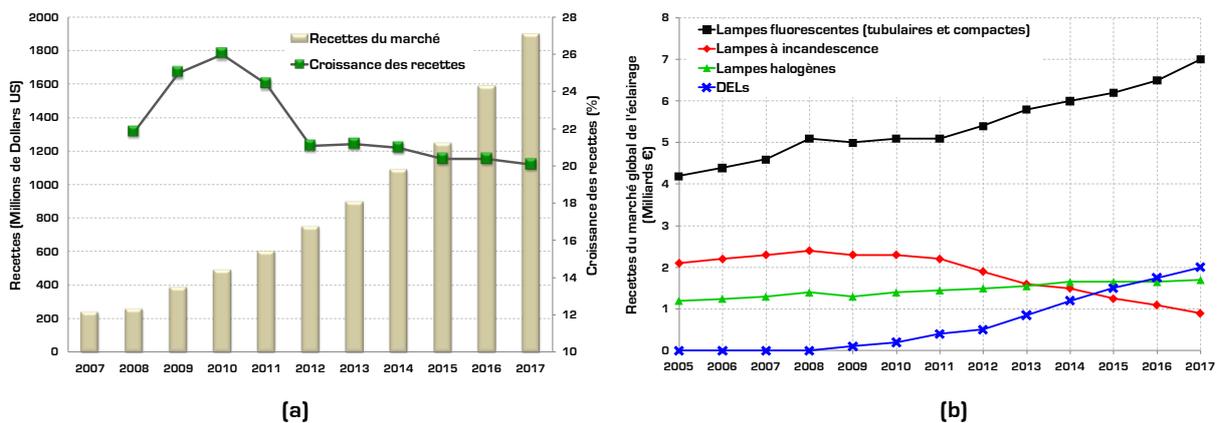


Figure I - 7 (a) Evolution du marché des DELs GaN de puissance (recettes et taux de croissance) pour l'éclairage public de 2007 à 2017, (b) Recettes du marché global de l'éclairage segmenté par type de lampes

La domination des lampes fluorescentes dans l'éclairage est très claire. Ceci s'explique par leur coût très nettement inférieur à celui d'une lampe à DELs (0,5 \$ pour un tube contre environ 5 \$ pour une lampe à DELs). Cependant, à moyen terme, les exigences en terme de rendement

énergétique des lampes rendent les lampes à DELs plus prometteuses, en particulier grâce à l'amélioration constante de leur fiabilité (1000 h pour un tube fluorescent contre 25000 h à 50000 h pour une lampe à DELs) et de leurs fonctionnalités (large éventail d'applications). Frost & Sullivan estiment que d'ici 2017, le marché des DELs pour l'éclairage public aura pénétré le marché global de l'éclairage public d'environ 31 % (figure I - 7b) en 2017 avec une croissance annuelle de 21,3 % de 2010 à 2017 (figure I - 7a) [9].

Les acteurs du marché des DELs pour l'éclairage public sont regroupés en trois tiers :

- Philips, Nichia et Cree forment à eux trois la moitié de la production mondiale ;
- D'autres entreprises comme Osram, Havells-Sylvania et GE Lighting font partie du second tiers de production ;
- Le dernier tiers comprend essentiellement des compagnies régionales comme Megaman et Zumtobel (Europe), Illumisys (Etats-Unis) et d'autres petites entreprises principalement asiatiques ;

Le tableau I - 3 montre le classement des cinq premiers acteurs du marché global de l'éclairage public en 2010 selon les régions et le type de marché (lampes et économie d'énergie) [10].

Région	Type de marché	Taille du marché (Milliards €)	Rang				
			1	2	3	4	5
Europe	Lampes	3,00	Philips	Osram	GE	Megaman	Panasonic
	ECO (control gear)	0,60	Panasonic	Osram	Philips	Zumtobel	Helvar
NAFTA	Lampes	2,80	GE	Osram	Philips	Acuity brands	Panasonic
	ECO (control gear)	1,00	Philips	Universal Lighting	Osram	GE	Acuity brands
APAC	Lampes	3,40	Philips	Osram	GE	Panasonic	NVC
	ECO (control gear)	1,00	Philips	Osram	Panasonic	Toshiba	GE
ROW	Lampes + ECO (control gear)	2,0	Philips	Osram	GE	Panasonic	Zumtobel

**Tableau I - 3** Top 5 des acteurs du marché de l'éclairage public selon les régions et le type de marché en 2010

On retrouve la présence des principaux fournisseurs de DELs GaN de puissance pour l'éclairage public, comme Philips, GE, Osram, Megaman, Panasonic et Zumtobel. Le leader de la demande de ce marché est aujourd'hui l'Europe car les directives européennes environnementales encouragent la réduction de la consommation d'énergie en investissant dans le remplacement des lampes à incandescence et fluorescentes par des lampes à DELs. Pour la même raison, un autre rapport de marché indique les opportunités du marché de l'éclairage à DELs en Asie. Il pourrait atteindre 2,1 milliards USD d'ici 2016 avec la Chine à elle seule estimée à 420 millions USD [11]. Le Japon, quant à lui, est vu comme le plus important fournisseur de ce marché. D'ici 2016, ses ventes auront dépassé le milliard USD. En effet, il répond à 41,3 % des demandes de DELs sur le marché asiatique et de nombreuses grandes entreprises établissent leur siège social dans le territoire japonais. En Corée, les ventes devraient atteindre environ 230 millions USD d'ici l'année 2016 [12]. Samsung et LG sont considérés comme le moteur de la Corée dans le domaine des DELs pour l'éclairage public.

La préoccupation de notre société à l'environnement et plus particulièrement la réduction de la consommation électrique a donc conduit à l'émergence de nouveaux marchés des DELs GaN de puissance pour l'éclairage public en Asie et dans le reste du monde (ROW).

## II Etat de l'art des DELs à base de nitrure de gallium

Les technologies à base de nitrure de gallium ont, en parti, répondu à un enjeu sociétal relativement important : économiser l'énergie électrique consommée par les lampes pour l'éclairage public. Depuis le début des années 2000 ces technologies ont donc connu un essor considérable. Face à l'ensemble de ces considérations, l'évolution de la filière GaN a été importante ces dix dernières années. De nombreuses solutions technologiques ont été apportées afin d'améliorer, à la fois, l'efficacité (en lm/W) de la DEL mais également la qualité de l'Indice de Rendu de Couleur (IRC) de la lampe à DEL. Ces différentes évolutions du design de la DEL se sont produites au niveau de la puce mais également au niveau de l'assemblage. En ce qui concerne la puce, c'est principalement l'efficacité optique que les fondeurs ont améliorée. L'assemblage de la DEL, pour sa part, et plus largement du dispositif d'éclairage, doit répondre à un double critère : la qualité de l'IRC mais également la dissipation thermique.

L'état de l'art, décrit dans cette partie, permet donc de situer l'ensemble des évolutions du design des dispositifs à DEL GaN. Nous soulignerons les points clés nécessaires pour lever les verrous technologiques majeurs et ainsi répondre aux différents besoins associés à l'enjeu sociétal décrit précédemment.

### II.1 Les nitrures : de la structure wurtzite aux ingénieries de bandes

Le nitrure de gallium (GaN) ainsi que les composés binaires associés InN et AlN, sont à l'origine du développement de nombreuses technologies électroniques et optoélectroniques. En électronique, la vitesse de saturation des électrons du GaN est relativement importante ( $2,5 \cdot 10^7$  cm/s) et favorise l'augmentation de la fréquence de transition de transistors à haute mobilité électronique (HEMT) AlGaIn/GaN jusqu'à 300 GHz. D'autres propriétés du GaN, comme le champ de claquage élevé ( $> 5 \cdot 10^5$  V/cm) associé à un faible taux d'ionisation par impact, permettent d'obtenir des puissances de sortie élevées (10 W/mm @ 40 GHz) [13]. La structure de bande interdite directe est également mise à profit pour la réalisation de dispositifs optroniques, ce qui autorise un spectre d'émission qui s'étend de l'Ultra-Violet (UV) jusqu'au visible. Le matériau GaN est le seul qui puisse prétendre à des applications optoélectroniques aux courtes longueurs d'onde ( $< 500$  nm). De nombreux composants optoélectroniques, tels que les DELs, Diodes Laser ou détecteurs en environnement hostile Metal-Semiconducteur-Metal (MSM), sont d'ores et déjà disponibles, et constituent un axe fort de recherche.

La différence de rayon entre l'atome de gallium et d'azote conduit à une organisation du cristal en structure Wurtzite. Cette structure non centro-symétrique conduit à l'existence d'un champ électrique interne ( $> 5$  MV.cm<sup>-1</sup>) [14]. Cette propriété particulière a été utilisée dans tous les domaines d'applications. On peut, par exemple, augmenter la vitesse des électrons dans la structure afin d'augmenter la fréquence de transition pour des applications électroniques (HEMT).

Dans cette partie, nous proposerons de décrire les principales structures utilisées pour élaborer des DELs. Les propriétés physiques du GaN Wurtzite et des composés ternaires AlGaIn et InGaIn seront étudiées. Nous regarderons la croissance du GaN sur les substrats saphir, ainsi que les propriétés électro-optiques et ingénieries de bandes des structures à puits quantiques InGaIn/GaN.

II.1.1 Structure wurtzite et propriétés physiques des matériaux nitrures

Trois types de structures cristallines existent dans les matériaux nitrures : la structure Wurtzite (Wz), Zinc Blende (ZB) et Rock Salt (RS). Sous conditions ambiantes, la structure la plus thermodynamiquement stable est la structure Wz pour les composés binaires AlN, GaN et InN [15]. En revanche, la structure ZB est métastable et ne peut être principalement utilisée que pour des matériaux typologiquement compatibles tels que le GaN et l'InN. De nombreuses études ont montré que cette structure se stabilise par croissance hétéroépitaxiale en films minces sur des plans cristallins d'orientation (011) de substrats cubiques tels que le Si [16], SiC [17], MgO [18] et le GaAs [19]. La structure RS, plus rare, peut être formée uniquement sous très haute pression atmosphérique allant de 12 à 52 GPa (120 à 520 kbar) selon les matériaux choisis (InN, AlN ou GaN) [20-22]. Cette technique étant trop coûteuse n'est donc pas utilisée par l'industrie et reste uniquement une forme d'exercice de laboratoire. Le tableau I - 4 présente les valeurs des paramètres électriques et optiques principaux pour les composés GaN, AlGa<sub>x</sub>N et InGa<sub>x</sub>N les plus utilisés dans les composants de type DELs [15, 23, 24].

Paramètres @ 300 K	Wz GaN	Wz Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N	Wz In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N
E <sub>g</sub> (eV)	3,42	4 [x = 0,3 et b = 0,7 eV]	2,17 [x = 0,3 et b = 3,8 eV]
μ <sub>e</sub> (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	< 1000	35	300 à 850
μ <sub>h</sub> (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	< 200	9	< 15
N <sub>c</sub> (cm <sup>-3</sup> )	2,3.10 <sup>18</sup>	5.10 <sup>18</sup>	10 <sup>16</sup> à 10 <sup>17</sup>
N <sub>v</sub> (cm <sup>-3</sup> )	4,6.10 <sup>19</sup>	1,5.10 <sup>19</sup>	5. 10 <sup>18</sup>
D <sub>n</sub> (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	25	-	-
D <sub>p</sub> (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	5 à 94	-	-
ε	9,5	-	10,9
n	~ 2,85	-	2,6 à 3

Tableau I - 4 Paramètres électriques et optiques des matériaux GaN, AlGa<sub>x</sub>N et InGa<sub>x</sub>N à structure wurtzite

E<sub>g</sub> : gap du matériau, μ<sub>e</sub>, μ<sub>h</sub> : mobilité des électrons et des trous respectivement, N<sub>c</sub>, N<sub>v</sub> : densité effective d'états dans la bande de conduction et de valence respectivement, D<sub>n</sub>, D<sub>p</sub> : coefficient de diffusion des électrons et des trous respectivement, ε : constante diélectrique, n : indice optique et b : paramètre de courbure des bandes. Les valeurs des mobilités, des concentrations ainsi que du gap dépendent de la composition x de chaque composé. Le tableau I - 5 donne la dépendance en x des paramètres de maille (a et c) et du gap pour les matériaux AlGa<sub>x</sub>N et InGa<sub>x</sub>N [25].

Matériau	Paramètres de maille	Energie du gap
Wz Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N	a <sub>Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N</sub> = 3,1986 - 0,0891x c <sub>Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N</sub> = 5,2262 - 0,2323x	E <sub>g</sub> (x) = x.E <sub>g</sub> (AlN) + (1-x).E <sub>g</sub> (GaN) - b <sub>AlGa<sub>x</sub>N</sub> x(1-x)
Wz In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N	a <sub>In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N</sub> = 3,1986 - 0,3862x c <sub>In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N</sub> = 5,2262 - 0,574x	E <sub>g</sub> (x) = x.E <sub>g</sub> (InN) + (1-x).E <sub>g</sub> (GaN) - b <sub>InGa<sub>x</sub>N</sub> x(1-x)

Tableau I - 5 Dépendance en x du paramètres de maille et du gap des matériaux AlGa<sub>x</sub>N et InGa<sub>x</sub>N

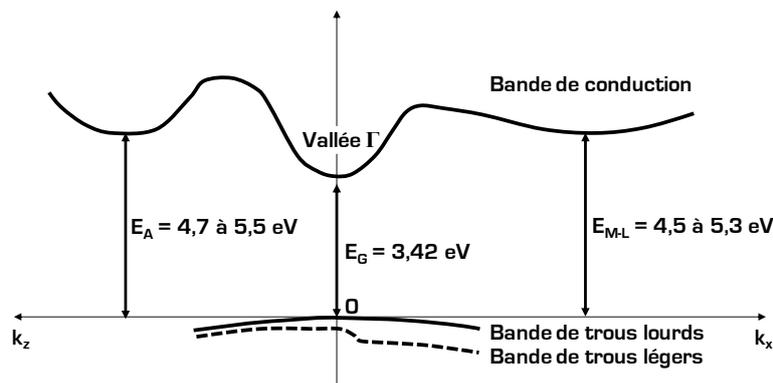
Les composés ternaires formés à partir de matériaux Wz GaN, InN et AlN permettent d'obtenir une large gamme énergétique de gaps avec une faible variation des paramètres de maille. Ainsi, le contrôle de la composition x de ces composés permet de construire des hétérostructures, puits quantiques voire des super-réseaux donnant naissance à des propriétés électro-optiques intéressantes pour des composants de types DELs et diodes lasers.

## II.1.2 Ingénieries de bandes et structures de base

L'ingénierie de bande est une technique permettant la structuration de composants électroniques et optoélectroniques. Usuellement, l'axe horizontal est représenté par la dimension  $x$  et l'axe vertical par l'énergie des porteurs. Dans ce cas de figure, on s'intéresse au gap du matériau et on regarde la variation des niveaux d'énergie des bandes de valence et de conduction en fonction de  $x$ . Cette représentation est très commode pour comprendre le transport électronique au sein d'une structure. Dans le cas de structures optoélectroniques, les matériaux associés par épitaxie sont de nature différente. Ce procédé de fabrication se nomme hétéro-épitaxie et représente la technique principale d'élaboration des composants optoélectroniques.

Lorsque l'on veut comprendre les phénomènes optiques au sein d'une même structure, le schéma de bande dans l'espace réel n'est plus utilisable. En général, seul le matériau de la zone active, zone d'émission de lumière, est le fruit de transitions électroniques. On utilise alors le schéma de bande en fonction du vecteur d'onde  $k$  sur une période du réseau cristallin : la première zone de Brillouin. Cette représentation, plus proche des chimistes, permet de mettre en évidence les bandes paraboliques et donc la forme de l'émission spectrale d'une DEL.

Le GaN est un matériau très souvent utilisé dans les zones actives de DELs. Son large gap de 3,42 eV permet d'obtenir une luminescence dans la gamme bleu/UV. La figure I - 8 montre le schéma de bande de la structure sur la première zone de Brillouin du GaN Wz [26].



**Figure I - 8** Schéma de bande du matériau GaN massif en structure Wz sur la première zone de Brillouin

De nombreux matériaux comme le GaAs, l'InP, le GaP ou encore le SiC ont leurs bandes de conduction et de valence paraboliques dans la vallée  $\Gamma$ . La spécificité du GaN est que les bandes de valence pour les trous lourds et trous légers sont non paraboliques [26]. Nous verrons au chapitre II comment les modèles électriques et optiques seront impactés par ce type de structure.

La plupart des techniques de croissance des matériaux III-V sous forme massive, de substrat ainsi que leur orientation cristalline, ont fait l'objet de nombreux efforts pour une croissance des matériaux nitrures en couches minces. En effet, les techniques d'épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures (HVPE), aux organométalliques (OMVPE), et à jet moléculaire (EJM) ont grandement amélioré la qualité des couches de matériaux nitrures. Cependant, toutes ces techniques d'épitaxie doivent composer avec deux difficultés majeures : le manque de substrats GaN à l'état naturel et la double difficulté de l'incorporation de l'azote et du flux d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) particulièrement élevé ( $> 10 \text{ L/min}$ ) requis pour l'élaboration de semiconducteurs à base de matériaux nitrures contenant des atomes d'indium comme l'InGaN [15].

Un des inconvénients majeurs du GaN est qu'il n'est pas disponible à l'état naturel en grandes quantités. Ceci est en partie dû à la faible solubilité (1 %) de l'azote dans un cristal de gallium massif et la pression élevée de la vapeur d'azote (1,6 GPa) en conditions de croissance (1500 °C en phase vapeur) [27]. Les meilleures alternatives pour répondre à ces problèmes, résident dans le

développement de substrats saphir, SiC ou Si possédant des paramètres de maille compatibles à celui du GaN.

La miniaturisation des composants a conduit à des structures de plus en plus complexes. Lorsque la dimension des semiconducteurs se rapproche de la longueur d'onde de De Broglie, les propriétés électriques et optiques s'en trouvent modifiées et les matériaux deviennent plus sensibles aux conditions extérieures (température, contraintes aux interfaces). La figure I - 9 représente une schématisation des systèmes utilisés dans les composants optoélectroniques d'aujourd'hui pour réduire la dimension et modifier les propriétés électro-optiques [15].

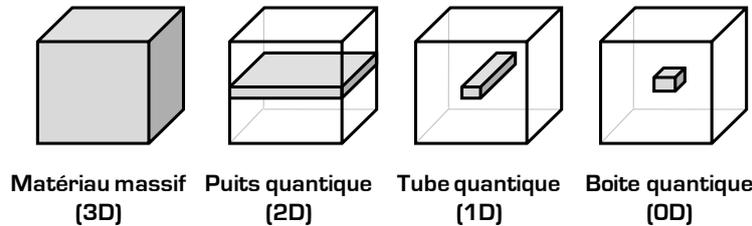


Figure I - 9 Représentation schématique des systèmes à dimensions différentes dans l'espace réel

Lorsque l'épaisseur d'un puits au sein d'une structure est comparable à celle de la longueur d'onde de De Broglie, les densités d'états dans les bandes de valence et de conduction sont dites discrétisées. On forme alors un puits quantique dont les propriétés physiques sont modifiées sur l'axe perpendiculaire du plan de croissance (figure I - 9). La figure I - 10 présente le schéma de bande d'une structure multi puits quantique AlGaIn/GaN.

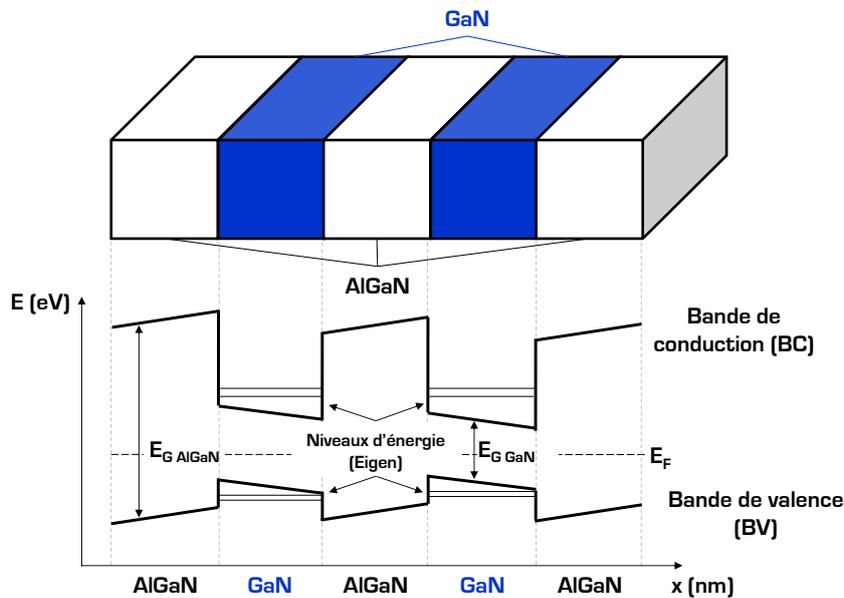


Figure I - 10 Structure multi puits quantique AlGaIn/GaN réel et son schéma de bande dans l'espace réel

Cette structure est composée de deux puits quantiques AlGaIn/GaN : le matériau AlGaIn est une région appelée barrière de potentiel et le matériau GaN crée le puits de potentiel. Un puits de potentiel est formé par épitaxie de deux matériaux semiconducteurs ayant un gap différent. Le transport électronique se fait principalement par les électrons et les trous. Le puits quantique, quant à lui, favorise les transitions électroniques et donc le transport ne se fait plus par diffusion comme dans une structure classique.

L'association des deux structures permet d'optimiser le confinement des particules (électrons, photons) pour le potentiel et d'augmenter le gain avec les puits quantiques. Les transitions électroniques se produisent de manière spontanée dans un puits quantique. Lorsque la structure comporte plusieurs puits quantiques (figure I - 10), un phénomène d'amplification de la lumière par

émission stimulée est mis en œuvre et permet d'augmenter le rendement quantique interne [28]. Cependant, la très faible largeur d'un puits quantique (quelques 10 Å) ne permet pas un bon confinement des photons créés et il est souvent nécessaire d'associer un puits quantique à un puits de potentiel [28]. Les fonctions d'onde de l'électron et du photon sont quasiment nulles à l'extérieur du puits de potentiel. De ce fait, la probabilité de présence des particules, proportionnelle à  $|\Psi|^2$ , est très faible.

Plusieurs structures MPQ existent selon le domaine de longueur d'onde choisi. Les PQs AlGaIn/InGaIn ou GaN/AlGaIn permettent une émission dans l'UV (250 à 380 nm) tandis que les PQs InGaIn/GaN sont utilisés pour les domaines bleu/vert (380 à 530 nm) [28, 29]. Ces derniers sont généralement réalisés par EJM ou MOCVD sur une couche de GaN elle-même déposée sur un substrat [30].

### II.1.3 Substrats et dopants usuels pour le nitrure de gallium

Le substrat GaN natif ou élaboré dans l'industrie des semi-conducteurs est très rare. Il est donc obligatoire d'utiliser un substrat hôte permettant d'élaborer un composant. La grande difficulté est de trouver un substrat dont le paramètre de maille soit compatible avec le GaN. Dans les années 1990, ce premier verrou technologique a été levé même si la qualité de l'interface substrat hôte / couche GaN n'était pas parfaite ( $10^{10}$  défauts par  $\text{cm}^2$ ) [15]. Afin de limiter la diffusion de défauts à travers le composant, on réalise des couches buffer par épitaxie de type MOCVD. Ces techniques ont été maîtrisées au début des années 2000, pour l'élaboration de diodes lasers nécessitant un taux de défauts extrêmement faible ( $< 10^4 \text{ cm}^{-2}$ ) [31]. Les matériaux les plus usités en tant que substrats hôtes sont le SiC, le Si et le Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Le tableau I - 6 compare certaines propriétés physiques des matériaux SiC, Si et Saphir [15, 32-34].

Paramètres @ 300 K	SiC	Si	Saphir
a (Å)	4,3596	5,43102	4,765
d ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	3,2	2,3290	3,98
$T_{\text{fusion}}$ (°C)	2793	1410	2030
$\lambda$ ( $\text{W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	3,7	1,56	0,23
n	2,7	3,42	1,75
$E_g$ (eV)	2,36	1,12	8,1 à 8,6
T (%)	85 à 90	50 à 55	85 à 90
Domaine de transmission ( $\mu\text{m}$ )	0,4 à 0,8	1,5 à 6	0,2 à 5
$\rho$ ( $\Omega.\text{cm}$ )	$10^2$ à $10^3$	$> 50.10^3$	$> 10^{11}$

**Tableau I - 6** Paramètres physiques des substrats SiC, Si et Saphir

d : densité du matériau,  $T_{\text{fusion}}$  : température de fusion,  $\lambda$  : conductivité thermique, T : transmittance et  $\rho$  : résistivité électrique.

La qualité du SiC massif et de son traitement de surface, sa conductivité thermique élevée, sa disponibilité et sa résistivité élevée, expliquent que le SiC soit considéré comme un substrat régulièrement exploité pour les dispositifs optoélectroniques. Ses points faibles sont le coût et la préparation qu'il nécessite pour obtenir une qualité acceptable avec une densité de défauts (dislocations) inférieure à  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  [35]. Bien que certains types de DELs soient fabriqués sur substrat SiC, ce dernier est surtout utilisé pour la fabrication de Transistors de puissance à Effet de Champ (FET).

Le silicium (Si) est le matériau qui représente un attrait particulier dans la fabrication des DELs de puissance. C'est le matériau le moins cher, disponible sur de larges wafers (300 mm), et, contrairement au GaAs, il possède une excellente stabilité thermique dans les conditions mises en place pour l'épitaxie du GaN. Cependant, le GaN Wz réalisé sur substrat Si est très souvent

hautement défectueux (densité de défauts  $> 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) car le désaccord de maille est de l'ordre de 17 % ce qui entraîne des contraintes en tension [36, 37]. Pour pallier ce problème, une couche très fine ( $< 30 \text{ nm}$ ) d'AlN, jouant le rôle de couche tampon, est généralement utilisée pour faire croître les couches de transition GaN [38, 39]. En effet, le désaccord de maille entre l'AlN et le GaN est très faible (2,5 %) [40].

Le saphir est considéré comme le meilleur compromis des quatre substrats étudiés dans le tableau I - 6. Il est principalement utilisé pour les DELs à faible puissance ( $< 100 \text{ mW}$ ). De plus, le saphir est relativement peu cher, transparent, disponible en grandes quantités pour des tailles de wafer allant de 2 à 4 pouces (voire 6 pouces) [41], et sa qualité en termes de surface et défauts dans le matériau massif, ne cesse d'augmenter. De plus, sa transmittance reste élevée ( $> 85 \%$ ) sur le plus large domaine en longueur d'onde (de 200 nm à 5  $\mu\text{m}$ ). Ceci explique qu'il couvre un large domaine d'applications dans la fabrication des composants optoélectroniques (détecteurs, DELs).

Concernant le dopage dans les couches de GaN, deux principaux éléments sont très largement utilisés : le silicium (Si) pour un dopage de type N et le magnésium (Mg) pour un dopage de type P.

Le Si est un des dopants majoritairement utilisé pour réaliser des couches GaN dopées N. Lors de la phase de dépôt par jet moléculaire, les propriétés physico-chimiques du silicium permettent un dopage uniforme et maîtrisé en terme de concentration. La variation de la concentration du dopage N au silicium s'étend de  $10^{17}$  à  $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  en maîtrisant le flux de  $\text{SiH}_4$  par MOCVD [15].

Le dopage P du GaN a représenté un second verrou technologique majeur levé dans l'élaboration des dispositifs optoélectroniques à base de GaN. Comme tout matériau à grand gap ( $> 3 \text{ eV}$ ), le dopage P a toujours été considéré comme une étape difficile et délicate. Depuis 1989, le manque de dopants P pour les nitrures de type GaN a considérablement ralenti l'évolution de la fabrication de dispositifs optoélectroniques. Deux obstacles principaux ont ralenti l'évolution des technologies GaN :

- La présence d'hydrogène dans les techniques d'épitaxie en phase vapeur. Ce dernier créait une couche de passivation sur le Mg impliquant des propriétés électriques et optiques inappropriées pour les applications visées ;
- Le fort dopage P au Mg reste difficile aujourd'hui car celui-ci est sujet à une auto-compensation par la présence de défauts créés durant l'épitaxie jouant le rôle de donneurs ;

Au cours des années 1990, il a été démontré que la présence d'hydrogène est en fait un atout considérable pour obtenir une grande conductivité électrique (type P) [42]. Cependant, le phénomène d'auto-compensation reste effectif, même aujourd'hui. La zone P reste donc une zone critique pour cette technologie.

## II.2 Diodes électroluminescentes à base de GaN

Les investissements effectués dans l'industrie des DELs GaN depuis la fin des années 1990, ont provoqué un essor international considérable de l'évolution technologique de ces composants. Cette partie tisse donc une synthèse des améliorations technologiques qui ont été apportées tant au niveau de la "puce nue" que de l'assemblage. Des techniques autant complexes que novatrices ont réussi à faire des DELs GaN une technologie capable de répondre aujourd'hui à des besoins à la fois économiques et environnementaux principalement centrés sur la réduction de la consommation mondiale d'électricité.

### II.2.1 Etat de l'art des avancées technologiques des DELs GaN "puce nue"

La structure conventionnelle, connue depuis la fin des années 1990, de la puce d'une DEL GaN est présentée par la figure I - 11 [43].

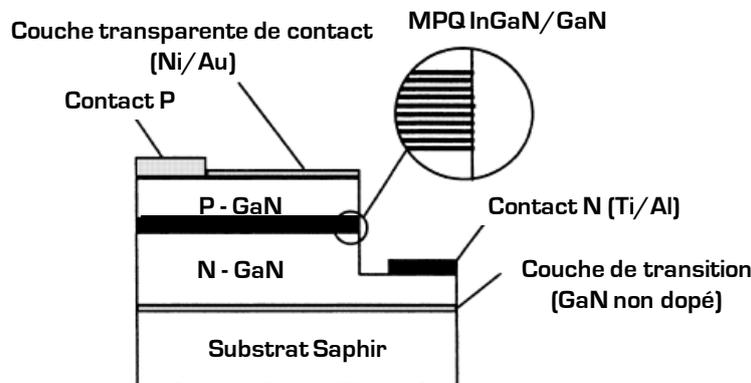


Figure I - 11 Schéma d'une structure conventionnelle d'une DEL GaN

Le contact P est généralement constitué d'une bicouche transparente très fine d'alliage Ni/Au (2 nm/6 nm) déposée sur une couche de contact GaN dopée P d'épaisseur 300 nm. Le contact N est composé d'une bicouche Ti/Al (50 nm/2  $\mu$ m) déposée sur une couche GaN dopée N. Cette dernière fait 3,5  $\mu$ m d'épaisseur et est déposée sur une couche de transition (30 nm) de GaN non dopé déposée sur un substrat saphir, isolant électrique, d'épaisseur 80  $\mu$ m. Cette propriété de conductivité électrique élevée permet de réaliser un composant avec deux contacts supérieurs et réduit les fuites de courant avec le substrat.

La zone active est constituée d'une structure à MPQ  $\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}/\text{GaN}$  (9 périodes) fabriquée par EJM. L'épaisseur de chaque puits InGaN est de 30 Å et celle de chaque barrière GaN est de 70 Å.

La dimension de la plage de report de la puce est d'environ 350  $\mu$ m x 350  $\mu$ m. Ce type de structure permet d'obtenir une puissance optique supérieure à 1,5 mW à 20 mA.

Depuis le début des années 2000, de nombreux efforts ont été accomplis afin d'améliorer la puissance optique, le rendement externe de luminescence et réduire l'auto-échauffement.

Kim et al ont élaboré une conception de DELs à structure verticale avec un substrat saphir gravé en "V" (Sapphire-Etched Vertical-Electrode Nitride Semiconductor - SEVENS) [44, 45]. La figure I - 12 présente le schéma de la puce SEVENS avec l'image de Microscope Electronique à Balayage (MEB) correspondante.

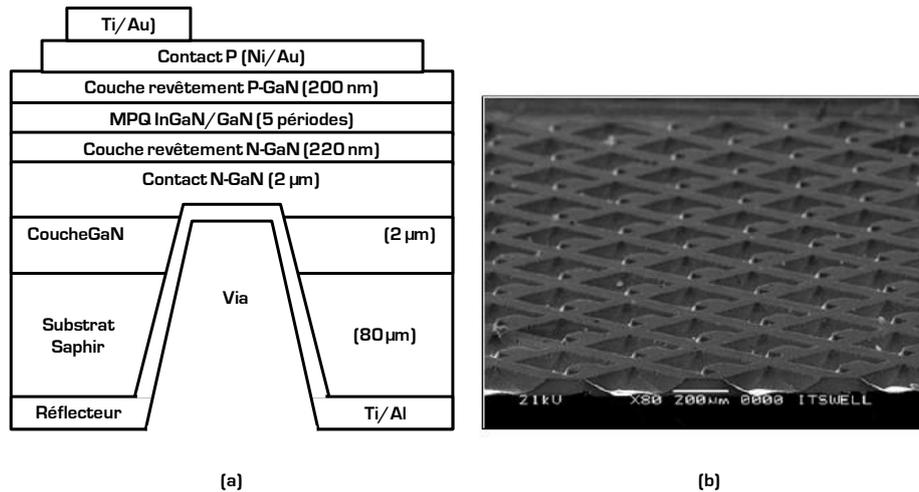


Figure I - 12 (a) Schéma d'une structure SEVENS d'une DEL GaN, (b) Image MEB d'un wafer de DELs SEVENS

Grâce à cette technique, le rendement externe est amélioré de 8,4 % comparé aux structures conventionnelles à contacts latéraux où le rendement externe s'élève à 7,5 %. Kim *et al* ont mesuré une puissance optique de 4,5 mW à 20 mA [44]. Cette amélioration est attribuée au via gravé dans le substrat saphir permettant de réduire l'auto-échauffement de la puce. La même structure a été réalisée pour des DELs de puissance dont la puissance optique était de 1,8 à 4,3 fois supérieure à celle d'une DEL de puissance conventionnelle alimentée à 200 mA [45].

D'autres travaux ont permis de lever un troisième verrou technologique sur l'amélioration de la qualité des substrats saphir pour augmenter les performances en termes de puissance optique et de rendement externe. La figure I - 13 synthétise l'ensemble des motifs adoptés pour la gravure des substrats saphir [46-48].

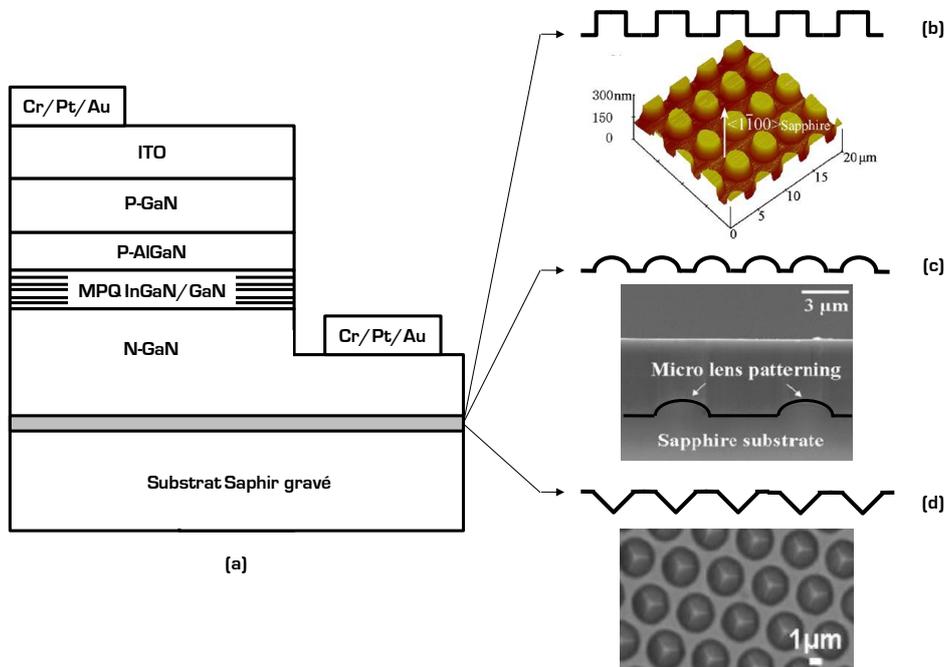


Figure I - 13 (a) Schéma d'une DEL GaN indiquant la zone du substrat gravée, (b) Motif cylindrique et image AFM correspondante, (c) Motif sphérique avec image MEB correspondante, (d) Motif pyramidal avec image MEB correspondante

Gao *et al* ont rapporté une augmentation de la puissance optique entre 17 % et 37 %, par rapport à une structure conventionnelle (figure I - 11), en utilisant un motif cylindrique (figure I - 13b) gravé par voie humide et par plasma ICP (Inductively Coupled Plasma) [46]. D'autres études

utilisant le même motif ont obtenu jusqu'à 40 % d'augmentation de la puissance optique en employant une technique de nano-lithographie par MOCVD [49, 50]. La raison principale de cette amélioration est que ce type de motifs permet de relaxer les contraintes à l'interface GaN/saphir conduisant à une réduction de la densité de défauts (dislocations) du substrat saphir inférieure à  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ . La conséquence de l'amélioration de la qualité du substrat est une meilleure dissipation thermique expliquant l'augmentation de la puissance optique pour un même courant d'alimentation (20 mA).

Le motif sphérique (figure I - 13c) est un des plus efficaces puisqu'en espaçant les microsphères de 5  $\mu\text{m}$ , Oh *et al* ont confirmé une augmentation de la puissance optique de 155 % par rapport aux DELs conventionnelles (figure I - 11) [47]. Ces travaux ont également mis en évidence que de la réduction de la densité de dislocations (jusqu'à  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ ) est fonction de l'espace entre les différents motifs obtenus par gravure sèche ICP et photolithographie. Ceci conduit également à une meilleure dissipation thermique.

Enfin, la technique utilisant le motif pyramidal (figure I - 13d) s'avère être également très efficace et permet d'améliorer la puissance optique de 25 % à 70 % [48, 51, 52].

La grande différence entre les indices de refraction de l'air et du GaN ( $n = 2,85$ ) a conduit à de nombreux travaux sur la couche de contact d'oxyde d'indium dopée à l'étain (ITO - Indium Tin Oxide) pour permettre d'avoir un contact transparent et d'éviter le phénomène de réflexion total interne dans la puce GaN. L'ITO a été choisi pour sa conductivité élevée ( $10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), sa forte transmittance optique (90 %), et son coefficient d'absorption à 420 nm ( $\alpha = 664 \text{ cm}^{-1}$ ) généralement plus faible que la plupart des couches minces métalliques ( $\alpha = 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) [53, 54]. Chang *et al* ont préparé avec succès une couche d'ITO par pulvérisation cathodique Radio Fréquence (RF). Un recuit *in situ* a permis d'améliorer sa transmittance jusqu'à 97 % réduisant ainsi la tension de fonctionnement de 5,74 V à 4,28 V [55]. Une autre étude a démontré que l'ITO pouvait aussi être employé sur des DELs de puissance conduisant ainsi à une augmentation du rendement externe de 46 % et une amélioration de la puissance optique de 36 % [56]. La façon la plus innovante d'améliorer l'extraction de lumière, grâce au matériau ITO, a été proposée par Kim *et al* en produisant une couche d'ITO à gradient d'indice (Graded-Refractive-Index ITO - GRIN-ITO) et Anti-Réflexion (AR). Ils ont montré que le rendement de luminescence s'est amélioré de 24,3 % par rapport à une DEL avec une couche d'ITO massif ( $n_{\text{ITO}} = 2,19$ ). Ceci est dû à la forte réduction de la réflexion de Fresnel à l'interface ITO/air ( $1,17 < n_{\text{GRIN-ITO}} < 2,19$ ) [57]. Le phénomène de réflexion total interne dans la puce GaN représente donc un quatrième verrou levé.

D'autres propositions ont contribué à l'amélioration de la puissance optique. La structuration de cristaux photoniques a, par exemple, été appliquée sur la couche de contact P-GaN. La figure I - 14 présente un schéma d'une DEL GaN à cristaux photoniques (PC DEL) [58].

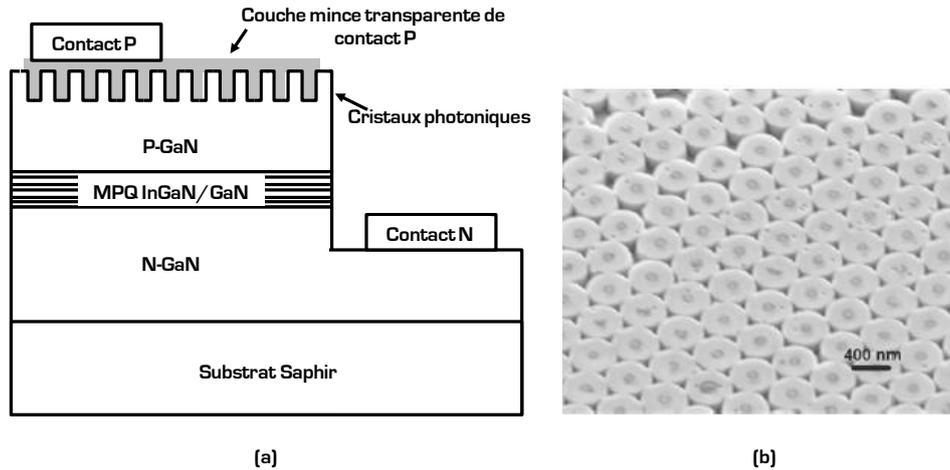


Figure I - 14 (a) Schéma d'une DEL GaN à cristaux photoniques, (b) Image MEB des cristaux photoniques

Plusieurs études ont prouvé l'efficacité d'insérer des cristaux photoniques en démontrant que la puissance optique peut augmenter jusqu'à 40 % [59, 60], voire quasiment tripler par rapport à des structures conventionnelles [figure I - 11] [61]. Les cristaux photoniques sont généralement réalisés par nano-lithographie ou holographie laser [58, 62].

Su *et al*/ont également réussi à lever un défi technologique en élaborant une zone active à base de boîtes quantiques de 3 nm de hauteur et de 10 nm de largeur. Ils ont notamment démontré qu'en injectant des courants de 3 à 50 mA, le gap de la zone active de la DEL dérive de 68,4 meV. Cette très faible dérive est due à l'insensibilité des boîtes quantiques au courant et à la température. Ce dispositif est donc stable en longueur d'onde malgré le phénomène d'auto-échauffement [63]. En effet, les niveaux d'énergie dans une boîte quantique sont très faiblement dépendants de la température. Ce résultat est important pour des applications dont l'environnement en température est fortement changeant : automobile, spatial, aéronautique,... La contrepartie de cette technologie est qu'elle est encore très mal adaptée aux fortes puissances.

Pour les fortes puissances, la structure MPQ InGaN/GaN est utilisée avec les couches P-GaN et N-GaN de transition et plusieurs solutions pour augmenter le rendement de luminescence ont été proposées. La structure la plus usitée aujourd'hui dans la fabrication des DELs de puissance est la structure verticale. La figure I - 15 présente la schématisation d'une structure verticale typique des DELs de puissance [64].

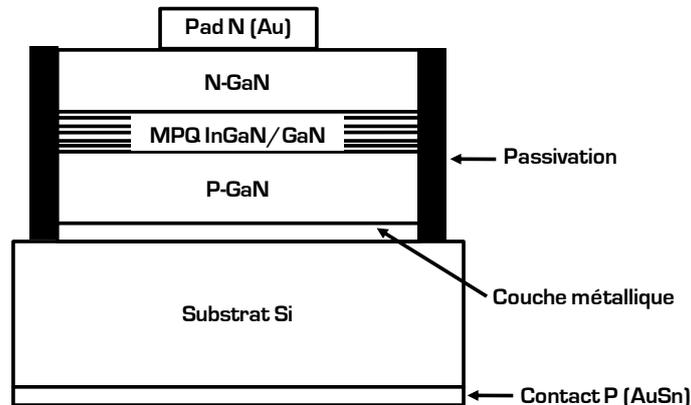


Figure I - 15 Schéma d'une structure verticale typique d'une DEL GaN de puissance

Cette structure présente l'avantage d'avoir une répartition uniforme de la densité de courant et peut être produite à des dimensions importantes (de 300 x 300  $\mu\text{m}^2$  à 980 x 980  $\mu\text{m}^2$ ) [64]. En effet, cette conception se base sur l'utilisation de substrats Si. L'inconvénient des substrats Si est leur forte absorption de la lumière émise par les matériaux nitrures car le gap du silicium est, à

température ambiante de 1,12 eV, et absorbe donc une bonne partie de la lumière émise par la zone active. Pour pallier ce problème, une couche métallique, généralement composée d'Argent (Ag) possédant une réflectivité supérieure à 90 %, est insérée entre la couche P-GaN et le substrat. Le contact P est déposé directement sur le substrat Si et est souvent composé en AuSn pour qu'il soit brasé sur son support céramique avec un plot (pad) en Or. Une couche de passivation confine la lumière pour une émission verticale. Enfin, un plot en Au sert généralement de contact N sur lequel un bonding est monté. La zone active InGaN/GaN et les couches P et N GaN sont fabriquées par MOCVD, en commençant par faire croître la couche N-GaN sur un substrat saphir comme une DEL conventionnelle. Le substrat saphir est ensuite retiré par laser (technique de laser lift-off) et gravé par plasma (ICP). La puce est alors retournée et montée sur son substrat Si. Ce type de structure verticale offre une puissance optique 2,6 fois supérieure à celle des DELs conventionnelles (figure I - 11) [65]. D'autre part, l'amélioration du rendement externe d'une structure à émission verticale permet de réduire les contraintes en tension au niveau du substrat, de diminuer la résistance série ainsi que la densité de courant. Ceci conduit à la diminution de la température de jonction et permet d'augmenter le confinement des porteurs dans la structure MPQ. Enfin, la dimension de la puce est 15 % plus grande que celle de DELs conventionnelles à structures latérales, ce qui augmente d'autant la surface d'émission [66, 67].

De nombreuses améliorations ont été proposées pour les structures verticales. En effet, le fait de créer des motifs pyramidaux par laser sur la surface GaN augmente la puissance optique de 20 % par rapport à une structure latérale conventionnelle (figure I - 11) [67]. Enfin, le remplacement du substrat Si par un substrat en cuivre (Cu) permet d'améliorer la puissance optique de 80 % et la dissipation thermique grâce à la conductivité thermique élevée du cuivre ( $\approx 400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) [68, 69].

Enfin, un sixième verrou technologique a été levé, grâce à une technologie planar, en stabilisant la longueur d'onde centrale de la DEL en fonction de la densité de courant injectée. Une DEL GaN à cavité résonante (RC LED) a été élaborée par Lin *et al.* Cette structure planar consiste à entourer une structure MPQ InGaN/GaN d'un réseau de Bragg  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (DBR face supérieure, réflectance de 81,7 %), et d'un DBR AlN/GaN (face inférieure, réflectance de 90,4 %). Cette technologie permet d'obtenir un pic d'émission stable à 410 nm avec une dérive en longueur d'onde vers le rouge, due à la densité de courant qui fait augmenter la température de jonction, de 0,12 nm/kA/cm<sup>2</sup> [70].

## II.2.2 Etat de l'art des assemblages de DELs GaN

Le rôle principal de l'assemblage est de rendre un composant utilisable dans son environnement final. Un composant optoélectronique assemblé comporte deux parties permettant un échange avec l'extérieur : une partie électrique et une partie optique.

La partie électrique est relativement classique et se rapproche de ce que l'on peut observer pour les dispositifs électroniques. On retrouve donc des connexions de type DIL (Dual In Line) ou CMS (Composant Monté en Surface) suivant le cas. Les différents connecteurs portent soit l'alimentation, soit le signal à traiter. Dans le cas d'une DEL GaN pour l'éclairage public, on retrouve principalement deux connecteurs d'alimentation.

La partie optique est utilisée pour mettre en forme l'émission optique, c'est un dispositif photonique. Suivant l'application, on retrouve des fonctions de focalisation, de polarisation ou bien de changement de fréquence par optique non linéaire. Une fois de plus, dans l'éclairage public on retrouve la fonction de changement de fréquence par optique non linéaire (émission photoinduite) dans les matériaux d'assemblage.

L'utilisation du composant dans son environnement final nécessite une protection spécifique contre les différentes contraintes physico-chimiques associées. Le boîtier sera, suivant différentes normes américaines (MIL-STD) ou japonaises (JIS et JEITA), prévu pour isoler la puce nue des différentes agressions environnementales. Le tableau I - 7 synthétise les différentes normes américaines et japonaises selon le type de contraintes environnementales pour les DELs GaN faibles et fortes puissances (jusqu'à 3 W).

Type de test	Normes associées		
	Etats-Unis	Japon	
	MIL-STD	JEITA	JIS
Cycles thermiques	202 : 107D	ED-4701 (100, 105)	C 7021 : A - 4
	750 : 1051		
	883 : 1010		
Choc thermique	202 : 107D	-	-
	750 : 1051		
	883 : 1011		
Cycles haute température	-	ED-4701 (200, 203)	-
Stockage haute température	883 : 1008	ED-4701 (200, 201)	C 7021 : B - 10
Stockage basse température	-	ED-4701 (200, 202)	C 7021 : B - 12
Stockage température / humidité	202 : 103B	ED-4701 (100, 103)	C 7021 : B - 11
Résistance à la température de brasage	202 : 201A	ED-4701 (300, 302)	C 7021 : A - 1
	750 : 2031		
Résistance thermique de la brasure	202 : 208D	ED-4701 (300, 303)	C 7021 : A - 2
	750 : 2026		
	883 : 2003		
Décharge électrostatique (ESD)	-	ED-4701 (300, 304)	-
Vibrations	-	ED-4701 (400, 403)	-

**Tableau I - 7** Normes américaines et japonaises de tests standards de qualification de DELs GaN faibles et fortes puissances

La plupart des standards de qualification dans le domaine des DELs GaN prennent en considération la température. Ceci s'explique par le phénomène d'auto-échauffement qui implique une variation de la température de jonction induisant elle-même une dérive de longueur d'onde centrale de la DEL et donc une dérive de couleur. Les deux grands enjeux identifiés sont donc la température et l'extraction de lumière. Ceci a suscité un grand intérêt sur deux parties majeures de l'encapsulation : le gel encapsulant et l'embase servant de dissipateur thermique.

Le management thermique est un des plus importants facteurs dans l'encapsulation d'une DEL. Celui-ci prend d'autant plus d'importance aujourd'hui que la densité de puissance des DELs devient de plus en plus conséquente ( $P_{opt} > 100 \text{ mW}$ ) ainsi que les exigences en terme de fiabilité ( $\lambda > 50000 \text{ h}$ ). La figure I - 16 montre l'encapsulation de DELs de faible puissance ( $< 30 \text{ mW}$ ) de type "5 mm".

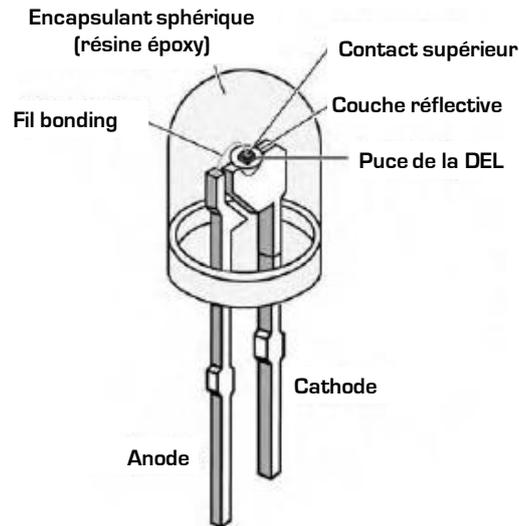


Figure I - 16 Encapsulation classique de type "5 mm"

Cette encapsulation très classique est celle utilisée dans les années 1970. La puce, la couche réfléchive et les connexions électriques sont enrobées dans une résine époxy servant de lentille de collimation et de matériau favorisant l'extraction de lumière. Les boîtiers de diamètre 5 mm de cette époque étaient principalement employés pour des DELs de faible puissance et possédaient une résistance thermique d'environ 250 K/W. La figure I - 17 présente l'évolution de la résistance thermique selon les différents types de boîtiers de 1970 à aujourd'hui [71].

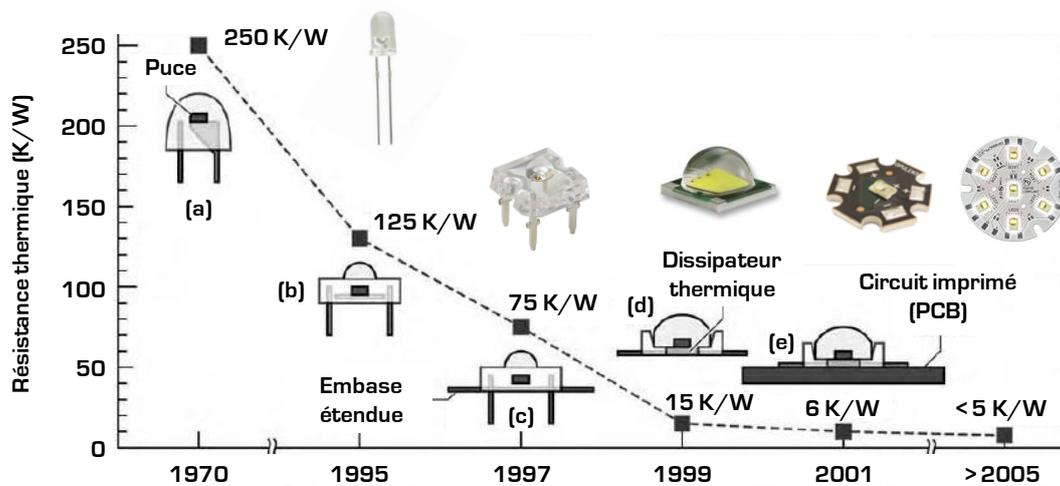
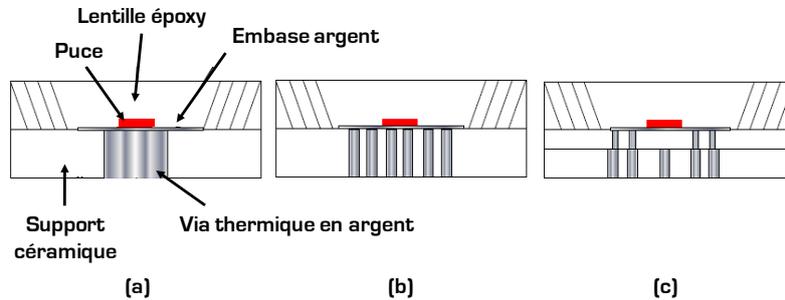


Figure I - 17 Résistance thermique de 1970 à 2005 : (a) boîtier 5 mm, (b) boîtier rabaisé, (c) boîtier rabaisé avec embase étendue, (d) boîtier de puissance avec dissipateur thermique, (e) boîtier de puissance sur circuit imprimé (PCB)

Les boîtiers d'encapsulation des années 1990 séparaient l'embase de la lentille de collimation pour réduire la résistance thermique jusqu'à 75 K/W. Au début des années 2000, de nombreuses DELs de puissance sont équipées du boîtier type "barracuda" (Philips Lumileds) utilisant un dissipateur thermique en aluminium ou cuivre comme embase de la puce réduisant ainsi la résistance thermique à 15 K/W. En montant ce dernier sur une embase PCB, la résistance thermique a pu être réduite à 6 K/W. Aujourd'hui les embases sont les PCB en forme d'étoile (REBEL STAR) sont de type céramique, cuivre ou aluminium. Ceci permet notamment des astuces technologiques en plaçant jusqu'à 7 puces sur la même embase. Ces technologies sont surtout employées pour les DELs blanches de puissance (> 100 mW). Une des manières les plus efficaces pour obtenir de la lumière blanche est d'utiliser une couche de luminophore à base de Grenats

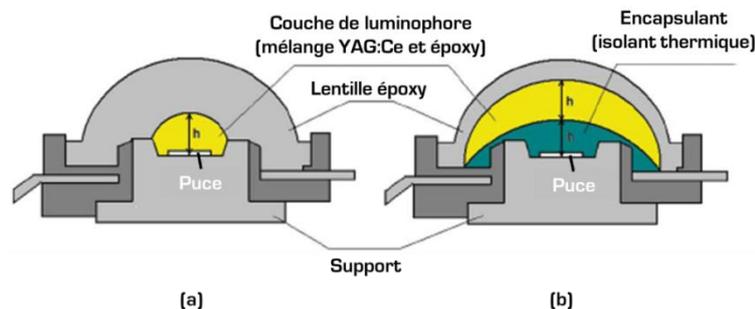
d'Yttrium-Aluminium dopés au Cérium [YAG:Ce] qui convertit la lumière bleue d'une DEL GaN en lumière blanche. Ainsi, de nombreuses études ont été réalisées sur l'encapsulation de ces DELs pour la gestion de la dissipation thermique. Shin *et al* ont comparé trois conceptions de vias thermiques en argent pour les DELs GaN de puissance. La figure I - 18 montre ces vias thermiques [72].



**Figure I - 18** Conception de vias thermiques pour des DELs GaN de puissance : (a) Via unique de diamètre 1,47 mm, (b) 16 vias de diamètres 0,43 mm, (c) Deux couches de vias : couche supérieure à 16 vias de diamètres 0,26 mm, couche inférieure 9 vias de 0,5 mm

Cette étude a montré que le modèle le plus efficace pour dissiper la chaleur est le via unique de la figure I - 18a avec une puissance optique de 1,139 W (2 % plus élevée que les deux autres) et une résistance thermique de 48,9 K/W (15 % à 20 % plus faible que les deux autres). Une autre conception est possible en créant des vias thermiques de 0,8 mm de diamètre en cuivre à travers une couche isolante diélectrique FR4 (FR-4 : Flamme Retardant de type 4) pour faire réduire la résistance thermique de l'assemblage jusqu'à 4 K/W [73].

Une seconde étude menée par Fan *et al* a démontré que l'insertion d'une couche d'isolation thermique, placée entre la puce et la couche de luminophore, permet de réduire la diffusion de la température de jonction de la puce dans la couche de luminophore. La figure I - 19 schématise la technologie mise en place dans le cadre cette étude [74].



**Figure I - 19** Vue en coupe de DELs blanches de puissance : (a) DEL blanche conventionnelle, (b) DEL Blanche à luminophore isolé thermiquement

A 500 mA, la température de jonction de la puce est de 125 °C. La température de la couche de luminophore a été réduite de 16,8 °C par rapport à celle de la DEL conventionnelle. Le besoin de réduire la température du mélange époxy/luminophore est directement lié au fait que de nombreux enrobages sont sensibles aux contraintes thermiques.

On utilise les gels d'enrobage pour réduire les pertes par réflexion et par absorption, et la réflexion totale interne à l'interface puce/air. La qualité ainsi que la durabilité des performances de ce gel doivent être garanties afin d'optimiser les performances du dispositif pour sa durée de vie. Les gels d'enrobage ont fait l'objet de nombreuses améliorations durant ces vingt dernières années. Les enrobages les plus fréquemment utilisés, jusqu'au début des années 2000, étaient les résines époxy. Pendant plusieurs années, elles furent choisies pour leur indice de réfraction élevé

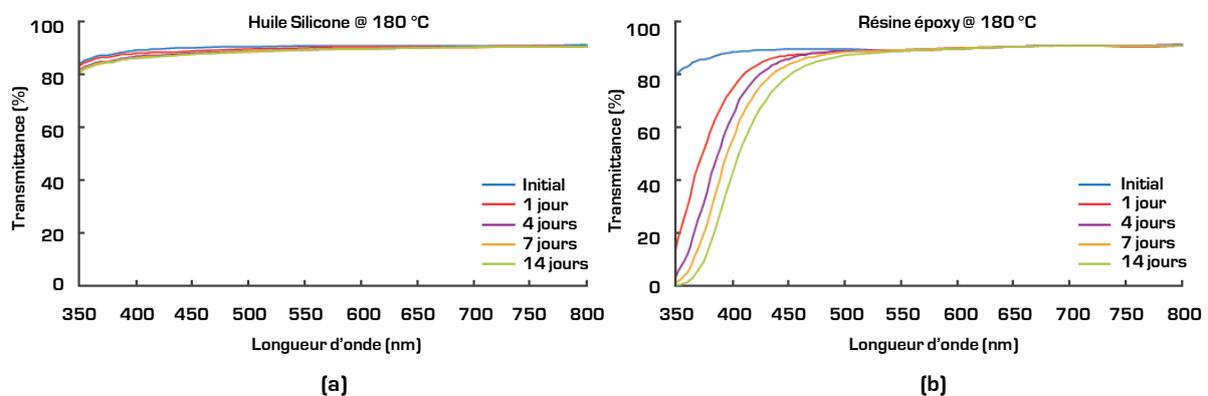
[1,4 à 1,6] [75], leur bonne stabilité thermique jusqu'à 120 °C [71, 76] et leur transmittance élevée (85 % à 90 %) dans la gamme 500 nm - 800 nm [77]. Cependant, de nombreux problèmes ont été soulignés avec l'essor des DELs GaN et DELs de puissance. Le jaunissement de ces résines a été observé lorsqu'elles sont soumises à un rayonnement dans le bleu et l'UV. Ce phénomène contribua au développement de nouvelles formulations chimiques des résines époxy polymérisées par rayonnement UV de manière à optimiser leur résistance aux hautes températures (> 120 °C). Kumar *et al* ont reporté des températures de transition vitreuse comprises entre 140 °C et 180 °C améliorant ainsi l'extraction de lumière de la DEL [78]. Une autre étude a montré qu'en contrôlant le courant (1 à 30 mA) et le temps (1 à 4 s) de polymérisation de résines époxy photosensibles, le profil du faisceau de sortie, l'intensité lumineuse et l'angle d'émission de la DEL pouvaient être améliorés [79]. En effet, l'angle d'émission a été réduit de 40 ° et l'intensité lumineuse a augmenté d'un facteur 3. D'autre part, avec l'augmentation de la puissance optique, et donc l'augmentation de la température de jonction, le même phénomène de jaunissement est effectif pour des températures supérieures à 120 °C [71].

Pour faire face à ces problèmes, les résines époxy ont été remplacées par des enrobages silicones. Ces huiles silicones ont été choisies pour leur transmittance élevée (> 95 %) dans le domaine du bleu [77], leur excellente stabilité thermique (> 180 °C) [71, 77], leur indice de réfraction élevé (1,4 à 1,6) [80], leurs faibles pertes optiques de 400 nm à 1310 nm (< 0,04 dB/cm) [81], et leur homogénéité évitant ainsi des pertes optiques dues à la diffusion de Rayleigh [82]. Il s'agit généralement de polymères à base de motifs méthyles et phényles comme le PDMS (Poly Diméthyle Siloxane) ou le PMPS (Poly Méthyle Phényle Siloxane), voire de copolymères PMPS/PDMS. Le tableau I - 8 synthétise les pertes optiques de ces trois types de polymères à différentes longueurs d'onde [81].

Type de polymère	Pertes optiques (dB/cm)					
	1550 nm	1310 nm	850 nm	633 nm	400 nm	300 nm
PDMS	0.67	0.14	<0.01	<0.01	0.03	0.09
PMPS	0.62	0.35	<0.01	<0.01	<0.01	0.55
PMPS/PDMS	0.66	0.28	0.03	0.03	0.04	0.24

**Tableau I - 8** Pertes optiques des trois principales huiles silicones utilisées dans les DELs à différentes longueurs d'onde

Leur intérêt dans les domaines de l'UV jusqu'à l'IR s'observe également par leur transmittance. La figure I - 20 compare une résine époxy et une huile silicone par un test de vieillissement en température de la transmittance en fonction de la longueur d'onde [77].



**Figure I - 20** Test de vieillissement à 180 °C de la transmittance en fonction de la longueur d'onde : (a) Huile silicone, (b) Résine époxy

Les huiles silicones sont également très élastiques (< 0,5 GPa), ce qui provoque moins de contraintes mécaniques sur la puce et les fils bonding [83].

Même si les huiles silicones ont de meilleures propriétés thermiques et une meilleure résistance aux rayonnements bleus que les résines époxy, elles restent sensibles aux rayonnements photoniques d'énergie supérieure à 3 eV. En effet, Koizumi *et al* ont démontré qu'un rayonnement UV provoque des transitions électroniques dans les liaisons  $\sigma$  des motifs méthyles dans le PDMS. De même, dans le PMPS, les transitions électroniques, se produisant au niveau des liaisons  $\pi$  des motifs phényles et, à des plus hautes énergies, des liaisons  $\sigma$  des motifs méthyles, sont responsables de l'émission de fluorescence dans l'UV [84]. Ceci a conduit au récent développement d'une huile silicone composée d'un mélange de PDMS à terminaison vinyle et d'un copolymère Méthyle Hydro Siloxane/PDMS. Lin *et al* ont donc comparé une huile silicone à fort transmittance, une résine époxy à gradient optique et leur nouvelle huile silicone améliorée. Après 460 h de vieillissement à 120 °C sous rayonnement UV, l'huile silicone améliorée n'a perdu que 1 % de sa transmittance contrairement à l'huile Si normale (20 %) et la résine époxy à gradient optique (> 40 %) [75].

D'autres enrobages ont été proposés pour améliorer l'extraction de lumière et réduire la réflexion de Fresnel à l'interface puce/air. L'ajout de nanoparticules telles que l'Yttrium, le Zirconium, le GaN, le SiN, l'AlN, le ZnSe ou encore le ZnS, permet d'obtenir un indice de réfraction élevé (2,3 à 2,9) et contribue à l'amélioration de l'extraction de lumière en sortie de la DEL [85]. L'intégration de diffuseurs minéraux tels que (TiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, ou le BaSO<sub>4</sub>) est une technique utilisée pour uniformiser le faisceau de sortie des DELs multi-puces [86]. La superposition de plusieurs couches d'indices de réfraction différents améliore le rendement externe de luminescence jusqu'à 40 %, la couche extérieure étant celle d'indice optique le plus faible [87].

Pour terminer, en ce qui concerne les technologies de DELs blanches de puissance, l'ajout du luminophore pour la conversion de la lumière bleue émise par la puce en lumière blanche a été intensivement étudié. Différentes compositions chimiques du luminophore et de l'huile silicone, ainsi que les géométries d'assemblage ont été testées durant les dix dernières années. La composition chimique la plus répandue est celle du luminophore YAG:Ce à base de grenats d'Yttrium-Aluminium (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) dopés au Cérium (Ce<sup>3+</sup>). Avec une longueur d'onde d'excitation à 460 nm provenant de la DEL bleue, les transitions électroniques 5d<sup>1</sup> → 4f du fluorophore Ce<sup>3+</sup> dans les sites de l'Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> permettent d'obtenir une bande d'émission dans le vert/rouge (540 nm) [88]. Lorsque ce luminophore est en contact direct (sédimenté) avec la puce, une perte de puissance optique par absorption de 60 % est observée [89]. Lorsque celui-ci est séparé et placé au-dessus en utilisant des couches réfléchives (Ag) lisses, le rendement lumineux est amélioré de 36 %. En utilisant des couches réfléchives diffuses, ce rendement est amélioré de 75 % [90]. Luo *et al* ont démontré que l'ajout d'une lentille sphérique au-dessus de la couche de luminophore augmente le rendement lumineux de 20 % [91].

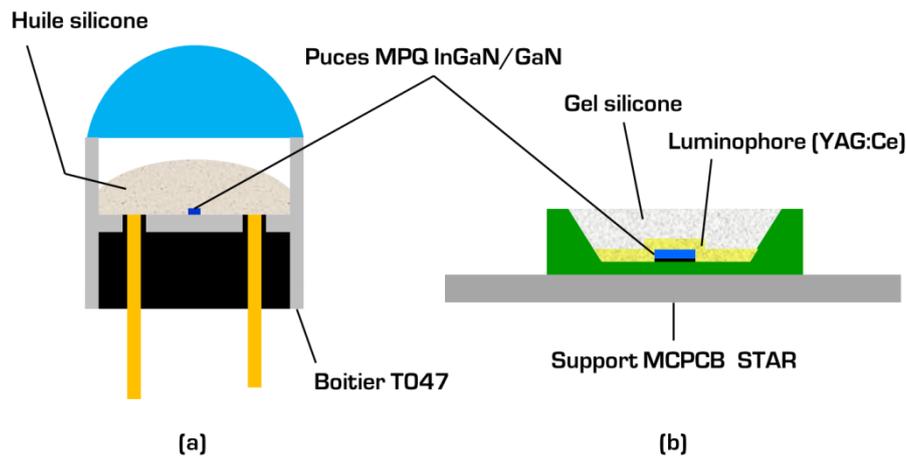
Un verrou technologique a été levé en travaillant sur l'indice de rendement de couleur. En effet, l'IRC d'une DEL blanche, utilisant le luminophore YAG:Ce, est généralement autour de 75. Won *et al* ont donc proposé l'utilisation, toujours à partir d'une DEL bleue, de deux luminophores séparés par une couche d'huile silicone : le luminophore (Ba,Sr)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> vert et le CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> rouge. Avec une longueur d'onde d'excitation à 458 nm provenant de la DEL bleue, les transitions électroniques 5d<sup>1</sup> → 4f du fluorophore Eu<sup>2+</sup> dans les sites Ba du (Ba,Sr)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> et Ca du CaAlSiN<sub>3</sub> permettent d'obtenir des bandes d'émission dans le vert (525 nm) et dans le rouge (637 nm) respectivement. Ceci a conduit à un IRC de 95 et un rendement lumineux de 51 lm/W à 350 mA [92]. La même étude a montré l'émission de la lumière blanche avec les deux luminophores suivants : (Ba,Sr)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> vert (bande d'émission à 525 nm) et Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup> orange (bande d'émission à 610 nm). Cette structure a permis d'obtenir un IRC de 83 avec un rendement lumineux de 55 lm/W à 350 mA.

### II.2.3 Structures des DELs GaN étudiées

Dans ce mémoire de thèse, nous étudierons deux types de composants :

- Un composant utilisant un boîtier classique TO47 avec un montage de lentille de diamètre "5 mm" avec une émission de lumière de faible puissance (< 30 mW) sur deux filières technologiques : GaAs et GaN. Les DELs GaAs, déjà étudiées depuis de nombreuses années, représenteront une référence dans notre étude. Nous montrerons notamment l'impact de la longueur d'onde centrale d'émission sur la dérive des éléments du boîtier d'encapsulation ;
- Une structure de type MCPCB Star forte puissance (> 100 mW) à technologie GaN avec luminophore YAG:Ce ;

La figure I - 21 présente un schéma simplifié des DELs GaN étudiées.



**Figure I - 21** Schéma simplifié des structures étudiées : (a) DELs GaAs et GaN sur boîtier TO47, (b) DELs GaN blanches sur embase MCPCB Star

Les DELs à faible puissance sont des composants commercialisés par la société japonaise OPTRANS. La technologie GaAs est une double hétérostructure AlGaAs/GaAs tandis que la technologie GaN est une structure multi puits quantique InGaN/GaN à deux contacts supérieurs sur substrat saphir. L'encapsulation de ces deux technologies est la même et est spécialement conçue pour le domaine spatiale. Le boîtier d'encapsulation est un boîtier TO47 en Kovar résistant aux radiations solaires. La puce et l'encapsulation seront décrites dans le chapitre III.

Les DELs GaN blanches de puissance sont des DELs à multi puits quantique InGaN/GaN à structure verticale sur substrat Si. La conversion de lumière est réalisée par un mélange d'huile silicone et de luminophore YaG:Ce sédimenté. La puce est brasée sur une embase MCPCB STAR en forme d'étoile. La puce et l'encapsulation seront toutes deux décrites dans le chapitre IV de ce mémoire.

### III Positionnement, justification et objectifs de la thèse

Un état de l'art des technologies GaN s'attachant à décrire à la fois les propriétés physiques des matériaux nitrures, les structures des composants ainsi que les assemblages associés aux DELs faibles et fortes puissance a été réalisé. Ceci a notamment permis de situer les technologies étudiées dans ce mémoire. A ce stade, il convient de situer le positionnement de notre étude d'un point de vue international et national. Nous positionnerons également ces travaux de thèse par rapport aux travaux réalisés dans l'équipe de recherche à laquelle ils sont associés (équipe EDMINA). Ceci nous permettra de définir les objectifs des études menées dans ces travaux de thèse.

#### III.1 Positionnement et justification de la thèse

A l'international, le grand challenge de la recherche et du développement pour les technologies GaN est d'arriver à construire la fiabilité à moindre coût. Or, aujourd'hui de nombreux tests standards de qualification imposent un nombre élevé de composants. Le tableau I - 9 regroupe les tests standards de qualification utilisés par CREE (USA) et Ledman (Chine) sur des DELs faible puissance (< 0,1 W) et forte puissance (0,1 W à 3 W) [93, 94].

Test	Norme standard	Conditions de test	Durées	Nombre de DELs
Cycles thermiques	JEITA ED-4701 100 105	-40 °C/25 °C / 100 °C/25 °C 30 min/5 min/30 min/5 min	100 cycles	f : 100 F : 30
Choc thermique	MIL-STD-202G	-40 °C/100 °C 15 min/15 min (Ledman) 30 min/30 min (CREE)	f : 100 cycles F : 300 cycles	f : 100 F : 30
Cycles haute température	JEITA ED-4701 200 203	25 °C/65 °C RH : 90 %, 24 h pour 1 cycle	f : 10 cycles F : 50 cycles	f : 100 F : 30
Stockage haute température	JEITA ED-4701 200 201	$T_{\text{ambiante}} = 100 \text{ °C}$	1000 h	f : 100 F : 30
Stockage basse température	JEITA ED-4701 200 202	$T_{\text{ambiante}} = -40 \text{ °C}$	1000 h	f : 100 F : 30
Stockage température / humidité	JEITA ED-4701 100 103	$T_{\text{ambiante}} = 60 \text{ °C}$ , RH : 90 %	1000 h	f : 100 F : 30

**Tableau I - 9** Standards environnementaux de qualification pour les DELs GaN à faibles (f) et fortes puissances (F)

RH : humidité relative.

Les entreprises OSRAM (Allemagne), Nichia et Toyoda Gosei (Japon), Philips Lighting (USA), Seoul Semiconductor (Corée) ou encore Everlight (Taiwan) utilisent ces standards de qualification pour évaluer leurs technologies de lampes à DELs. La durée de ces vieillissements peut également s'avérer très coûteuse. Certains laboratoires de recherche (Nanyang Technological University, Singapour [95], Pacific Northwest National Laboratories, USA [96]) et industries (GE Lighting, USA) [1] recommandent des tests allant jusqu'à 6000 h. Ceci permet de prédire la durée de vie des composants grâce aux lois mathématiques énoncées dans la première partie de ce chapitre.

L'utilisation de tests accélérés permet de limiter le nombre d'heures de vieillissement à 1000 h. Le tableau I - 10 présente les tests accélérés standards utilisés pour les DELs GaN [93, 94].

Test	Conditions de test	Durées	Nombre de DELs
Stockage actif standard	$T_{\text{ambiante}} = 25\text{ °C}$ f : I = 30 mA (bleue et verte), 50 mA (rouge) F : I = 700 mA	1000 h	f : 100 F : 30
Stockage actif + humidité	$T_{\text{ambiante}} = 60\text{ °C}$ , RH : 90 % f : I = 20 mA F : I = 500 mA	f : 500 h F : 1000 h	f : 100 F : 30
Stockage actif basse température	$T_{\text{ambiante}} = -30\text{ °C}$ f : I = 20 mA F : I = 600 mA	1000 h	f : 100 F : 30

**Tableau I - 10** Tests accélérés standards pour les DELs GaN faibles (f) et fortes puissances (F)

En laboratoire, d'autres méthodes basées sur l'analyse de défaillance utilisent des analyses électriques et optiques non destructives pour expliquer le mécanisme de dégradation induit par les tests accélérés. Meneghini *et al*/ (University of Padova, Italie) dissocie, par exemple, l'effet de la température et du courant à partir des caractéristiques électriques (courant-tension I(V), capacité-tension C(V)) et optiques (spectre optique L(E) et puissance optique en courant P(I)) de DELs GaN [97, 98]. Cette méthode, non destructive, permet de dissocier la défaillance du composant de celle de l'assemblage [99].

En France, si l'on décompose la filière de l'éclairage en ses diverses composantes, matériau, substrat, épitaxie et procédé de fabrication, puce, packaging, luminaires et enfin usages (bâtiment, éclairage public...), le panorama industriel français couvre principalement les secteurs des luminaires et accessoires d'éclairage (Philips, Lenoir, EcceLectro, Petzl, Flux lighting, Gaggione). On trouve également un certain nombre de laboratoires qui se consacrent aux études et développement des matériaux substrats et des hétérostructures pour l'émission de lumière (CEA-LETI, CHREA). Il existe donc en France, dans la chaîne de la valeur de ce domaine, un fossé important entre d'un côté les industriels du matériau et la R&D sur la mise en forme des matériaux, et, de l'autre côté le secteur applicatif de l'éclairage. Ceci n'est cependant pas le cas au niveau Européen où OSRAM comme PHILIPS sont, pour ce secteur, des entreprises verticalement intégrées de la puce au luminaire [100]. Ce panorama nous permet de dire que peu d'acteurs français sont impliqués dans la fiabilité et l'analyse de défaillance de DELs de puissance.

Au laboratoire IMS (Bordeaux), l'équipe EDMINA a mis en place plusieurs méthodologies depuis le début des années 2000 pour l'évaluation de la fiabilité et l'analyse de défaillance de composants optoélectroniques. La conception de la fiabilité du point de vue de l'équipe EDMINA est schématisée par la figure I - 22.

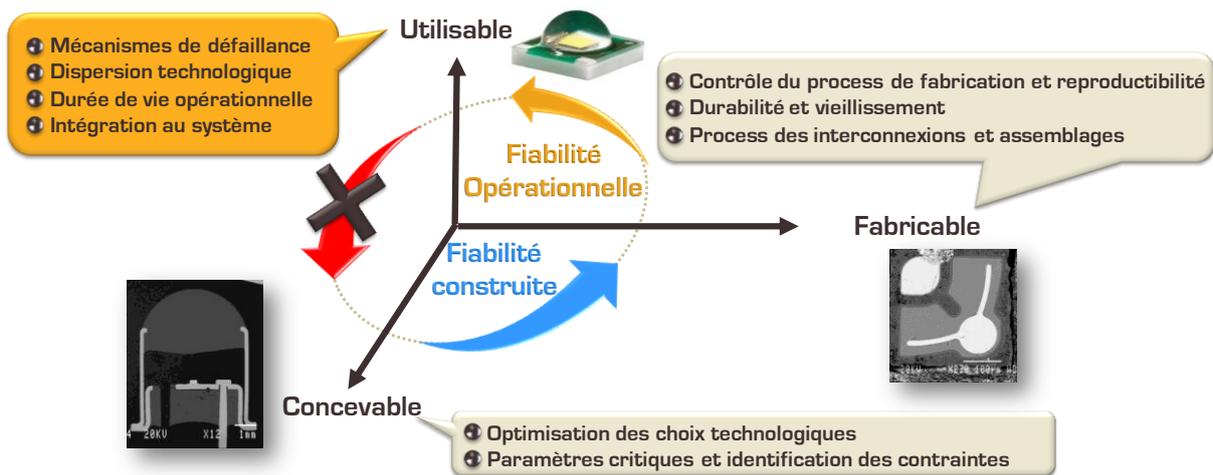


Figure I - 22 Conception de la fiabilité par l'équipe EDMINA

Cette conception s'architecture selon les trois étapes menant à la fabrication d'un composant : le concevable, la fabricable et l'utilisable. Généralement, la construction de la fiabilité s'établit depuis le domaine du fabricable jusqu'à l'étape d'utilisation. Le fabricable est un domaine dans lequel la fiabilité peut être construite pour l'aide au contrôle des procédés de fabrication, l'évaluation de la durabilité technologique et l'aide au contrôle de la partie assemblage. L'utilisable est l'étape finale de la fiabilité car le composant est assemblé et opérationnel. La construction de la fiabilité réside ici dans l'évaluation des mécanismes de défaillance sous contraintes environnementales et/ou tests de vieillissements accélérés, l'évaluation de la dispersion technologique, la détermination de la durée de vie opérationnelle du composant par des méthodologies basées sur la physique et enfin l'aide à l'intégration dans le système complet. Plusieurs thèses ont donc été réalisées dans cette étape de construction de la fiabilité, dite "opérationnelle", par différentes approches : analyse et signature de défaillance [Yannick Deshayes en 2002] [101], analyse de défaillance et simulations physiques [Sarah Huyghe en 2005] [102], ou encore statistique et interaction composant/système [Laurent Mendizabal en 2006] [103].

Depuis 2008, le concept de l'équipe EDMINA est de ramener la notion de fiabilité au plus tôt de la conception des composants (domaine du concevable), au même titre que les phases de développement. Ceci permet notamment d'aider à établir des choix technologiques adaptés et optimisés [matériaux, interfaces, assemblage], et d'identifier les paramètres critiques et contraintes environnementales liées à l'application. Ce cadre est celui de la fiabilité dite "construite".

Notre étude se situe dans une approche méthodologique d'analyse de défaillance pour l'aide aux deux types de construction de la fiabilité : fiabilité construite (éclairage public, DELs de puissance) et fiabilité opérationnelle (Spatial, DELs à faible puissance). La seconde valeur ajoutée de ces travaux est l'intégration d'analyses physico-chimiques dans le processus d'analyse de défaillance des DELs étudiées. Ces dernières vont permettre de confirmer les mécanismes de dégradation préalablement localisés par les signatures électriques et optiques de défaillance extraites des mesures électro-optiques non destructives. Un autre intérêt de la méthodologie, et de l'apport des analyses physico-chimiques, est qu'elle ne nécessite pas un nombre de composant élevé. Nous verrons que ce nombre s'élève au maximum à 4 composants par technologie.

### III.2 Objectifs de l'étude

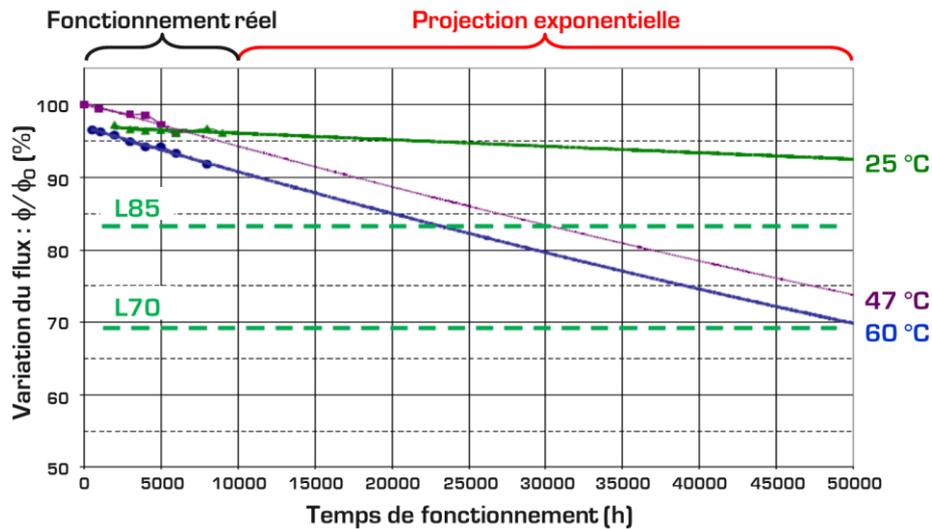
Dans un contexte international favorable et un marché grandissant, l'allongement de la durée de vie des DELs blanches de puissance à base de GaN représente un facteur clé. Aujourd'hui de nombreux fabricants proposent des produits dont la durée de vie est supérieure à 10000 h. Le critère de défaillance, défini par rapport au flux (lumen), est généralement spécifié aux limites (L → Lumen maintenance) correspondantes à une perte de flux de 50 % (L50), 30 % (L70), 20 % (L80) et 10 % (L90) selon les normes de l'éclairage public.

Le tableau I - 11 présente les résultats des tests de vieillissement en température de lampes à DELs fabriquées par GE Lighting [1].

Conditions de tests	Flux @ 6000 h	Projection exponentielle <sup>1</sup>
T <sub>ambiante</sub> = 25 °C	96,1 %	L85 > 50000 h
T <sub>ambiante</sub> = 47 °C	96,0 %	L70 > 50000 h
T <sub>ambiante</sub> = 60 °C	93,3 %	L85 > 25000 h
		L70 ≈ 49000 h

**Tableau I - 11** Tenue réelle et projection exponentielle du flux en conditions de fonctionnement à trois températures ambiantes

La figure I - 23 synthétise les résultats de vieillissements en indiquant la projection exponentielle [1].



**Figure I - 23** Variation du flux en fonction du temps de fonctionnement de lampes à DELs

La loi de décroissance du flux, φ, en temps est également exponentielle et peut s'exprimer sous la forme donnée par l'équation I - 1.

$$\frac{\phi}{\phi_0} (\%) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{Équation I - 1}$$

τ : facteur de dégradation (homogène à un temps).

A 25 °C pendant 6000 h, les lampes à DELs ont perdu près de 4 % de leur flux initial. Si l'on se base sur une projection mathématique utilisant une loi exponentielle, la durée de vie affichée par le constructeur est supérieure à 50000 h (tableau I - 11) pour 15 % de perte de flux (L85).

<sup>1</sup> L85 et L70 représentent les limites à 85 % et 70 % de tenue du flux respectivement

L'équation I - 2 montre la loi empirique d'Arrhenius fréquemment utilisée pour déterminer une loi d'accélération en température.

$$A_T = \exp \left[ \frac{E_a}{k} \left( \frac{1}{T_{J@25^\circ\text{C}}} - \frac{1}{T_{acc}} \right) \right] \quad \text{Équation I - 2}$$

$A_T$  : facteur d'accélération,  $E_a$  : énergie d'activation,  $k$  : constante de Boltzmann,  $T_{J@25^\circ\text{C}}$  : température de jonction à  $T_p = 300\text{ K}$ , et  $T_{acc}$  : température en conditions accélérées.

Le facteur d'accélération pour L85 et  $T_J = 25^\circ\text{C}$  est d'environ 1,5 à  $T_{acc} = 47^\circ\text{C}$  et 1,9 à  $T_{acc} = 60^\circ\text{C}$ . L'énergie d'activation est estimée à 158 meV, ce qui permet de calculer une durée de vie d'environ  $10^5\text{ h}$  à L85 et  $T_J = 25^\circ\text{C}$ . Les facteurs d'accélération sont donc généralement faibles dans le cas de composants assemblés. Une énergie d'activation constante, quelque soit la température d'accélération, signifie que l'on suppose qu'un seul mécanisme de dégradation intervient. Or, l'interaction de la puce avec son assemblage peut provoquer plusieurs mécanismes de défaillance simultanément. La loi d'Arrhenius s'adapte donc mieux aux vieillissements de composants "puce nue". Son application sur des dispositifs assemblés requiert la connaissance de tous les mécanismes de défaillance intervenant dans la dégradation du composant.

Le problème est que ces lois ne fonctionnent que sous deux conditions : la contrainte environnementale est la température et la puce est "nue". Dans le cas contraire, la loi d'accélération est beaucoup plus complexe et il est très difficile d'extraire la durée de vie en conditions opérationnelles [104-106].

Les mathématiques sont souvent utilisées pour estimer la loi de dégradation et extrapoler la durée de vie. Lorsque ces lois sont paramétrées par au moins deux coefficients, on peut construire une loi de corrélation permettant de simuler les points correspondants aux premiers instants de défaillance. Pour cela, on utilise des méthodes empiriques (ex : loi  $aT^m$ ) et/ou statistiques, de type Monte Carlo, probabilités Bayésiennes ou distributions de Weibull [104]. Le problème fondamental dans cette méthodologie provient de la loi de dégradation mathématique. En effet, elle ne suit pas une loi physique et ne permet donc pas de décrire les phénomènes de défaillance internes au composant. Les extrapolations peuvent même devenir fausses dans le cas d'une dégradation provenant de plusieurs phénomènes physiques. Dans ces différents cas, on peut donner un résultat optimiste ou bien pessimiste sur la distribution de durée de vie de la technologie étudiée.

L'extrapolation de la durée de vie, par des lois mathématiques, reste donc une méthode dont l'indice de confiance est souvent inférieur à 70 %. Pour améliorer ce paramètre critique dans l'estimation de la fiabilité, on développe des méthodes d'analyse par la physique de défaillance. L'objectif principal de nos travaux est donc de bâtir une méthodologie qui repose sur des modèles basés sur la physique pour établir l'analyse de défaillance de DELs GaN. La finalité est d'expliquer, à partir des signatures électriques de défaillance et optiques, les principaux mécanismes physiques de défaillance intervenant dans la dégradation du composant. Lorsque le dispositif est encore jeune, l'analyse de défaillance permet d'établir la robustesse et la qualité de la technologie. Dans ce cas, l'analyse physique permet une aide au design et donc de construire la fiabilité dès la conception du produit. Pour un dispositif mûre et commercialisé, l'analyse de défaillance permet de construire une loi de dégradation et d'identifier les mécanismes de défaillance. Sur une étude plus mathématique, on peut construire un algorithme pour estimer la distribution de durée de vie. Dans ce cas, l'analyse physique permet l'aide au choix technologique d'un composant en fonction de la mission et des contraintes environnementales. Dans le cadre de cette thèse, nous avons développé ces deux aspects, en nous appuyant sur l'expérience de l'équipe de recherche EDMINA [101].

Cette étude a notamment été centrée sur l'analyse physique de défaillance au travers de deux projets :

- Une collaboration avec le Centre National d'Etudes Spatiales (CNES) de Toulouse dans le cadre du projet COROT. Cette collaboration permet d'appliquer la méthodologie à un dispositif commercial (DELs InGaN/GaN de faible puissance) pour une mission spatiale. Elle correspond au concept de fiabilité opérationnelle, schéma classique de construction de la fiabilité (composant COTS → Commercial Off-The-Shelf). Cette partie fera l'objet du chapitre III ;
- Une collaboration avec le Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Information (LETI) du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) dans le cadre d'un projet industriel sur des DELs GaN de puissance blanches du fabricant CREE. Cette collaboration permet de montrer que la méthodologie peut répondre à des enjeux industriels en finalisant l'étude par une proposition de solutions technologiques (chapitre IV). Les DELs sont ici utilisées pour l'éclairage public. La collaboration entre dans les perspectives de l'équipe EDMINA : l'intégration de la fiabilité dès l'étape de conception d'un composant (fiabilité construite) ;

A partir de modèles électriques et optiques adaptés aux composants étudiés, nous pourrions extraire les paramètres matériaux afin de pré-localiser la/les défaillance(s) impliquée(s) dans la dégradation du dispositif. La spécificité de cette méthodologie réside dans l'intégration d'analyses physico-chimiques qui permettent de confirmer les mécanismes de dégradation.

Dans les deux types d'études, plusieurs questions importantes ont retenu notre attention :

- Quels sont les types de vieillissements critiques pour ces composants ? Sont-ils les mêmes pour des applications faibles et fortes puissances ? Nous avons réalisé différents types de vieillissements ayant pour contraintes la température, le courant et les radiations. Le stockage actif ( $1500 \text{ h}/T_{\text{MAX}}/I_{\text{nominal}}$ ) s'est avéré être le facteur aggravant majeur pour les deux études. Les résultats présentés dans ces travaux de thèse seront par conséquent principalement centrés sur la dégradation sous stockage actif ;
- Quelles sont les parts de dégradation à attribuer au composant puce nue et à l'assemblage ? Ses parts se répartissent-elles différemment selon les technologies (GaAs, GaN) ? Selon la puissance ? Il apparaît que l'assemblage est la partie critique des technologies actuelles des DELs GaN, en particulier pour les faibles puissances. Par exemple, l'enrobage de la puce par un gel silicone présent dans chaque technologie s'avère être un point critique de l'assemblage lorsqu'il est soumis à un rayonnement bleu/UV. Ce phénomène s'accroît avec la température ainsi qu'avec la puissance (DELs blanches). On peut envisager une réaction photothermique du polymère et donc une dégradation de ses propriétés optiques ;
- Quels peuvent être les moyens mis en place pour déterminer efficacement les points critiques et les zones dégradées ? Les zones défaillantes semblent être localisées dans la partie assemblage du composant et, plus précisément, dans l'enrobage polymère. Pour mettre en lumière, de manière non destructive, les phénomènes de dégradation, nous avons utilisé les caractérisations électro-optiques. Ces dernières permettent de pré-localiser la défaillance et donc de mettre en place les analyses physico-chimiques nécessaires et adaptées pour confirmer la zone dégradée ;

## IV Conclusion

L'objectif de ce premier chapitre a été de présenter un état de l'art des technologies GaN en se focalisant sur trois points principaux : le marché des DELs et technologies GaN, les matériaux nitrures, et les composants GaN faibles et fortes puissances avec les assemblages associés. Nous avons présenté, de manière synthétique, l'évolution de ces technologies conduisant à des développements de plus en plus complexes et miniatures pour une utilisation de plus en plus importante. Aujourd'hui, on trouve des ampoules à DELs dans les commerces de proximité à des prix encore un peu élevés mais avec des durées de vie garanties supérieures à 10000 h.

La synthèse de l'ensemble des technologies GaN a donc permis de situer notre étude à travers un positionnement national, international et par rapport aux travaux et concepts établis par l'équipe de recherche EDMINA :

- Des standards de qualification sont très fréquemment utilisés par les industriels internationaux (OSRAM, Nichia, CREE, Philips Lumileds, Ledman, etc) ;
- Des méthodes statistiques et mathématiques permettent de prédire la durée de vie opérationnelle du composant intégré au système ;
- Des approches signatures de défaillance, simulations physiques et statistiques ont été développées dans l'équipe EDMINA ;
- L'intégration de la fiabilité dès la phase de conception d'un composant permet de répondre à des enjeux industriels fondamentaux ;

L'approche choisie est donc celle d'une méthodologie basée sur l'analyse de défaillance et l'extraction de signatures électriques et optiques permettant de localiser la défaillance. L'ajout d'analyses physico-chimiques permet de réduire le nombre de composants à étudier et offre la possibilité de confirmer les mécanismes de dégradation induits par les vieillissements en stockage actif. Notre étude a donc pour objectif de construire la fiabilité au travers de plusieurs critères tels que la pré-évaluation et la durabilité des matériaux, la capitalisation de données de fiabilité, ...

Les objectifs du prochain chapitre sont de développer les bases nécessaires à cette étude en décrivant les mécanismes électriques et optiques mis en jeu au sein des technologies de DELs à base de GaN, de décrire les moyens de caractérisations électro-optiques développés au Laboratoire IMS, et de présenter les objectifs des analyses physico-chimiques exploitées dans ces travaux de thèse.

# Chapitre II

## Outils et méthodes d'analyse de DELs encapsulées

Les assemblages optoélectroniques ont fortement évolué ces quinze dernières années. Les facteurs responsables de cette évolution sont principalement les applications émergentes de type éclairage public, la maîtrise de nouvelles technologies telle que le GaN et le coût compatible à une utilisation grand public. La réduction des coûts passe, en général, par l'augmentation, au sein de l'assemblage, de la quantité de matériaux plastiques en remplacement du verre, des céramiques et des brasures. En effet, la synthèse, la fabrication et la mise en forme sont moins onéreuses pour les matériaux plastiques que pour des matériaux tels que le verre ou les céramiques. Cette rupture technologique a pris son essor au début de ce millénaire et de nombreux matériaux plastiques ont été introduits dans l'industrie de l'optoélectronique sous de nombreuses formes :

- Adhésif pour le maintien de la puce sur son support ;
- Enrobage de la puce pour améliorer l'efficacité optique ;
- Lentille en plastique ;

Cette liste, non exhaustive, rend beaucoup plus difficile l'analyse de la structure d'un composant assemblé. En effet, l'analyse des matériaux plastiques constitués, en général, de chaînes moléculaires relativement longues et fragiles, peut être difficilement reconnue comme complète avec des analyses physico-chimiques classiques utilisées en optoélectronique (MEB, EDX, SIMS, etc). Au cours de ces travaux de thèse, un certain nombre d'analyses complémentaires ont donc été réalisées en collaboration avec des laboratoires de chimie de l'Université de Bordeaux. Cette activité correspond à un axe majeur de ces travaux de thèse.

Nous avons vu, au chapitre I, que la technologie principalement utilisée pour l'éclairage public était de type GaN. Cette technologie, encore en développement, a nécessité des analyses physico-chimiques compatibles au semiconducteur afin de déterminer la structure de la puce. Ces analyses (MEB, EDX, SIMS, RBS et PIXE) ont permis de construire un modèle physique justifié par des mesures sur la structure et les matériaux. Les mesures électriques et optiques réalisées sur les diodes électroluminescentes étudiées ont donné des résultats assez différents des analyses déjà réalisées dans l'équipe EDMINA sur les technologies GaAs. Nous montrerons, au chapitre III, que les contacts sont responsables, en grande partie, du type de caractéristiques observées par les analyses électriques. Pour les analyses optiques, et plus particulièrement les spectres optiques, nous avons mis en évidence des modes d'émissions supplémentaires à l'électroluminescence. Nous démontrerons, dans le chapitre III, que le polymère enrobant la puce interagit avec la lumière émise par la DEL (464 nm) pour donner une émission de type fluorescence.

Dans le cadre du chapitre II, nous exposerons, de manière pédagogique, les modèles de base pour des technologies de type GaN. L'extraction du modèle électro-optique constituera une base pour une utilisation dans le chapitre III et IV. Nous développerons plus spécifiquement les analyses physico-chimiques relatives à l'étude de matériaux polymères. En effet, ce type d'analyses étant moins courant en microélectronique, il paraissait judicieux d'accentuer la description de ces parties. De plus, nous justifierons aux chapitres III et IV le grand intérêt de ces analyses physico-chimiques. Les analyses plus conventionnelles seront également abordées mais de manière plus succincte.

Afin d'organiser l'ensemble de ces différentes manipulations, une méthodologie a été mise en place. Cette dernière, permettant l'extraction des paramètres du dispositif étudié, constituera l'architecture des analyses physiques de défaillance développées dans les chapitres III et IV.

## I Méthodologies de mesure de la température de jonction

La température de jonction,  $T_j$ , d'un composant optoélectronique représente la température de la zone active d'un composant. Ce paramètre est à distinguer de la température dite "de package",  $T_p$ , qui représente la température du boîtier d'encapsulation.

Pour des composants de faible puissance dissipée ( $< 100$  mW) et de résistance thermique raisonnable ( $< 200$  K/W), on peut considérer que  $T_j \approx T_p$ .

Pour des composants de forte puissance dissipée ( $> 100$  mW), la différence de température  $T_j - T_p$  n'est plus négligeable. Dans ce cas, on parle d'auto-échauffement de la puce. Etant donné que les paramètres fonctionnels et physiques dépendent de  $T_j$  et que seule  $T_p$  est connue lors de la manipulation, il est primordial de développer des méthodes pour déterminer  $T_j$ .

Une méthode de détermination de  $T_j$  utilisant le modèle de l'émission spontanée et la puissance optique a été proposée par Béchou *et al* [107]. Dans ces travaux de thèse, nous avons développé deux autres méthodes de détermination de  $T_j$  :

- Une méthode électrique développée dans la partie I.1 ;
- Une méthode optique détaillée dans la partie I.2 ;

Ces deux méthodes sont complémentaires et permettent de s'assurer de la validité des mesures. La différence de température au sein d'un composant assemblé peut être modélisée par un circuit thermique faisant appel à l'analogie électrique/thermique. Ce dernier est présenté par la figure II - 1.

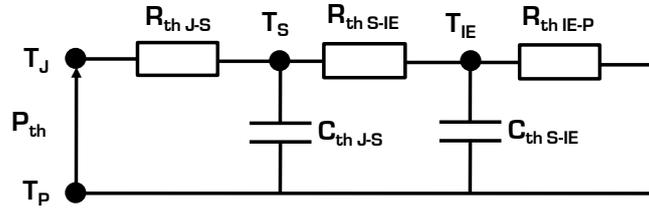


Figure II - 1 Schéma électrique équivalent au modèle thermique d'une DEL

$R_{th\ J-S}$ : résistance thermique entre la jonction de la puce et son support,  $R_{th\ S-IE}$ : résistance thermique entre le support de la puce et l'isolant électrique,  $R_{th\ IE-P}$ : résistance thermique entre l'isolant électrique et l'air ambiant,  $C_{th\ J-S}$ : capacité thermique entre la jonction de la puce et son support et  $C_{th\ S-IE}$ : capacité thermique entre le support de la puce et l'isolant électrique.

En se plaçant en régime permanent, les capacités thermiques sont négligeables. A partir de ce schéma électrique équivalent, la puissance totale dissipée,  $P_{dis}$ , se déduit sous la forme de l'équation II - 1.

$$P_{dis} = \frac{T_J - T_P}{R_{th}} \tag{Équation II - 1}$$

$R_{th}$ : résistance thermique totale (somme des trois résistances thermiques  $R_{th\ J-S}$ ,  $R_{th\ S-IE}$  et  $R_{th\ IE-P}$ ). La puissance dissipée peut également être estimée en tenant compte du fait que l'échauffement créé par la vibration du réseau lorsque la DEL est alimentée (phonons  $\rightarrow$  puissance électrique) se distingue de l'émission de lumière. Cette relation est décrite par l'équation II - 2.

$$P_{dis} = P_{\text{électrique}} - P_{\text{optique}} = V_d I_d - P_{\text{optique}} = V_{th} I_d + R_s I_d^2 - P_{\text{optique}} \tag{Équation II - 2}$$

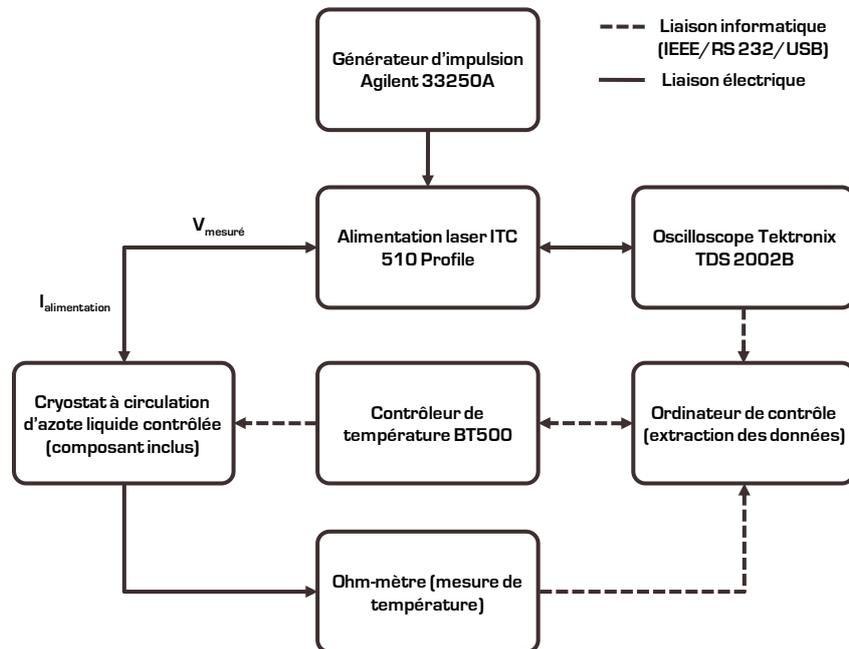
$P_{\text{optique}}$ : puissance optique en sortie de la DEL encapsulée,  $P_{\text{électrique}}$ : puissance électrique de la DEL,  $R_s$ : résistance série,  $V_d$ : tension aux bornes de la DEL,  $V_{th}$ : tension de seuil,  $I_d$ : courant d'alimentation de la DEL.

## I.1 Méthode électrique

### I.1.1 Banc de mesures

Le principe est de mesurer la variation de la température de jonction en fonction du courant traversant la DEL réglée en température. La mesure de la température de jonction permet de mettre en exergue le phénomène d'auto-échauffement de la puce. Ce phénomène est dû à l'efficacité d'un composant émetteur de lumière. La première définition simple de l'efficacité correspond au rapport entre le nombre de photons collectés et le nombre d'électrons injectés. La valeur de l'efficacité étant d'environ 10 %, une grande partie de l'énergie injectée dans la DEL est dissipée par effet Joule. Il a été démontré que la tension aux bornes d'une DEL était dépendante de la température de jonction [71, 76]. On s'intéresse, dans cette partie, aux tensions supérieures à la tension de seuil de la diode. En observant la variation de cette tension aux bornes de la DEL en

fonction du courant, on peut déterminer la température de jonction. Enfin, il est important de connaître la température du boîtier ( $T_p$ ). On placera la DEL dans un cryostat à azote liquide  $LN_2$  afin de réaliser cette dernière opération. Le schéma bloc du banc est représenté par la figure II - 2.



**Figure II - 2** Schéma de principe du banc de mesure de la température de jonction d'une DEL

Le banc est constitué des appareils suivants :

- Une alimentation laser PROFILE ITC 510 1 A/6 V MAX avec une bande passante de 200 kHz pour une résolution en courant de 10  $\mu$ A. Celle-ci est modulée par un générateur d'impulsion pour éviter l'échauffement de la DEL ;
- Un générateur d'impulsion AGILENT 33250A délivrant des impulsions en tension à l'alimentation laser. Sa plage en largeur d'impulsion est de 8 ns à 1999,9 s pour une période de 20 ns à 2000 s. Le temps de transition varie de 5 ns à 1 ms avec des suroscillations inférieures à 5 % ;
- Un oscilloscope numérique TEKTRONIX TDS 2002B permettant de visualiser les impulsions envoyées et de récupérer les variations de tension. La bande passante est de 60 MHz avec un taux d'échantillonnage de 1GS/s. La précision du calibre en tension est inférieure à 3 % avec un temps de montée inférieur à 5,8 ns ;
- Un cryostat à circulation d'azote liquide  $LN_2$  contrôlée dans lequel se trouve le composant ;
- Une unité de contrôle de température (BT 500) utilisée pour la régulation de la température  $T_p$  (Température de package) ;
- Un ohm-mètre donnant la valeur de la résistance de la sonde PT100 pour connaître la température  $T_p$  de la DEL ;

Pour s'affranchir de la résistance parasite induite par les câbles électriques, la DEL est branchée en mesure 4 fils avec des câbles TRIAX.

### 1.1.2 Principe de la méthode électrique et modèles associés

Cette méthode de mesure est basée sur la méthode des tensions [108, 109]. La régulation en température ne pouvant s'appliquer que sur le boîtier, le principe de cette mesure repose sur le mécanisme d'auto-échauffement.

La première étape de la méthodologie consiste à mesurer la variation de la tension aux bornes de la DEL en température ( $T_p$ ), en s'affranchissant des variations de températures dues à l'auto-échauffement de la puce. On se place ainsi sous la condition suivante :  $T_j \approx T_p$ . La DEL est donc alimentée en continu par un courant suffisamment faible ( $\approx 1$  mA) pour négliger cet auto-échauffement. Ceci permet de déterminer le coefficient  $K$  (V/K) à partir de la caractéristique de la figure II - 3.

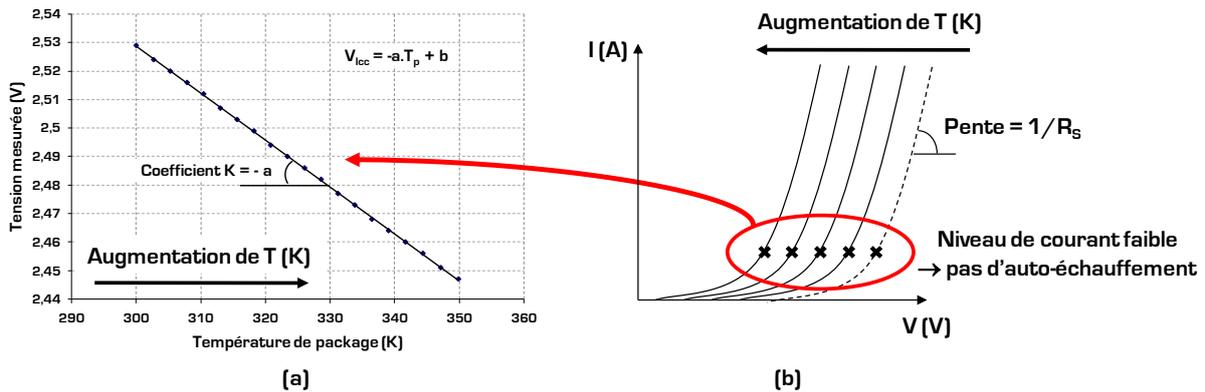


Figure II - 3 (a) Caractéristique  $V_{ICC} = f(T_p)$  : détermination du coefficient  $K$ , (b) Schématisation de la courbe  $I(V)$  pour déterminer la tension  $V_{ICC}$

La régression linéaire appliquée sur ce graphe permet de donner l'équation II - 3 [108, 109].

$$V_{ICC} = -K.T_p + V_0 \tag{Equation II - 3}$$

Le coefficient  $K$  est donc extrait de cette première relation empirique. En s'appuyant sur les études menées par Hong *et al* [108, 109], la température de jonction,  $T_j$ , d'une DEL se calcule à partir de la variation de la tension en température à une condition de référence. En émettant l'hypothèse que l'auto-échauffement est négligeable lorsque la DEL est alimentée à 1 mA (figure II - 3b), l'expression de  $T_j$  s'écrit sous la forme donnée par l'équation II - 4.

$$T_j = T_{REF} + \frac{V_{test} - V_{REF}}{K} \tag{Equation II - 4}$$

$T_{REF}$  : température ambiante de référence,  $V_{REF}$  : tension de référence @  $T_{REF}$ ,  $V_{test}$  : tension mesurée en impulsions (correspondante à  $I_{test}$ ).

La seconde étape se base donc sur l'estimation de  $T_j$  (équation II - 4). Pour réaliser cette estimation, on mesure la tension  $V_{test}$ , qui rend compte de l'augmentation de  $T_j$  sous l'effet du courant d'alimentation  $I_{test}$ . La mesure s'effectue donc en mode impulsif afin de négliger le refroidissement de la DEL. Les capacités thermiques sont ici également négligeables puisque l'impulsion appliquée est trop courte par rapport au temps de relaxation thermique des matériaux de la zone active.

L'impulsion est donc négative et se définit selon les conditions de référence suivantes :

- Une température ambiante de référence ( $T_{REF}$ ) constante pendant toute la durée de la mesure ;
- Les différents courants d'alimentations ( $I_{test}$ ) correspondants ;
- Un courant de référence ( $I_{REF}$ ) assez faible pour pouvoir négliger l'auto-échauffement. Ce courant correspond à la tension  $V_{test}$  à partir de laquelle on détermine  $T_J$  ;

La figure II - 4 schématise l'impulsion utilisée pour cette seconde étape.

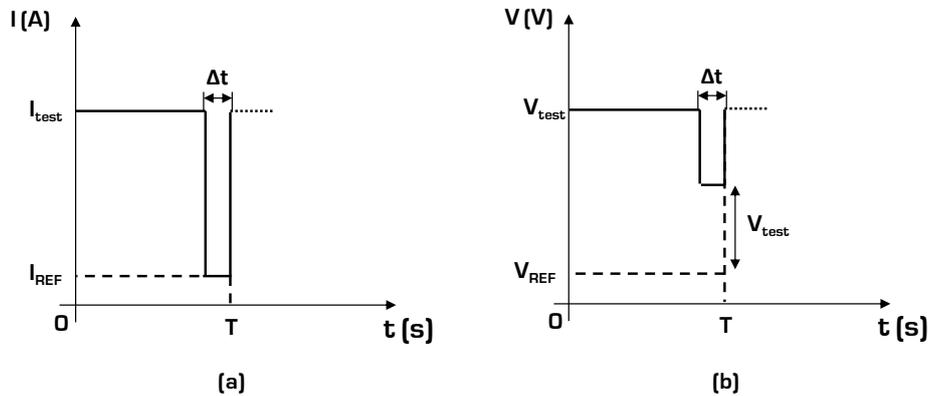


Figure II - 4 (a) Modulation en courant de l'alimentation de la DEL, (b) Réponse impulsionnelle d'une DEL (mesure de  $V_{test}$ )

Pour chaque courant  $I_{test}$  d'alimentation, on relève la tension  $V_{test}$  (figure II - 4b) qui permet d'obtenir la caractéristique finale de la figure II - 5.

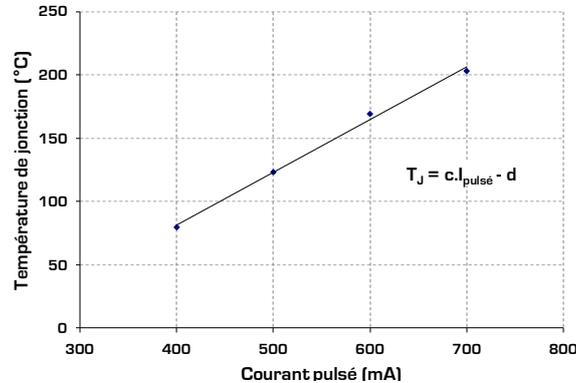


Figure II - 5 Caractéristique finale  $T_J = f(I_{pulsé})$

La détermination de  $T_J$  par cette méthode permet donc de caractériser le composant à  $T_J$  désirée. Le dimensionnement de la largeur d'impulsion  $\Delta t$  est une étape qui doit être adaptée à chaque type de composant afin que le courant de la DEL diminue jusqu'à atteindre  $I_{REF}$ . La fréquence de transition dépend, au premier ordre, du volume de la zone active. La réponse en courant d'une DEL sera donc fortement dépendante de ce volume. Ce réglage se fait en manipulation et la largeur d'impulsion typique est de  $5 \mu s$  pour une fréquence de 200 Hz.

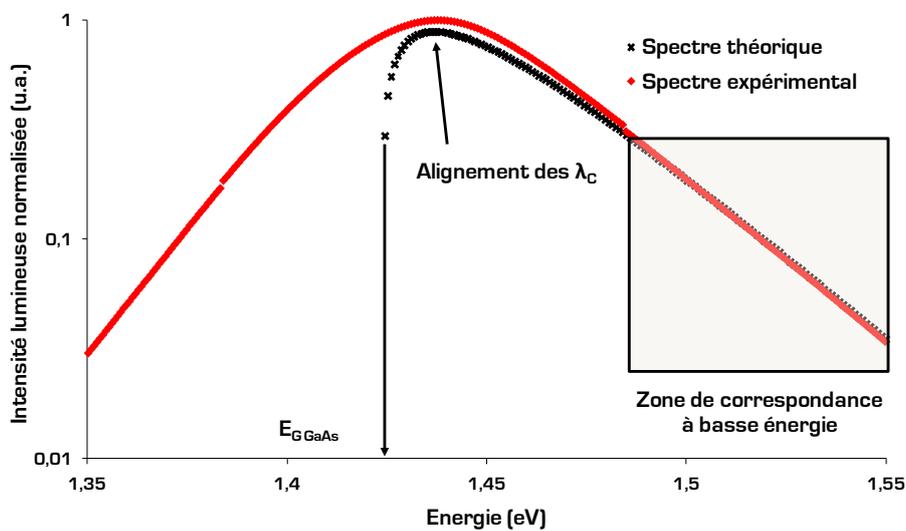
## I.2 Méthode optique

Le principe de détermination de la température de jonction à l'aide du spectre d'émission optique repose sur l'expression de la répartition spectrale  $R_{\text{spont}}(h\nu)$  du taux de recombinaison radiative  $R_{\text{spont}}$  l'équation II - 5 [28].

$$R_{\text{spont}}(h\nu) = K_{\text{spont}}(h\nu - E_g)^{1/2} \exp\left(-\frac{h\nu - E_g}{kT_J}\right) \quad \text{Équation II - 5}$$

$K_{\text{spont}}$  : coefficient d'émission spontanée.

La partie qui nous intéresse est la fonction exponentielle qui est directement reliée à la température de jonction. On montre que, pour des fortes énergies, le terme  $E^{1/2}$  est négligeable devant le terme exponentiel. La figure II - 6 montre la superposition du spectre théorique  $L(E)$  et expérimental en échelle semi-logarithmique.



**Figure II - 6** Aligement des spectres théorique et expérimental : Spectres optiques en échelle logarithmique d'une DEL GaAs @  $T_J = 300$  K alimentée à 100 mA

On remarque que, pour des énergies supérieures à 1,48 eV, les deux courbes se superposent. La détermination de  $T_J$  en découle naturellement. On observe également que la courbe en échelle semi-logarithmique représente une droite. Ceci traduit un comportement de type exponentiel et justifie le modèle présenté par l'équation II - 5. On remarquera que l'exponentielle est prépondérante devant la racine carrée de  $F$ .

Cette méthode est valable pour les matériaux GaAs à bandes paraboliques. Dans le cas du GaN, un modèle de bande non parabolique est élaboré avant d'appliquer cette méthode. D'autre part, l'interaction lumière/matériaux d'encapsulation ne permet pas d'utiliser ce modèle. Nous développerons cet aspect dans les parties II et III de ce chapitre.

### 1.3 Synthèse de la méthodologie et des paramètres thermiques

Deux méthodes ont été proposées dans cette partie pour déterminer la température de jonction d'un composant optoélectronique. L'objectif principal de ces deux méthodologies est identique : caractériser le composant étudié à  $T_j$  connue.

La méthode électrique consiste à déterminer la température de jonction par mesure impulsionnelle. Cette méthode aboutit à une extraction de  $T_j$ , ce qui permet par ailleurs de déterminer la température du boîtier à appliquer pour réaliser les mesures à la  $T_j$  désirée.

La méthode optique se base sur le modèle théorique du spectre optique à  $T_j$  fixée. La superposition du spectre théorique et du spectre expérimental, en échelle semi-logarithmique et pour des fortes énergies, permet de valider le fait que la mesure est à la même  $T_j$  que celle choisie dans le modèle théorique.

La méthode optique sous-entend que l'on connaît la structure de zone active du composant et ses propriétés physiques, tandis que la méthode électrique ne nécessite aucune connaissance par rapport au composant mais peut être limitée par la précision de la mesure en fonction des appareils utilisés (oscilloscope par exemple). La mesure peut être précise à  $\pm 2$  à 5 K en fonction du type d'oscilloscope. Ces deux méthodes sont donc complémentaires et aboutissent au même résultat, comme l'indique l'organigramme général de la méthodologie de mesure de la température de jonction d'une DEL présenté par la figure II - 7.

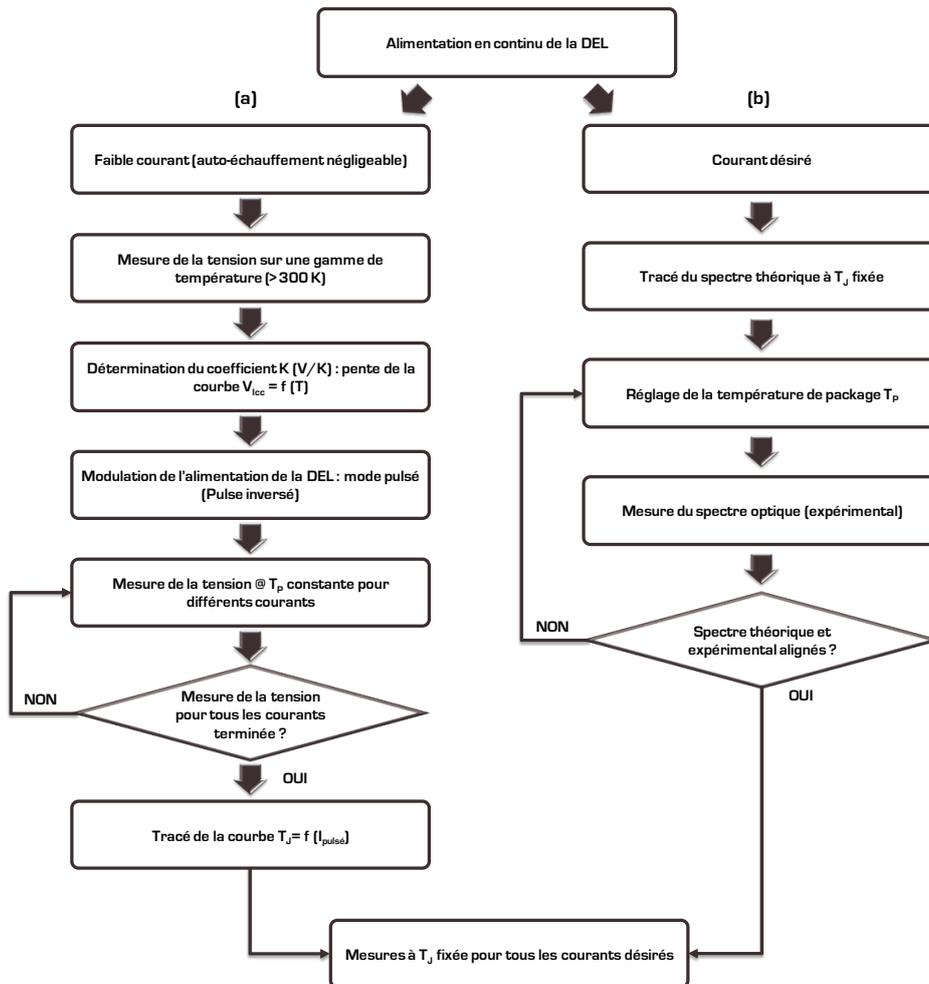
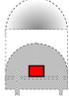
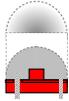


Figure II - 7 Organigramme de la méthodologie générale de la mesure de  $T_j$  d'une DEL : (a) méthode électrique, (b) méthode optique

Le tableau II - 1 synthétise les paramètres thermiques importants en rappelant leurs expressions théoriques, leurs valeurs typiques et leur localisation au sein du composant.

Paramètre	Expression théorique	Localisation dans le composant	Valeur typique d'une DEL DH AlGaAs/GaAs @ $I_d = 100$ mA et $T_p = 300$ K	Références
$T_J$	$T_P + \frac{P_{dis}}{R_{th}}$		315 à 340 K	[101, 107, 110]
$P_{électrique}$	$V_{th}I_d + R_S I_d^2$		140 à 160 mW	[101, 107, 110]
$V_{th}$	$V_\phi - R_S I_d$		1,3 à 1,4 V	[101, 107, 110]
$R_S$	$\frac{V - V_{th}}{I_d}$		1,7 à 2,4 $\Omega$	[101, 107, 110]
$R_{th}$	$\frac{T_J - T_P}{P_{dis}}$		85 à 200 K/W	[101, 107, 110]
$P_{dis}$	$P_{électrique} - P_{optique}$		120 à 140 mW	[101, 107, 110]
$P_{optique}$	$n_{ext} \frac{J}{q} h\nu$		18 à 22 mW	[101, 107, 110]
$T_P$	-		300 K	[101, 107, 110]

**Tableau II - 1** Paramètres thermiques importants localisés sur les différentes zones de la DEL

## II Mécanismes et modèles électriques d'une DEL

La caractérisation électrique fait partie des outils principaux pour l'analyse non destructive d'une DEL encapsulée. Elle permet d'identifier et d'extraire des paramètres électriques en fonction de la technologie de la puce. Ces paramètres peuvent être reliés à des paramètres électriques fonctionnels de la diode (courant et tension de seuil). La température de jonction est déterminée par l'évaluation de la résistance thermique jonction-package (cf parties I.2 et I.3).

La mesure courant-tension (caractéristique  $I(V)$ ), à partir de laquelle sont construits les modèles électriques décrits dans la partie II.2, permet de mettre en évidence les phénomènes de transport électronique.

### II.1 Banc de mesures courant-tension $I(V)$

Le principe de base est de mesurer la variation du courant en fonction de la tension appliquée aux bornes d'une DEL régulée en température. Le schéma bloc du banc est représenté par la figure II - 8. La température, maîtrisée par ce banc, est la température extérieure de l'assemblage de la DEL ( $T_p$ ).

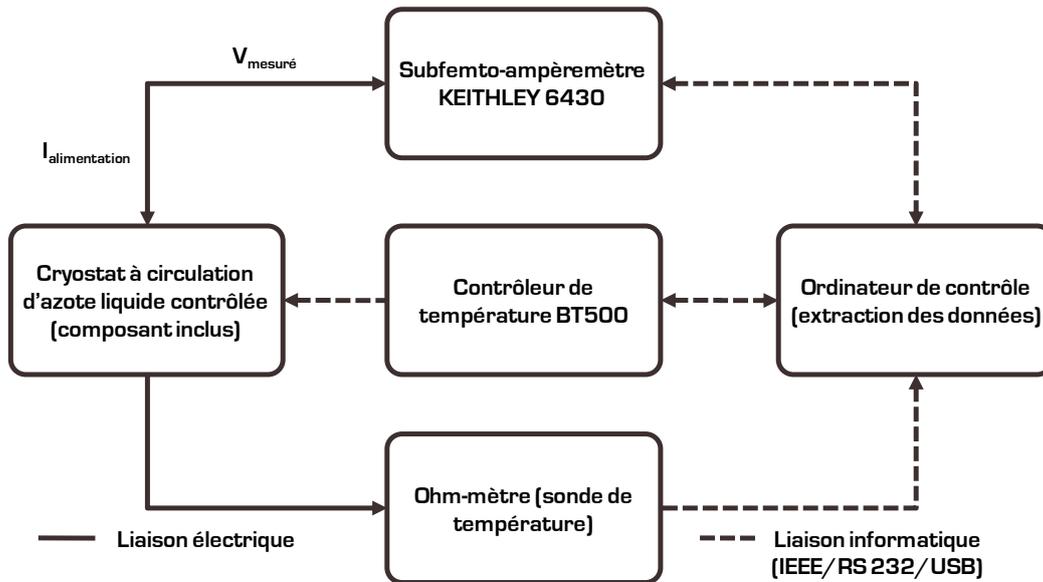


Figure II - 8 Schéma de principe du banc de mesures I(V)

Le matériel utilisé est constitué :

- D'un analyseur de paramètres semi-conducteur KEITHLEY 6430 connecté par un bus IEEE relié à l'unité centrale de l'ordinateur de contrôle. Cet appareil est constitué d'une source de courant (de  $10^{-16}$  A à 0,1 A) de résolution  $10^{-17}$  A (erreur 0,1 %) ainsi que d'une source de tension (0 à 10 V) de résolution  $10^{-6}$  V (erreur 0,1 %) ;
- D'un cryostat à circulation d'azote liquide LN<sub>2</sub> contrôlée dans lequel se trouve le composant. Il permet une régulation en température sur une plage de 80 K à 350 K avec une précision de 0,1 K ;
- D'une unité de contrôle de température (Temperature Controller BT 500) utilisée pour la régulation thermique lors des mesures. Elle commande la résistance chauffante du cryostat à l'aide d'un système automatique PID (Proportionnel Intégral Dérivée) ;
- D'une pompe sèche (ADIXEN) dont le rôle est d'effectuer un vide primaire ( $10^{-2}$  Torr) dans la chambre à vide du cryostat ;
- D'un ohm-mètre donnant une valeur de résistance, notée  $R_{sonde}$ , correspondante à la valeur de la résistance de la sonde thermique PT100. Cette sonde donne accès à la température de package  $T_p$  de la DEL ;

Pour s'affranchir de la résistance des câbles électriques, la DEL est branchée en mesure 4 fils avec des câbles TRIAX [Keithley] [111, 112].

## II.2 Phénomènes de transport électronique

La caractéristique  $I(V)$  typique d'une DEL à Double Hétérostructure (DEL DH) AlGaAs/GaAs est représentée par la figure II - 9.

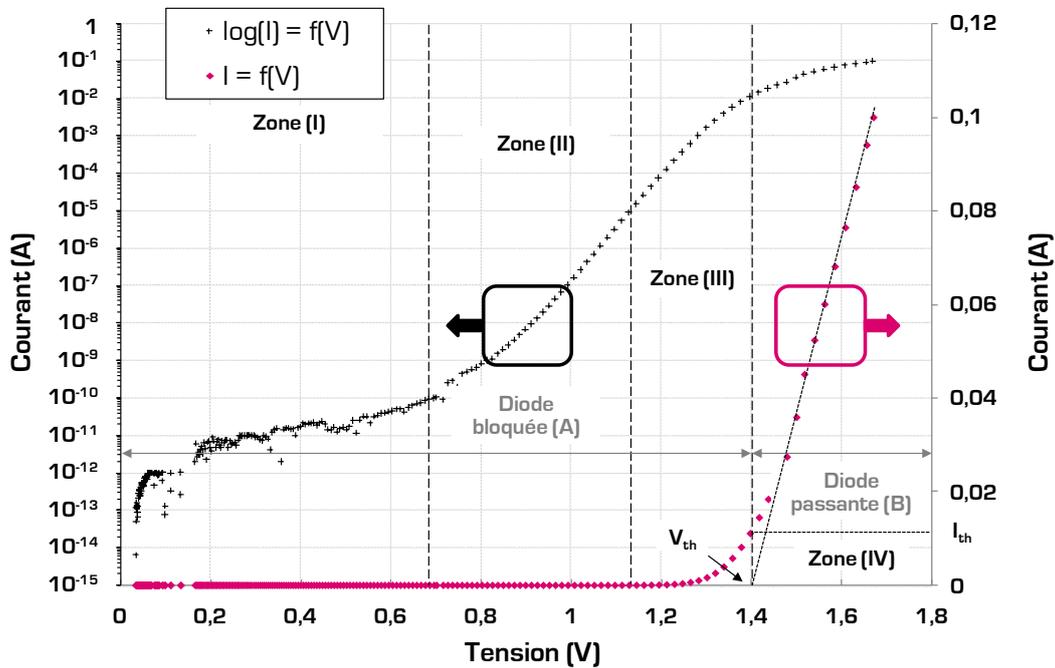


Figure II - 9 Caractéristique  $I(V)$  d'une DEL DH AlGaAs/GaAs

### II.2.1 Modèles électriques d'une DEL GaAs

La caractéristique courant-tension typique d'une DEL DH est donnée par la figure II - 9. Le premier tracé en échelle linéaire montre une tension de seuil  $V_{th}$  séparant deux zones principales : B où la diode est passante ( $V > V_{th}$ ) et A où la diode est bloquée ( $V < V_{th}$ ). Le comportement est bien celui d'une diode. Ce tracé est parfaitement adapté aux forts niveaux d'injection ( $V > V_{th}$ ).

Le second tracé  $\log I(V)$ , complémentaire au premier, distingue quatre régimes d'injection de courant :

- Très faible niveau d'injection (Zone I) :  $I \leq 100 \text{ pA}$  ;
- Faible niveau d'injection (Zone II) :  $100 \text{ pA} \leq I \leq 10 \text{ } \mu\text{A}$  ;
- Moyen niveau d'injection (Zone III) :  $10 \text{ } \mu\text{A} \leq I \leq 10 \text{ mA}$  ;
- Fort niveau d'injection (Zone IV) :  $I \geq 10 \text{ mA}$  ;

Ce tracé est très bien adapté aux faibles niveaux d'injection ( $V < V_{th}$ ). On remarque que le développement des modèles se fera suivant le tracé  $I(V)$  ou  $\log I(V)$ , en fonction des niveaux d'injection.

L'objectif de cette partie est de rappeler le modèle analytique, bien connu, des phénomènes de transport dans les quatre zones de fonctionnement sur une DEL DH AlGaAs/GaAs, afin de pouvoir expliquer les différences avec le modèle d'une structure MPQ GaN [28, 101, 113]. La figure II - 10 schématise une double hétérostructure.

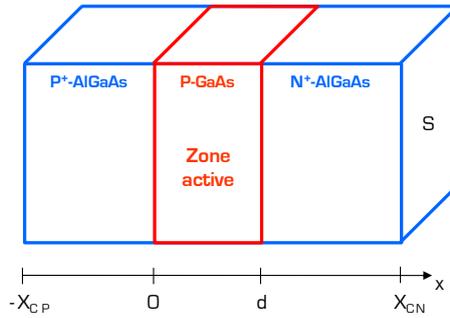


Figure II - 10 Schéma de la DH AlGaAs/GaAs étudiée

$d$  : épaisseur de la zone active,  $S$  : surface de la puce,  $x_{C_N}$  : distance de la jonction au contact N et  $x_{C_P}$  : distance de la jonction au contact P. Cette hétérostructure, très classique, est celle sur laquelle de nombreux ouvrages se sont appuyés pour décrire les phénomènes de transport d'une DEL [28, 71, 76]. De plus, la grande connaissance des matériaux GaAs et AlGaAs permet à ces derniers de servir de référence pour bâtir des modèles physiques.

Les composants modernes font de plus en plus appel à la juxtaposition de différents matériaux semiconducteurs ou non. Il est donc nécessaire de préciser, par des grandeurs mesurables, les propriétés des matériaux ainsi que des interfaces entre les différents matériaux constituant ces hétérostructures. Les phénomènes physiques étant constants sur toute la surface  $S$  du composant, ils seront étudiés suivant la grandeur  $x$ .

### II.2.1.1 Régime de très faible niveau d'injection de courant

Le régime de très faible injection ( $10^{-15}$  à  $10^{-10}$  A) se modélise par un courant de fuites. La figure II - 11 présente le schéma de bande d'une DH AlGaAs/GaAs en régime de très faible niveau d'injection de courant.

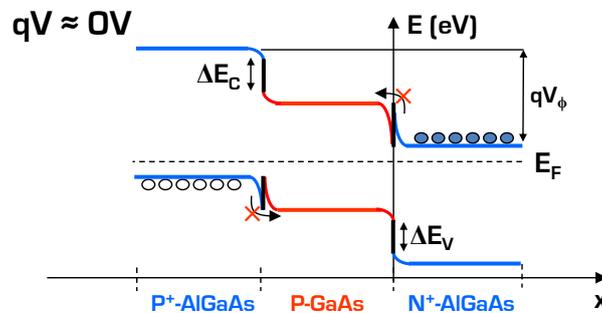


Figure II - 11 Schéma de bande d'une DH AlGaAs/GaAs en régime de très faible niveau d'injection de courant

Pour une très faible séparation des niveaux de Fermi, les porteurs n'ont pas une énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel  $\Delta E_c$  (pour les électrons) et  $\Delta E_v$  (pour les trous). Les porteurs restent donc piégés dans les zones neutres. Dans ce cas, le semi-conducteur se comporte comme une structure à forte résistivité électrique. On considère en général que les bords de la puce, de résistivités plus faibles, contribuent à la conduction d'un courant de fuite. Ce comportement est souvent non linéaire mais, dans le cas présent, nous le modéliserons par une loi ohmique donnée par l'équation II - 6.

$$I_{shunt} = \frac{V - R_s I}{R_{shunt}} \approx \frac{V}{R_{shunt}} \tag{Équation II - 6}$$

$R_{shunt}$  : résistance équivalente au courant de fuite,  $R_s$  : résistance série.

II.2.1.2 Régime de faible niveau d'injection de courant

La figure II - 12 présente les schémas de bande d'une DH AlGaAs/GaAs pour le régime de faibles niveaux d'injection de courant.

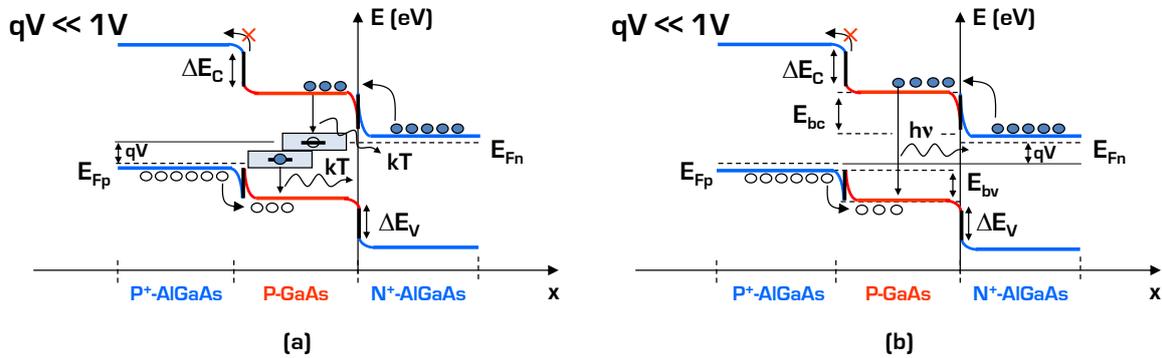


Figure II - 12 Schéma de bande d'une DH AlGaAs/GaAs en régime de faible niveau d'injection de courant : (a) Recombinaisons non radiatives, (b) Recombinaisons radiatives

La différence de potentiel  $V$  est suffisante pour que la séparation des niveaux de Fermi induise un abaissement de la barrière de potentiel. L'énergie des porteurs n'est, cependant, pas suffisante pour franchir la seconde barrière de potentiel  $\Delta E_c$  (électrons) et  $\Delta E_v$  (trous). On pose l'hypothèse que le courant de diffusion est négligeable. Les porteurs sont donc confinés dans la zone active P-GaAs [114]. Les conditions de répartition des porteurs sont proches de celles de l'homojonction [113]. On peut alors considérer, au premier ordre, que le produit  $np$  est constant.

Il existe deux phénomènes classiques de transport issus de transitions électroniques : Le courant  $I_{SRH}$  de Shockley-Read-Hall (SRH) et le courant photonique  $I_{ph}$ .

La recombinaison SRH est due aux défauts intrinsèques et extrinsèques<sup>2</sup> du semi-conducteur [113]. Les transitions électroniques se font entre les bandes de conduction  $E_c$  ou de valence  $E_v$  et un niveau piège  $E_t$ . Les recombinaisons ainsi créées sont assistées par des centres de recombinaisons (niveaux pièges). Or, les centres recombinants les plus efficaces étant au centre de la bande interdite, on émet l'hypothèse que  $E_t \approx E_i \approx E_g/2$  ( $E_i$  : niveau d'énergie intrinsèque) et que les durées de vie des porteurs  $p$  ( $\tau_{p0}$ ) et  $n$  ( $\tau_{n0}$ ) sur les niveaux pièges sont égales à une durée de vie moyenne ( $\tau_m$ ) :  $\tau_{p0} = \tau_{n0} = \tau_m$ . De cette dernière hypothèse, on exprime la relation SRH du taux de recombinaison  $r$  définie par l'équation II - 7 [28, 113].

$$r = \frac{1}{\tau_m} \cdot \frac{pn - n_i^2}{2n_i + p + n} \tag{Equation II - 7}$$

$n$  : concentration des électrons dans la zone P - GaAs,  $p$  : concentration des trous dans la zone P - GaAs,  $n_i$  : concentration intrinsèque. On peut définir le courant SRH, en intégrant sur la zone active et en considérant que la densité de courant reste constante sur toute la surface  $S$  du composant (figure II - 10). L'expression du courant SRH est donnée par l'équation II - 8.

$$I_{SRH} = qdA_{nr}nS = I_{SRH0} \exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) \tag{Equation II - 8}$$

$A_{nr}$  : taux de recombinaisons non radiatives.

Le courant  $I_{SRH}$  est représentatif de la dissipation d'énergie par phonon (vibrations du réseau  $\rightarrow$   $kT$ ) et entraîne l'augmentation de la température de la jonction de la DEL.

<sup>2</sup> Lacunes, défauts interstitiels, défauts d'antisite ou impuretés substitutionnelles

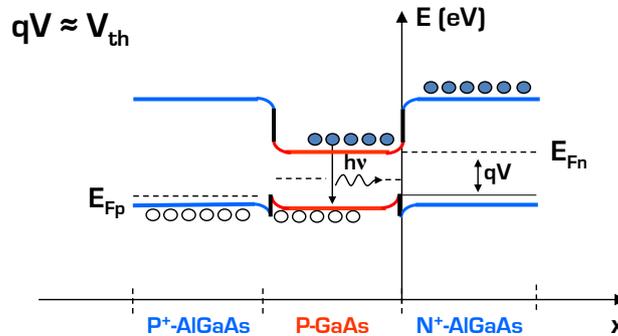
Les recombinaisons des paires électron-trou donnent naissance à l'émission de photons pour des matériaux à gap direct (figure II - 12b). Ce type de phénomène donne naissance à un courant photonique  $I_{ph}$  et se produit en parallèle au phénomène SRH. En supposant que le taux de recombinaison radiative  $R_{spont}$  est constant dans la zone active, on écrit alors la relation de l'équation II - 9.

$$I_{ph} = qSdR_{spont} = qdBSn_i^2 \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] = I_{ph0} \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad \text{Équation II - 9}$$

$B$  : coefficient bimoléculaire ( $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ ) permettant d'estimer l'aptitude d'un matériau à émettre de la lumière.  $R_{spont}$  est inversement proportionnel à la durée de vie radiative  $\tau_r$  déterminée par le matériau de la zone active.

### II.2.1.3 Régime de moyen niveau d'injection de courant

La figure II - 13 illustre le schéma de bande de la DH AlGaAs/GaAs en régime de moyen niveau d'injection de courant.



**Figure II - 13** Schéma de bande d'une DH AlGaAs/GaAs en régime de moyen niveau d'injection de courant

La séparation des niveaux de Fermi d'amplitude  $qV$  est proche de  $qV_{th}$  et la structure est en régime de bandes plates. En additionnant le courant dans la zone P avec celui dans la zone N et en tenant compte des phénomènes de conduction et diffusion assistés par recombinaison, on obtient l'équation II - 10 relative au courant de moyens niveaux d'injection.

$$I_{MNI} = 2q\eta_i \left( \frac{D_P}{x_{CP}} + \frac{D_N}{x_{CN}} \right) S \left[ \exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) \right] = I_{MNI0} \left[ \exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) \right] \quad \text{Équation II - 10}$$

$D_N$  : longueur de diffusion des électrons dans la zone  $N^+$  - AlGaAs,  $D_p$  : longueur de diffusion des trous dans la zone  $P^+$  - AlGaAs.

### II.2.1.4 Régime de fort niveau d'injection de courant

De la courbe  $I(V)$  en échelle linéaire (figure II - 9), il est possible d'extraire deux paramètres fonctionnels correspondants au régime de fort niveau d'injection : La tension de seuil  $V_{th}$  (abscisse à l'origine) et la résistance série  $R_s$  (inverse de la pente). La tension de seuil est liée à la tension de diffusion  $V_\phi$  ayant pour expression l'équation II - 11.

$$V_\phi \approx V_{th} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{N_d N_a}{n_i^2} \right) \quad \text{Équation II - 11}$$

$N_d$  : concentration d'atomes donneurs - dopage N,  $N_a$  : concentration d'atomes accepteurs - dopage P.

La tension de seuil est une tension représentative de toutes les couches de la puce tandis que la tension de diffusion est spécifique à la zone active. Le schéma de bande de la DH AlGaAs/GaAs en régime de fort niveau d'injection est donné par la figure II - 14.

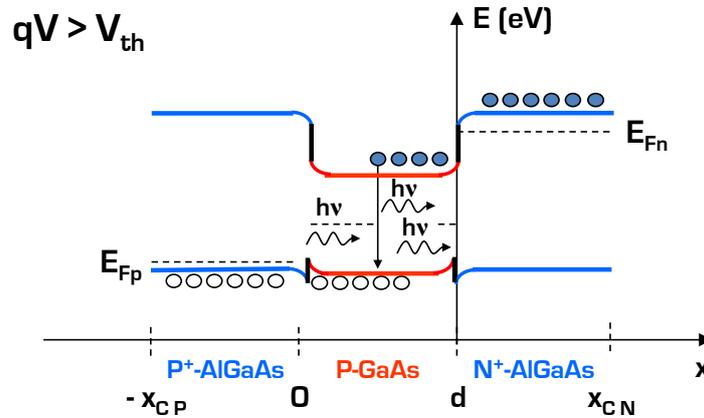


Figure II - 14 Schéma de bande d'une DH AlGaAs/GaAs en régime de fort niveau d'injection de courant

Pour une polarisation en tension  $V \geq V_{th}$ , le système ne permet toujours pas le transport par diffusion. Seule la recombinaison dans la zone active est possible. Les zones de confinement jouent le rôle de barrière de potentiel. La limitation du courant n'est due qu'à la résistance équivalente des différentes couches constituant la puce. L'équation II - 12 modélise la tension  $V_d$  aux bornes de la DEL.

$$V_d = V_{th} + R_s I_d \tag{Équation II - 12}$$

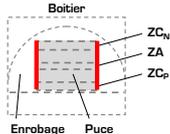
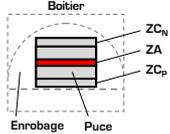
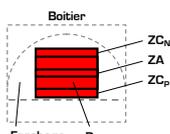
L'origine physique de la résistance série,  $R_s$ , provient de la résistivité  $\rho$  des différentes couches constituant la structure. Chaque couche semi-conductrice, dopée ou non, présente une résistivité dont l'expression est donnée par l'équation II - 13.

$$\rho = \frac{1}{q(\mu_n n + \mu_p p)} \tag{Équation II - 13}$$

avec  $\mu_n$  : mobilités des électrons et  $\mu_p$  : mobilités des trous.

### II.2.2 Paramètres électriques d'une DEL GaAs

Le tableau II - 2 recense l'ensemble des paramètres électriques extraits lors des analyses de la caractéristique I(V) d'une DEL. Les mesures sont régulées en température à l'aide du cryostat à une température de jonction  $T_j = 300$  K afin de construire un modèle électrique valable pour une température  $T_j$  constante.

Paramètre - zone de fonctionnement	Expression théorique	Localisation dans le composant	Valeur typique d'une DEL DH AlGaAs/GaAs @ $I_d = 100$ mA et $T_p = 300$ K	Références
$R_{shunt} - I$	$\frac{V - R_S I_d}{I_{shunt}} \approx \frac{V}{I}$		$2 \cdot 10^{10}$ à $5 \cdot 10^{10} \Omega$	[101]
$I_{SRHO} - II$	$q d A_{nr} n_i S$		$10^{-16}$ à $10^{-15}$ A	[101]
$I_{PHO} - II$	$q d B S n_i^2$		$10^{-25}$ à $10^{-24}$ A	
$\tau_m - II$	$\frac{1}{r} \cdot \frac{pn - n_i^2}{2n_i + p + n}$		$10^{-9}$ s	
$I_{MNO} - III$	$2q n_i \left( \frac{D_P}{x_{CP}} + \frac{D_N}{x_{CN}} \right) S$		$10^{-14}$ A	
$V_{th} - IV$	$V_\phi - R_S I_d$		1,3 à 1,4 V	[101, 107, 115]
$R_s - IV$	$\frac{V - V_{th}}{I_d}$		1,7 à 2,4 $\Omega$	
n, p	$n_i \exp\left(\frac{qV}{2kT}\right)$		$10^{16}$ à $10^{18} \text{ cm}^{-3}$	

**Tableau II - 2** Paramètres électriques importants localisés sur les différentes zones de la DEL

$Z_{Cn}$  : zone contact N, ZA : zone active et  $Z_{Cp}$  : zone contact P.

Ces trois zones sont celles de la figure II - 10. Les paramètres électriques sont rattachés aux différentes zones de fonctionnement de la DEL (figure II - 9). Ces derniers serviront à décrire le comportement électrique des DELs GaAs, dans le chapitre III, lorsqu'elles seront soumises à un vieillissement.

### II.2.3 Modèles électriques d'une DEL GaN

Les modèles électriques utilisés pour les DELs GaN diffèrent sur certains points de ceux d'une DEL GaAs à cause du type de contact métal/semi-conducteur. Cette partie vient compléter les phénomènes de transports électroniques appliqués à une structure GaN et éclaircir les points qui diffèrent d'une DEL GaAs.

La caractéristique I(V) typique d'une DEL à Multi Puits Quantiques (DEL MPQ) InGaN/GaN est représentée par la figure II - 15.

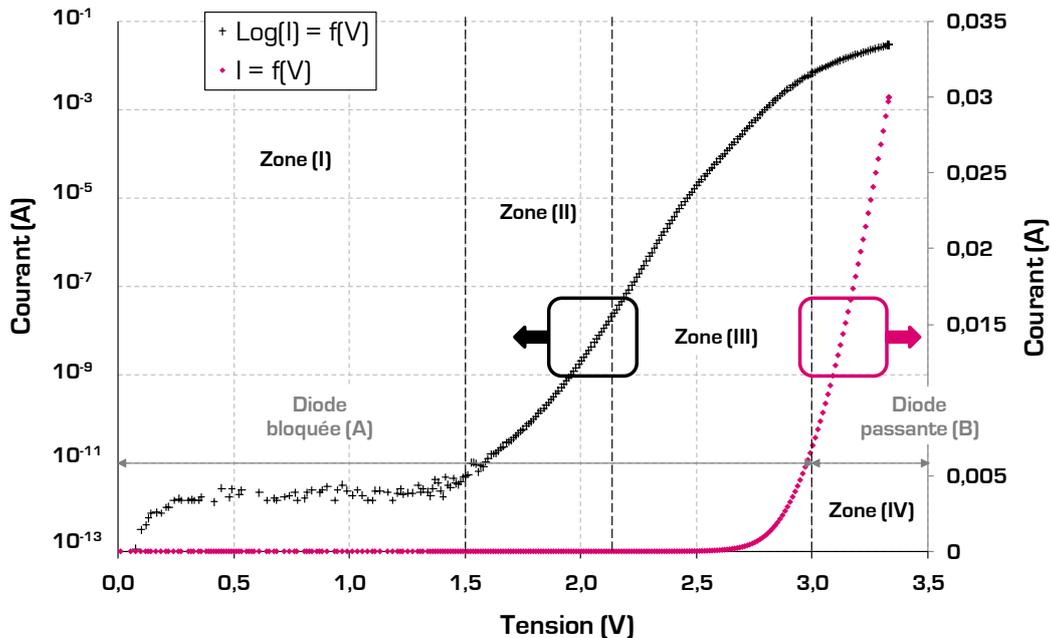


Figure II - 15 Caractéristique I(V) d'une DEL MPQ InGaN/GaN

La grande différence entre l'I(V) d'une DEL GaAs (figure II - 9) et celui d'une DEL GaN (figure II - 15) provient de la différence de contact métal/semi-conducteur. Pour une DEL GaAs et GaN, les contacts sont généralement ohmiques. Cependant, pour certaines DELs GaN comme celles étudiées dans ce mémoire, le contact n'est pas parfait et présente un caractère de type Schottky. Ce dernier donne lieu à des courants, tunnel et thermoélectronique, qui masquent les courants de recombinaisons classiques visibles dans la structure des DELs GaAs.

Le premier tracé I(V) (figure II - 15), classique, en échelle linéaire montre une tension de seuil et deux zones principales : Une où la diode est passante ( $V > V_{th}$ ) et une où la diode est bloquée ( $V < V_{th}$ ). Le comportement est bien celui d'une diode.

La seconde caractéristique électrique en échelle semi-logarithmique distingue quatre régimes d'injection de courant montrant, pour des faibles niveaux d'injection, des non-linéarités :

- Très faible niveau d'injection → Shunt (I) :  $I \leq 10 \text{ pA}$  ;
- Faible niveau d'injection → Tunnel ET (II) :  $10 \text{ pA} \leq I \leq 1 \text{ }\mu\text{A}$  ;
- Moyen niveau d'injection → Thermoionique ETT et ETE (III) :  $1 \text{ }\mu\text{A} \leq I \leq 10 \text{ mA}$  ;
- Fort niveau d'injection → Série (IV) :  $I \geq 10 \text{ mA}$  ;

Les zones I, II et III représentent 5 % de la puissance optique totale émise par la DEL tandis que la zone IV représente à elle seule 95 %. Nous nous intéressons donc, dans cette partie, à établir le modèle analytique des phénomènes de transport dans deux zones de fonctionnement (II et III) d'une DEL MPQ InGaN/GaN. La figure II - 16 schématise la structure MPQ étudiée.

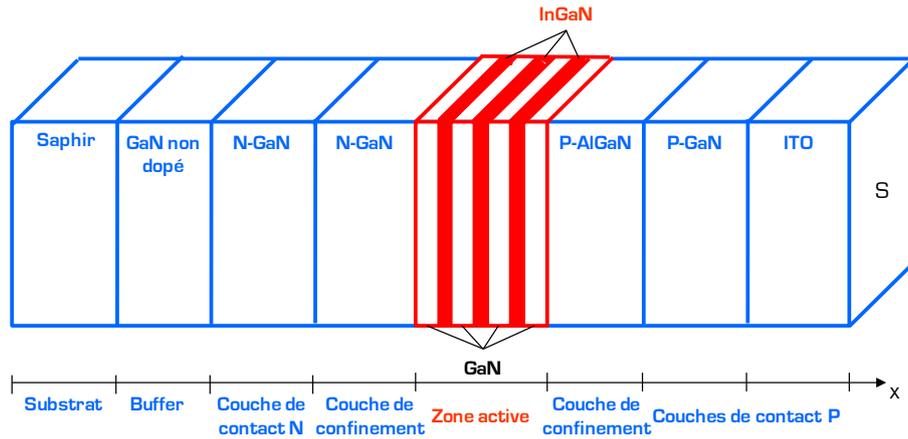


Figure II - 16 Schéma de la structure MPQ InGaN/GaN étudiée

Cette structure MPQ, typique des DELs MPQ InGaN/GaN à émission latérale sur substrat saphir [cf chapitre I], est celle des DELs GaN étudiées. Dans le cas de cette structure, seuls les faibles et moyens niveaux d'injection de courant ( $10 \text{ pA} \leq I \leq 10 \text{ mA}$ ) diffèrent de ceux de la DH présentés à la figure II - 10. En effet, les couches proches des contacts créent une barrière de potentiel à caractère Schottky [116]. Cette dernière est le siège de trois courants : le courant tunnel, le courant tunnel assisté par effet thermique et le courant thermoélectronique. Ces trois courants sont en série avec les courants SRH et photoniques. La résistance équivalente du courant tunnel est prépondérante devant la résistance classique issue des courants SRH et photonique. On observe essentiellement ces phénomènes d'interface.

La barrière ainsi créée est représentée par la figure II - 17 et caractérise un contact de type Schottky.

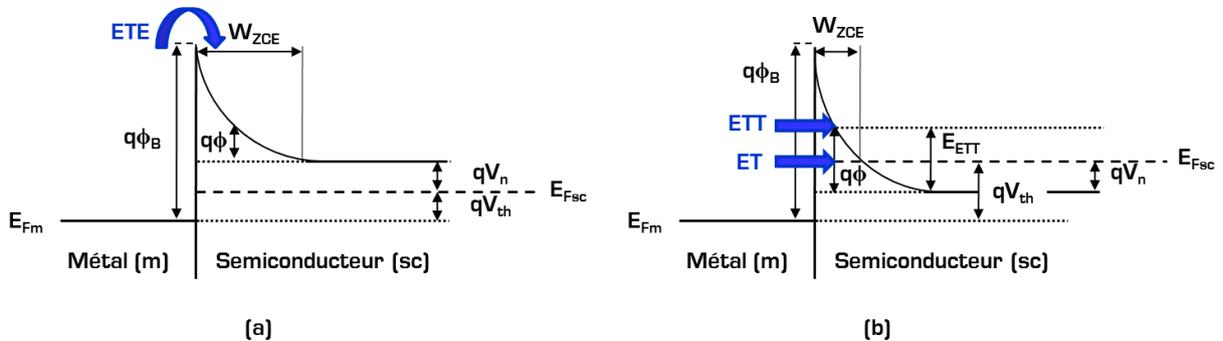


Figure II - 17 Schéma de bande d'un contact métal/semiconducteur créant une barrière Schottky : (a) Effet thermoélectronique [ETE], (b) Effet tunnel assisté par effet thermique [ETT] et effet tunnel [ET]

Les porteurs majoritaires peuvent alors traverser la barrière de potentiel grâce à trois différents mécanismes [117, 118] :

- Par Emission Thermoélectronique (ETE) pour les semi-conducteurs faiblement dopés ( $N_A \leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). La zone de déplétion [ZCE] est relativement vide car sa largeur,  $W_{ZCE}$ , est grande. Ceci implique qu'il est quasiment impossible pour les porteurs de traverser la barrière sauf s'ils sont aidés par des défauts intrinsèques. Cependant, les porteurs peuvent passer la hauteur de barrière ( $q\phi_B$ ) si la tension d'alimentation ( $qV$ ) est supérieure à cette dernière (figure II - 17a) ;
- Par Effet Tunnel assisté par effet Thermique (ETT) pour un dopage modéré ( $10^{17} \text{ cm}^{-3} \leq N_A \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Ici la largeur de la ZCE n'est pas assez fine pour un effet tunnel et il faut une énergie suffisante aux porteurs pour atteindre un niveau où la ZCE est assez fine (figure II - 17b) ;

- Par Effet Tunnel (ET) pour des semi-conducteurs à fort niveau de dopage ( $N_A \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). La ZCE est dans ce cas suffisamment étroite pour que les porteurs puissent passer directement à travers (figure II - 17b) ;

La hauteur de barrière  $q\phi_B$  peut se calculer à partir des propriétés électroniques du métal et du semiconducteur sous la forme de l'équation II - 14.

$$q\phi_B = q\chi_{SC} + E_{gSC} - q\phi_{\text{métal}} \quad \text{Équation II - 14}$$

$\phi_{\text{métal}}$  : hauteur de barrière de la couche de métal,  $\chi_{SC}$  : affinité électronique du semiconducteur et  $E_{gSC}$  : bande interdite (ou " gap ") du semiconducteur.

La largeur de la zone de charge d'espace  $W_{ZCE}$  peut s'exprimer sous la forme de l'équation II - 15.

$$W_{ZCE} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s}{qN_A}(\phi_B - \phi)} \quad \text{Équation II - 15}$$

$\phi$  : hauteur de barrière du semiconducteur,  $\varepsilon_s$  : constante diélectrique du semiconducteur,  $N_A$  : concentration en atomes accepteurs (trous). Cette expression indique que les effets ETE, ETT et ET s'activent en fonction de la variation de la largeur de la ZCE (figure II - 17).

### II.2.3.1 Effet thermoélectronique - ETE

En émettant l'hypothèse que la ZCE est assez large, l'expression traditionnelle de densité de courant, liée au régime ETE, est approximée par une loi exponentielle décrite par l'équation II - 16. Cette loi est basée sur la condition que la résistance série du montage (banc de mesures) est négligeable devant celle du composant, ce qui est notre cas puisque les mesures sont effectuées en 4 fils avec des câbles TRIAX.

$$J_{ETE} = J_{ETE0} \left[ e^{\frac{qV_{th}}{kT}} - 1 \right] \quad \text{Équation II - 16}$$

$J_{ETE0}$  : valeur de saturation de la densité de courant  $J_{ETE}$  s'écrivant sous la forme de l'équation II - 17.

$$J_{ETE0} = A^* T^2 \exp\left(\frac{-q(\phi_B - \Delta\phi)}{kT}\right) \quad \text{Équation II - 17}$$

$A^*$  : constante de Richardson du semiconducteur,  $\Delta\phi$  : la hauteur de barrière entre le niveau du vide et  $q\phi_B$  décrite par l'équation II - 18.

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{qE}{4\pi\varepsilon_s}} \quad \text{Équation II - 18}$$

$E$  : champ électrique à l'interface métal/semiconducteur donné par l'équation II - 19.

$$E = \sqrt{\frac{2qN_A}{\varepsilon_s} \left( -V_d + V_{bi} - \frac{kT}{q} \right)} \quad \text{Équation II - 19}$$

$V_d$  : tension de diffusion,  $V_{bi}$  : tension d'alimentation de la DEL.

### II.2.3.2 Effet tunnel assisté par effet thermique - ETT

Le processus ETT existe à travers une gamme de température qui aide les porteurs à traverser par effet tunnel la barrière de potentiel à une énergie  $E_{ETT}$ , comme l'indique la figure II - 17b. Ce transport électronique a été modélisé par Padovani [119] et Stratton [120] sous la forme de l'équation II - 20.

$$J_{ETT} = \frac{A^* T^2}{2\pi kT} \left( \frac{\pi}{f_{ETT}} \right)^{1/2} \exp\left( \frac{qV_n}{kT} - b_{ETT} - c_{ETT} E_{ETT} \right) \left[ 1 + \operatorname{erf}\left( E_{ETT} f_{ETT}^{1/2} \right) \right] \quad \text{Équation II - 20}$$

$b_{ETT}$ ,  $c_{ETT}$  et  $f_{ETT}$  : coefficients d'expansion de Taylor liés au coefficient de transparence de la barrière autour de  $E_{ETT}$ . Cette expression a été réécrite par Morkoç [117] sous la forme de l'équation II - 21.

$$J_{ETT} = J_{ETT0} \left[ e^{\frac{qV_d}{n_F kT}} - 1 \right] \quad \text{Équation II - 21}$$

$$\text{avec } n_F = \frac{E_{00}}{kT} \coth\left( \frac{E_{00}}{kT} \right), \quad E_{00} = \frac{q\hbar}{2} \sqrt{\frac{N_A}{\epsilon_S m_n^*}},$$

$n_F$  : facteur d'idéalité,  $E_{00}$  : champ électrique interne,  $m_n^*$  : masse effective des porteurs majoritaires,  $\hbar$  : constante de Planck réduite et  $J_{ETT0}$  : valeur de saturation de  $J_{ETT}$  décrite par l'équation II - 22.

$$J_{ETT0} = \frac{A^* T^2 \sqrt{\pi q E_{00} (\phi_B - V_d + V_n)}}{kT \cosh\left( \frac{E_{00}}{kT} \right)} \exp\left( \frac{qV_n}{kT} - \frac{q(\phi_B + V_n)}{E_{00} \coth\left( \frac{E_{00}}{kT} \right)} \right) \quad \text{Équation II - 22}$$

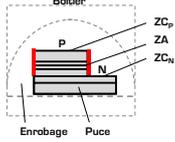
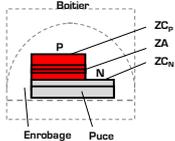
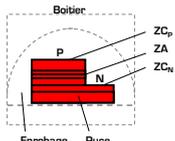
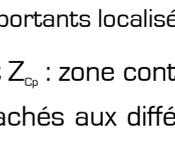
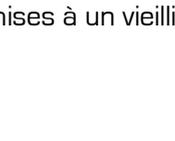
### II.2.3.3 Effet tunnel - ET

Pour des températures basses et un fort niveau de dopage, le processus d'effet tunnel domine le flux de courant dans le contact métal/semiconducteur. La densité de courant par effet tunnel a été présentée par Padovani et Stratton sous la forme de l'équation II - 23.

$$J_{ET} = A_{free}^* T^2 \left( \frac{E_{00}}{kT} \right)^2 \frac{\phi_B - V_d}{\phi_B} \exp\left( \frac{-2(q\phi_B)^{3/2}}{3E_{00} \sqrt{q\phi_B - qV_d}} \right) \quad \text{Équation II - 23}$$

### II.2.4 Paramètres électriques d'une DEL GaN

Le tableau II - 3 recense tous les paramètres électriques extraits lors des analyses de la caractéristique I(V) d'une DEL MPQ InGaN/GaN. Les mesures sont réglées en température à l'aide du cryostat à une température de jonction  $T_j = 300$  K afin de construire un modèle électrique valable pour une température  $T_j$  constante.

Paramètre - zone de fonctionnement	Expression théorique	Localisation dans le composant	Valeur typique d'une DEL MPQ InGaN/GaN @ $I_d = 30$ mA et $T_p = 300$ K	Références
$R_{shunt} - I$	$\frac{V - R_S I_d}{I_{shunt}} \approx \frac{V}{I}$		$4.10^{11}$ à $7. 10^{11} \Omega$	[29, 115, 117]
$\phi_b - II$ et III	$q\chi_{SC} + E_{gSC} - q\phi_{m\acute{e}tal}$		1,6 à 1,7 eV	[29, 115, 117]
$E_{oo} - II$ et III	$\frac{q\hbar}{2} \sqrt{\frac{N_A}{\epsilon_S m_h^*}}$		80 à 100 meV	[29, 115, 117]
$V_{th} - IV$	$V_\phi - R_S I_d$		1,82 à 1,83 V	[29, 115, 117]
$R_s - IV$	$\frac{V - V_{th}}{I_d}$		8,3 à 8,6 $\Omega$	[29, 115, 117]

**Tableau II - 3** Paramètres électriques importants localisés sur les différentes zones d'une DEL MPQ

$Z_{Cn}$  : zone contact N,  $ZA$  : zone active et  $Z_{Cp}$  : zone contact P.

Les paramètres électriques sont rattachés aux différentes zones de fonctionnement de la DEL (figure II - 15). Ces derniers serviront à décrire le comportement électrique des DELs GaN, dans les chapitres III et IV, lorsqu'elles seront soumises à un vieillissement.

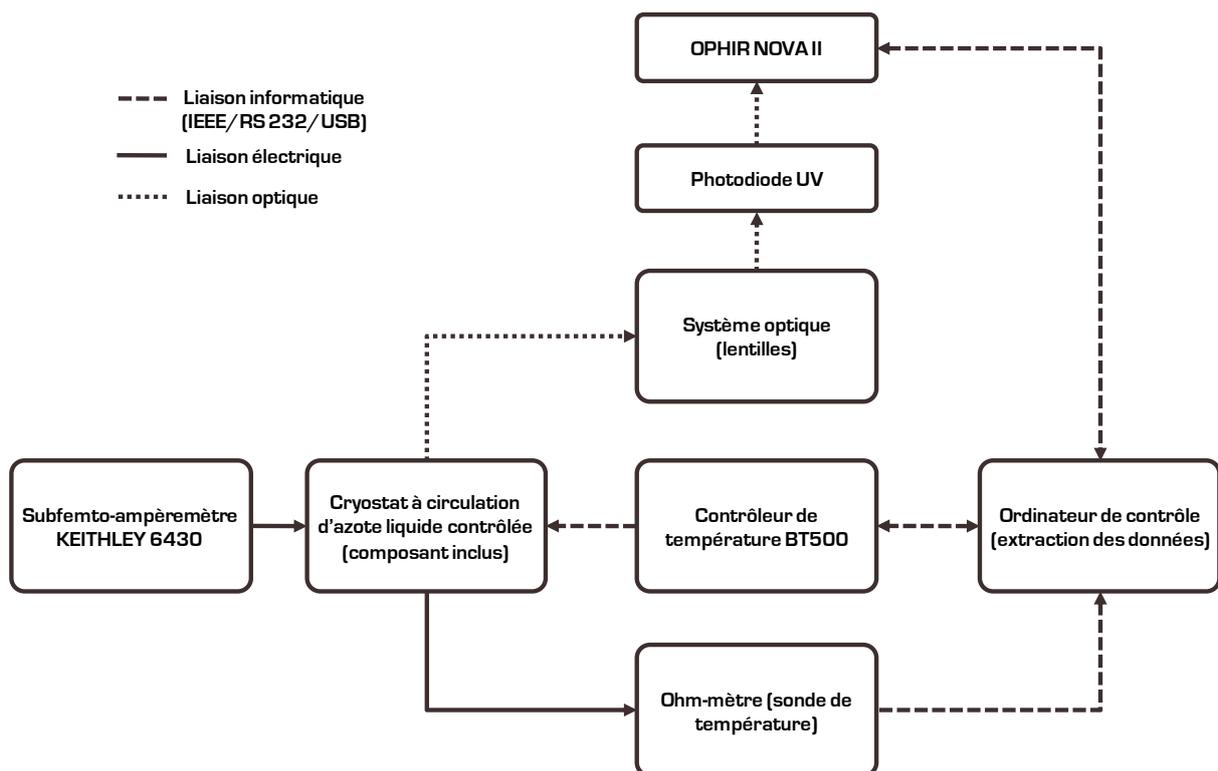
### III Mécanismes et modèles optiques d'une DEL

Les caractéristiques optiques donnent accès aux paramètres fonctionnels principaux que sont la puissance optique et la longueur d'onde centrale (spectre optique). Elles viennent en complément des analyses électriques pour construire un modèle électro-optique utilisé pour comprendre le fonctionnement d'une DEL alimentée à  $I > I_m$ . Afin d'avoir une caractéristique optique complémentaire à la caractéristique électrique, les procédures de mesure doivent permettre de maîtriser la température de jonction  $T_j$ . En effet, dans les deux cas,  $T_j$  doit être identique pour garder constants les paramètres liés aux matériaux. On utilise les techniques de mesure de  $T_j$  pour garantir ce type de manipulation.

De la même manière que dans la partie II, nous allons nous attacher à construire un modèle optique basé sur les différentes analyses des différentes caractéristiques.

#### III.1 Banc de mesures de puissance optique

Le principe de cette mesure est d'évaluer la puissance optique en sortie de la DEL encapsulée en fonction du courant d'alimentation. Un schéma de principe de ce banc est proposé à la figure II - 18.



**Figure II - 18** Schéma du banc de mesures de puissance optique relative en sortie du cryostat

La mesure relative de la puissance optique (en sortie du cryostat) est intéressante pour mesurer des puissances optiques à différentes températures de jonction, en particulier à 300 K. Elle est composée des éléments suivants :

- Un cryostat à circulation d'azote liquide  $LN_2$  contrôlée dans lequel se trouve le composant ;
- Une unité de contrôle de température [BT 500] utilisée pour la régulation de la température ambiante ;

- Un ohm-mètre donnant la valeur de la résistance de la sonde PT100 pour connaître la température de la DEL ;
- D'un analyseur de paramètres semi-conducteur KEITHLEY 6430 permettant d'alimenter la DEL ;
- Un appareil de mesure de puissance optique (OPHIR NOVA II). Ce système est muni d'une photodiode UV couvrant une gamme spectrale de 200 à 1100 nm. Sa plage de mesure est de 10 pW à 300 mW (erreurs :  $\pm 6\%$  de 200 à 400 nm,  $\pm 3\%$  de 250 à 950 nm et  $\pm 5\%$  de 950 à 1100 nm). Cette dernière est positionnée dans l'alignement de la DEL, en face de la fenêtre en quartz du cryostat à azote liquide. Les données sont transférées à l'ordinateur par liaison RS232 ;

La figure II - 19 présente la mesure typique de la partie linéaire de la puissance optique d'une DEL GaAs à  $T_j = 300\text{ K}$  en fonction du courant d'alimentation.

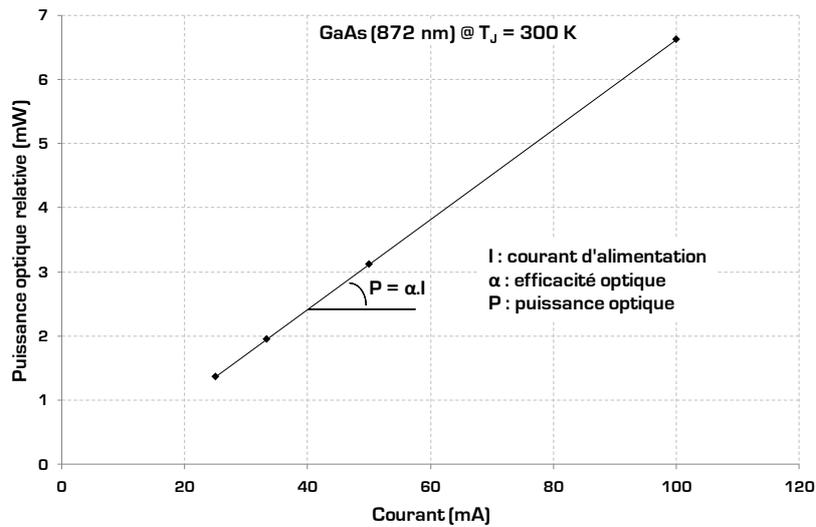


Figure II - 19 Mesure relative de puissance optique d'une DEL DH GaAs @  $T_j = 300\text{ K}$

Nous allons donc détailler les principes physiques associés à la caractéristiques  $P(I)$ .

### III.2 Modèle de la puissance optique

La puissance optique est le **paramètre fonctionnel principal** d'une DEL. Plusieurs unités sont d'ailleurs utilisées dans les documentations techniques des DELs pour indiquer leur puissance optique. Le tableau II - 4 résume l'ensemble des différentes grandeurs optiques de référence dans la littérature [28, 121].

Grandeur	Unités énergétiques	Unités visuelles (œil)
Puissance (Flux)	W	Lumen (Lm)
Eclairement	$\text{W.m}^{-2}$	Lux ( $\text{Lm.m}^{-2}$ )
Intensité lumineuse	$\text{W.sr}^{-1}$	$\text{Cd.m}^{-2}$

Tableau II - 4 Grandeurs utilisées en optique<sup>3</sup>

La puissance optique est, dans notre étude, exprimée en unités énergétiques, soit en Watts optiques. Cette mesure est très utilisée dans l'industrie car elle permet de caractériser toutes les sources allant de l'UV jusqu'à l'IR. On utilise les unités comme le lumen, ou le candela, pour des dispositifs faisant appel à la référence de l'œil humain (TV, éclairage public, caméra). Ces grandeurs

<sup>3</sup> 1 W = 683 Lm et 1 Lm = 1 Cd.sr<sup>-1</sup>

sont définies pour des longueurs d'onde allant de 380 nm à 760 nm correspondantes au spectre de rayonnements visibles. Les appareils de mesure utilisés au laboratoire sont calibrés en W. C'est la raison pour laquelle nous utiliserons principalement cette unité pour nos mesures. D'autre part, les sources étudiées ont des longueurs d'onde dépassant 760 nm [DELs GaAs @ 872 nm].

La puissance optique est une grandeur qui dépend non seulement de la source de lumière mais également du chemin emprunté par les photons entre la source et le détecteur. Nous décrirons, dans ce paragraphe, les phénomènes physiques expliquant les différentes pertes de puissance optique. Elles seront classées en deux grandes catégories : les pertes par réflexion et les pertes par absorption. Nous parlerons de rendement de luminescence ou, plus particulièrement, d'efficacité optique.

La figure II - 20 présente le schéma d'une DEL soulignant les zones liées à la puissance optique.

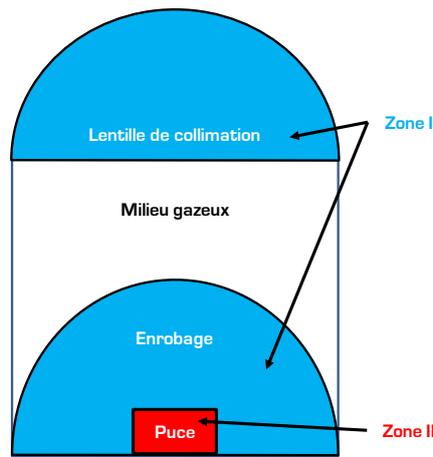


Figure II - 20 Schématisation des zones d'une DEL encapsulée reliées à la puissance optique

La zone I correspond à l'encapsulation se trouvant sur l'axe optique et permettant le guidage de la lumière. La zone II définit la puce émettrice.

### III.2.1 Principe de luminescence des matériaux semiconducteurs

La puissance optique se définit par le flux de photons  $\phi$  émis par le volume  $V$  de la zone active de la puce. Ce flux est décrit par l'équation II - 24.

$$\phi = R_{\text{spon}} \frac{V}{S} = \frac{n}{t_{\text{rad}}} d \text{ avec } R_{\text{spon}} = \int_{E_g}^{\infty} R_{\text{spon}}(E) dE \quad \text{Équation II - 24}$$

$S$  : surface de la zone active,  $d$  : épaisseur de la zone active,  $t_{\text{rad}}$  : temps de recombinaison radiative et  $R_{\text{spon}}$  : taux total de recombinaison radiative.

Lorsqu'on injecte des porteurs dans une DEL, tous les porteurs ne donnent pas de la luminescence. La zone active n'étant pas parfaite, la présence de défauts profonds entraîne des pertes non radiatives pour les porteurs qui se recombinent sur les niveaux pièges. Ce mécanisme étant directement dépendant des matériaux composant la zone active, on parle généralement d'efficacité optique du matériau. Pour quantifier ce phénomène, il convient d'introduire le rendement quantique interne (ou rendement de luminescence)  $\eta_i$ , définissant le rapport entre le nombre de photons créés par la cavité de volume  $V$  et le nombre total de porteurs injectés. Son expression est donnée par l'équation II - 25 [28].

$$\eta_i = \frac{t_{\text{tot}}}{t_{\text{rad}}}; \frac{1}{t_{\text{nr}}} = A_{\text{nr}}; \frac{1}{t_{\text{rad}}} = Bn \quad \text{Équation II - 25}$$

$t_{\text{tot}}$ : temps de recombinaison total,  $t_{\text{nrad}}$ : temps de recombinaison non radiative.  $A_{\text{nr}}$ : taux de recombinaison non radiative dû à la présence de défauts.

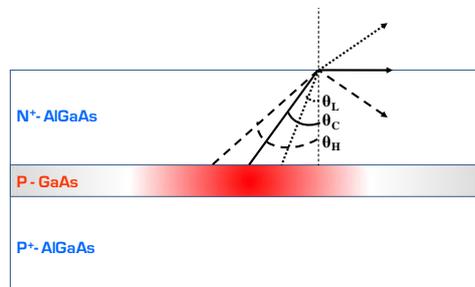
Compte tenu de l'expression précédente, le flux de photons émis par la puce peut alors s'écrire sous la forme suivante [équation II - 26].

$$\phi = \eta_i \frac{J}{q} \quad \text{Équation II - 26}$$

Le rendement quantique interne montre bien la transformation du flux de porteurs ( $J/q$ ) en flux de photons  $\phi$ . L'ordre de grandeur de  $\eta$  pour une DEL DH AlGaAs/GaAs émettant à 870 nm est d'environ 50 % [28].

### III.2.2 Pertes par réflexion

L'émission d'une DEL n'étant pas isotrope mais plutôt de type lambertienne, toute la lumière émise par la zone active n'est pas récupérée à l'extérieur du semi-conducteur. La figure II - 21 présente les différentes réflexions possibles pour les photons émis depuis la zone active d'une DEL DH GaAs.



**Figure II - 21** Principe d'émission d'une DEL DH AlGaAs/GaAs présentant les différentes réflexions possibles à la surface de la zone active :  $\theta_c$ : angle critique,  $\theta_L$ : faibles angles [ $< \theta_c$ ] et  $\theta_H$ : grands angles [ $> \theta_c$ ]

Plusieurs mécanismes physiques peuvent intervenir et contribuer aux pertes de puissance optique par réflexion [28] :

- Pour les angles inférieurs à l'angle critique ( $\theta < \theta_c$ ), les rayons incidents traversent la zone active à DH par réfraction. Il n'en reste pas moins que les rayons à faibles angles subissent une réflexion à l'interface zone active/enrobage. On peut donc définir le rendement de réflexion  $\eta_d$  en utilisant les lois classiques (loi de Fresnel et loi de Snell-Descartes) ;
- Pour les angles supérieurs à l'angle critique ( $\theta > \theta_c$ ), les rayons incidents subissent une réflexion totale. Si un second phénomène n'entrait pas en jeu, le rendement ne serait que de 4 %. En réalité, une partie des photons réfléchis sont absorbés en paires électron-trou et réémis ;

### III.2.3 Pertes par absorption

L'absorption optique correspond à la part de lumière entrant en interaction avec la matière. Ce phénomène se traduit par une perte de puissance optique en sortie de l'échantillon (figure II - 22).

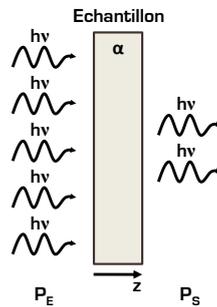


Figure II - 22 Principe de l'absorption dans un échantillon

La relation permettant de relier la puissance incidente  $P_E$  à la puissance de sortie  $P_S$  est donnée par l'équation II - 27 [28].

$$P_S = P_E \exp(-\alpha z) \quad \text{Équation II - 27}$$

$\alpha$  : coefficient d'absorption de l'échantillon.

L'unité de  $\alpha$  est en  $\text{cm}^{-1}$  puisque le terme de l'exponentielle (ici  $\alpha z$ ) est sans dimension. Cela traduit donc une onde évanescente puisque c'est le carré de l'amplitude de l'onde qui diminue ( $P = a \cdot I^2$  où  $I$  est l'intensité de l'onde). L'intensité de l'onde diminue avec la profondeur de pénétration d'un matériau absorbant. Le coefficient d'absorption est dépendant de l'énergie du photon incident et s'écrit en fonction du gap du matériau sous la forme de l'équation II - 28.

$$\alpha(h\nu) = K_{\text{abs}} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{Équation II - 28}$$

$K_{\text{abs}}$  : constante de l'énergie des photons absorbés [28].

Cet aspect indique que les matériaux peuvent être transparents à certaines longueurs d'ondes ( $\lambda < E_g$ ). Cela implique des règles de conception d'un dispositif optoélectronique et des matériaux qui le composent afin de minimiser les pertes par absorption [122, 123]. Le tableau II - 5 synthétise les valeurs typiques des coefficients d'absorption pour trois longueurs d'onde différentes.

Matériau cible	Energie du Gap (eV)	Longueur d'onde incidente (nm)	Coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	Indice optique	Références
GaAs	1,424	870	$10^3$	3,3	[124]
GaP	2,26	650	$10^4$	3,02	[125]
GaN	3,41	365	$< 10^3$	2,3	[29]
Saphir	8,1 - 8,6	465	8	1,75	[15, 126]

Tableau II - 5 Valeurs typiques des principaux paramètres reliés à l'absorption optique de trois matériaux utilisés dans les DELs

Selon la longueur d'onde d'émission et le matériau cible, les pertes par absorption peuvent se révéler importantes. Elles interviennent dans deux zones principales :

- Au niveau de la puce émettrice (zone II - figure II - 20) où elles sont minimisées car la zone active est souvent composée d'une DH ou d'une structure MPQ. Néanmoins, certains substrats comme le GaAs peuvent absorber une partie de la lumière incidente (transmittance  $< 20\%$  @  $0,9 \mu\text{m}$ ) [71] ;
- Au niveau de l'encapsulation (zone I - figure II - 20) :
  - L'enrobage de la puce est nécessaire pour améliorer la réflexion et minimiser les phénomènes de réflexion totale interne. Le type d'enrobage ainsi que sa

conception autour de la puce sont donc fondamentaux pour la puissance optique [127];

- o La lentille de collimation, selon sa composition chimique, peut être un facteur de pertes par absorption. Pour une DEL 5 mm avec lentille plastique (epoxy), sa transmittance varie de 85 % à 90 % à 300 K dans le domaine du visible [77];

Ces pertes sont à prendre en compte dans le rendement de transmission détaillé dans la partie suivante.

### III.2.4 Puissance optique totale

La figure II - 23 présente le schéma d'une DEL DH en boîtier TO47 illustrant les différents mécanismes de réflexion intervenant dans le boîtier d'encapsulation.

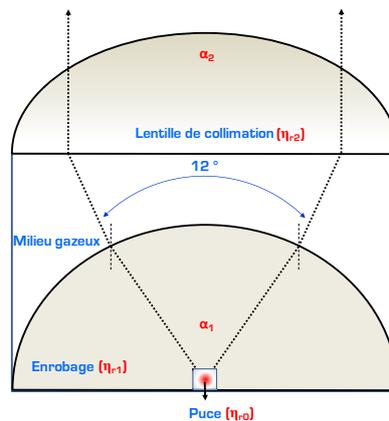


Figure II - 23 Schématisation des pertes optiques au sein d'une DEL DH encapsulée (boîtier TO47)

Ainsi, on définit un rendement dit de transmission ( $\eta_t$ ) qui rend compte des mécanismes de pertes par réflexion (équation II - 29).

$$\eta_t = \eta_{r0} \cdot \eta_{r1} \cdot \eta_{r2} \tag{Équation II - 29}$$

Les rendements  $\eta_t$  et  $\eta_i$  participent à la définition d'un rendement total externe  $\eta_{ext}$ . Son expression s'écrit sous la forme de l'équation II - 30.

$$\eta_{ext} = \eta_t \cdot \eta_i \tag{Équation II - 30}$$

Ce dernier paramètre permet de relier la puissance optique externe d'une DEL à la densité de courant injectée J (équation II - 31) :

$$P_{ext} = \eta_{ext} \frac{J}{q} h\nu \tag{Équation II - 31}$$

### III.3 Banc de mesures spectrales

Le principe de cette mesure est d'estimer l'intensité lumineuse émise en fonction de l'énergie (longueur d'onde) à courant et température constants. La figure II - 24 présente le synoptique du banc d'analyse de spectres optiques. L'ensemble est monté sur une table optique en granit sur tampons, isolant ainsi le montage des vibrations mécaniques extérieures.

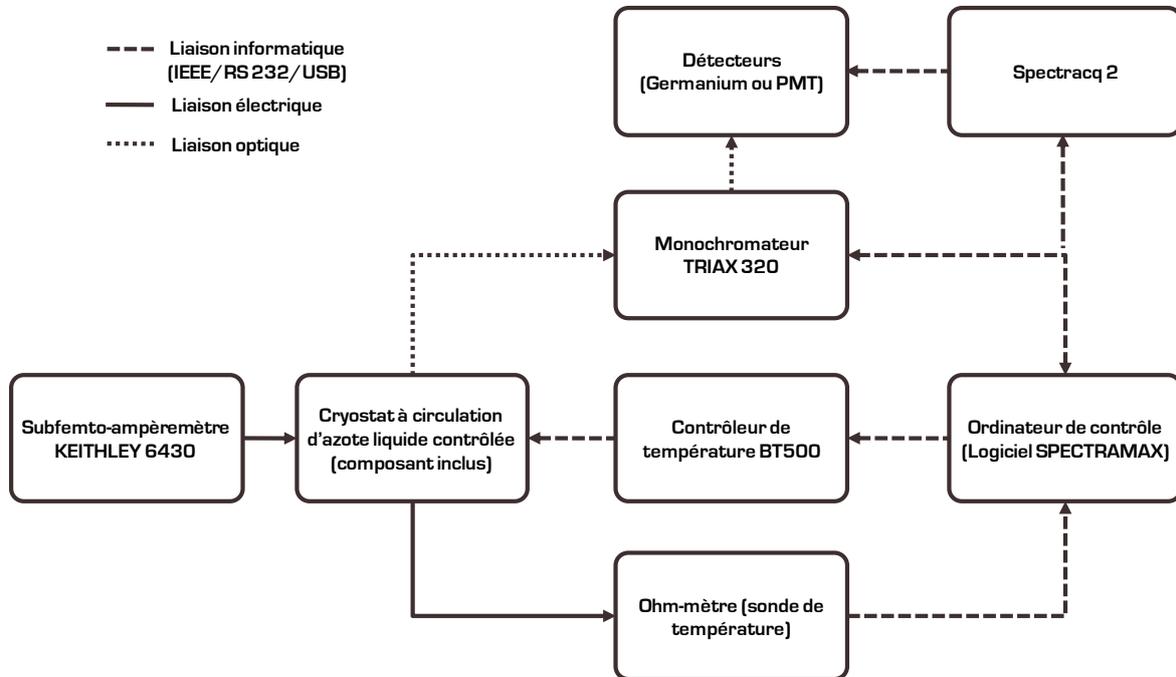


Figure II - 24 Système de mesures spectrales : Monochromateur TRIAX 320

Le système d'analyse de spectres optiques comprend :

- Un monochromateur TRIAX 320 comprenant deux entrées et deux sorties (axiales et latérales), un miroir d'entrée, un miroir de sortie et deux réseaux couvrant une gamme de longueurs d'onde de 300 nm à 1800 nm :
  - Réseau 1 : 1200 traits/mm couvrant la plage de 300 à 1500 nm avec une résolution de 0,26 Å ;
  - Réseau 2 : 900 traits/mm couvrant la plage de 500 à 1800 nm avec une résolution de 0,35 Å ;

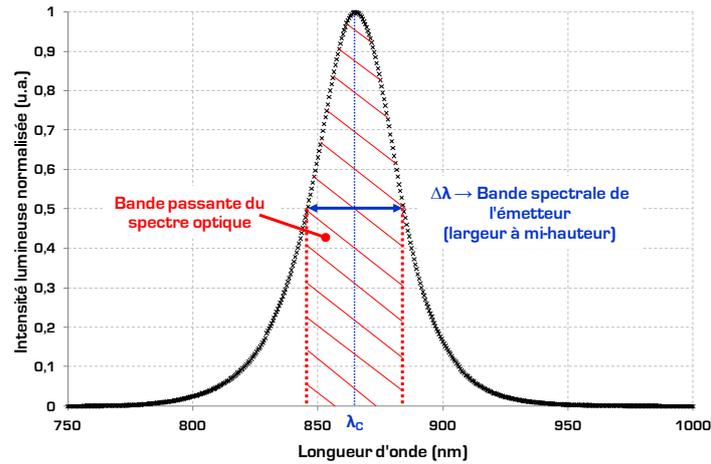
Le TRIAX 320 est un monochromateur à fentes (entrées et sorties), avec une ouverture automatique allant de 10 µm à 2 mm, pilotées par liaison RS232. La focale est de 320 mm pour une dispersion spectrale de 2,35 nm/mm ;

- Un système d'acquisition de mesure SPECTRACQ2 permettant la conversion des données pour une analyse informatique par liaison série, situé entre les détecteurs et l'ordinateur ;
- Un détecteur PMT (photomultiplicateur, en sortie axiale, alimenté en tension) couvrant la gamme de 300 à 850 nm dont l'alimentation est pilotée par le SPECTRACQ2 et reliée à ce dernier par un câble coaxial afin de transférer les données. Ce détecteur est utilisé pour les diodes GaN (blanches et bleues) et GaP (rouges). Sa détectivité est de  $1,43 \cdot 10^{15}$  Jones [1 Jones =  $1 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{-1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ ] pour une puissance équivalente de bruit (NEP) de  $7 \cdot 10^{-16} \text{ W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$  à 400 nm ;
- Un détecteur germanium (en sortie latérale, alimenté en courant) refroidi à l'azote liquide et utilisé pour les diodes GaAs (IR). Celui-ci est commandé de la même façon que

le PMT avec une gamme de 800 à 1750 nm. Sa détectivité est de  $2.10^{13}$  Jones pour un NEP de  $5.10^{-14}$  W.Hz<sup>1/2</sup> à 1700 nm ;

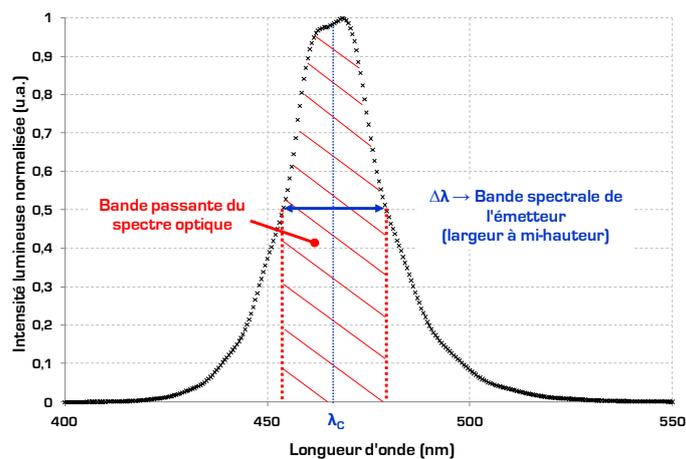
- Un cryostat à circulation d'azote liquide LN<sub>2</sub> contrôlée dans lequel se trouve le composant ;
- Une unité de contrôle de température (BT 500) utilisée pour la régulation de la température ambiante T<sub>p</sub> ;
- Un ohm-mètre donnant la valeur de la résistance de la sonde PT100 pour connaître la température T<sub>p</sub> de la DEL ;

La figure II - 25 représente une mesure L(λ) typique normalisée d'une DEL DH AlGaAs/GaAs alimentée à 100 mA à T<sub>j</sub> = 300 K.



**Figure II - 25** Mesure spectrale à T<sub>j</sub> = 300 K L(λ) d'une DEL DH GaAs alimentée à 100 mA (I<sub>nominal</sub>)

L'intensité lumineuse mesurée n'étant pas absolue, les mesures spectrales sont normalisées. La bande passante du spectre optique représente la partie du spectre contenant la quasi-totalité de la puissance optique. Elle se définit par la surface de la largeur à mi-hauteur Δλ. La figure II - 26 présente une mesure L(λ) typique normalisée d'une DEL MPQ InGaN/GaN alimentée à 30 mA à T<sub>j</sub> = 300 K.



**Figure II - 26** Mesure spectrale à T<sub>j</sub> = 300 K L(λ) d'une DEL MPQ GaN alimentée à 30 mA (I<sub>nominal</sub>)

Nous remarquons que le spectre optique typique d'une DEL GaN ne présente pas une forme gaussienne pure comme celle de la GaAs. Ce phénomène sera mis en exergue dans le chapitre III.

Les modèles du spectre optique étant principalement construits en énergie, on représentera le spectre optique en fonction de l'énergie plutôt qu'en longueur d'onde.

### III.4 Phénomènes de transitions électroniques d'une DEL DH

Cette partie s'attache à synthétiser le modèle du spectre optique, bien connu, d'une DEL DH issu de transitions électroniques [28, 101]. Cette caractéristique optique se différencie selon le type de structure de la puce émettrice.

La figure II - 27 représente les trois principaux phénomènes de transitions électroniques qui composent généralement un spectre optique :

- L'émission spontanée ;
- Le gain optique de la cavité (émission stimulée) ;
- L'effet Stark ;

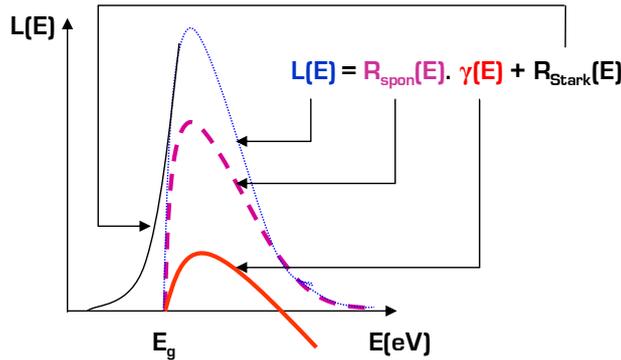


Figure II - 27 Schématisation du spectre théorique d'une DEL DH

Le spectre théorique  $L(E)$ , schématisé par la figure II - 27, se modélise par l'expression donnée par l'équation II - 32 [28].

$$\begin{cases} L(E) = R_{\text{spon}}(E) \cdot \gamma(E) & \text{pour } E \geq E_g \\ L(E) = R_{\text{stark}}(E) & \text{pour } E < E_g \end{cases} \quad \text{Équation II - 32}$$

Les parties suivantes vont présenter les modèles associés à l'émission spontanée, au gain optique et à l'effet Stark. Ces trois éléments permettent de modéliser le spectre complet d'une DEL DH.

#### III.4.1 L'émission spontanée

La figure II - 28 présente une DH d'une DEL GaAs dans l'espace réel en fort niveau d'injection.

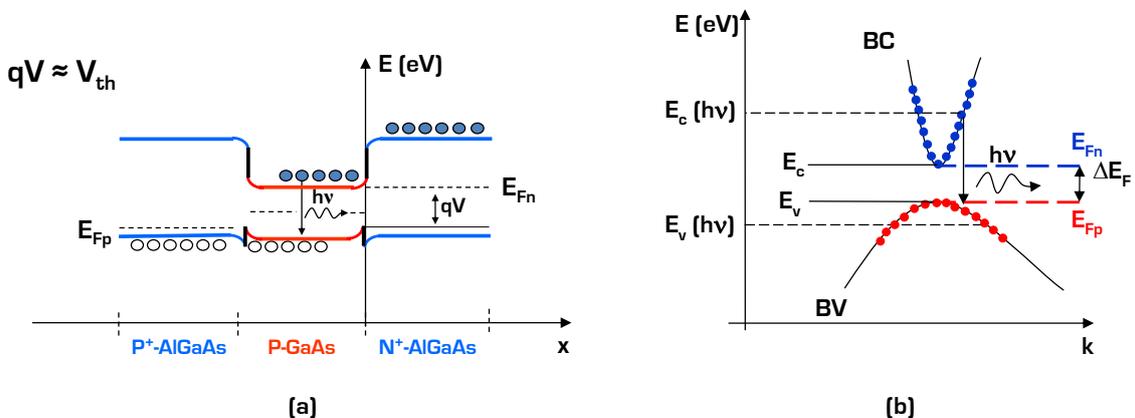


Figure II - 28 Schéma de bande d'une DEL DH : (a) Représentation de la zone active dans l'espace réel, (b) Représentation de la zone active dans l'espace réciproque (espace des  $k$ )

Lorsque le régime de fort niveau d'injection de courant est atteint ( $V > V_{th}$ ), un puits de potentiel est créé permettant de confiner les porteurs et donc de favoriser la recombinaison radiative (émission spontanée). La représentation  $E(x)$  permet de déterminer la répartition des porteurs dans la structure (figure II - 28a) tandis que la représentation dans l'espace réciproque  $E(k)$  (figure II - 28b) permet de modéliser  $R_{spont}(E)$ .

En faisant l'approximation des fonctions de Fermi-Dirac  $f_c(E_c(h\nu))$  et  $1 - f_v(E_v(h\nu))$  par les fonctions de Boltzmann, on peut établir le modèle de l'émission spontanée. Ce dernier se calcule en énergie (figure II - 28b) à partir de l'expression de la répartition spectrale du taux de recombinaison radiative dans un semi-conducteur donnée par l'équation II - 33 [28].

$$R_{spont}(h\nu) = \frac{1}{\tau_R} \rho_j(h\nu) f_c(E_c(h\nu)) (1 - f_v(E_v(h\nu))) \quad \text{Équation II - 33}$$

$\tau_R$  : durée de vie radiative dans le semi-conducteur donnée l'équation II - 34.

$$\frac{1}{\tau_R} = \frac{q^2 \chi_{vc}^2 n_{op} \omega_{vc}^3}{\pi \hbar c^3 \epsilon_0} \quad \text{Équation II - 34}$$

$\omega_{vc}$  : pulsation des photons incidents,  $n_{op}$  : indice optique du matériau de la zone active,  $c$  : vitesse de la lumière,  $\chi_{vc}$  : élément de matrice dipolaire qui tient compte du fait que seuls les bandes de trous lourds et de trous légers participent à une transition optique [128, 129].  $\rho_j(h\nu)$  désigne la densité d'états joints électron-trou se rapportant aux équations d'Einstein [28].

La répartition spectrale  $R_{spont}(h\nu)$  en énergie se simplifie considérablement et aboutit à l'expression de l'équation II - 35 [28].

$$R_{spont}(h\nu) = K_{spont} (h\nu - E_g)^{1/2} \exp\left(-\frac{h\nu - E_g}{kT}\right) \quad \text{Équation II - 35}$$

$K_{spont}$  : constante donnée par l'équation II - 36.

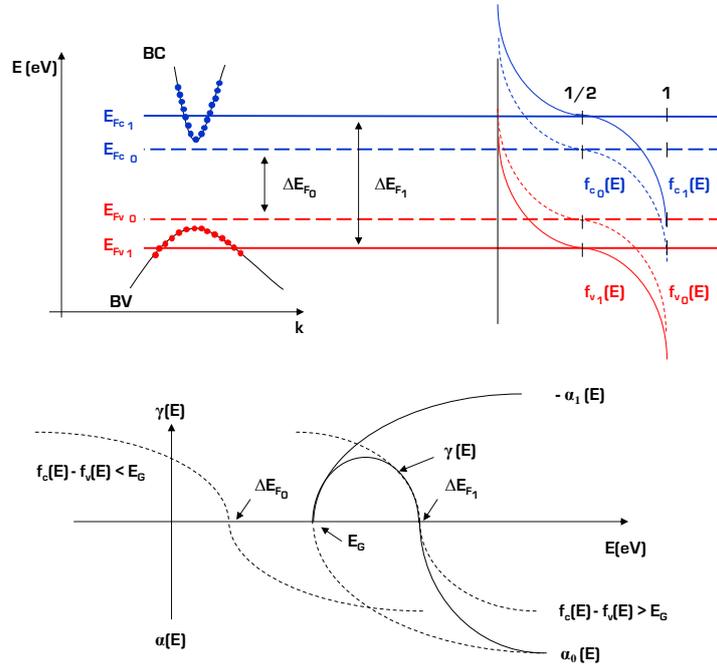
$$K_{spont} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_r}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{1}{\tau_R} \exp\left(\frac{\Delta E_F - E_g}{kT}\right) \quad \text{Équation II - 36}$$

En intégrant sur  $h\nu$  la répartition spectrale  $R_{spont}(h\nu)$  en énergie, on obtient l'expression du taux total de recombinaison radiative  $R_{spont}$  décrite par l'équation II - 37 [28].

$$R_{spont} = \frac{1}{\tau_R} \frac{N_J}{N_C N_V} np = Bn^2 = \frac{n}{\tau_{rad}} \quad : n = p \text{ (condition de la DH)} \quad \text{Équation II - 37}$$

### III.4.2 Le gain optique

La figure II - 29 présente le schéma de bande de la DH AlGaAs/GaAs dans l'espace réciproque  $E(k)$  ainsi que l'évolution des courbes de l'absorption et du gain optique en fonction de la position des niveaux de Fermi [28].



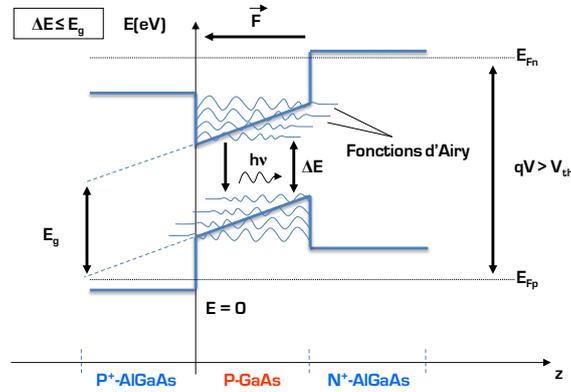
**Figure II - 29** Courbes d'évolution de l'absorption optique  $\alpha(E)$  et du gain optique  $\gamma(E)$  en fonction de la position des niveaux de Fermi  $E_{Fc}$  et  $E_{Fv}$ .

Lorsque le régime de fort niveau d'injection est atteint, une partie des photons peut répondre à la condition de Bernard-Durrafourg, c'est-à-dire que seuls les photons d'énergie inférieure à  $\Delta E_F$  seront amplifiés. Cela signifie que les quasi-niveaux de Fermi des électrons  $E_{Fn}$  et des trous  $E_{Fp}$  sont à des énergies supérieures à celles du gap et sont présents dans la bande de conduction et la bande de valence de la zone active respectivement (figure II - 29). Ce phénomène correspond à l'amplification (ou gain) optique et est appelé émission stimulée. Les fonctions de Fermi  $f_c(h\nu)$  et  $f_v(h\nu)$  délimitent la zone où l'absorption est négative, autrement dit où le gain optique  $\gamma$  devient positif (pour des énergies comprises entre  $E_g$  et  $\Delta E_F$ ). Son expression est donnée par l'équation II - 38.

$$\gamma(h\nu) = K_{\text{abs}} (h\nu - E_g)^{1/2} (f_c(h\nu) - f_v(h\nu)) \quad \text{Équation II - 38}$$

### III.4.3 L'effet Stark

Le spectre théorique est généralement superposé au spectre réel où l'on s'aperçoit que la partie des énergies inférieures à  $E_g$  n'est pas modélisée. Cette dernière fait référence à un autre effet nommé : l'effet Stark [28, 117, 128]. La figure II - 30 illustre le schéma de bande de la DH AlGaAs/GaAs lors d'un effet Stark.



**Figure II - 30** Schéma de bande d'une DEL DH AlGaAs/GaAs présentant l'effet Stark

Ce dernier est dû à l'application d'un champ électrique dans la DH qui modifie la pente des bandes de valence et de conduction, ainsi que la forme des fonctions d'ondes des électrons et des trous. Ce phénomène implique une probabilité non nulle de combiner un effet tunnel avec des recombinaisons radiatives en dessous du gap ( $\Delta E \leq E_g$ ). Les fonctions d'ondes des porteurs s'expriment alors par les solutions de l'équation II - 39.

$$\frac{d^2 Ai(x)}{dx^2} - x Ai(x) = 0 \quad \text{Équation II - 39}$$

$Ai(x)$  : fonction d'Airy,  $x$  : direction perpendiculaire au plan d'épitaxie.

Pour les recombinaisons radiatives, la fonction d'Airy est exponentielle et s'écrit sous la forme donnée par l'Équation II - 40.

$$Ai(x) \approx \frac{1}{2\sqrt{\pi x}^{1/4}} \exp\left(-\frac{3}{2}x^{3/2}\right) \quad \text{Équation II - 40}$$

L'émission spontanée relative à l'effet Stark se décrit alors par l'équation II - 41.

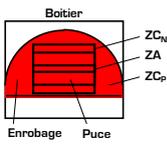
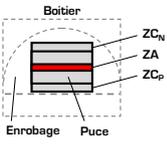
$$R_S(\xi) = r_0 \sqrt{\beta} \cdot \pi \left[ \left( \frac{dAi(-\xi)}{dx} \right)^2 + \xi Ai^2(-\xi) \right] \quad \text{Équation II - 41}$$

$$\text{avec } \beta = \left( \frac{2m_r}{\hbar^2 q^2 F^2} \right)^{-1/3} \text{ et } \xi = \frac{h\nu - E_g}{\beta}$$

$F$  : champ électrique interne appliqué à la zone active (P-GaAs) [130].

### III.5 Paramètres optiques d'une DEL DH

Le tableau II - 6 synthétise les paramètres optiques importants pour une analyse de défaillance de DELs.

Paramètre	Expression théorique	Localisation dans le composant	Valeur typique d'une DEL DH AlGaAs/GaAs @ $I_d = 100$ mA et $T_p = 300$ K	Références
$P_{ext}$	$\eta_{ext} \frac{J}{q} h\nu$		20 à 25 mW	[101, 107, 110]
$\eta_t$	$1 - \frac{(n_{optZA} - n_{enr})^2}{(n_{optZA} + n_{enr})^2}$		30 à 40 %	
$\eta_{ext}$	$\eta_t \eta_i$		20 à 50 %	
$\alpha$	-		8 à $10^5$ cm <sup>-1</sup>	
$K_{Spont}$	$\frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_r}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{\tau_R} \exp\left( \frac{\Delta E_F - E_g}{kT} \right)$		$10^4$ à $10^5$ cm <sup>-1</sup> .eV <sup>1/2</sup>	
$\tau_R$	$\frac{2\pi\hbar^2 c^3 \epsilon_0 m_e}{q^2 n_{op} E_g E_p}$		$10^{-10}$ à $10^{-9}$ s	
B	$\frac{1}{\tau_R} \frac{N_J}{N_C N_V}$		$10^{-11}$ à $10^{-10}$ cm <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup>	
$\chi_{vc}$	$\left( \frac{\pi\hbar c^3 \epsilon_0}{q^2 \tau_R n_{op} \omega_{vc}^3} \right)^{1/2}$		qq Å	
$\Delta E_F$	-		1,4 à 1,5 eV	[28, 101, 113, 115]
$\gamma_{max}$	$K_{abs} (h\nu - E_g)^{1/2} (f_c(h\nu) - f_v(h\nu))$		$10^3$ à $10^4$ cm <sup>-1</sup>	
$\eta_i$	$\frac{t_{tot}}{t_{rad}}$		40 à 50 %	
$t_{rad}, t_{nrad}$	-		$10^{-10}$ à $10^{-9}$ s	
$\beta$	$\left( \frac{2m_r}{\hbar^2 q^2 F^2} \right)^{-1/3}$		50 à 200 meV	
$r_o$	-		$10^3$ à $10^5$	
F	-		$10^6$ à $10^7$ V/m	

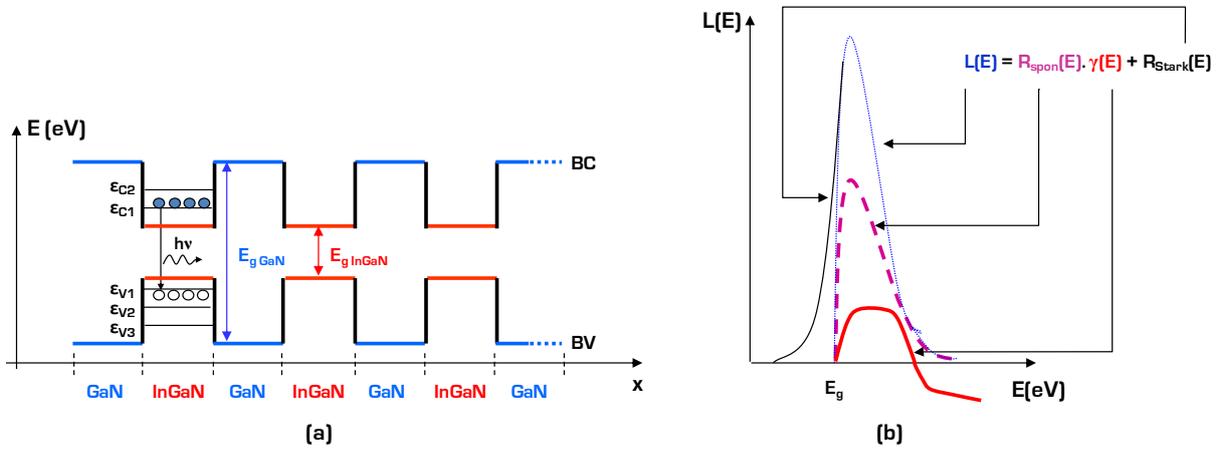
**Tableau II - 6** Paramètres optiques importants localisés sur les différentes zones de la DEL DH

Certains paramètres synthétisés dans ce tableau se retrouvent dans les modèles électriques. Ceci montre la complémentarité des analyses électro-optiques et permet de valider la valeur de ces paramètres ( $\Delta E_F$ ,  $\tau_R$  ou encore B). En effet, les paramètres optiques ont été déterminés pour des niveaux d'injection très différents, mais pour un  $T_j$  identique (300 K). Pour les mesures électriques, le courant est bien inférieur à 1 mA, ce qui n'est pas le cas des mesures optiques où le courant devient très supérieur à 1 mA. Dans les deux cas, le matériau reste le même et donc les paramètres associés doivent rester constants.

### III.6 Phénomènes de transitions électroniques d'une DEL MPQ

Cette partie présente le complément des phénomènes de transitions électroniques d'une DEL MPQ. Les modèles de l'effet Stark décrits pour une DEL DH sont similaires à ceux d'une DEL MPQ. Nous allons voir que les niveaux d'énergie du puits et les valeurs des paramètres changent à cause des matériaux qui diffèrent et de la structure MPQ. L'objectif de cette partie est de présenter en quoi les modèles de l'émission spontanée et du gain optique sont modifiés lorsqu'on étudie une structure MPQ (figure II - 16).

Nous avons vu, dans la partie II de ce chapitre, que le courant de seuil est indirectement proportionnel à l'épaisseur de la zone active. Cette épaisseur correspond à la taille du puits de potentiel formé par la DH. Pour diminuer ce courant de seuil, on est amené à réduire l'épaisseur des puits de potentiel jusqu'à la quantification de la zone active. Ceci signifie que les puits sont si fins que le mouvement des porteurs est quantifié. La figure II - 31 présente un schéma de bande simplifié (sans prise en compte du champ électrique) de la structure MPQ d'une DEL GaN et les trois principaux phénomènes de transitions électroniques qui composent son spectre optique.



**Figure II - 31** (a) Schéma de bande simplifié de la structure MPQ InGaN/GaN d'une DEL GaN, (b) Schématisation du spectre optique théorique d'une DEL GaN à MPQ

Les bandes de conduction et de valence dans une DEL GaN à MPQ sont non paraboliques. Considérant ce fait, la répartition spectrale  $R_{\text{spon}}[h\nu]$  s'écrit sous la forme de l'équation II - 42 [28].

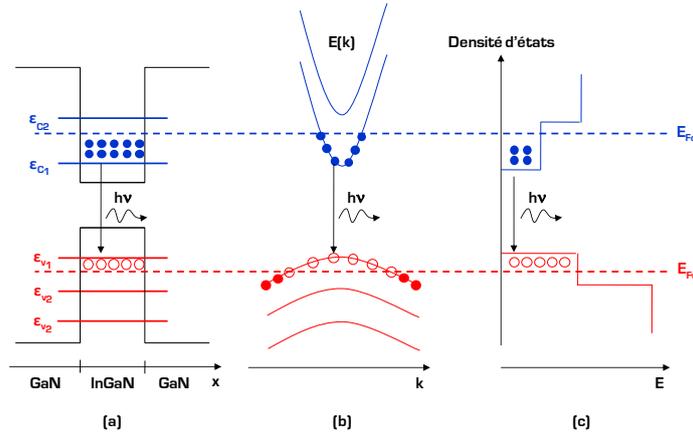
$$R_{\text{spon}}(h\nu) = K_{\text{spon}}(h\nu - E_g)^{1/m} \exp\left(-\frac{h\nu - E_g}{kT}\right) \quad \text{Équation II - 42}$$

$m$  : coefficient traduisant le fait que les bandes sont non paraboliques. Ce coefficient se retrouve également dans l'expression du coefficient d'émission spontanée  $K_{\text{spon}}$  donnée par l'équation II - 43.

$$K_{\text{spon}} = (2m_r)^{1+1/m} \frac{1}{\pi\hbar\tau_R} \exp\left(\frac{\Delta E_F - E_g}{kT}\right) \quad \text{Équation II - 43}$$

L'expression du  $\Delta E_F$  dans une structure à MPQ diffère de celle d'une DH. Les porteurs se recombinent sur les niveaux d'énergie des puits quantiques ( $\epsilon_{C1,2,\dots}$  pour la bande de conduction et  $\epsilon_{V1,2,\dots}$  pour la bande de valence). Si la séparation des niveaux les plus bas est bien plus grande que l'énergie thermique  $kT$  ( $\epsilon_{C2} - \epsilon_{C1} \gg kT$ ), et si la densité surfacique totale des porteurs ( $n_s$ ) n'est pas trop grande, une seule sous-bande ( $\epsilon_{C1}, \epsilon_{V1}$ ) est peuplée, comme le montre la figure II - 32

présentant le schéma de bandes et de sous-bandes de la structure MPQ étudiée dans l'espace réel, l'espace réciproque ainsi que la densité d'états en énergie [28].



**Figure II - 32** Schéma de bandes et de sous-bandes de la structure MPQ InGaN/GaN d'une DEL GaN : (a) Espace réel (x), (b) Espace réciproque (k), (c) Densité d'états en énergie (E)

Dans ce cas, les niveaux de Fermi peuvent s'exprimer dans la bande de conduction  $E_{F_c}$  (équation II - 44) et de valence  $E_{F_v}$  (équation II - 45).

$$E_{F_c} = E_{g_{InGaN}} + \epsilon_c + kT \ln \left( \exp \left( \frac{Jt_{tot} \pi \hbar^2}{qm_c kT} \right) - 1 \right) \quad \text{Équation II - 44}$$

$$E_{F_v} = \epsilon_v - kT \ln \left( \exp \left( \frac{Jt_{tot} \pi \hbar^2}{qm_v kT} \right) - 1 \right) \quad \text{Équation II - 45}$$

J : densité de courant de la DEL.

Comme dans le cas de la DH, une partie de l'émission spontanée est amplifiée par émission stimulée dans les MPQ. Le gain optique, considéré pour un niveau d'énergie [première sous-bande] dans le puits quantique, s'écrit sous la forme de l'équation II - 46.

$$\gamma(h\nu) = \alpha_{2d} (f_c^1(h\nu) - f_v^1(h\nu)) \theta(h\nu - E_g - \epsilon_c - |\epsilon_v|) \quad \text{Équation II - 46}$$

$\theta$  : fonction de Heaviside,  $f_c^1$  : fonction de distributions de Fermi dans la bande de conduction donnée par l'équation II - 47.

$$f_c^1(h\nu) = \frac{1}{1 + \exp \left( \frac{E_C^1 - E_{F_c}}{kT} \right)} \quad \text{Équation II - 47}$$

$$\text{avec } E_C^1(h\nu) = E_g + \epsilon_{c_1} + \frac{m_r}{m_c} (h\nu - E_g - \epsilon_{c_1})$$

$f_v^1$  : fonction de distributions de Fermi dans la bande de valence s'écrivant sous la forme de l'équation II - 48.

$$f_v^1(h\nu) = \frac{1}{1 + \exp \left( \frac{E_V^1 - E_{F_v}}{kT} \right)} \quad \text{Équation II - 48}$$

$$\text{avec } E_V^1(h\nu) = -\frac{m_r}{m_v} (h\nu - E_g - \epsilon_{v_1})$$

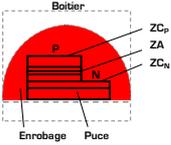
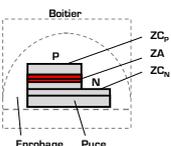
$\alpha_{2d}$ : coefficient d'absorption du puits quantique à population nulle défini par l'équation II - 49.

$$\alpha_{2d} = \frac{2\pi q^2 \chi_{VC}^2 m_r}{\lambda_0 n_{sc} \epsilon_0 \hbar^2 d} \quad \text{Équation II - 49}$$

$\lambda_0$ : longueur d'onde de la DEL dans le vide,  $n_{sc}$ : indice optique du semiconducteur et  $d$ : épaisseur du puits quantique.

### III.7 Paramètres optiques d'une DEL MPQ

Le tableau II - 7 synthétise les paramètres optiques importants pour une analyse de défaillance de DELs.

Paramètre	Expression théorique	Localisation dans le composant	Valeur typique d'une DEL DH InGaN/GaN @ $I_d = 30$ mA et $T_p = 300$ K	Références
$P_{ext}$	$\eta_{ext} \frac{J}{q} h\nu$		2,5 à 2,7 mW	[28, 101, 115]
$\eta_t$	$1 - \frac{(n_{optZA} - n_{enr})^2}{(n_{optZA} + n_{enr})^2}$		30 à 40 %	
$\eta_{ext}$	$\eta_t \eta_i$		20 à 50 %	
$K_{Spon}$	$(2m_r)^{1+\frac{1}{m}} \frac{1}{\pi \hbar \tau_R} \exp\left(\frac{\Delta E_F - E_g}{kT}\right)$		$10^{-4}$ à $10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1/2}$	
$\tau_R$	$\frac{2\pi \hbar^2 c^3 \epsilon_0 m_e}{q^2 n_{op} E_g E_p}$		$10^{-9}$ s	
$\gamma_{max}$	$\alpha_{2d} (f_C^1(h\nu) - f_V^1(h\nu)) \theta (h\nu - E_g - \epsilon_C -  \epsilon_V )$		$10^5$ à $10^6 \text{ cm}^{-1}$	
$m$	-		1,1 à 1,2	
$\Delta E_F$	-		2,9 à 3,1 eV	
$\alpha_{2D}$	$\frac{2\pi q^2 \chi_{VC}^2 m_r}{\lambda_0 n_{sc} \epsilon_0 \hbar^2 d}$		$10^{-5}$ à $5.10^{-5} \text{ m}^{-1}$	[28, 101, 115]
$\epsilon_{C1}$	-		150 meV	
$\epsilon_{V1}$	-		-40 meV	
$\chi_{VC}$	$\left( \frac{\pi \hbar c^3 \epsilon_0}{q^2 \tau_R n_{op} \omega_{VC}^3} \right)^{1/2}$		0,4 à 0,5 Å	
$\beta$	$\left( \frac{2m_r}{\hbar^2 q^2 F^2} \right)^{-1/3}$		60 à 180 meV	
$r_0$	-		450 à 550	
$F$	-		$10^7$ à $10^9 \text{ V/m}$	

**Tableau II - 7** Paramètres optiques importants localisés sur les différentes zones de la DEL MPQ

## IV Caractérisations physico-chimiques d'une DEL

Les caractérisations physico-chimiques permettent, dans une moindre mesure, d'aider à construire les modèles électro-optiques élaborés précédemment. Nous avons utilisé des analyses de types nucléaire, électronique et optique. Ces analyses ont permis de donner des informations structurelles mais également sur les compositions chimiques de l'ensemble des matériaux du composant.

La caractérisation de la puce a permis d'élaborer un modèle électro-optique s'appuyant, en grande partie, sur les dimensions des différentes couches épitaxiées ainsi que leur dopage.

En ce qui concerne l'encapsulation, les analyses physico-chimiques ont aidé à préciser le modèle thermique et à expliquer certains phénomènes de luminescence parasites comme la fluorescence de l'huile silicone.

La préparation des échantillons, phase critique d'une analyse physico-chimique, se scinde également en deux parties :

- Une préparation de la puce nue ;
- Une préparation de l'encapsulation ;

Ces analyses sont souvent destructives et sont donc réalisées à l'étape initiale pour aider à la modélisation du composant.

Cette partie conduit la méthodologie pour réaliser une préparation d'échantillon couplée aux différentes analyses physico-chimiques. On présentera succinctement les différentes analyses réalisées dans cette thèse. Les résultats typiques seront exposés afin d'illustrer l'apport de chaque analyse dans l'étude d'une DEL.

### IV.1 Techniques de préparation d'échantillon

La technique de préparation d'échantillons pour une analyse physico-chimique nécessite des procédés relativement variés. On utilise des attaques chimiques en phase humide, des ablations mécaniques ainsi que des prélèvements de matière molle. La préparation de l'échantillon sera donc réalisée suivant le cahier des charges de l'analyse physico-chimique. Ainsi, nous travaillerons, selon les cas, sur la qualité de l'état de surface, la partie d'un prélèvement ou la sélectivité d'une attaque chimique pour révéler les zones à observer.

#### IV.1.1 Principe d'une microsection

Cette méthode consiste à effectuer une coupe longitudinale du composant encapsulé afin de mettre en évidence sa structure interne. La figure II - 33 schématise une vue en coupe d'une microsection d'une DEL encapsulée.

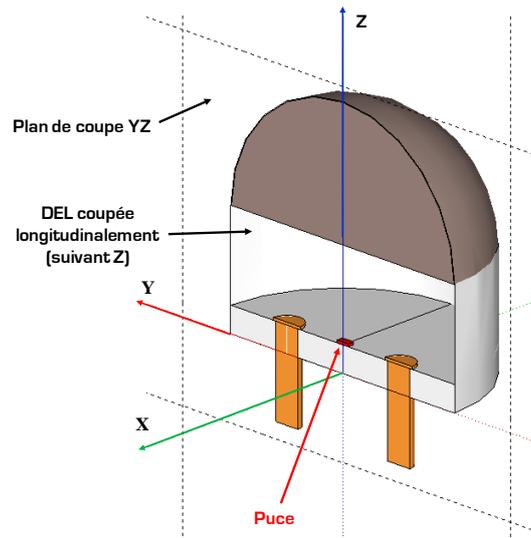


Figure II - 33 Schéma d'une DEL découpée suivant l'axe Z par microsection

La difficulté d'une telle manipulation réside dans la détermination du plan de coupe et la qualité de l'état de surface. Le diagramme de synthèse de la figure II - 34 résume les étapes nécessaires à l'élaboration d'une microsection.

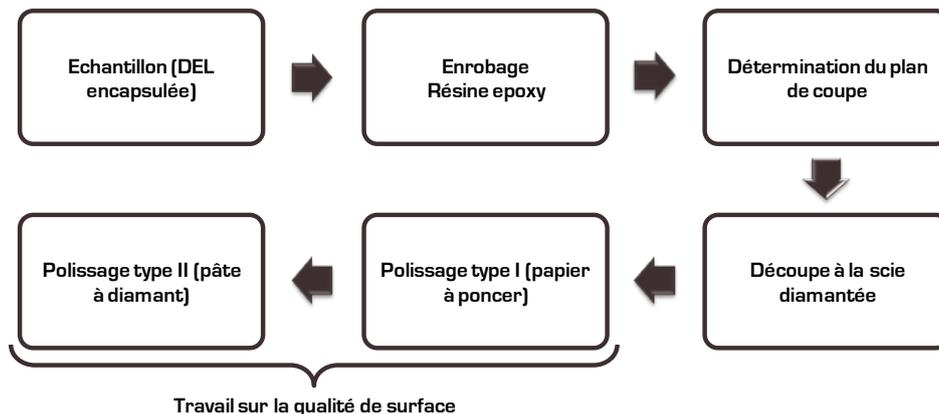


Figure II - 34 Diagramme de synthèse des étapes de préparation d'échantillons par microsection

L'échantillon est généralement enrobé dans une résine époxy mélangée à un durcisseur puis mise sous vide pour enlever les bulles d'air éventuellement présentes. Une fois l'enrobage polymérisé, on utilise alors une scie diamantée afin de réaliser une première coupe longitudinale. Le diamant est choisi pour sa dureté (70 GPa) plus importante que l'ensemble des matériaux utilisés en optoélectronique comme, par exemple, le GaAs (7,56 GPa). On réalise par la suite un polissage de l'échantillon au papier à grains de silicium. Ce papier se présente sous la forme de disques de 230 mm de diamètre allant de 500 à 2400 grains de silicium/disque pour des diamètres moyens de grains allant de 30  $\mu\text{m}$  à 9  $\mu\text{m}$ . On procède à la finition du polissage à l'aide d'une pâte à base de grains de diamant de 0,25  $\mu\text{m}$  de diamètre moyen. La dimension des grains permet d'obtenir une qualité de surface adaptée à la microscopie électronique à balayage (résolution de qq nm).

## IV.1.2 Préparation d'une DEL "puce nue"

Cette préparation a pour but d'extraire la puce de son encapsulation. Les analyses physico-chimiques concentrées sur la puce nécessitent cette manipulation. La grande difficulté réside dans le fait d'enlever les matériaux entourant la puce en préservant l'intégralité de cette dernière. La figure II - 35 présente la méthode de préparation d'une DEL OPTRANS montée sur boîtier TO47.

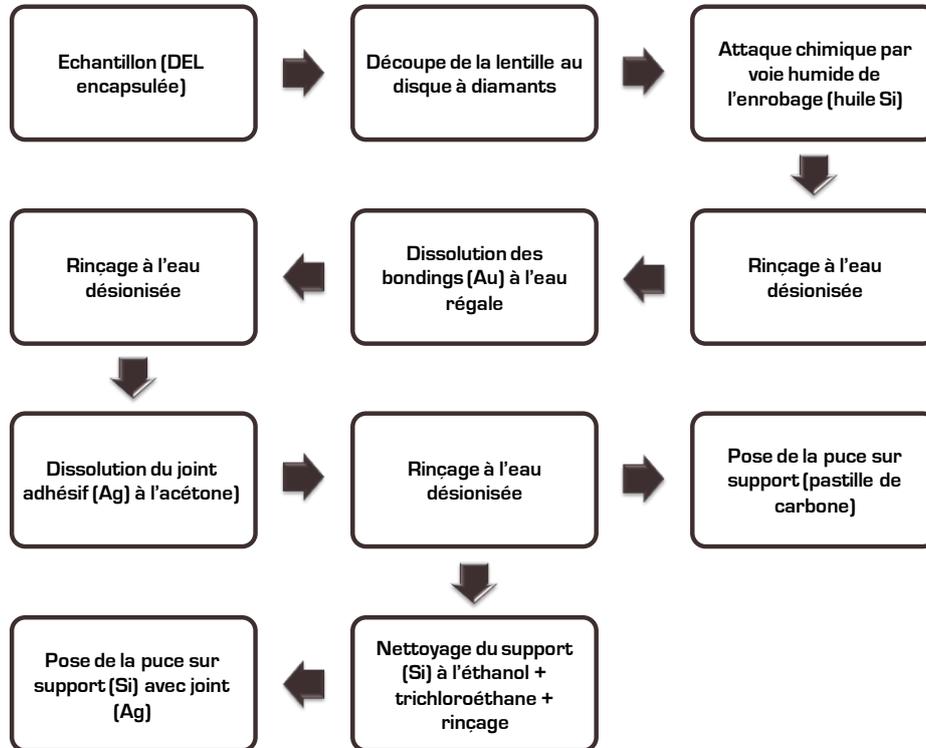


Figure II - 35 Diagramme de synthèse des étapes nécessaires à la préparation d'une DEL "puce nue"

La première étape consiste à enlever la lentille de collimation de la DEL pour avoir accès à la puce. Cette découpe est réalisée avec une fraise à découper (disque à diamants d'épaisseur 500  $\mu\text{m}$ ) fixée sur un outil rotatif à grande vitesse (15000 à 35000 tr/min). On place ensuite la DEL décapsulée dans un bécher de 50 ml dans lequel on rajoute environ 20 ml de solvant sélectif à base d'hydroxyde de potassium et de 2-méthoxyéthanol (panasolve). L'enrobage silicone (polymère) est attaqué chimiquement par voie humide à une température de 400 °C pendant quelques minutes jusqu'à ébullition du panasolve et dissolution complète de l'huile Si. Après un premier rinçage à l'eau désionisée, on dissout les fils bondings (Au) dans l'eau régale<sup>4</sup> pendant 10 à 15 minutes. Un deuxième rinçage à l'eau désionisée est appliqué avant de dissoudre le joint adhésif chargé en argent (mélange de colle et d'argent) à l'acétone pendant quelques dizaines de secondes. Cette étape est la plus sensible puisqu'elle détache définitivement la puce de son support métallique d'origine. On vient, à l'aide d'une pince brucelle, transférer (sous microscope optique) la puce de son support d'origine vers une coupelle en verre remplie d'eau désionisée pour le dernier rinçage. Suivant l'analyse physico-chimique, la puce est reportée sur un support de référence (Si + joint Ag ou pastille de carbone).

<sup>4</sup> Mélange d'une dose d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  avec trois doses d'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  aux mêmes concentrations

## IV.2 Analyses nucléaires

Les analyses nucléaires se définissent par une interaction de la particule incidente (ions primaires, particules  $\alpha$ , photon UV) avec le noyau des atomes constituant le matériau cible. Nous présentons dans cette partie les analyses SIMS, RBS, RMN  $^1\text{H}$  et la spectrométrie de masse MALDI-TOF.

### IV.2.1 Spectroscopie de masse d'ions secondaires

La Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) est une analyse destructive de surfaces préférentiellement adaptée aux matériaux inorganiques. Elle permet, par érosion de la matière, de remonter au profil de concentration des éléments dans une structure semiconductrice. On mesurera donc les différentes épaisseurs des couches constituant un composant "puce nue", ainsi que, dans certains cas, le profil de dopage des différentes couches du semiconducteur.

Une source d'ions émet un faisceau d'ions primaires de plusieurs KeV avec un courant allant du nA jusqu'à quelques dizaines de  $\mu\text{A}$  selon le diamètre de l'échantillon à analyser et le type d'ions utilisés [131]. Les ions primaires ont pour but d'exciter la matière et de produire une désexcitation des états électroniques du matériau cible plus généralement connue sous le nom d'émission électronique secondaire. Le faisceau d'ions primaires est donc choisi en fonction de la nature du matériau à analyser. Traditionnellement, on utilise les ions primaires suivants :  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{O}^{2+}$  voire  $\text{K}^+$ . Par exemple, un bombardement d'ions  $\text{O}^{2+}$  est plus approprié à un matériau composé de magnésium (Mg) tandis que les ions  $\text{Cs}^+$  sont plus adaptés à un matériau à base de silicium.

Le principe du SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) est illustré par le schéma de la figure II - 36 [132].

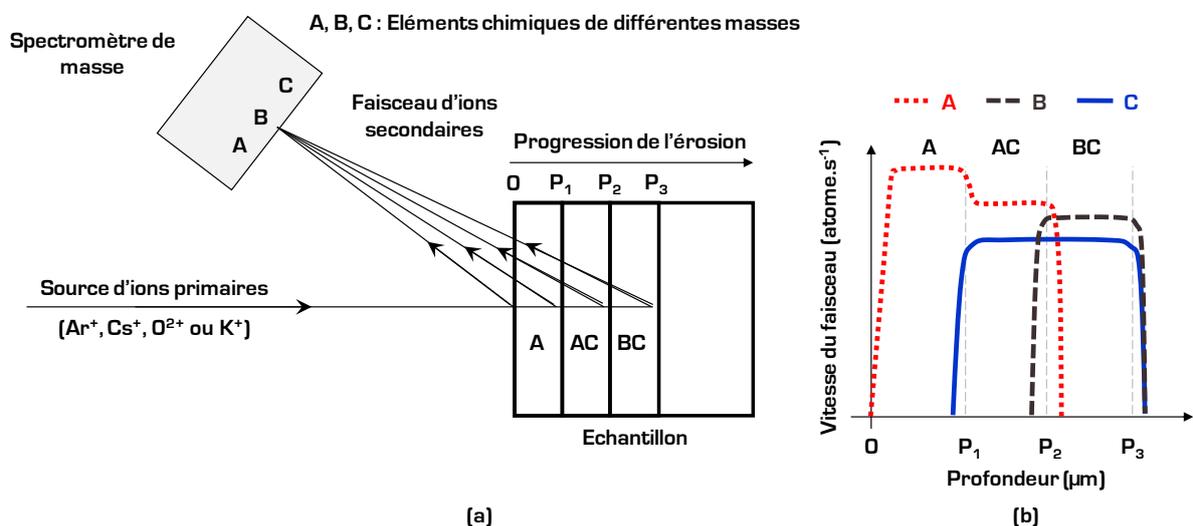


Figure II - 36 (a) Schéma de principe de l'analyse SIMS, (b) Schématisation de la mesure SIMS

Le faisceau d'ions est mis en forme à l'aide d'optiques magnétiques (électroaimant) afin d'obtenir des diamètres de spot dont la taille varie de  $50 \mu\text{m}$  à quelques millimètres. L'énergie déposée par le faisceau d'ions sur l'échantillon est telle qu'une partie des atomes sont arrachés. Ces derniers se retrouvent sous forme d'ions secondaires qui sont extraits de la surface de l'échantillon à l'aide d'un champ électrique créé entre l'échantillon et l'électrode dite d'extraction. Ce nouveau faisceau d'ions secondaires est ensuite focalisé jusqu'à un système de filtrage en masse. Afin de sélectionner les ions, on utilise un champ magnétique constant  $B_0$ . La trajectoire des ions ne

dépendant que de leur masse, il est donc possible de faire une sélection des différents atomes suivant leur masse et donc le type d'atome analysé. Ceci donne un spectre de masse des éléments connus de l'échantillon. Ainsi, on peut reconnaître les éléments chimiques qui composent une couche semi-conductrice (cas des DELs). Dans certains cas, on peut remonter au dopage des couches semiconductrices. Il est alors nécessaire d'avoir un spectre de référence de l'élément dopant.

L'analyse SIMS est également utilisée en analyse spatiale afin de déterminer l'épaisseur des couches composant un échantillon avec une résolution de 1 à 10 nm [133, 134]. On met en évidence, dans ce cas, des puits quantiques dont l'épaisseur varie de 20 à 200 Å par puits. Cette analyse est réalisée pour confirmer la validité d'une structure déjà connue. Un exemple de mesure est présenté par la figure II - 37.

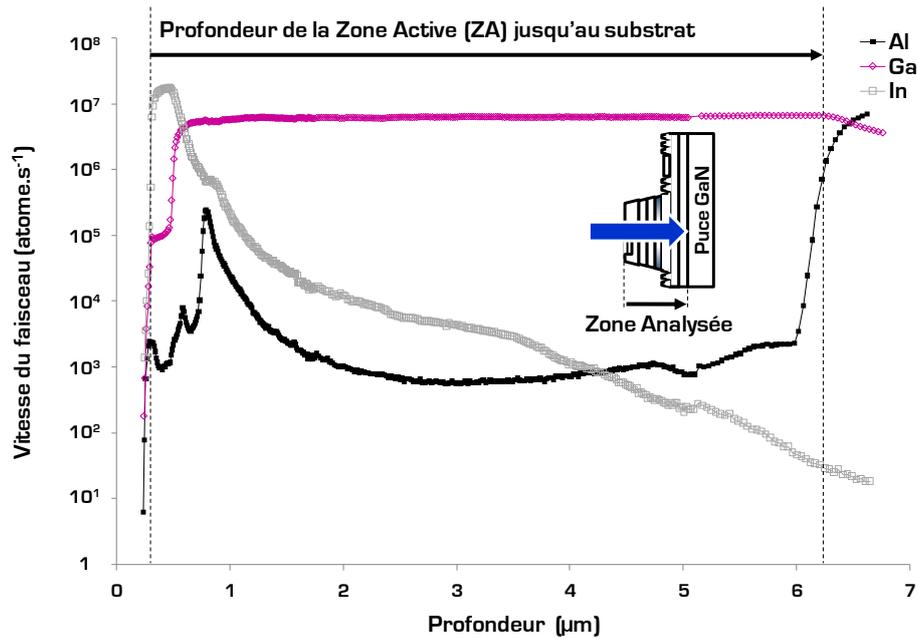


Figure II - 37 Exemple de mesure spatiale SIMS sur une DEL GaN

Cette mesure SIMS a été obtenue avec des ions  $O^{2+}$  pour un courant de 5 nA et un diamètre de faisceau de 50  $\mu m$  sur une profondeur de 6  $\mu m$ . Le tableau II - 8 résume les caractéristiques d'une analyse SIMS.

Particule incidente	Particule analysée	Espèce(s) chimique(s) détectée(s)	Type	Résolution	Profondeur d'analyse
ions primaires ( $Ar^+$ , $Cs^+$ , $O^{2+}$ ou $K^+$ )	ions secondaires créés par l'interaction ions primaires/matière	tous les éléments à partir du Bore	qualitative, quantitative et destructive	10 à 100 Å	100 nm à qq $\mu m$

Tableau II - 8 Tableau de synthèse de l'analyse SIMS

### IV.2.2 Analyse par diffusion Rutherford

L'analyse nucléaire par diffusion Rutherford RBS (Rutherford BackScattering) est une analyse non destructive de surface permettant d'identifier une structure multicouche. Son schéma de principe est présentée en figure II - 38 avec un exemple de mesure [132, 135, 136].

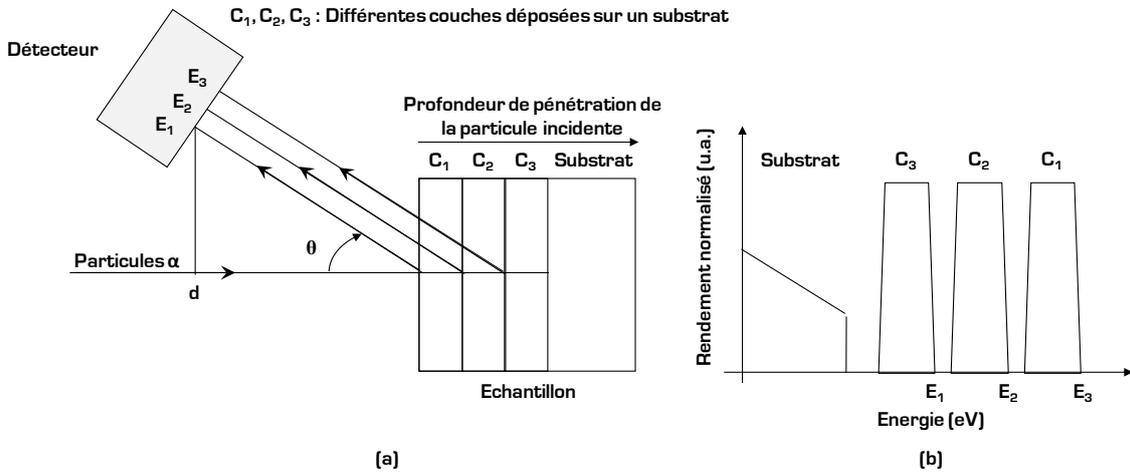


Figure II - 38 (a) Schéma de principe d'une mesure RBS, (b) Schématisation d'une mesure RBS

Les particules incidentes  $\alpha$  générées à partir d'éléments légers comme l'hélium  $He^+$ , sont envoyées sur un échantillon cible avec une énergie allant de 2 à 4 MeV. L'interaction élastique avec la matière a pour conséquence de réduire leur énergie suivant l'élément et la profondeur de pénétration de la particule. La RBS sera donc plus particulièrement adaptée à l'étude d'un système multicouche en donnant sa composition et son épaisseur. La résolution en épaisseur est de 10 à 50 nm.

Les particules sont rétrodiffusées, c'est-à-dire qu'elles voient leur vecteur vitesse s'opposer avec un angle  $\theta$ . Le principe est celui d'une boule de billard qui vient ricocher sur le réseau cristallin. On a conservation de l'énergie cinétique dans ce type d'interaction nucléaire puisque l'énergie incidente est bien inférieure à l'énergie des liaisons des noyaux (qq GeV). La variation du coefficient cinématique dépend de la masse du noyau de l'atome cible et de l'angle de détection. Le détecteur de particules est donc placé à une distance " $d$ " de l'échantillon afin de capter les particules rétrodiffusées.

Les principales caractéristiques de l'analyse RBS sont synthétisées dans le tableau II - 9.

Particule incidente	Particule analysée	Espèce(s) chimique(s) détectée(s)	Type	Résolution	Profondeur d'analyse
particules $\alpha$ ( $He^+$ )	particules rétrodiffusées (échantillon)	tous les éléments à partir du Bore	quantitative et non destructive	10 à 50 nm	1 nm à 10 $\mu m$

Tableau II - 9 Tableau de synthèse de l'analyse RBS

## IV.2.3 Résonance Magnétique Nucléaire Proton

La Résonance Magnétique Nucléaire Proton (RMN  $^1\text{H}$ ) est une analyse destructive (dans notre cas) adaptée à des échantillons organiques qui, dans ces travaux de thèse, ont été extraits de l'assemblage des DELs. Cette analyse utilise les propriétés magnétiques des nucléons de l'hydrogène (protons) pour fournir des informations sur la structure moléculaire de l'échantillon par la mise en résonance des noyaux sous excitation magnétique [137-139]. Le principe de cette analyse repose sur le mécanisme de résonance du noyau lors de l'application d'un champ magnétique sur l'échantillon cible. Les atomes composant l'échantillon sont identifiés par leur fréquence de résonance permettant de calculer leur déplacement chimique  $\delta$  en ppm par rapport un composé de référence qui est généralement le TetraMethylSilane (TMS). Le schéma de principe de la RMN  $^1\text{H}$  est représenté par la figure II - 39.

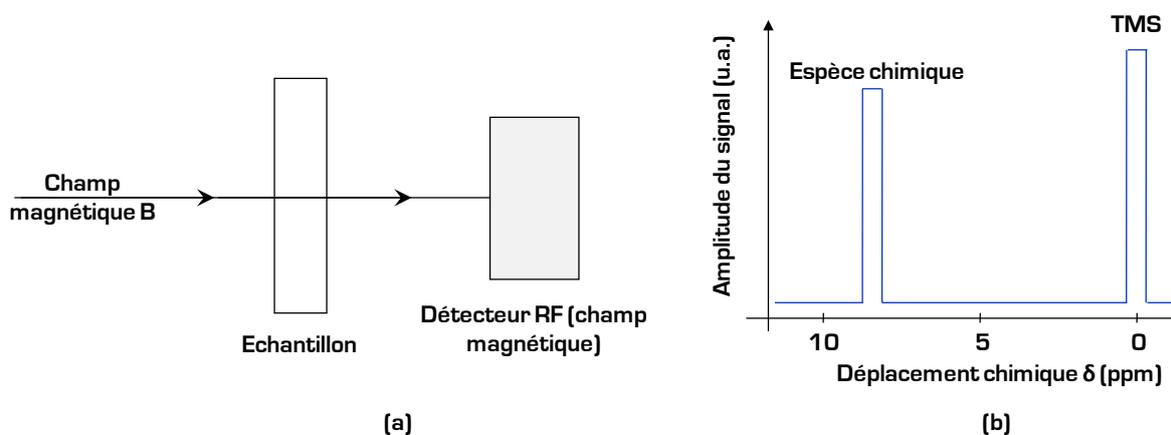


Figure II - 39 (a) Schéma de principe de la RMN Proton, (b) Schématisation d'une mesure RMN

C'est une méthode quantitative à faibles dosages. Elle présente également l'avantage de fournir des informations dynamiques sur des espèces en échange. Sa résolution en masse est de quelques ppm. Deux types de mesures seront utilisés dans ce mémoire :

- La mesure du déplacement chimique, donnée par la figure II - 40 ;
- La mesure à deux dimensions (2D) du coefficient de diffusion (méthode DOSY pour Diffusion Order Spectroscopy), présentée en figure II - 41 ;

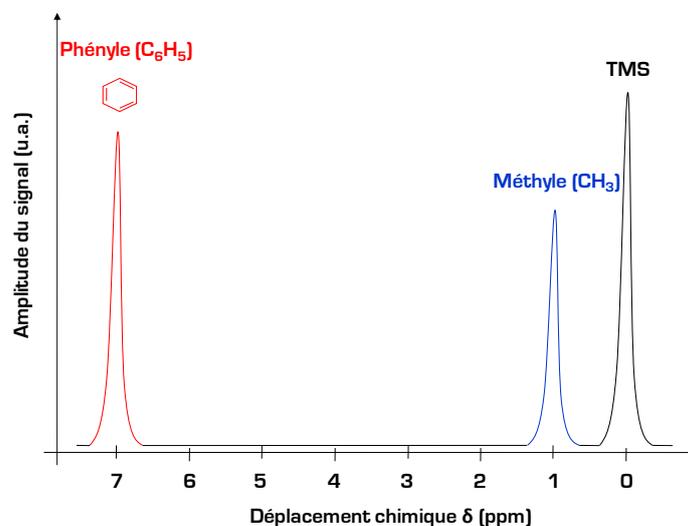


Figure II - 40 Spectre RMN schématisé des motifs méthyle et phényle

Chaque raie correspond au déplacement chimique d'une molécule. Dans l'exemple de la figure II - 40, on observe un groupe phényle à 7 ppm et un groupe méthyle à 1 ppm. Des tables de déplacements chimiques permettent d'identifier les groupements concernés.

La méthode DOSY est une méthode à deux dimensions qui permet de discriminer les composés d'un échantillon selon leur coefficient de diffusion [ $m^2/s$ ]. L'axe de diffusion devient donc un axe spectroscopique supplémentaire à celui du déplacement chimique. La figure II - 41 présente un schéma d'un spectre DOSY des motifs méthyle et phényle.

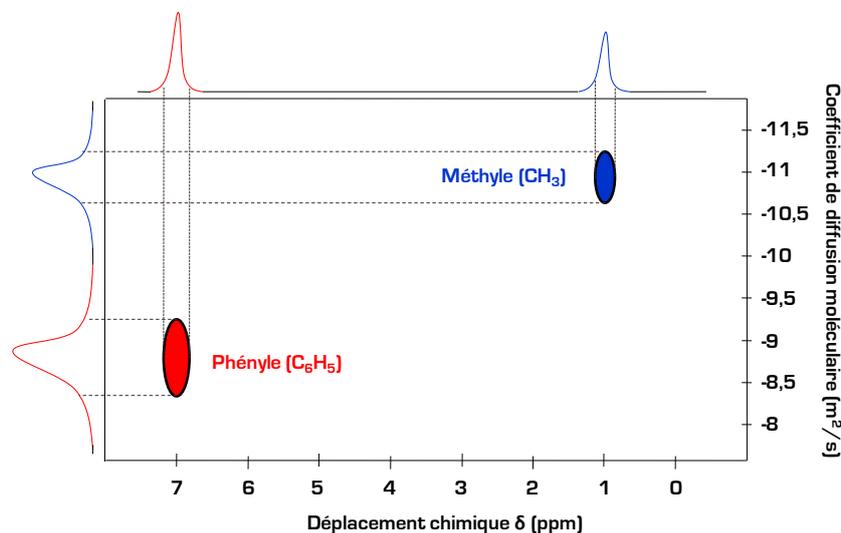


Figure II - 41 Schématisation d'un spectre RMN DOSY des motifs méthyl et phényl

Les surfaces représentées dans la figure II - 41 aident à différencier les différentes molécules présentes dans un échantillon par leur déplacement et leur diffusion. Les caractéristiques de la RMN  $^1H$  sont synthétisées dans le tableau II - 10.

Particule incidente	Particule analysée	Espèce(s) chimique(s) détectée(s)	Type	Résolution	Profondeur d'analyse
-	proton ( $^1H$ )	molécules organiques	Qualitative, quantitative et destructive	qq ppm	Totalité de l'échantillon

Tableau II - 10 Tableau de synthèse de la RMN  $^1H$

## IV.2.4 Spectrométrie de masse (MALDI – TOF)

La spectrométrie de masse peut être réalisée par différentes techniques. La technique, destructive, s'inscrivant dans ces travaux de recherche est la désorption-ionisation laser assistée par matrice avec un spectromètre à temps de vol (MALDI – TOF : Matrix-Assited Laser Desorption Ionization – Time Of Flight).

La figure II - 42 schématise le principe d'un spectromètre MALDI-TOF avec un exemple de mesure d'une molécule organique [140-142].

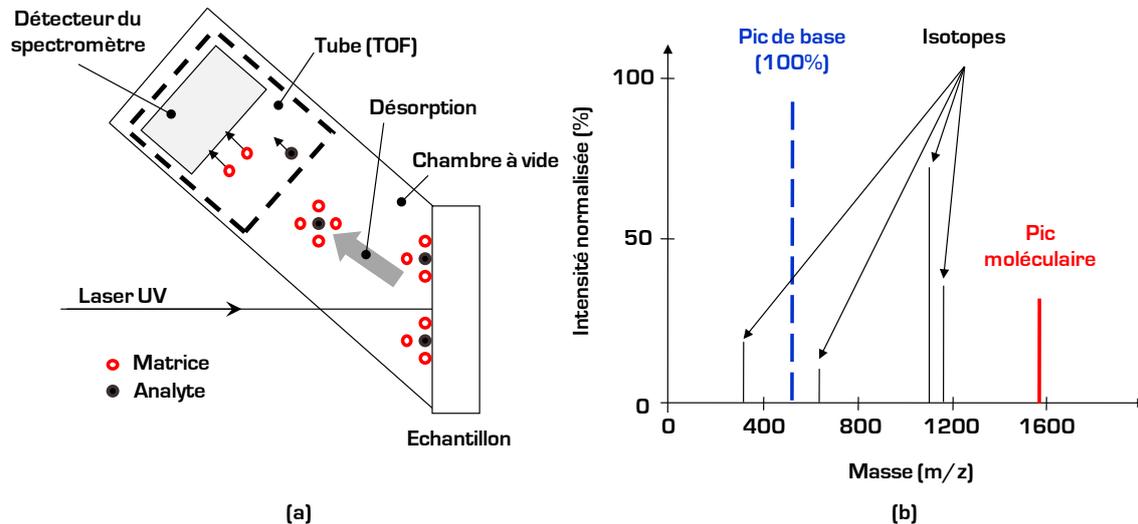


Figure II - 42 (a) Schéma de principe d'un spectromètre MALDI-TOF, (b) Schématisation d'un spectre de masse

La spectrométrie MALDI-TOF se décline en deux phases :

- L'échantillon à analyser [analyte] est dissous dans un solvant composé de petites molécules organiques qui définissent la matrice. Ces molécules doivent avoir une forte absorption autour de la longueur d'onde du laser utilisée. Dans notre cas, c'est un laser UV de longueur d'onde  $\lambda_c = 336 \text{ nm}$ . La solution-matrice<sup>5</sup> est alors évaporée puis cristallisée sur un support échantillon cible. Le résultat est un solide dans lequel chaque molécule analyte est isolée. L'analyte et la matrice sont dits co-cristallisés ;
- La seconde étape se réalise sous vide. Un faisceau laser vient irradier l'échantillon-cible et conduit à l'ionisation des molécules analytes : L'absorption des photons par les molécules de matrice, conduisant à l'excitation des états électroniques de celles-ci. La relaxation de l'énergie au sein du solide conduit à l'éjection de matière (lift off) qui se décompose progressivement dans le vide. Cette dernière se compose de plusieurs types de particules soient neutres ou ionisées. Les ions créés par l'irradiation sont alors analysés par la partie analyseur [tube] du spectromètre à temps de vol. Cette dernière partie consiste à mesurer le temps de vol des molécules ionisées en leur faisant faire un aller-retour dans le tube. Les molécules auront un temps de vol différents selon leur masse. Ce temps de vol permet d'identifier les molécules composant l'échantillon de départ ;

<sup>5</sup> Mélange de la matrice avec l'analyte

La technique MALDI-TOF présente l'avantage de ne pas avoir besoin de grandes quantités de matière étant donnée sa précision [qq ppm] [143, 144]. Dans le cas de l'étude de polymères, elle permet la détermination des bouts de chaîne (pour un pouvoir de résolution en masse inférieur à 20000), la confirmation de l'unité monomère, le calcul de la masse molaire et de l'indice de polymolécularité. Le pouvoir de résolution en masse est de 12000 avec une précision de quelques ppm et une profondeur d'analyse de quelques dizaines de nm (surface de la matrice).

Le spectre de masse d'une molécule se compose généralement d'un pic moléculaire (pic de l'ion le plus lourd) et du pic le plus intense (isotope) à partir duquel on normalise le spectre total. Les autres pics correspondent aux isotopes des différents atomes constituant la molécule. Ils peuvent permettre de différencier deux molécules de même poids moléculaire. Le tableau II - 11 synthétise l'ensemble des caractéristiques de la spectroscopie de masse.

Particule incidente	Particule analysée	Espèce(s) chimique(s) détectée(s)	Type	Résolution	Profondeur d'analyse
Photon UV	atomes ionisés	molécules organiques	Qualitative, quantitative et destructive	qq ppm	100 nm

Tableau II - 11 Tableau de synthèse de la spectroscopie de masse

### IV.3 Analyses électroniques

Les analyses électroniques se définissent par une interaction de la particule incidente (électron ou proton) avec le nuage électronique des atomes constituant le matériau cible. L'interaction traitée est donc celle de l'électron. Nous présentons dans cette partie les analyses PIXE, MEB et EDX.

#### IV.3.1 Analyse par rayons X induits par faisceaux de particules

L'analyse PIXE (Particle-Induced X-Ray Emission) est une analyse de surface destructive particulièrement adaptée à l'identification des éléments constituant un système monocouche [145, 146]. La figure II - 43 représente le principe de cette méthode avec un exemple de mesure d'un échantillon de saphir.

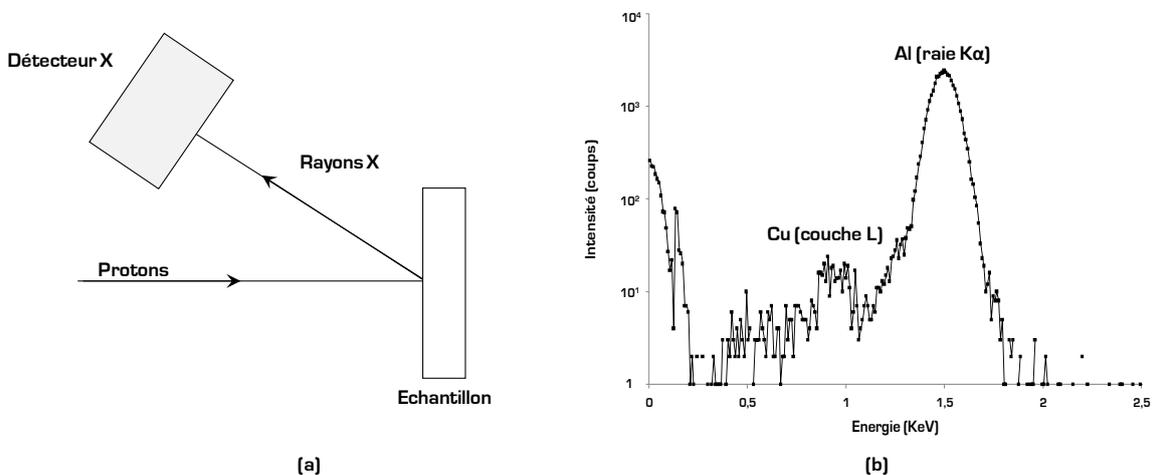


Figure II - 43 (a) Schéma de principe de l'analyse PIXE, (b) Exemple de mesure d'un échantillon de saphir

Un faisceau incident de particules, protons de quelques MeV, vient bombarder un échantillon cible duquel des rayons X sont émis par ionisation des couches K ou L des atomes constituant la cible (figure II - 43a). Un détecteur de rayons X récupère les rayons X réémis par la surface de l'échantillon. L'avantage de cette analyse résulte dans le très faible bruit de fond de la mesure contrairement à l'analyse EDX qui utilise un faisceau incident d'électrons. Ceci est dû à la grande valeur de la masse du proton par rapport à celle de l'électron.

La structure étudiée à la figure II - 43b est composée d'aluminium et d'oxygène pour former le saphir ( $Al_2O_3$ ). La raie  $K_\alpha$  de l'aluminium est à 1,486 KeV tandis que celle de l'oxygène est à 0,525 KeV. Les pics de rayonnement X sont représentatifs de la désexcitation des couches électroniques K ou L de l'atome. Chaque atome du tableau périodique a donc son spectre de rayons X spécifique :  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ , etc. On observe le plus souvent la raie  $K_\alpha$  d'un élément car les autres raies sont partiellement ou complètement masquées par le bruit du détecteur ou le spectre des autres éléments présents dans l'échantillon. L'efficacité de la réponse de la raie  $K_\alpha$  de l'aluminium par rapport à celle du détecteur X est donc bien représentée sur le graphe de la figure II - 43b. En revanche, la raie  $K_\alpha$  de l'oxygène est difficile à mettre en évidence. L'oxygène étant un élément léger, la réponse PIXE est plus faible.

Le tableau II - 12 présente le résumé de l'ensemble des caractéristiques de l'analyse PIXE.

Particule incidente	Particule analysée	Espèce(s) chimique(s) détectée(s)	Type	Résolution	Profondeur d'analyse
protons ( $H^+$ )	Rayons X (éléments échantillon ionisés)	tous les éléments à partir du Bore	quantitative et destructive	500 nm à 1 $\mu m$	0,1 à qq $\mu m$

**Tableau II - 12** Tableau de synthèse de l'analyse PIXE

Les limites de détection obtenues sont de l'ordre de la dizaine de ppm, pour la plupart des matériaux analysés, mais dépendent également fortement de la nature de la matrice étudiée.

### IV.3.2 Microscopie Electronique à Balayage

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique non destructive adaptée autant à la puce nue qu'à son assemblage. Elle nécessite généralement une préparation d'échantillon par micro-section avec métallisation à l'or (quelques nm). Elle permet de donner accès aux dimensions de la structure de la DEL. La figure II - 44 le principe de base d'un MEB avec l'image d'une puce de DEL GaN.

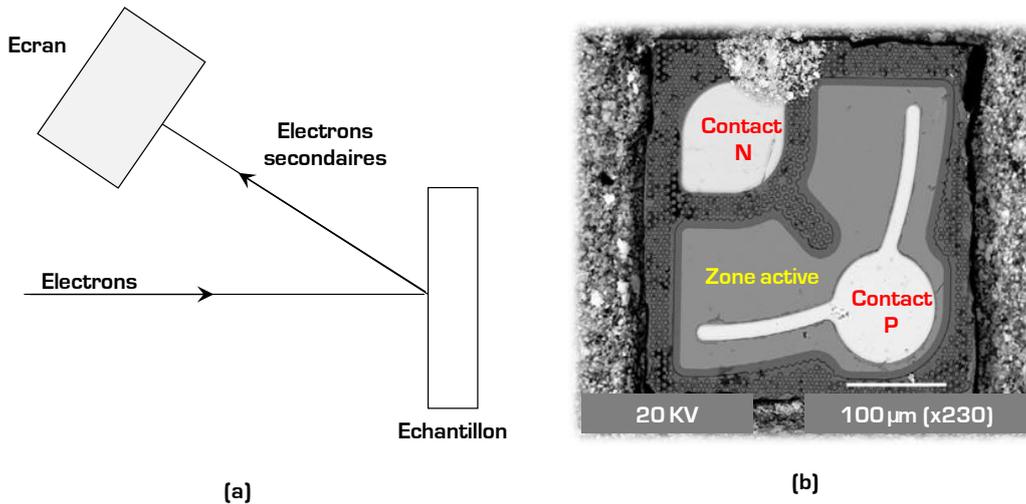


Figure II - 44 (a) Schéma de principe d'un MEB, (b) Image MEB d'une puce de DEL GaN

Le MEB balaie, par le biais d'un faisceau d'électrons, point par point la surface d'un échantillon [147]. Le principe de l'imagerie MEB est de collecter les électrons secondaires à l'aide d'un champ électrique de faible intensité [qq volts]. Les électrons secondaires proviennent d'une épaisseur inférieure à 10 nm. La résolution de l'image créée sur le détecteur est de l'ordre de 40 Å pour un faisceau incident de 30 Å de diamètre. La dimension du spot dépend de la longueur d'onde des électrons et donc de leur énergie. D'autres particules sont émises lors de l'interaction électron-matière : électrons rétrodiffusés [analyse de constitution de 0 à qq µm], électrons Auger [analyse de constitution en surface], ou encore des rayons X [analyse électronique à rayons X]. Le tableau II - 13 présente la synthèse des caractéristiques d'un MEB.

Particule incidente	Particule analysée	Espèce(s) chimique(s) détectée(s)	Type	Résolution	Profondeur d'analyse
électron	Electrons secondaires	matériaux	Quantitative, qualitative et non destructive	500 nm	100 nm à 1 µm

Tableau II - 13 Tableau de synthèse d'un MEB

### IV.3.3 Spectroscopie électronique à rayons X

La spectroscopie électronique à rayons X (Energy Dispersive X-ray Emission - EDX) [148-150] permet d'identifier de manière qualitative les éléments présents à la surface d'un échantillon multicouche. Dans le cas de notre étude, cette analyse est considérée comme destructive puisqu'elle nécessite une préparation d'échantillon par microsection. La figure II - 45 donne un schéma de principe de l'EDX avec un exemple de mesure d'un échantillon d'ITO.

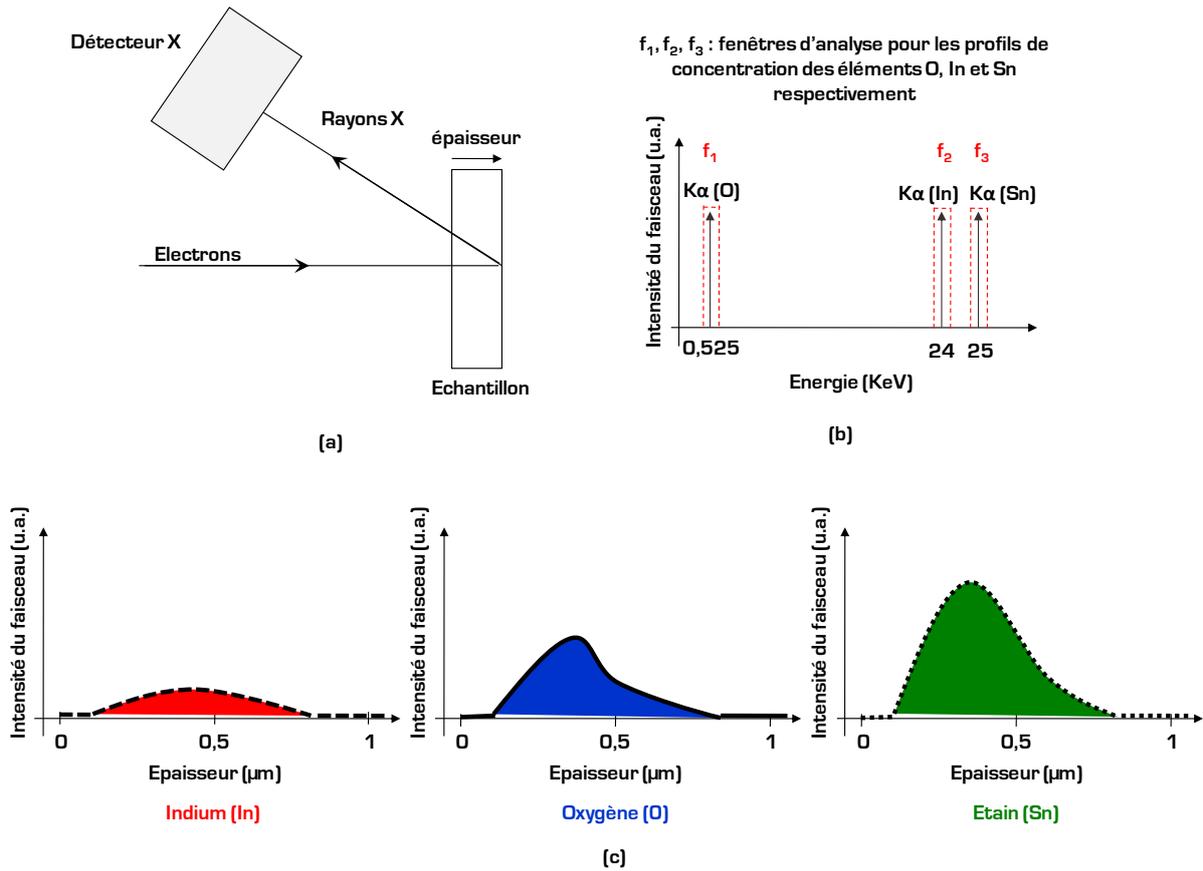


Figure II - 45 (a) Schéma de principe de l'analyse EDX, (b) Identification des fenêtres d'analyses pour un échantillon d'ITO, (c) Lignes de profil d'un échantillon d'ITO

L'analyse EDX, associée à un MEB, consiste à irradier un échantillon par un faisceau d'électrons. L'émission qui découle du retour à l'équilibre est une émission de rayons X. Ainsi, tout électron des couches électroniques de cœur ou de valence, dont l'énergie de liaison est inférieure à celle de l'électron incident, peut être extrait. Ceci permet d'identifier le type d'atome et son dosage dans l'échantillon. La détection et le dosage peuvent être réalisés sur des éléments de masse supérieure ou égale au Bore (B). La résolution spatiale et la profondeur d'analyse varient de 100 nm à 1  $\mu\text{m}$  selon le type de matériau et de la tension d'accélération choisie (spot en forme de Gaussienne). Trois types de mesures peuvent être extraits : une cartographie X d'une zone à détailler, des lignes de profil et le spectre EDX classique en énergie. Dans le cas de la figure II - 45c, les trois éléments In, O et Sn sont détectés en profondeur. L'intensité du faisceau est fonction du pourcentage de présence de l'élément. Le tableau II - 14 propose une synthèse des caractéristiques de l'analyse EDX.

Particule incidente	Particule analysée	Espèce(s) chimique(s) détectée(s)	Type	Résolution	Profondeur d'analyse
électrons	Rayons X (éléments échantillon ionisés)	tous les éléments à partir du Bore	qualitative et destructive	100 nm à 1 $\mu\text{m}$	100 nm à 1 $\mu\text{m}$

Tableau II - 14 Tableau de synthèse de l'analyse EDX

## IV.4 Analyses optiques

Les analyses optiques se définissent par une interaction de la particule incidente (photon) avec le cortège électronique des atomes constituant le matériau cible. L'interaction traitée est donc celle du photon. Nous présentons dans cette partie les analyses ATR, la spectroscopie Raman, l'analyse en fluorescence et la diffraction X.

### IV.4.1 Réflexion Totale Atténuée

La Réflexion Totale Atténuée (Attenuated Total Reflection - ATR) est une mesure destructive réservée à l'identification de matériaux polymères. C'est une analyse infra-rouge (IR) grâce à laquelle on extrait le spectre d'absorption optique en IR d'un matériau pour déterminer sa composition chimique. Cette analyse est notamment utile pour l'enrobage à base de matériaux organiques, et plus particulièrement des polymères utilisés actuellement dans l'industrie de l'optoélectronique [151]. La figure II - 46 schématise le principe de l'ATR [152-154].

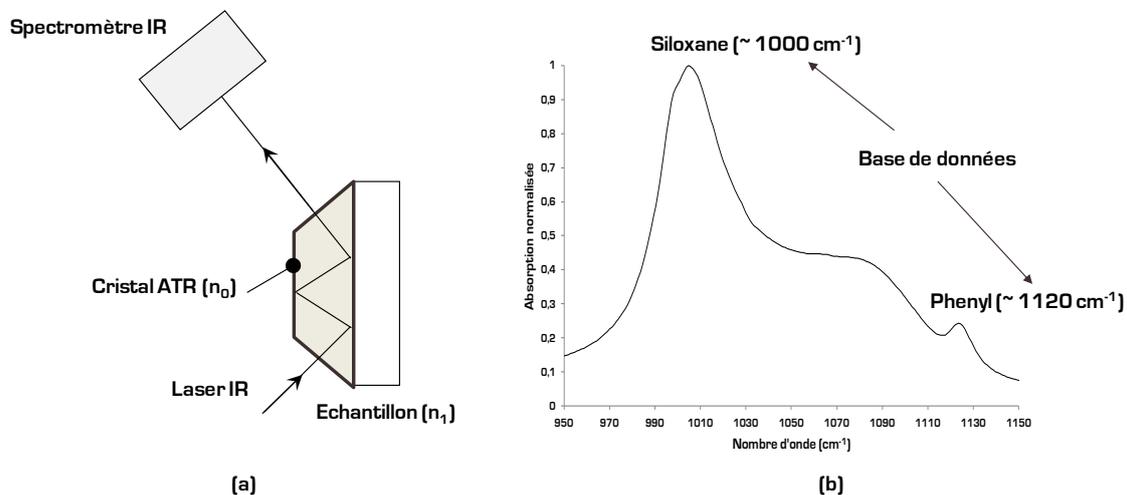


Figure II - 46 (a) Schéma de principe de l'ATR, (b) Spectre ATR de l'enrobage polymère d'une DEL

Cette analyse consiste à mesurer la variation de la réflexion totale interne du faisceau incident Infra-Rouge (IR) lorsque ce dernier entre en contact avec l'échantillon d'indice optique  $n_1$ , différent de celui du cristal ATR  $n_0$ . Le cristal est un matériau fortement réfracteur qui facilite la transmission IR. Les cristaux généralement utilisés sont le ZnSe (500 - 1800 nm), ou le Ge (800 - 1800 nm). Le faisceau IR est envoyé avec un certain angle sur un cristal dense possédant un indice optique élevé (2,38 à 4,01) [154]. La réflexion interne crée une onde évanescente qui se propage jusqu'à l'échantillon en contact avec le cristal. Certains échantillons absorbant une partie du flux de photons du faisceau incident (IR), l'évanescence sera atténuée ou altérée. Le faisceau IR en sortie du cristal est récupéré par le détecteur d'un spectromètre IR qui balaie en longueur d'onde. Ce dernier permet de construire le spectre d'absorption IR de l'échantillon en fonction du nombre d'onde  $k$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). L'analyse ATR est autant qualitative que quantitative et possède une résolution spatiale de 4 à 10  $\text{cm}^{-1}$  avec une profondeur de pénétration dans l'échantillon de quelques  $\mu\text{m}$ .

Un exemple de mesure est donné par la figure II - 46b. Les différentes molécules du matériau sont identifiées grâce à une base de données des pics d'absorption des molécules en fonction du nombre d'onde. Le tableau II - 15 donne la synthèse des caractéristiques de l'analyse ATR.

Particule incidente	Particule analysée	Espèce(s) chimique(s) détectée(s)	Type	Résolution	Profondeur d'analyse
photon IR	photon IR réfléchi	polymères	Quantitative, qualitative et destructive	4 $\text{cm}^{-1}$ à 10 $\text{cm}^{-1}$	qq $\mu\text{m}$

Tableau II - 15 Tableau de synthèse de l'ATR

#### IV.4.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse optique (de l'UV jusqu'à l'IR) non destructive qui se base sur l'effet Raman [132]. Cette analyse est adaptée aux matériaux organiques ou inorganiques amorphes et cristallins (lentille, isolant électrique, etc). Elle permet de mettre en lumière les modes de vibrations (résonance) des molécules pour identifier le type d'atomes composant l'échantillon [155-157]. Les fréquences de vibrations moléculaires sont fonctions de la masse des atomes mis en jeu et de la nature de leur liaison. La figure II - 47 présente le schéma de principe d'un spectromètre Raman.

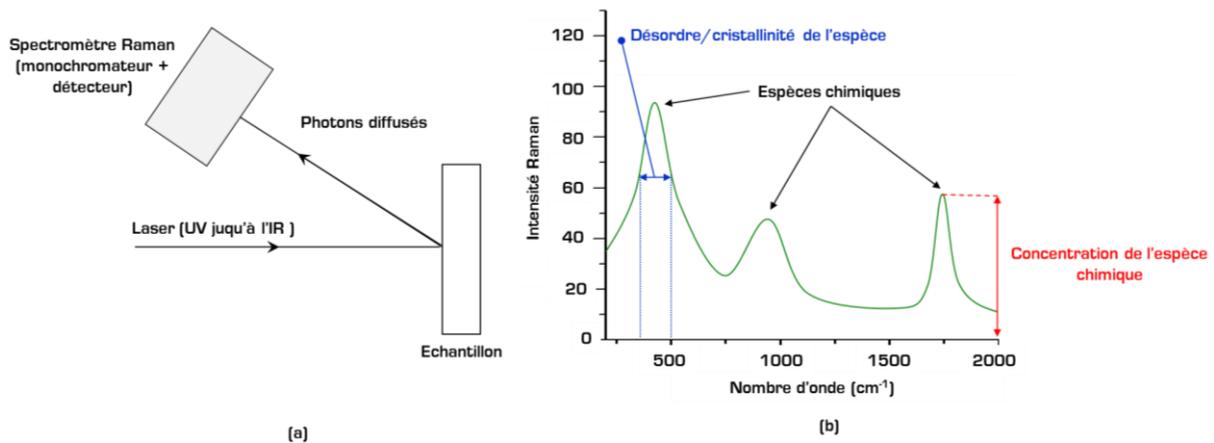


Figure II - 47 (a) Schéma de principe d'un spectromètre Raman, (b) Exemple de spectre Raman

Un laser (250 nm à 2500 nm selon l'échantillon à étudier) est focalisé à la surface de l'échantillon cible. Les photons diffusés sont focalisés à l'entrée du monochromateur (spectromètre Raman) qui permet de construire, grâce à son détecteur, le spectre Raman. Ce dernier donne l'intensité lumineuse (intensité Raman) des photons diffusés par l'échantillon en fonction du nombre d'onde. L'échantillon doit être épais d'au moins 100  $\mu\text{m}$  pour une résolution spatiale variant de 1 à 5  $\mu\text{m}$ .

Les informations d'un spectre Raman sont les suivantes (figure II - 47b) :

- La position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon ;
- La largeur des pics à mi hauteur fournit des informations sur le désordre de la structure moléculaire de l'échantillon et sa cristallinité ;
- L'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce ;

Une base de données permet d'identifier les espèces chimiques à partir de leur nombre d'onde. Ainsi, chaque pic du spectre Raman correspond à une espèce chimique.

Le tableau II - 16 présente l'ensemble des caractéristiques de la spectroscopie Raman.

Particule incidente	Particule analysée	Espèce(s) chimique(s) détectée(s)	Type	Résolution	Profondeur d'analyse
Photon (de l'UV à l'IR)	photon diffusé	Matériau amorphe ou cristallin	Quantitative, qualitative et non destructive	1 à 5 $\mu\text{m}$	qq 10 $\mu\text{m}$

Tableau II - 16 Tableau de synthèse de la spectroscopie Raman

### IV.4.3 Spectre de fluorescence

La fluorescence est une technique d'analyse optique non destructive adaptée aux matériaux polymères. Elle permet d'étudier les phénomènes d'excitation et d'émission de fluorescence d'un échantillon, phénomènes très courants dans les polymères [158]. Le synoptique de la mesure de fluorescence est donné par la figure II - 48.

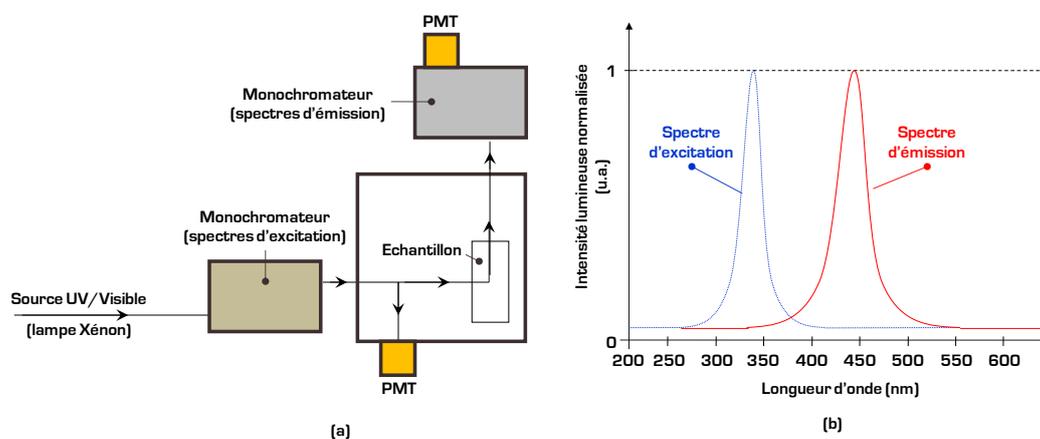


Figure II - 48 (a) Schéma de principe d'un spectrofluorimètre, (b) Schématisation d'une mesure (excitation et émission)

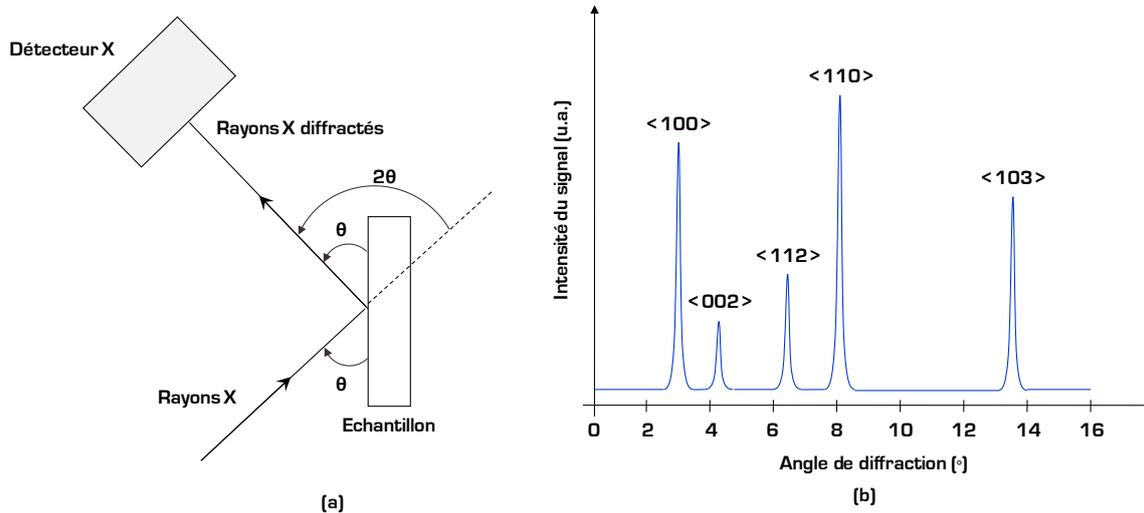
Un rayonnement incident de longueur d'onde choisie selon l'échantillon (lampe Xénon allant de l'UV jusqu'au visible) est focalisé sur le matériau échantillon. Un détecteur PMT (PhotoMultiplicaTeur) relève le spectre d'excitation en longueur d'onde. Ce spectre rend compte de l'absorption de certaines molécules (fluorophores) de l'échantillon. Les pics du spectre d'excitation correspondent donc à l'absorption des différents fluorophores qui donnent lieu à l'émission de fluorescence. Cette dernière est focalisée sur l'entrée d'un second monochromateur dans lequel un second détecteur PMT relève le spectre d'émission de fluorescence de l'échantillon. Chaque pic du spectre d'émission provient de la réponse en fluorescence des fluorophores. Ainsi chaque fluorophore fluoresce à une longueur d'onde particulière, d'où l'intérêt de mesurer en longueur d'onde. La résolution d'un spectrofluorimètre dépend de la réponse de l'échantillon en fluorescence. La largeur des fentes s'étale de 0 à 8 mm pour une dispersion spectrale de 1,8 nm/mm et une bande passante lumineuse de 0 à 16 nm. Le tableau II - 17 propose la synthèse des caractéristiques de l'analyse de fluorescence.

Particule incidente	Particule analysée	Espèce(s) chimique(s) détectée(s)	Type	Résolution	Profondeur d'analyse
photon UV	photon UV/bleu réémis en fluorescence	polymère	Quantitative, non destructive	1,8 nm/mm	-

Tableau II - 17 Tableau de synthèse de l'analyse de fluorescence

## IV.4.4 Diffraction à rayons X

La diffraction à rayon X est une analyse de structure de matériaux cristallisés. Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique [rayons X] avec le milieu périodique de la matière cristallisée. Cette analyse, non destructive et qualitative, permet donc de déterminer à l'échelle de l'atome ou de la molécule (qq Å), l'orientation cristalline ainsi que sa composition chimique. La figure II - 49 donne le schéma de principe d'un diffractomètre à rayons X avec un exemple de mesure sur une poudre.



**Figure II - 49** (a) Schéma de principe d'un diffractomètre à rayons X, (b) Exemple d'un diffractogramme sur une poudre

Un faisceau monochromatique ( $\lambda_{\text{incidente}}$  connue) de rayons X vient bombarder l'échantillon cible avec un angle respectant la loi de Bragg. En effet, la diffraction ne peut avoir lieu, dans les plans réticulaires du matériau cible, que si le faisceau de rayons X monochromatique et parallèle est émis avec un certain angle  $\theta$  déterminé par la condition de Bragg [159, 160] : il doit y avoir égalité entre l'angle suivant lequel le faisceau de rayons X est dévié et l'angle d'incidence. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Soller) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est étalé sous forme de poudre sur une lame de verre qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires. Un détecteur mesure par la suite l'intensité du faisceau de rayons X diffracté en fonction des angles de diffraction. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence  $\theta$ , l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc de  $2\theta$ .

Dans l'exemple de la figure II - 49b, les raies relevées correspondent à des orientations cristallines spécifiques aux molécules présentes dans l'échantillon. L'angle de diffraction permet de les déterminer. Le tableau II - 18 résume les caractéristiques de l'analyse de poudre en diffraction à rayons X.

Particule incidente	Particule analysée	Espèce(s) chimique(s) détectée(s)	Type	Résolution	Profondeur d'analyse
rayon X (longueur d'onde incidente)	rayon X diffracté (longueur d'onde émise)	Matériau cristallisé	Qualitative et non destructive	qq Å	-

**Tableau II - 18** Tableau de synthèse de la diffraction à rayons X

### IV.5 Analyse en température : Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry : DSC) est une technique d'analyse thermique destructive particulièrement adaptée aux matériaux polymères et plastiques. Elle permet d'étudier les transitions de phase d'un échantillon [fusion, transition vitreuse, cristallisation, enthalpie  $\Delta H$ , taux de réticulation, capacité calorifique  $C_p$ ] [161, 162]. Le synoptique d'un calorimètre est présenté par la figure II - 50.

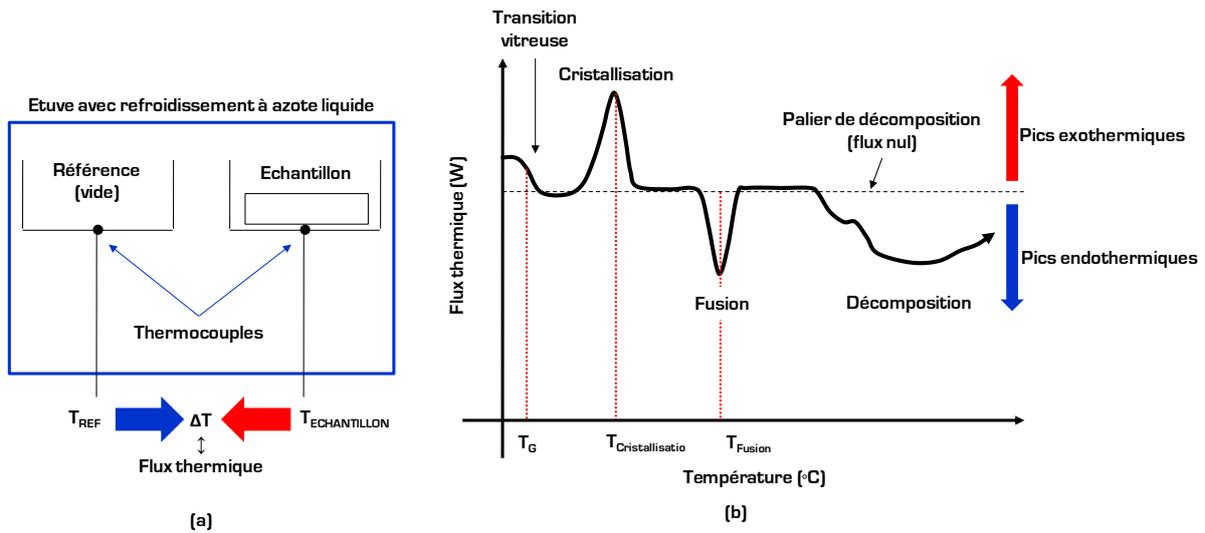


Figure II - 50 (a) Principe d'une mesure DSC : Calorimètre, (b) Mesure DSC d'un polymère semi-cristallin

Le principe de la DSC repose sur la mesure du flux thermique nécessaire pour que la température de l'échantillon augmente ou diminue. Ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique  $C_p$  du matériau pour une température donnée. La plupart des calorimètres mesurent la variation de ce flux pour des températures comprises entre  $-160\text{ °C}$  et  $400\text{ °C}$ . Certains peuvent atteindre  $700\text{ °C}$  avec une résolution de  $0,2\text{ °C}$ .

La figure II - 50b présente une mesure de DSC d'un polymère semi-cristallin. La température de cristallisation est représentée par un pic exothermique. Celui-ci donne lieu à de la production de chaleur donc le pic DSC sera au-dessus du palier de décomposition. La température de fusion, quant à elle, présente un pic endothermique. Dans ce cas, il y a absorption de chaleur donc le pic est en-dessous du palier de décomposition.

Chaque changement de phase se traduit par une variation de la quantité de chaleur, pic dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de transformation  $\Delta H$ . La fusion et la cristallisation sont des transformations thermodynamiques de premier ordre [changement de phase]. Une transformation de second ordre sera caractérisée par une marche [changement brusque de  $C_p$ ] comme l'indique la température de transition vitreuse  $T_g$  de la figure II - 50b.

Le tableau II - 19 résume les caractéristiques de l'analyse DSC.

Particule incidente	Particule analysée	Espèce(s) chimique(s) détectée(s)	Type	Résolution	Profondeur d'analyse
-	-	-	Quantitative et destructive	$0,2\text{ °C}$	-

Tableau II - 19 Tableau de synthèse de l'analyse DSC

## IV.6 Synthèse des analyses physico-chimiques

Le tableau II - 20 résume l'ensemble des analyses physico-chimiques, développées dans cette thèse, pour une DEL encapsulée.

<b>Type I - Puce nue</b>			
<b>Préparation d'échantillon</b>	<b>Type d'analyse</b>	<b>Résolution</b>	<b>Profondeur d'analyse</b>
Puce nue métallisée sur embase Si	SIMS	10 à 100 Å	100 nm à qq µm
Puce nue sur embase Si	RBS	10 à 50 nm	1 nm à 10 µm
Puce nue sur embase Si	PIXE	500 nm à 1 µm	0,1 à qq µm
Microsection métallisée	MEB	500 nm	100 nm à 1 µm
Microsection métallisée	EDX	100 nm à 1 µm	100 nm à 1 µm
<b>Type II - Encapsulation uniquement</b>			
<b>Préparation d'échantillon</b>	<b>Analyse</b>	<b>Résolution</b>	<b>Profondeur d'analyse</b>
Microsection métallisée	MEB/EDX	500 nm	100 nm à 1 µm
Matériau seul	ATR	4 cm <sup>-1</sup> à 10 cm <sup>-1</sup>	qq µm
Matériau seul	<sup>1</sup> H NMR	qq ppm	Tout l'échantillon
Matériau seul	Diffraction à rayons X	qq Å	-
Matériau seul	Spectrométrie de masse (MALDI - TOF)	qq ppm	100 nm
Matériau seul (épaisseur min : 100 µm)	Spectroscopie RAMAN	1 à 5 µm	qq 10 µm
Matériau seul	DSC	0,2 °C	-
Matériau seul	Spectre de fluorescence	1,8 nm/mm	-
<b>Type III - DEL complète (puce + encapsulation)</b>			
<b>Préparation d'échantillon</b>	<b>Analyse</b>	<b>Résolution</b>	<b>Profondeur d'analyse</b>
Microsection métallisée	MEB/EDX	500 nm	100 nm à 1 µm

**Tableau II - 20** Caractérisations physico-chimiques classées par type d'utilisation (choix de la zone à analyser) à appliquer à une DEL

Les analyses physico-chimiques ont donc deux fonctions : l'observation de la structure d'un échantillon et la composition chimique des différents matériaux. La démarche utilisée dans ces travaux de thèse s'articule autour de plusieurs axes :

- On débute par l'analyse MEB/EDX afin d'avoir une vue d'ensemble de la structure. Le composant est préalablement envoyé en micro-section avec un plan de coupe permettant l'observation de la quasi-totalité de la structure. On utilise l'EDX dans le but d'identifier les différents matériaux massifs et de pré-identifier leur composition chimique. Cependant, l'analyse MEB/EDX n'est pas suffisante pour identifier certains matériaux non métalliques de l'encapsulation ;
- Une spectroscopie Raman permet d'identifier des matériaux inorganiques tels que le verre d'une lentille ou l'isolant électrique d'une DEL ;
- Les matériaux amorphes peuvent être caractérisés et identifiés par une analyse ATR spécifique aux matériaux polymères. Une analyse RMN <sup>1</sup>H et une spectroscopie de masse permettent de confirmer le polymère étudié. De plus, il n'est pas rare que les matériaux amorphes soient sensibles à certains phénomènes liés à l'interaction avec la lumière et la température de la DEL. L'analyse de fluorescence et la spectroscopie Raman sont adaptées à l'étude de ces phénomènes ;
- En ce qui concerne les matériaux cristallisés (poudre de luminophore YAG:Ce par exemple), l'analyse de diffraction X est particulièrement bien adaptée ;

- Selon les zones d'intérêt, des analyses plus fines peuvent être réalisées. En effet, pour bâtir les modèles électriques et optiques liés à la technologie de la puce nue, il est nécessaire de connaître la composition de chaque couche épitaxiée ainsi que son niveau de dopage. La confrontation des résultats des analyses SIMS, RBS/PIXE et MEB/EDX permet d'obtenir ces informations ;
- On termine par l'analyse de dégradation des matériaux du composant. Les analyses RMN  $^1\text{H}$ , spectrométrie de masse, ATR, diffraction X, spectre de fluorescence et DSC sont adaptées à l'analyse de la dégradation de l'assemblage, tandis que les analyses SIMS, RBS/PIXE et MEB/EDX sont plus appropriées aux dimensions de la puce ;

Nous montrerons la démarche d'utilisation dans les chapitres III et IV.

## V Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre quatre phases principales s'inscrivant dans la méthodologie d'analyse de défaillance de ces travaux de thèse.

La première phase donne l'architecture de la méthodologie utilisée pour la mesure de la température de jonction. Etant donné que les paramètres fonctionnels et physiques dépendent de  $T_j$  et que seule  $T_p$  est connue lors de la manipulation, il est primordial de développer des méthodes pour déterminer  $T_j$ . Deux méthodes ont donc été proposées dans cette partie pour déterminer la température de jonction d'un composant optoélectronique :

- Une méthode optique, réalisée par le biais d'un monochromateur, qui sous-entend que l'on connaisse la structure de zone active du composant et ses propriétés physiques ;
- Une méthode électrique, utilisant une alimentation laser couplée à un générateur d'impulsion, ne nécessitant aucune connaissance des propriétés physiques du composant mais pouvant être limitée par la précision de la mesure en fonction des appareils utilisés (oscilloscope par exemple). La mesure peut être précise à  $\pm 2$  à  $5$  K en fonction du type d'oscilloscope ;

Ces deux méthodes sont donc complémentaires et aboutissent au même résultat : la caractérisation du composant étudié à  $T_j$  connue afin de bâtir les modèles physiques à une température de la zone active du composant connue.

Les parties II et III rappellent les modèles électro-optiques d'une DH AlGaAs/GaAs et décrivent ceux d'une structure MPQ InGaN/GaN. Ces modèles sont extraits des caractéristiques électriques  $I(V)$  réalisées à partir d'un femtoampèremètre. La mesure de la puissance optique a été effectuée à partir d'une photodiode UV reliée à un OPHIR affichant les valeurs. Les caractéristiques spectrales ont été relevées grâce au monochromateur. Toutes les mesures électriques et optiques ont été réalisées à température ambiante constante régulée par un cryostat à azote liquide contrôlé par un régulateur de température. On soulignera que le matériau GaN impose un contact P de type Schottky. Cette grande différence avec les matériaux GaAs modifie considérablement l'analyse  $I(V)$  et nécessite donc le développement d'un modèle spécifique. Les modèles, extraits de ce chapitre, serviront d'outils sur lesquels nous nous appuyerons pour établir les analyses de défaillance de DELs à faible et forte puissance dans les chapitres III et IV respectivement.

Les analyses physico-chimiques définies dans la partie IV offrent un large spectre pour l'identification des matériaux constituant la DEL complète et leur composition chimique. Elles permettent également d'aider à construire les modèles optiques des DELs et d'étudier les mécanismes de dégradation, lorsqu'un composant est soumis à des contraintes environnementales, en expliquant les variations des paramètres physico-chimiques de chaque matériau étudié.

La méthodologie d'analyse de défaillance sera présentée dans le chapitre III en s'appuyant sur les modèles physiques présentés dans ce chapitre. Nous appliquerons cette méthodologie pour des DELs GaAs (IR) et GaN (Bleu) possédant une encapsulation adaptée aux applications spatiales. Nous verrons comment utiliser les outils mis en place dans ce chapitre pour étudier l'impact d'un vieillissement en stockage actif ( $1500 \text{ h}/85 \text{ °C}/I_{\text{nominal}}$ ) sur chaque technologie.

# Chapitre III

## Méthodologie d'analyse de défaillance de DELs pour applications spatiales

Le chapitre II s'est attaché à décrire les outils de base nécessaires à l'analyse de défaillance des composants optoélectroniques pour deux types de structures de DELs : une structure DH AlGaAs/GaAs et une structure MPQ InGaN/GaN. En particulier, nous avons présenté deux méthodes (électrique et optique) de mesure de la température de jonction. Nous avons montré que ce paramètre, ainsi que les informations apportées par les analyses physico-chimiques représentent un intérêt majeur lors de l'établissement des modèles électriques et optiques des deux types de structures étudiées. Les analyses thermiques, électro-optiques et physico-chimiques ont permis de démontrer la richesse des informations apportées pour élaborer un modèle physique complet.

L'accroissement de l'intégration des fonctions optiques et électroniques dans un même assemblage rend nécessaire la mise en place de méthodologies appropriées, basées sur des modèles simples mais complets, pour l'évaluation de l'ensemble des mécanismes physiques intervenant dans la dégradation d'un composant soumis à son environnement.

Le chapitre III va permettre de mettre en lumière l'étendue des possibilités des bancs d'analyses électriques, optiques et thermiques développés au Laboratoire IMS, tant au niveau des performances en vue de la caractérisation fine des technologies étudiées, qu'au niveau des interprétations pour l'analyse de défaillance. Ce travail s'architecturera en cinq points distincts :

- La définition des contraintes environnementales qui permettra de justifier le cahier des charges imposé par le CNES ;

- La campagne de vieillissement menée dans le cadre du projet COROT. Cette partie se concentre sur les vieillissements réalisés dans ces travaux de thèse (stockage actif) et les étapes nécessaires à la préparation de l'analyse de défaillance ;
- L'objectif de la troisième partie est de présenter les modèles électriques et optiques, construits à partir des mécanismes physiques détaillés au chapitre II, adaptés précisément et spécifiquement aux deux types de structures étudiées. Les composants ainsi que leur assemblage y seront notamment présentés ;
- L'application et le déroulement de la méthodologie d'analyse de défaillance. L'objectif de cette partie est de mettre en évidence les signatures électriques de défaillance et optiques qui permettront de pré-localiser les zones sensibles, tant au niveau du composant que de son assemblage. Les analyses physico-chimiques permettront, si nécessaire, de confirmer la localisation des zones dégradées ainsi que le/les mécanisme(s) de défaillance induisant la dégradation du composant ;
- La synthèse des activités développées dans ce chapitre sera présentée en conclusion ;

La finalité de ce chapitre est de montrer que la méthodologie est adaptable à l'analyse de défaillance de composants de faible puissance (< 100 mW) déjà commercialisés sous vieillissements déterminés à partir des conditions opérationnelles de fonctionnement des composants.

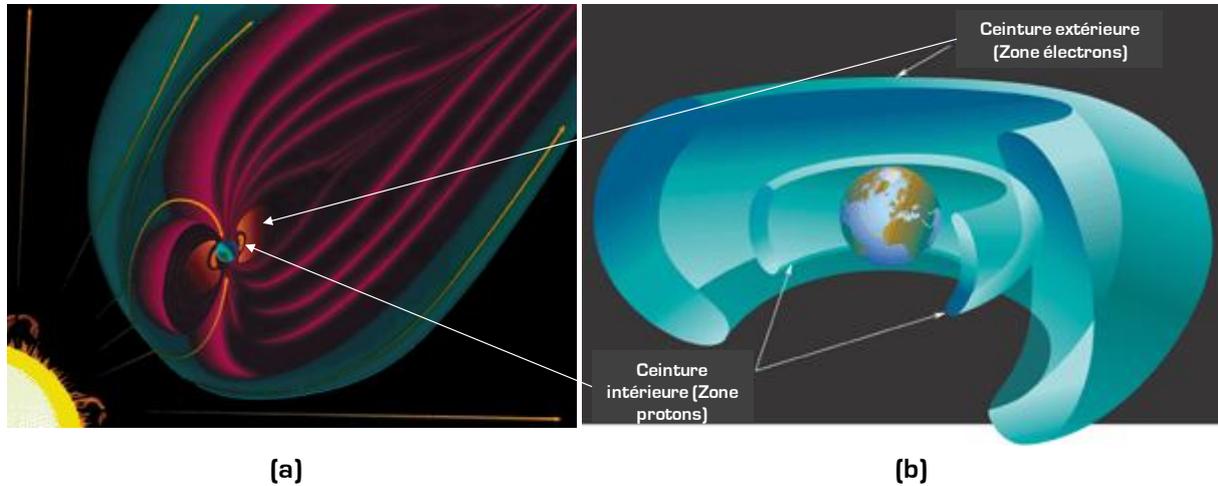
## I Profil de mission spatiale

### I.1 Radiations dans l'environnement spatial

Les applications spatiales comportent un environnement extrême lié à plusieurs contraintes : radiations, température, vide, etc. Les différentes contraintes environnementales dépendent de l'orbite de la mission spatiale. Suivant ces conditions, on effectue des vieillissements permettant de prévoir le comportement du dispositif dans son environnement final. Lorsqu'on opère sur un satellite, ce dernier se trouve à une orbite bien déterminée souvent en interaction avec les ceintures de Van Allen. Les principales composantes de l'environnement radiatif spatial sont classées, suivant leur origine, en quatre grandes catégories [163-166] :

- Les ceintures de radiations (ceintures de Van Allen) :
  - Protons : qq 100 MeV dont 99 % < 10 MeV pour des flux variant de  $10$  à  $10^6$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  ;
  - Electrons : < 7 MeV dont 99 % < 2 MeV pour des flux variant de  $10^2$  à  $10^7$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  ;
- Le rayonnement cosmique (Protons : 87 %, nucléons He (particules  $\alpha$ ) : 12 %, ions lourds : 1 %) :
  - Protons :  $10^2$  à  $10^6$  MeV avec un flux de  $1$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  à 100 MeV ;
  - Ions lourds : 1 à  $10^{14}$  MeV avec un flux de  $10^4$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  à  $10^6$  MeV ;
- Les éruptions solaires principalement composées de protons, particules  $\alpha$  et ions lourds :
  - Protons : 10 à  $10^3$  MeV avec un flux de  $10^{10}$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  de  $10^2$  à  $10^3$  MeV ;
  - Ions lourds : 10 à qq 100 MeV avec un flux compris entre  $10^2$  et  $10^3$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  ;
- Le vent solaire (protons, électrons, particules  $\alpha$  : 7 à 8 %) :
  - Protons : < 100 keV pour un flux variant de  $10^8$  à  $10^{10}$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  ;
  - Electrons : qq keV ;

La terre, en raison de sa nature, induit un champ magnétique qui forme une zone protectrice appelée magnétosphère. Ce champ magnétique crée des pièges à particules formant ainsi des ceintures de radiation. La figure III - 1 présente une schématisation des radiations solaires et des ceintures de Van Allen (images de l'Administration Nationale de l'Aéronautique et de l'Espace - NASA).



**Figure III - 1** Environnement spatial : (a) Magnétosphère de la Terre (rose) en interaction avec les éruptions solaires (ceinture bleue), (b) Schéma de principe des ceintures de Van Allen

Les contraintes dues aux radiations imposent trois différents types de tests sur les composants électroniques :

- Les particules radiatives de masse non nulle (ions lourds et protons) peuvent être à l'origine d'événements singuliers. Ces événements entraînent des effets non désirables voire destructifs (déplacement atomique) sur le fonctionnement des composants. Un proton incident va créer des défauts en percutant un atome du cristal (atome de recul) ce qui provoque des dégradations électriques et optique de certains composants optoélectroniques comme les DELs ou les caméras CCD. Suivant l'orbite considérée, l'énergie des particules peut varier de 10 à 200 MeV et la fluence de  $10^7$  à  $10^{12}$  protons/cm<sup>2</sup> ;
- Les particules de masse nulle (photons : rayonnement  $\gamma$ ) peuvent dégrader les paramètres fonctionnels (électriques et optiques) jusqu'à la destruction complète du composant. Avec ce type de particule, c'est l'effet de dose qui est prépondérant. La dose cumulée correspond à l'énergie déposée sur le composant par unité de masse<sup>6</sup>. Elle est également fonction de la cible (Si : Gy ou rad, GaAs : rad) ;
- Les particules de charge négative (électrons) induisent un effet d'ionisation de la matière. L'interaction avec les matériaux des composants peut entraîner la création de niveaux pièges ou la génération de charges. Ceci a pour effet d'augmenter le courant de fuite et de faire varier les paramètres fonctionnels des composants électroniques ;

On observe donc deux grands phénomènes en radiation : l'effet de déplacement d'atomes et l'effet de dose cumulée. Suivant la mission spatiale, l'un ou l'autre, voire les deux phénomènes sont observés. Il est donc impératif de comprendre et de modéliser ces différents mécanismes. Cette analyse a été réalisée, au laboratoire, par les travaux de thèse de M.L. Bourqui.

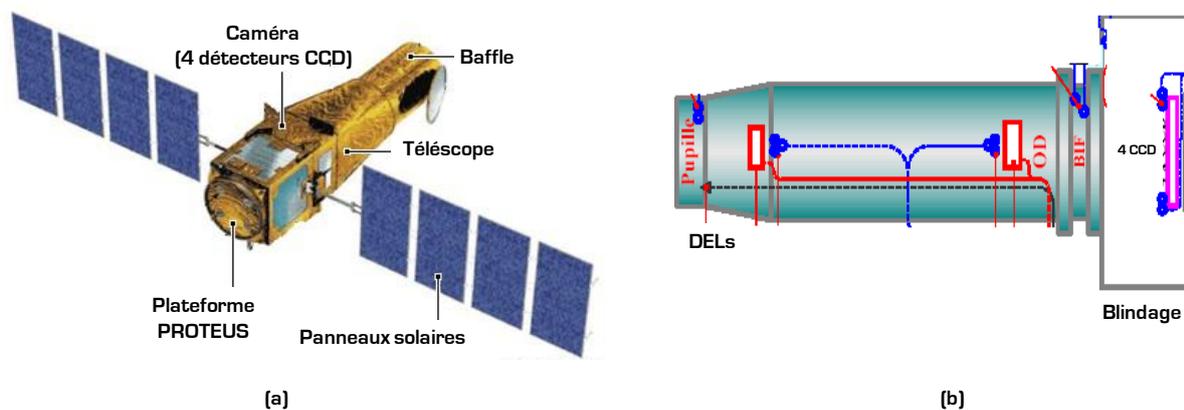
<sup>6</sup> 1 Gray [Gy] = 100 rad = 1 J/kg

## 1.2 La mission "COROT"

Les DELs étudiées ont été approvisionnées dans le cadre du projet COROT "Convection Rotation & Transits planétaires" en collaboration avec le Centre National d'Etudes Spatiales (CNES - Toulouse). COROT est un satellite en orbite circulaire et polaire à 896 km d'altitude qui s'inscrit dans la filière PROTEUS avec deux principaux objectifs scientifiques :

- La détection et l'étude des phénomènes physiques se produisant à l'intérieur des étoiles par une technique appelée sismologie stellaire (vibration des étoiles) ;
- La recherche des planètes extrasolaires en particulier les planètes telluriques comparables par leurs propriétés physiques aux planètes rocheuses du système solaire ;

Cette expérience spatiale d'astrophysique permet d'étudier dans deux domaines d'application, des phénomènes et des objets jamais observés jusqu'à ce jour. La figure III - 2 présente une vue d'ensemble du satellite ainsi qu'un schéma de principe du télescope.



**Figure III - 2** Satellite COROT : (a) Vue d'ensemble du satellite, (b) Schéma de principe du télescope incluant la caméra, les détecteurs CCD et les DELs

Les DELs sont destinées à la calibration radiométrique d'une caméra champ large à quatre détecteurs CCD sensibles à de très faibles variations de la lumière des étoiles. Cette caméra enregistre les images prises par le télescope. Le télescope afocal Corotel fourni par Alcatel Space bénéficie de l'héritage du programme d'observation Helios notamment concernant les contraintes de stabilité du télescope exigées pour cette mission. Cet instrument est "auto-bafflé", ce qui permet de bloquer tout signal hors du champ de vue. Il a une masse de 150 kg, une hauteur de 3 m et possède une pupille d'entrée de 270 mm. Les DELs étudiées sont localisées contre la pupille d'entrée du télescope. Elles sont donc soumises aux contraintes environnementales définies par le profil de la mission COROT. Ces contraintes imposent donc :

- Un boîtier hermétique aux radiations spatiales (rayonnements gamma et protons) ;
- Une certification JANTXV (Joint Army-Navy Technical Exchange Visual Inspection) garantissant un niveau de fiabilité satisfaisant les exigences du spatial ;
- Une gamme de température de fonctionnement s'étalant de - 20 °C à + 85 °C ;

Dans ce contexte, les composants sélectionnés<sup>7</sup> par le CNES (Toulouse) pour le projet COROT ont été fabriqués par OPTRANS et sont référencés dans le tableau III - 1.

<sup>7</sup> Document de référence : Spécifications MIL-STD-883

Référence	Zone active	P <sub>opt</sub> (mW)	T <sub>min</sub> / T <sub>max</sub> (°C)	λ <sub>c</sub> (nm)	I <sub>nominal</sub> (mA)	θ <sub>émission</sub> (°)	Nombre de DELs
LS872N	DH AlGaAs/GaAs	9 @ 50 mA	-20 / +85	872	100	12	75
VS472N	MPQ InGaN/GaN	1,4 @ 20 mA	-20 / +85	472	30	12	75

**Tableau III - 1** Composants sélectionnés par le CNES dans le cadre du projet COROT : données OPTRANS

P<sub>opt</sub> : puissance optique, T<sub>min</sub> : température minimale de fonctionnement, T<sub>max</sub> : température maximale de fonctionnement, λ<sub>c</sub> : longueur d'onde centrale, I<sub>nominal</sub> : courant nominal (et maximal) et θ<sub>émission</sub> : angle d'émission.

### I.3 Contraintes environnementales et facteur d'accélération

Nous avons vu, dans la partie précédente, que plusieurs types de contraintes environnementales sont reliés au domaine spatial : les radiations protons et gamma, la température et le courant. Pour des composants optoélectroniques principalement composés de matériaux plastiques et métalliques comme les DELs, les contraintes environnementales susceptibles de dégrader le dispositif sont principalement la température et le courant d'alimentation [104, 105]. Les matériaux plastiques, de plus en plus utilisés dans l'industrie optoélectronique, limitent la température d'utilisation du composant. En effet, il est assez rare de dépasser une température extérieure de 100 °C avec ce type composant. La disparité des matériaux d'assemblage conduit généralement à l'application de tests de vieillissements thermiques [101]. Ce type de test permet d'appréhender la robustesse d'un assemblage et est donc soumis à des normes de type MIL (militaire). Dans notre cas, on s'intéresse au comportement du composant lors d'une mission : c'est un test de vieillissement opérationnel. En conséquence, on réalise, en laboratoire, des vieillissements en température fixe avec ou sans alimentation électrique. Ce type de vieillissement correspond au stockage actif ou passif. En règle générale, on se base sur la température et le courant maximum d'utilisation indiqué par la documentation technique du composant. On peut, dans certains cas, appliquer un facteur d'accélération en courant et/ou en température. Le facteur d'accélération en température A<sub>FT</sub> suit généralement une loi d'Arrhenius [101, 105, 167]. Son expression est rappelée par l'équation III - 1.

$$A_{FT} = \exp \left[ \frac{E_a}{k} \left( \frac{1}{T_{op}} - \frac{1}{T_{acc}} \right) \right] \quad \text{Équation III - 1}$$

E<sub>a</sub> : énergie d'activation, T<sub>op</sub> : température opérationnelle, T<sub>acc</sub> : température en conditions accélérées.

Le facteur d'accélération, basé sur des mesures expérimentales [168], en courant A<sub>I</sub> suit généralement une loi en puissance décrite par l'équation III - 2.

$$A_I = \left( \frac{I_{acc}}{I_{op}} \right)^\beta \quad \text{Équation III - 2}$$

β : paramètre de puissance, I<sub>acc</sub> : courant en conditions accélérées, I<sub>op</sub> : courant opérationnel.

L'augmentation de la densité de puissance au sein des composants optoélectroniques actuels, induit un auto-échauffement du composant lorsque ce dernier est alimenté. La conséquence de

l'augmentation du courant est donc une augmentation de la température. Le facteur d'accélération final  $A_F$  s'écrit, par conséquent, sous la forme de l'équation III - 3.

$$A_F = \left( \frac{I}{I_{op}} \right)^\beta \exp \left[ \frac{E_a}{k} \left( \frac{1}{T_{op}} - \frac{1}{T_{ae}} \right) \right] = A_{FT} \cdot A_I \quad \text{Équation III - 3}$$

$T_{ae}$  : température avec auto-échauffement du composant.

Cette première analyse permet de justifier la manipulation permettant de déterminer la température de jonction d'une puce. Même en conditions opérationnelles, la température de la puce est plus élevée que celle du boîtier extérieur. On a donc un modèle thermique qui offre l'accès à l'estimation de la température de jonction pour une température de boîtier  $T_p$  et un courant  $I$  donnés (cf chapitre II).

## II Campagnes de vieillissement : cahier des charges et analyses associées

Les campagnes de vieillissement sont définies par un cahier des charges correspondant aux besoins liés au domaine d'application des composants. Nous avons vu, dans la partie I, que les DELs choisies pour le projet COROT ont été soumises à cinq types de vieillissement : l'irradiation aux protons, la dose cumulée (gamma), le stockage passif, le stockage actif et le cyclage thermique. Cette partie se concentre sur les vieillissements réalisés dans ces travaux de thèse (stockage actif) et les étapes nécessaires à la préparation de l'analyse de défaillance.

### II.1 Cahier des charges des vieillissements accélérés

Le cahier des charges a été réalisé par le laboratoire IMS en collaboration avec le CNES. Le stockage actif est un stockage à température et courant d'alimentation fixes. Le tableau III - 2 synthétise l'ensemble de la campagne engagée sur 6 DELs (3 DELs par technologie).

Technologie DEL	Température de vieillissement (°C)	Courant d'alimentation (mA)	Temps de vieillissement (h)	Nombre de DELs vieilles
GaAs - LS872N	85	100	1500	3
GaN - VS472N	85	30	1500	3

**Tableau III - 2** Campagne de vieillissement en stockage actif

La campagne de vieillissement a été menée au laboratoire IMS en utilisant des étuves de type HERAEUS Instruments avec des alimentations lasers en courant de type PROFILE PRO8000. Les DELs sont connectées à un système de type DIL (Dual In Line) et ne sont pas reliées à un dissipateur thermique. Ces conditions sont définies par le cahier des charges imposé par le CNES. Plusieurs caractérisations électriques et optiques ont été mesurées :

- A 0 h, 1000 h et 1500 h : Les caractéristiques  $I(V)$ ,  $P(I)$  et  $L(E)$  ont été mesurées pour les températures de package de 243 K, 273 K, 300 K et 373 K. Le champ lointain  $P(\theta)$  a été relevé pour une température de package de 300 K. Des mesures complémentaires  $P(I)$  et  $L(E)$  ont été réalisées pour une température de jonction de 300 K;

- A 168 h et 500 h : Les caractéristiques  $I(V)$ ,  $P(I)$ ,  $L(E)$  et  $P(\theta)$  ont été effectuées pour une température de package de 300 K seulement. Des mesures complémentaires  $P(I)$  et  $L(E)$  ont été réalisées pour une température de jonction de 300 K ;

Une DEL témoin par technologie a été caractérisée à température ambiante avant chaque début de caractérisations électriques et optiques afin de vérifier la stabilité du banc de mesures.

## II.2 Campagne de vieillissement

Cette partie présente le déroulement d'une campagne de vieillissement. Les trois points majeurs abordés sont :

- Les aspects métrologiques garantissant la répétabilité et la reproductibilité des mesures ;
- Les analyses électro-optiques nécessaires à la vérification des paramètres électro-optiques donnés par le constructeur ;
- Les analyses physico-chimiques permettant d'adapter les modèles électriques et optiques à partir des informations identifiées sur les matériaux du composant étudié ;

### II.2.1 Banc de mesures électriques et optiques : aspects métrologiques

Lors d'une campagne de vieillissement, il est nécessaire d'établir la métrologie des bancs de mesures utilisés. Celle-ci permet de garantir la répétabilité et la reproductibilité des mesures, et de chiffrer les incertitudes de chaque paramètre extrait des mesures électriques et optiques. Cette étape donne donc l'assurance que les variations observées sur les paramètres électriques et optiques ne sont dues qu'aux perturbations apportées par le test vieillissement. Elle se déroule en deux phases :

- Une phase préliminaire de métrologie du banc avant de démarrer les mesures initiales ;
- Une phase présente à chaque étape d'un vieillissement (reprises de mesures) qui vérifie, à partir d'un composant témoin (neuf), la stabilité du banc et les incertitudes de mesures ;

La métrologie d'un banc de mesures se définit suivant trois termes principaux<sup>8</sup> : la fidélité, la justesse et l'exactitude d'une méthode de mesures.

La fidélité se réfère à la finesse de l'accord entre les différents résultats d'essais. La nécessité de considérer la fidélité se pose car les essais exécutés sur des composants présumés identiques dans des circonstances présumées identiques ne donnent pas, en général, des résultats identiques. Ceci est attribué à des erreurs aléatoires inévitables, inhérentes à toute procédure de mesure. Les facteurs qui influencent le résultat d'une mesure ne peuvent pas tous être entièrement contrôlés. Dans l'interprétation pratique des données de mesure, cette variabilité doit être prise en compte. Par exemple, la différence entre un résultat d'essai et une valeur spécifiée peut se trouver à l'intérieur d'erreurs aléatoires inévitables, auquel cas, on n'a pas établi de déviation réelle par rapport à cette valeur spécifiée. De même, la comparaison des résultats d'essais de deux lots de matière n'indiquera pas une différence de qualité fondamentale si la différence entre eux peut être attribuée à une variation inhérente à la procédure de mesure. La fidélité possède donc deux extrêmes : la répétabilité et la reproductibilité. La répétabilité donne le

---

<sup>8</sup> NF ISO 5725-1 : Définitions de la Fidélité, Justesse et Exactitude selon la norme ISO/DIS 3534-2

minimum de la variabilité dans les résultats et la reproductibilité donne le maximum dans la variabilité des résultats.

La justesse d'une méthode de mesure présente de l'intérêt lorsqu'il est possible de concevoir une valeur vraie pour la propriété mesurée. Bien que pour certaines méthodes de mesure, la valeur vraie ne soit pas connue exactement, il est possible d'avoir une valeur de référence acceptée pour la propriété mesurée. La justesse d'une méthode de mesure peut être alors recherchée en comparant la valeur de référence acceptée avec le niveau des résultats donnés par la méthode de mesure.

L'exactitude est la combinaison de la justesse et de la fidélité. Il convient de déterminer les mesures de l'exactitude à partir d'une série de résultats d'essais, reportés par les laboratoires participants organisés sous la direction d'une commission d'experts établie spécifiquement dans ce but.

Ainsi, pour chaque banc de mesure associé à un vieillissement, les appareils de mesures ont été vérifiés par un composant servant de référence en caractérisant ce même composant pour un même opérateur. Par exemple, pour les caractéristiques I(V) du vieillissement en stockage actif, une DEL par technologie a été caractérisée (même opérateur) trois fois avec montage et démontage de la DEL avant chaque mesure. Un exemple de mesure électrique sur une DEL GaAs est illustré par la figure III - 3.

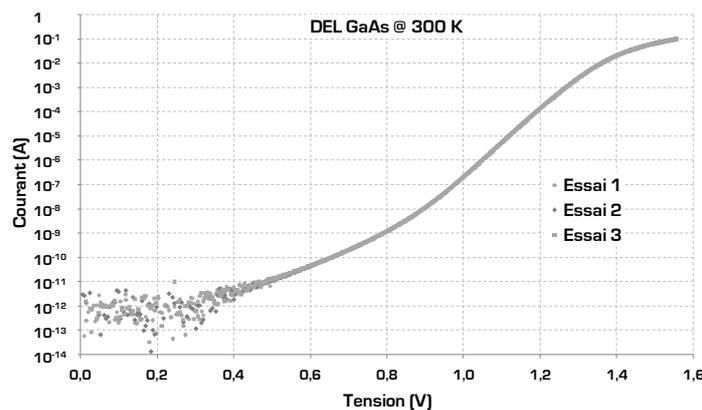


Figure III - 3 Test de métrologie : Caractéristiques I(V) d'une DEL GaAs montée et démontée 3 fois (Keithley 6430)

Les paramètres sensibles vérifiés pour la validation des bancs de mesures électro-optiques présentés dans le chapitre II sont recensés dans le tableau III - 3.

Banc de mesures	Type de caractérisation	Température du boîtier (T <sub>p</sub> )	Paramètre	Valeurs obtenues pour 3 essais	Erreur (%)
I(V)	électrique	300 K	R <sub>s</sub> (Ω)	1,776 / 1,775 / 1,775	0,056
			V <sub>th</sub> (V)	1,378 / 1,378 / 1,379	0,073
T <sub>j</sub> (I)	électrique	300 K	T <sub>j</sub> (K)	315,18 / 317,64 / 317,77	0,815
P(I)	optique	300 K	P <sub>opt</sub> (mW)	24,81 / 24,73 / 24,82	0,363
L(E)	optique	300 K	λ <sub>c</sub> (nm)	875,24 / 875,32 / 875,17	0,017
			Δλ (nm)	41,54 / 41,47 / 41,57	0,241

Tableau III - 3 Paramètres électriques et optiques sensibles d'une DEL GaAs alimentée à 100 mA permettant la validation du banc de mesures électriques et optiques

Dans un souci de clarté et de simplification, nous n'avons pas ajouté la barre d'erreur aux mesures présentées dans cette thèse. Les dérives exposées dans ce mémoire tiennent compte des erreurs de mesure induites par les appareils.

## II.2.2 Analyses électro-optiques : vérification des paramètres électriques et optiques donnés par le fabricant

Un point important, dans une analyse de fiabilité, est de justifier les mesures réalisées par le laboratoire par rapport à celles indiquées par le fabricant. Le tableau III - 4 compare les valeurs typiques des principaux paramètres électriques et optiques donnés par le fabricant OPTRANS avec ceux mesurés au laboratoire IMS.

Technologie DEL et conditions	Paramètre	Symbole	Valeur typique OPTRANS	Valeur mesurée IMS
GaAs - LS872N  I = 50 ma T <sub>p</sub> = 300 K	Puissance optique (mW)	P <sub>opt</sub>	9	11,5
	Tension en direct (V)	V <sub>F</sub>	1,55	1,47
	Longueur d'onde centrale (nm)	λ <sub>c</sub>	870	868
	Largeur à mi-hauteur (nm)	Δλ	45	39
	Angle d'émission (°)	θ	12	12
GaN - VS472N  I = 20 mA T <sub>p</sub> = 300 K	Puissance optique (mW)	P <sub>opt</sub>	1,4	2,2
	Tension en direct (V)	V <sub>F</sub>	3,5	3,22
	Longueur d'onde centrale (nm)	λ <sub>c</sub>	468	467
	Largeur à mi-hauteur (nm)	Δλ	35	24
	Angle d'émission (°)	θ	12	12

**Tableau III - 4** Comparatif des valeurs typiques OPTRANS/IMS

Les différences notées entre les deux colonnes OPTRANS/IMS sont dues au nombre de composants mesurés. Un fabricant garantit une valeur typique avec une certaine marge de sécurité par rapport à la valeur réelle du paramètre (≈ 20 %). Afin de satisfaire le client, il donnera toujours une valeur pessimiste par rapport aux mesures réelles. Ceci garantit au client le fonctionnement du dispositif dans l'application choisie car ce dernier se base sur les valeurs typiques pour construire le composant. D'autre part, les instruments de mesures du fabricant sont conçus pour caractériser des milliers de composants (lignes de production). Le banc de mesures du laboratoire IMS est, quant à lui, adapté à des mesures de quelques composants par campagne.

Enfin, la vérification des paramètres électriques et optiques mesurés permet de construire et valider les modèles électro-optiques utilisés à partir des informations matériaux (dimensions, type, niveaux de dopage, etc). Ces informations peuvent être données par le constructeur ou extraits de différentes analyses physico-chimiques.

## II.2.3 Analyses de la structure et des matériaux du composant encapsulé

Les analyses physico-chimiques sont des outils permettant de donner la structure et les matériaux constituant le dispositif. Cette étape permet de valider les modèles électro-optiques utilisés en identifiant les différents types de matériaux présents dans la DEL encapsulée, les dimensions des différentes parties du composant (puce, bondings, lentille, boîtier, etc) et parfois les niveaux de dopage des couches de la puce émettrice.

On utilise donc la physique du composant donnant les modèles électriques et optiques théoriques en la confrontant à la mesure expérimentale. De cette manière, le modèle extrait des analyses électro-optiques relie les zones de la structure étudiée aux caractéristiques électro-optiques. Le tableau III - 5 synthétise l'ensemble des analyses physico-chimiques réalisées sur les deux types de DELs.

Technologie DEL	Partie analysée	Analyse effectuée	Nombre de DELs analysés
GaAs - LS872N	Puce complète	MEB/EDX	2
	Puce complète	MEB/EDX	2
	Puce complète	MEB/EDX	2
GaN - VS472N	Puce complète	MEB/EDX	2
	Puce complète	SIMS	8
	Puce : Zone active et contacts	RBS/PIXE	2
		ATR	
Assemblage	Enrobage polymère	RMN <sup>1</sup> H	2
		Spectrométrie de masse	
	Enrobage polymère	DSC	5
	Isolant électrique	Spectroscopie Raman	1
	Package complet	MEB/EDX	2

**Tableau III - 5** Synthèse des analyses physico-chimiques engagées sur le projet COROT

Les DELs GaAs ont été analysées par le CNES en analyse MEB/EDX. C'est la raison pour laquelle le laboratoire IMS n'a réalisé qu'une seule microsection en vue de confirmer la structure donnée par le CNES.

### II.3 Synthèse des campagnes de vieillissement engagées

L'identification des besoins et les définitions des contraintes liées au domaine spatial a permis au Laboratoire IMS d'établir, en collaboration avec le CNES, le cahier des charges de la campagne de vieillissement incluant : le choix des composants, leur nombre, le choix du/des type(s) de vieillissement et le choix des caractérisations électriques et optiques à réaliser. A partir de ce dernier, nous avons, dans ces travaux de thèse, ajouté une étape supplémentaire en engageant des analyses physico-chimiques. Ainsi, la mesure expérimentale, certifiée par une étape préliminaire de métrologie avant chaque début de caractérisations électro-optiques, est confrontée aux modèles théoriques construits à partir des paramètres extraits des analyses physico-chimiques.

Le projet COROT s'est architecturé de la manière suivante :

- Les radiations protons et gammas et le stockage passif ont été caractérisés par les travaux de fin d'étude d'O. Rehioui ;
- Les analyses des résultats de ces vieillissements ont été réalisées par les travaux de thèse de M.L. Bourqui ;
- Les caractérisations et analyses des résultats de vieillissement en stockage actif font l'objet du chapitre III de ce mémoire ;

Le tableau III - 6 résume l'ensemble des campagnes de vieillissement engagées dans le projet COROT.

Type de vieillissement	Spécifications	Mesures et reprises de mesures	Nombre de DELs
Irradiation protons	30/40/50 MeV	Avant, pendant, après	9 GaAs (3/3/3)
	$1.10^{10}/1.10^{11}/1.10^{12}$ protons.cm <sup>-2</sup> $10^8 - 3.10^8$ protons.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>		9 GaN (3/3/3)
Irradiations gammas	1/2/5/10 krad 860 rad/h	0, 1, 2, 5 et 10 krad	3 GaAs 3 GaN
	100 °C/1000 h		3 GaAs 3 GaN
Stockage passif	100 °C/1000 h	0, 168, 500, 1000 h	3 GaAs 3 GaN
	125 °C/1500 h	1168 et 1500 h	3 GaAs 3 GaN
Stockage actif	100 mA/85 °C/1500 h	0, 168, 500, 1000 et 1500 h	3 GaAs
	30 mA/85 °C/1500 h	0, 168, 500, 1000 et 1500 h	3 GaN
Cycles thermiques	-55 °C/125 °C/500 h/60 cycles	0, 168 et 500 h	3 GaAs 3 GaN

Tableau III - 6 Campagnes de vieillissement réalisées dans le projet COROT

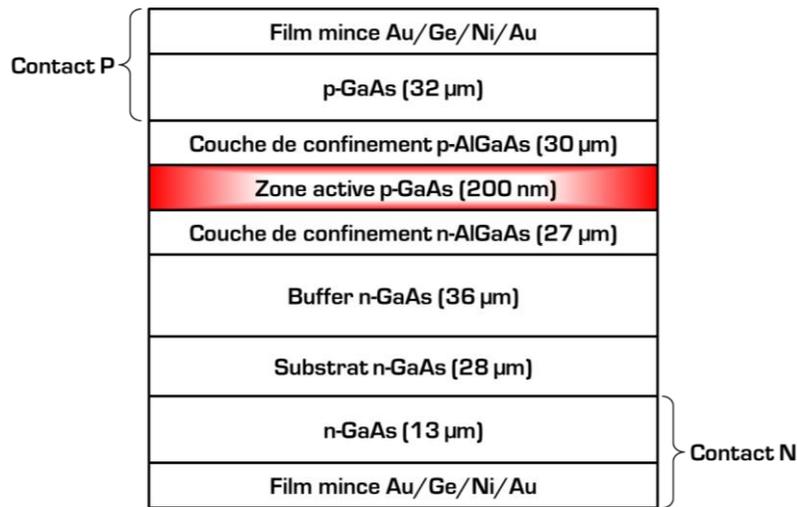
## III Caractérisations initiales des DELs : aspects électriques et optiques

Les caractérisations initiales des DELs permettent d'établir des modèles électriques et optiques constituant une base nécessaire pour l'analyse de défaillance. L'objectif de cette partie est de présenter les modèles électriques et optiques, construits à partir des mécanismes physiques détaillés au chapitre II, adaptés aux deux types de structures étudiées : une DEL DH GaAs et une DEL MQP GaN. Nous verrons que l'assemblage de ces composants peut jouer un rôle majeur dans la modélisation optique.

### III.1 Description technologique des DELs

#### III.1.1 DELs à Double Hétérostructure (DH) AlGaAs/GaAs

La figure III - 4 présente une vue en coupe de la puce à DH AlGaAs/GaAs à partir d'une analyse MEB/EDX réalisée par le CNES. La microsection, ainsi réalisée, a été révélée par un procédé d'attaque chimique par voie humide : peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) concentré à 30 % avec de l'hydroxyde d'ammonium (NH<sub>4</sub>OH) concentré à 58 %,



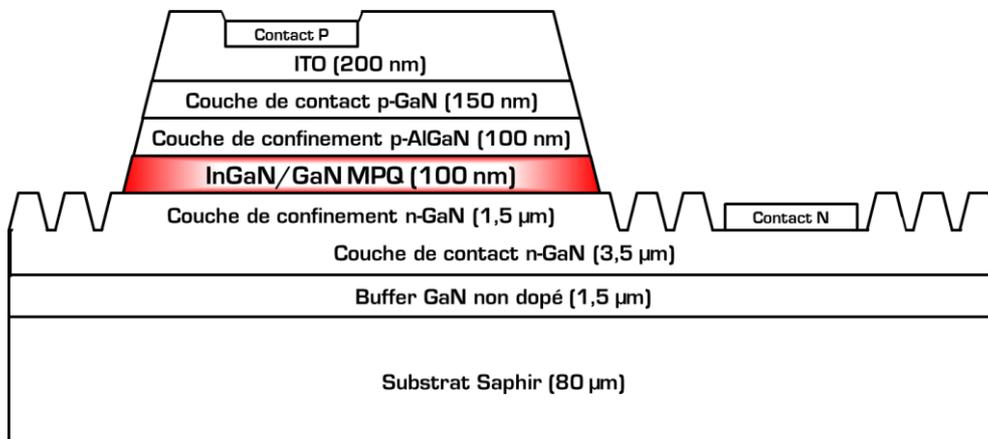
**Figure III - 4** Schématisation en coupe de la puce d'une DEL DH AlGaAs/GaAs avec ses différentes couches

La lumière Infra-Rouge (IR) est émise dans un angle de  $4\pi$  stéradians autour de la zone active (double hétérostructure) réalisée par Epitaxie à Jet Moléculaire (EJM) et composée d'une couche GaAs, d'épaisseur 200 nm, dopée P ( $\text{Be}/10^{15}$  à  $10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$ ) entourée par deux couches de confinement  $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ . La couche supérieure, d'épaisseur 30  $\mu\text{m}$ , est dopée P ( $\text{Be}/10^{17} < N_A < 5.10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ ) et la couche inférieure, d'épaisseur 27  $\mu\text{m}$ , est dopée N ( $\text{Si}/10^{17} < N_D < 5.10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ ). Cette dernière est déposée par EJM sur une couche de transition GaAs, d'épaisseur 36  $\mu\text{m}$ , dopée N ( $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ ), elle-même déposée sur un substrat GaAs, d'épaisseur 28  $\mu\text{m}$ , dopé N ( $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ ).

Le contact supérieur est composé d'une couche GaAs, dopée P<sup>+</sup> ( $\text{Be}/2.10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ ), et d'un film mince : système multicouches Au (500 nm)/Ge (500 nm)/Ni (600 nm)/Au (2  $\mu\text{m}$ ), déposé par pulvérisation cathodique, sur lequel le plot (Au) de contact P est brasé. Le contact inférieur est constitué d'une couche GaAs, d'épaisseur 13  $\mu\text{m}$ , dopée N<sup>+</sup> ( $\text{Si}/10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ ) et d'un film mince (multicouche Au/Ge/Ni/Au) déposé par pulvérisation cathodique sur lequel est déposée l'électrode P [alliage métallique  $\text{Au}_{95}\text{Sn}_5$ ] d'épaisseur 1  $\mu\text{m}$  est brasée. Les ordres de grandeur des niveaux de dopage sont issus de la littérature [101].

### III.1.2 DELs à Multi Puits Quantiques (MPQ) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$

La figure III - 5 illustre une vue en coupe (microsection) de la puce des DELs GaN étudiées.



**Figure III - 5** Schématisation en coupe de la puce d'une DEL MPQ InGaN/GaN avec ses différentes couches

Cette structure est constituée d'un substrat saphir épais, d'épaisseur 80  $\mu\text{m}$ , sur lequel est déposée une couche de transition GaN, d'épaisseur 1,5  $\mu\text{m}$ , non dopée. Au-dessus de cette

dernière, une couche GaN dopée N ( $\text{Si}/10^{17}\text{-}10^{19}\text{ cm}^{-3}$ ) d'épaisseur 5  $\mu\text{m}$  gravée, par attaque chimique humide ou gravure plasma ICP (Inductively Coupled Plasma), avec des plots de 5  $\mu\text{m}$  de diamètre et de 200 nm d'épaisseur est déposée. Cette couche sert de couche de contact sur laquelle est déposé le contact N composé d'un oxyde conducteur semi-transparent - Oxyde de Rhodium ( $\text{Rh}_2\text{O}$  - épaisseur 200 nm). La région active est constituée de trois puits quantiques InGaN/GaN (100 nm au total) au-dessus desquels se trouve une couche de confinement AlGaIn (100 nm) dopée P ( $\text{Mg}/10^{18}\text{ cm}^{-3}$ ). Le contact P ( $\text{Rh}_2\text{O}$ ), d'épaisseur 200 nm, est déposé sur une couche d'oxyde d'indium dopé à l'étain [ou ITO pour l'appellation anglaise : Indium Tin Oxide], elle-même déposée sur une couche GaN (150 nm) dopée P ( $\text{Mg}/4,45.10^{18}\text{ cm}^{-3}$ ) séparant l'ITO de la couche P d'AlGaIn.

Des analyses SIMS (INSA Toulouse) corrélées à des analyses RBS/PIXE (Laboratoire CENBG) et MEB/EDX (Laboratoire IMS) ont permis de déterminer la structure présentée dans la figure III - 5.

### III.1.3 Structure du boîtier d'encapsulation

L'encapsulation d'une "puce nue" est la phase terminale dans l'élaboration d'un composant commercial. Les différents assemblages permettent de :

- Guider la lumière de la puce nue vers l'application ou le système photonique ;
- Dissiper la chaleur émise par la puce durant son fonctionnement ;
- Protéger la puce des contraintes environnementales ;

Le boîtier d'encapsulation, de type TO47, est le même pour les deux types de DELs. Il est adapté aux contraintes environnementales qu'impose le domaine spatial. La figure III - 6 présente une vue en coupe de la structure du boîtier d'encapsulation.

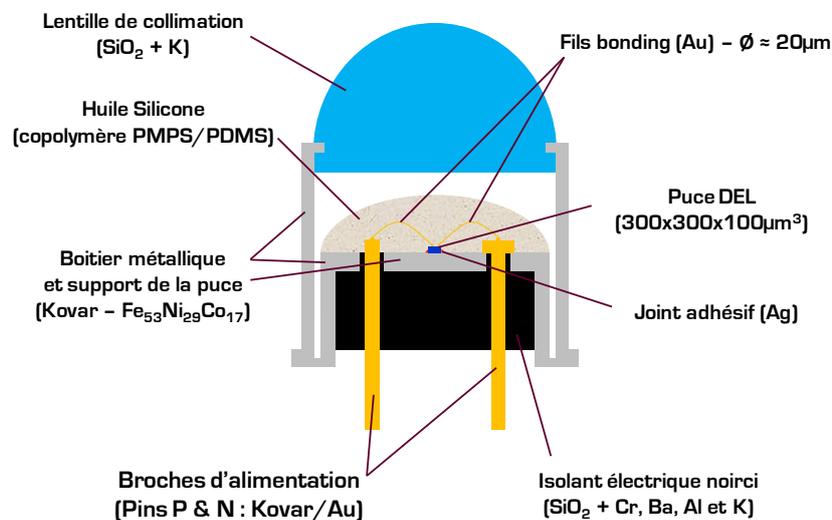


Figure III - 6 Schématisation en coupe du boîtier d'encapsulation des DELs OPTRANS

La base du boîtier est réalisée en Kovar ( $\text{Fe}_{53}\text{Ni}_{29}\text{Co}_{17}$ ) dans lequel une huile silicone transparente (copolymère :  $\text{PMPS}^9/\text{PDMS}^{10}$ ) enrobe la puce émettrice. Des analyses ATR et RMN  $^1\text{H}$  ont permis de déterminer la composition chimique de ce copolymère. La figure III - 7 présente la comparaison des spectres ATR d'échantillons non vieillis de PMPS, de PDMS et de l'huile silicone étudiée.

<sup>9</sup> PolyMéthylPhénylSiloxane

<sup>10</sup> PolyDiMéthylSiloxane

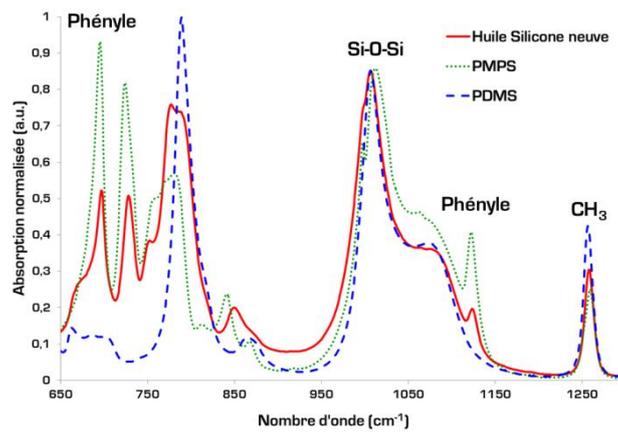


Figure III - 7 Comparaison de spectres ATR de trois échantillons neufs : PMPS, PDMS et huile silicone étudiée

Cet enrobage joue le rôle de protection des fils bondings et de la puce contre les agressions chimiques et les vibrations extérieures. Il permet également d'améliorer la sortance de la DEL et possède une transmittance supérieure à 80 % dans le domaine du visible (cf chapitre I).

Sur le même axe optique est disposée une lentille de collimation en verre (SiO<sub>2</sub>) permettant de réduire l'angle d'émission à 12 °. Une analyse MEB/EDX complétée par une analyse IR de type spectroscopie Raman a permis d'identifier la composition du verre. Le verre est donc dopé au potassium permettant ainsi de réduire la température du point de fusion de 1800 °C à 1400 °C. Ce dopage et le procédé thermique augmentent la dureté du verre (> 520 : classe 6 sur l'échelle de Knoop) [169, 170].

La lumière est émise par la puce (300x300x100 μm<sup>3</sup>) collée au support métallique (Kovar/Au) par un joint adhésif chargé à l'argent (Ag : 75 %) [171]. Celle-ci comporte des broches d'alimentation (Kovar/Au) qui viennent prendre le contact sur la puce. Il existe deux types de prise de contact :

- Contact à 1 fil bonding (Au) : Le contact supérieur est le contact P avec le fil (Au) et le contact inférieur (contact N) est collé au support métallique par le joint adhésif chargé à l'argent. Cette structure verticale est celle des DELs GaAs ;
- Contact à 2 fils bonding : Les deux contacts (N et P) sont pris sur la face supérieure de la puce émettrice. Cette disposition latérale est celle des DELs GaN ;

Une analyse MEB/EDX a permis de vérifier la composition du boîtier, du support métallique, du joint adhésif, des fils bonding et des broches d'alimentation.

L'isolation électrique des connecteurs d'alimentation est réalisée par un verre fortement dopé permettant l'absorption de lumière : "verre noirci" (SiO<sub>2</sub> + Cr, Ba, Al et K). Ce matériau est utilisé afin d'éviter l'émission de lumière par la face arrière du boîtier. Ce verre a été identifié par une spectroscopie Raman couplée à une analyse MEB/EDX.

L'ensemble des collaborations engagées avec des laboratoires nationaux, pour les analyses physico-chimiques ayant permis de confirmer les informations matériaux décrites précédemment sur les puces et leur assemblage, est synthétisé dans le tableau III - 7.

Laboratoire	Analyses physico-chimiques réalisées	Zone de la DEL concernée
IMS - Bordeaux	MEB/EDX	DEL entière (puce et packaging)
ICMCB - Bordeaux	Spectroscopie Raman	Lentille et isolant électrique
CENBG - Bordeaux	RBS/PIXE	Puce
INSA - Toulouse	SIMS	Puce
ISM - Bordeaux	ATR RMN <sup>1</sup> H	Huile silicone

Tableau III - 7 Analyses physico-chimiques et collaborations

## III.2 Extraction des paramètres électro-optiques des DELs

Cette partie est au centre de la méthodologie d'analyse de la physique des défaillances. En effet, elle s'appuie sur le chapitre II décrivant la théorie des phénomènes de transport et de transitions électroniques dans une DEL. Cette partie montre la mise en place d'un modèle électro-optique s'appuyant, non seulement sur les mesures électro-optiques, mais aussi sur les analyses physico-chimiques. De cette manière, chaque signature électrique et optique est clairement associée à chacune des parties de la structure du composant.

L'analyse par signature de défaillance sera donc simplifiée et permettra de guider les analyses physico-chimiques pour valider le modèle de défaillance établi.

### III.2.1 Modèles électriques équivalents des DELs et valeurs typiques

#### III.2.1.1 DELs DH AlGaAs/GaAs

La figure III - 8 propose la caractéristique  $I(V)$  typique d'une DEL DH AlGaAs/GaAs avec les différentes zones de fonctionnements associées à leurs paramètres électriques respectifs.

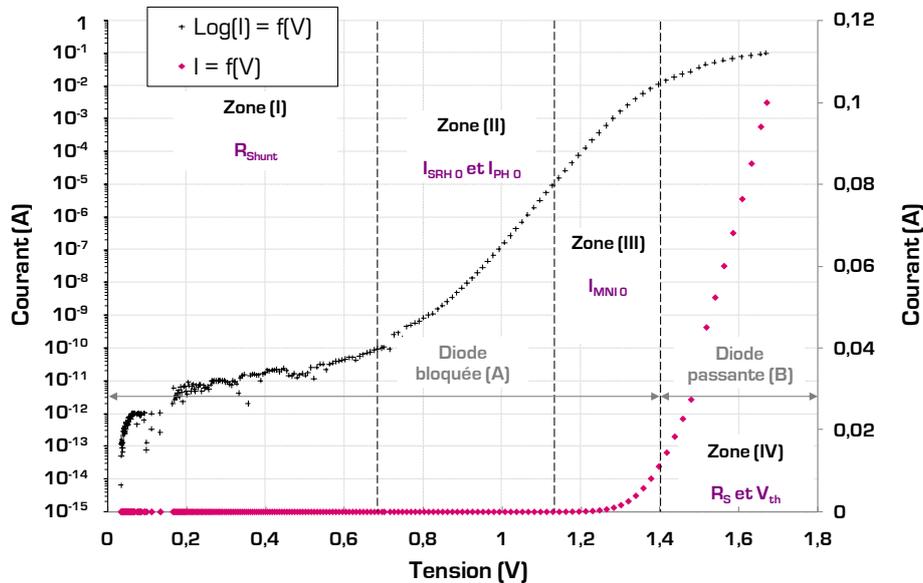


Figure III - 8 Caractéristique électrique typique d'une DEL DH AlGaAs/GaAs

Les quatre zones de fonctionnement correspondent aux quatre régimes d'injection de courant explicités au chapitre II. Les paramètres électriques  $R_{shunt}$ ,  $I_{SRH0}$ ,  $I_{PH0}$  et  $I_{MNI0}$ , sont extraits à partir de la caractéristique  $I(V)$  en échelle logarithmique. Les paramètres  $R_s$  et  $V_{th}$  sont, quant à eux, extraits depuis la caractéristique  $I(V)$  en échelle linéaire. La figure III - 9 propose un schéma électrique équivalent d'une DEL DH AlGaAs/GaAs.

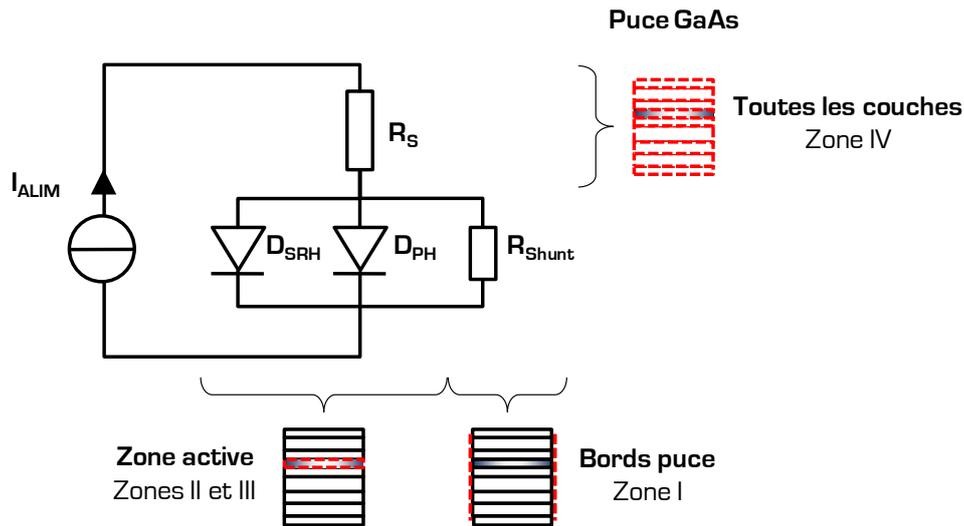


Figure III - 9 Schéma électrique équivalent d'une DEL DH AlGaAs/GaAs et localisation des paramètres sur la puce GaAs en fonction des zones de fonctionnement (I à IV)

Les diodes  $D_{SRH}$  et  $D_{PH}$  correspondent aux courants SRH et photonique respectivement. Les valeurs typiques des paramètres électriques sont référencées dans le tableau III - 8.

Paramètre	Modèle équivalent	Zone concernée	Courbe d'extraction	Valeur typique d'une DEL DH AlGaAs/GaAs à $T_j = 300\text{ K}$ et $I = 100\text{ mA}$	Références
$R_{shunt}$ ( $\Omega$ )	$R_{shunt}$	I	$\text{Log}(I) = f(V)$	$2.10^{10}$ à $5.10^{10}\ \Omega$	[101, 172]
$I_{SRHD}$ (A)	$D_{SRH}$	II	$\text{Log}(I) = f(V)$	$10^{-16}$ à $10^{-15}\text{ A}$	[101, 172]
$I_{PHD}$ (A)	$D_{PH}$	II	$\text{Log}(I) = f(V)$	$10^{-25}$ à $10^{-24}\text{ A}$	[101, 172]
$I_{MIND}$ (A)	-	III	$\text{Log}(I) = f(V)$	$10^{-14}\text{ A}$	[101, 172]
$V_{th}$ (V)	$V_{th}$	IV	$I = f(V)$	1,3 à 1,4 V	[101, 172]
$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_s$	IV	$I = f(V)$	1,7 à 2,4 $\Omega$	[101, 172]

Tableau III - 8 Valeurs typiques des paramètres électriques d'une DEL DH AlGaAs/GaAs

III.2.1.2 DELs MPQ InGaN/GaN

La figure III - 10 présente la caractéristique I(V) typique d'une DEL MPQ InGaN/GaN avec les différentes zones de fonctionnements associées à leurs paramètres électriques respectifs.

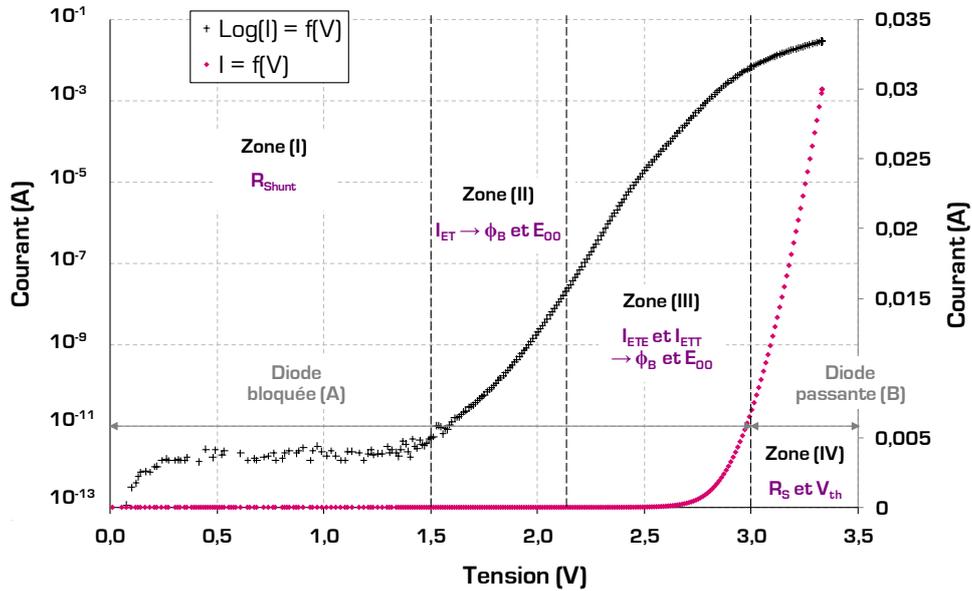


Figure III - 10 Caractéristique électrique typique d'une DEL MPQ InGaN/GaN

La figure III - 11 illustre le modèle électrique équivalent d'une DEL MPQ InGaN/GaN.

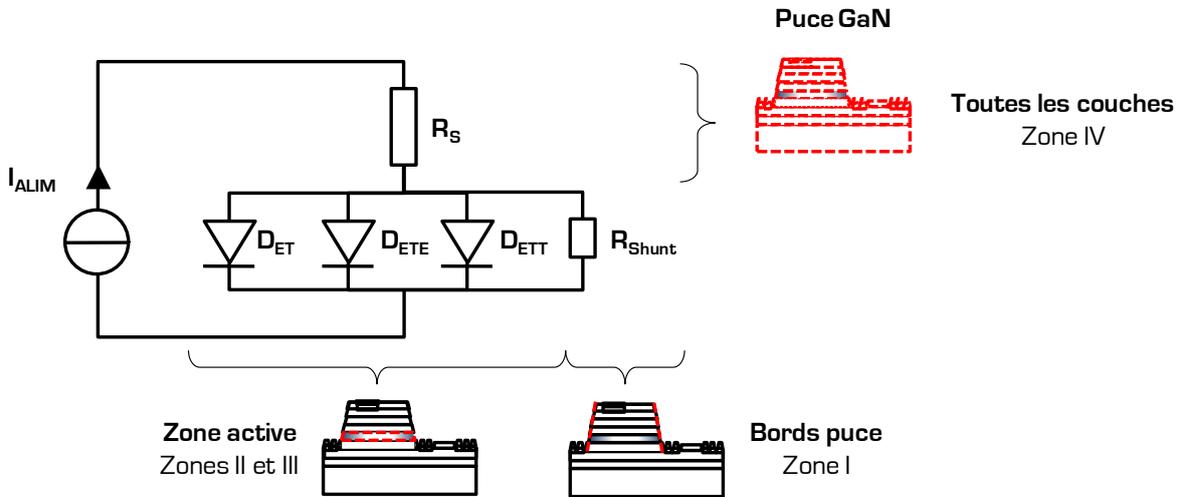


Figure III - 11 (a) Schéma électrique équivalent d'une DEL MPQ InGaN/GaN, (b) Localisation des paramètres sur la puce GaN en fonction des zones de fonctionnement [I à IV]

Les diodes  $D_{FE}$ ,  $D_{TFE}$  et  $D_{TE}$  correspondent aux courants FE, TFE et TE respectivement. Les valeurs typiques des paramètres électriques sont référencées dans le tableau III - 9.

Paramètre	Modèle équivalent	Zone concernée	Courbe d'extraction	Valeur typique d'une DEL MPQ InGaN/GaN @ $T_j = 300$ K et $I = 30$ mA	Références
$R_{Shunt}$ ( $\Omega$ )	$R_{Shunt}$	I	$\text{Log}(I) = f(V)$	$4.10^{11}$ à $7.10^{11} \Omega$	[29, 115, 117]
$\phi_B$ (eV)	$D_{ET}$ , $D_{ETE}$ et $D_{ETT}$	II et III	$\text{Log}(I) = f(V)$	1,6 à 1,7 eV	[29, 115, 117]
$E_{OO}$ (meV)	$D_{ET}$ , $D_{ETE}$ et $D_{ETT}$	II et III	$\text{Log}(I) = f(V)$	80 à 100 meV	[29, 115, 117]
$V_{th}$ (V)	$V_{th}$	IV	$I = f(V)$	1,82 à 1,83 V	[29, 115, 117]
$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_s$	IV	$I = f(V)$	8,3 à 8,6 $\Omega$	[29, 115, 117]

Tableau III - 9 Valeurs typiques des paramètres électriques d'une DEL InGaN/GaN

### III.2.2 Modèles optiques des DELs et valeurs typiques

#### III.2.2.1 DELs DH AlGaAs/GaAs

Les modèles optiques des DELs GaAs se basent sur les trois principaux mécanismes de transitions électroniques que nous avons détaillés au chapitre II :

- L'émission spontanée ;
- Le gain optique ;
- L'effet Stark ;

La figure III - 12 rappelle les différentes zones de modélisation du spectre optique d'une DEL DH GaAs.

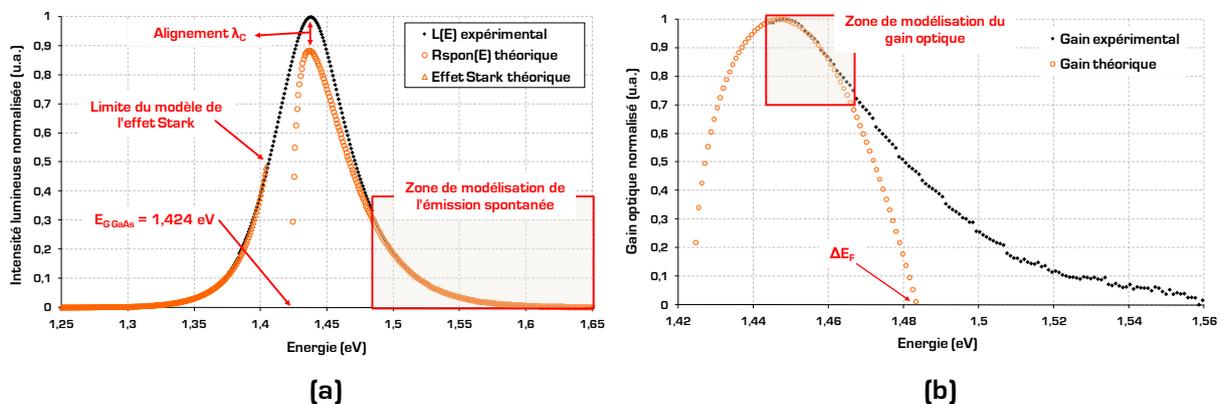


Figure III - 12 (a) Zones de modélisation du spectre optique normalisé d'une DEL DH GaAs, (b) Zone de modélisation du gain optique normalisé d'une DEL DH GaAs

Les modèles de l'effet Stark et de l'émission spontanée,  $R_{spont}(E)$ , correspondent au modèle théorique complet du spectre optique  $L(E)$  de la lumière émise par la puce seule. Les différences que l'on observe sont dues à la limitation des modèles :

- L'effet Stark possède un modèle valable jusqu'à une énergie limite de 1,41 eV ;
- L'émission spontanée se modélise sur l'alignement des spectres théorique et expérimental aux hautes énergies ( $> 1,47$  eV). La différence du pic théorique avec le modèle expérimental pour des énergies comprises entre 1,424 eV et 1,47 eV est due au gain optique ;

Le tableau III - 10 donne les valeurs typiques des paramètres optiques liés à la DH d'une DEL GaAs.

Paramètre	Courbe d'extraction	Valeur typique d'une DEL DH	
		AlGaAs/GaAs : $T_j = 300 \text{ K et } I = 100 \text{ mA}$	
$K_{\text{Spon}} (\text{cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{1/2})$	R <sub>spon</sub> (hv)	$10^4$ à $10^5$	[28, 101, 115]
$\tau_r$ (s)	Log(I) = f(V)	$10^{-10}$ à $10^{-9}$	[29, 115, 117]
B ( $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Log(I) = f(V)	$10^{-11}$ à $10^{-10}$	[29, 115, 117]
$\chi_{\text{VC}}$ (m)	-	qq Å	[28, 101, 115]
$\Delta E_F$ (eV)	$\gamma$ (hv)	1,4 à 1,5	[28, 101, 115]
$\gamma_{\text{max}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\gamma$ (hv)	$10^3$ à $10^4$	[28, 101, 115]
$\beta$ (meV)	$R_s$ ( $\xi$ )	50 à 200	[28, 101, 115]
$r_0$	$R_s$ ( $\xi$ )	$10^3$ à $10^5$	[28, 101, 115]
F (V/m)	$R_s$ ( $\xi$ )	$10^6$ à $10^7$	[28, 101, 115]

**Tableau III - 10** Valeurs typiques des paramètres optiques de la DH d'une DEL AlGaAs/GaAs

On remarque la complémentarité des modèles électriques et optiques : les paramètres B et  $\tau_r$  sont également estimés électriquement.

### III.2.2.2 DELs MPQ InGaN/GaN

Les modèles optiques théoriques d'une structure MPQ de DELs GaN sont également basés sur les trois mécanismes de transitions électroniques (émission spontanée, effet Stark et gain optique). Cependant, les expressions de ces modèles diffèrent de celles d'une DH GaAs comme nous l'avons montré au chapitre II.

Le tableau III - 11 expose les valeurs typiques des paramètres optiques liés à la structure MPQ de la puce d'une DEL GaN.

Paramètre	Courbe d'extraction	Valeur typique d'une DEL MPQ	
		InGaN/GaN : $T_j = 300 \text{ K et } I = 30 \text{ mA}$	
$K_{\text{Spon}} (\text{cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{1/2})$	R <sub>spon</sub> (hv)	$10^4$ à $10^3$	
$\tau_r$ (s)	Log(I) = f(V)	$10^{-9}$	
$\gamma_{\text{max}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\gamma$ (hv)	$10^5$ à $10^6$	
$\chi_{\text{VC}}$ (m)	-	0,4 à 0,5 Å	
m	R <sub>spon</sub> (hv)	1,1 à 1,2	
$\Delta E_F$ (eV)	R <sub>spon</sub> (hv)	2,9 à 3,1	
$\alpha_{2D}$ ( $\text{m}^{-1}$ )	$\gamma$ (hv)	$10^5$ à $5 \cdot 10^5$	[28, 101, 115]
$\epsilon_{c1}$ (meV)	$\gamma$ (hv)	150	
$\epsilon_{v1}$ (meV)	$\gamma$ (hv)	-40	
$\beta$ (meV)	$R_s$ ( $\xi$ )	60 à 180	
$r_0$	$R_s$ ( $\xi$ )	450 à 550	
F (V/m)	$R_s$ ( $\xi$ )	$10^7$ à $10^8$	

**Tableau III - 11** Valeurs typiques des paramètres optiques d'une structure MPQ de la puce d'une DEL InGaN/GaN

La figure III - 13 compare les modèles théoriques à la mesure expérimentale du spectre optique normalisé d'une DEL MPQ GaN.

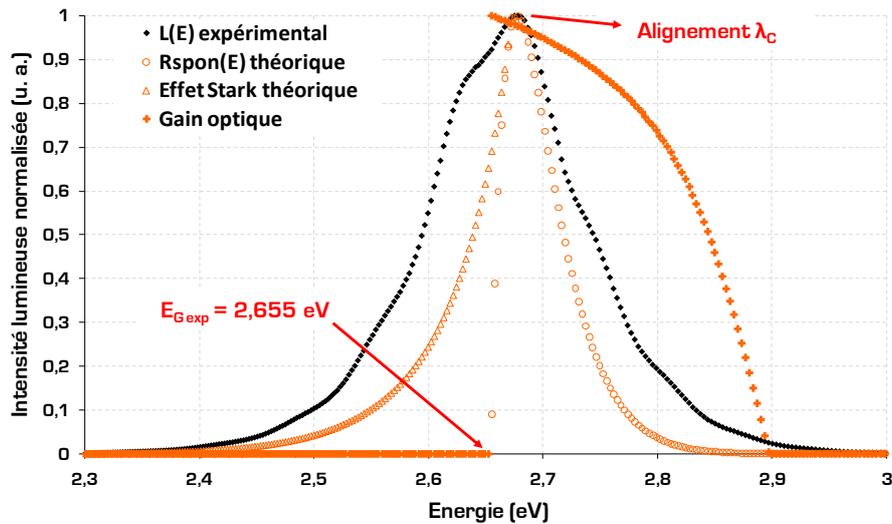


Figure III - 13 Modèles du spectre optique normalisé d'une DEL MPQ GaN

On remarque une déformation du spectre optique expérimental par rapport au spectre théorique. Le modèle théorique tient compte du fait que les bandes de conduction et de valence du GaN sont non-paraboliques, et que le gain dans le puits quantique est quasiment constant. Les pics observés à des énergies inférieures et supérieures à celle de la lumière de la DEL ne sont donc pas dus à ce phénomène. Le spectre théorique est un spectre prenant en compte les mécanismes physiques intervenant dans la puce émettrice uniquement. Or, le spectre expérimental est une mesure de la lumière émise en sortie de la DEL assemblée. Par conséquent, il s'agit d'un phénomène extérieur à la puce émettrice qui déforme et élargit le spectre expérimental.

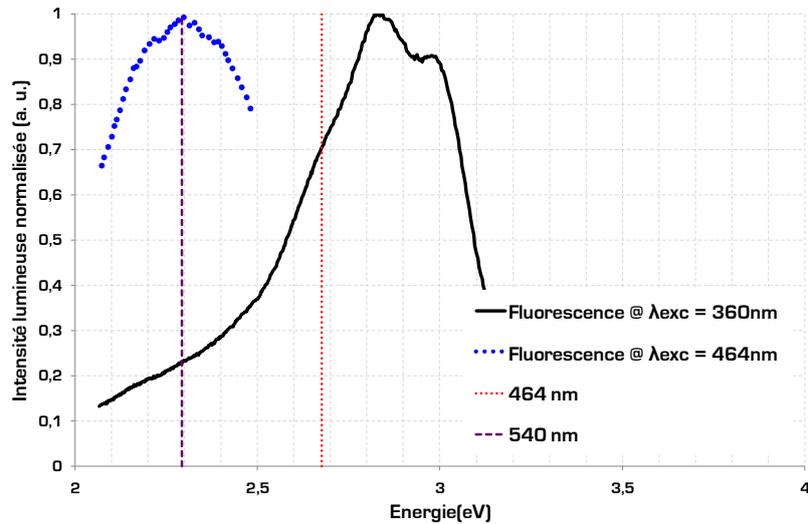
La longueur d'onde centrale des DELs GaAs se trouve dans le proche IR. En règle générale, les pertes optiques pour les polymères utilisés dans les assemblages de DELs (huiles silicones) dans le proche IR (850 nm) sont inférieures à 0,03 dB/cm [82, 173]. Ceci explique que le spectre optique des DELs GaAs n'est pas déformé.

En revanche, pour des longueurs d'onde se rapprochant du bleu et de l'UV (cas des DELs GaN) un phénomène très courant dans les matériaux polymères peut intervenir : l'émission de fluorescence de l'huile silicone [174-176]. L'hypothèse que l'on peut donc émettre est que la lumière de la puce est absorbée en partie par l'huile silicone qui réémet en fluorescence.

Pour confirmer cette hypothèse de fluorescence, nous avons excité l'huile silicone, présente dans l'assemblage des DELs étudiées dans ce chapitre, à deux longueurs d'onde spécifiques :

- 360 nm : ceci permet de vérifier la sensibilité de l'huile aux rayonnements UV ;
- 464 nm : cette longueur d'onde est la longueur d'onde centrale de la puce de la DEL. Ceci permet de vérifier l'émission de fluorescence lorsque l'huile silicone est excitée par la lumière de la DEL (conditions réelles) ;

La figure III - 14 montre le spectre d'émission de fluorescence d'un échantillon d'huile silicone neuf excité à 360 nm et à 464 nm.



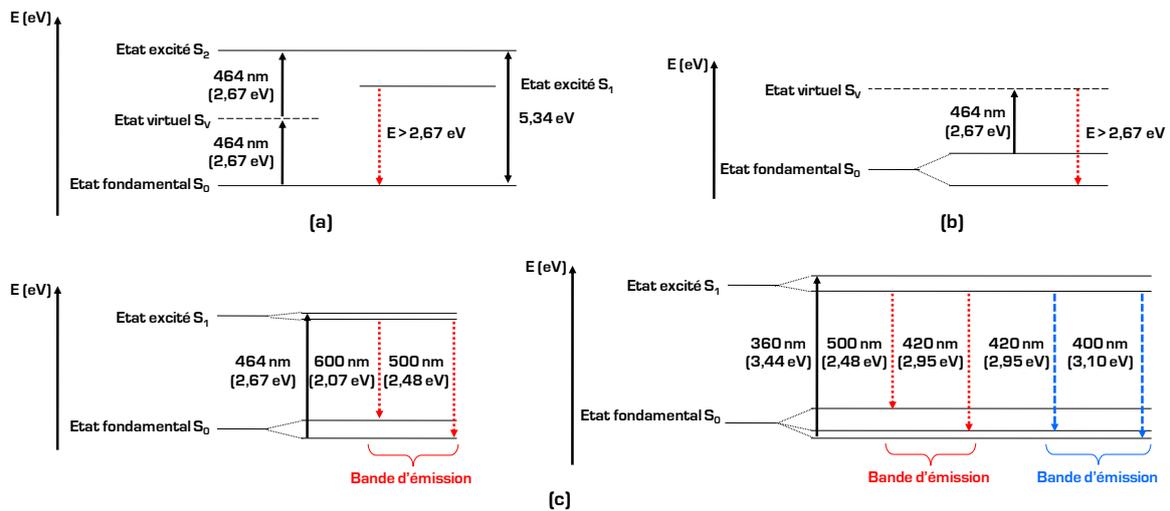
**Figure III - 14** Spectres d'émission de fluorescence d'un échantillon d'huile silicone neuf excité à 360 nm et 464 nm

Le spectre de fluorescence de l'huile silicone, excitée dans l'UV (360 nm), confirme l'émission de fluorescence aux énergies correspondantes à celles de la lumière émise par la DEL (2,672 eV  $\rightarrow$  464 nm). Lorsque le polymère d'enrobage est excité à la longueur d'onde de la lumière émise par la puce (464 nm), une émission de fluorescence apparaît avec un pic d'émission à 540 nm. Ceci valide l'hypothèse émise par l'analyse des spectres optiques et permet de localiser le phénomène physique expliquant la déformation du spectre GaN.

Pour expliquer l'origine physique de l'émission de fluorescence et bâtir les modèles photoniques correspondants, nous avons émis plusieurs hypothèses suivant les zones énergétiques :

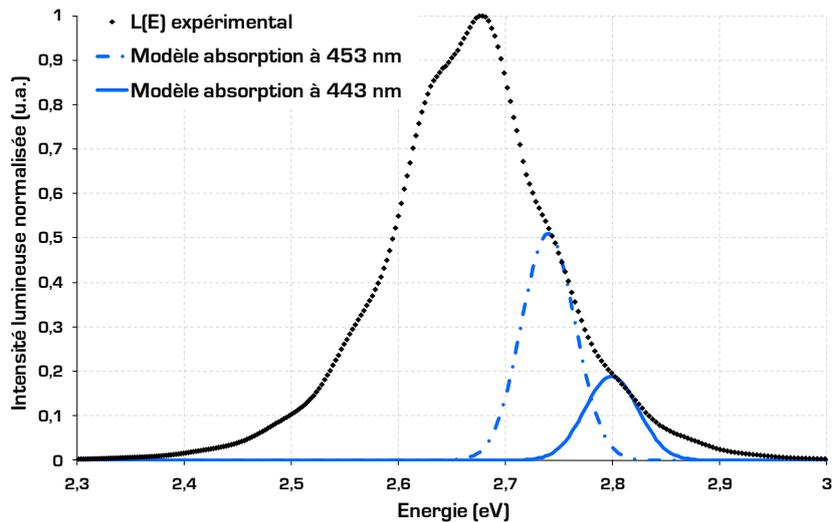
- Zone d'énergies supérieures à celle de l'émission de la DEL (2,67 eV), deux hypothèses ont été émises :
  - Hypothèse 1 : la lumière émise par la puce est absorbée par l'huile silicone sous forme d'absorption à deux photons, ce qui supposerait des non-linéarités dans le spectre d'absorption de l'huile silicone ;
  - Hypothèse 2 : le phénomène Raman Anti-Stokes est effectif dans l'huile silicone. Les vibrations des molécules fourniraient alors un gain d'énergie suffisant pour émettre à des énergies supérieures à 2,67 eV ;
- Hypothèse 3 : un phénomène d'absorption/réémission de fluorescence est effectif et vient déformer le spectre à des énergies supérieures et inférieures à celle de l'émission de la DEL (2,67 eV) ;

Les modèles photoniques des trois hypothèses émises sont présentés par la figure III - 15. L'huile silicone est modélisée par un état singulet excité  $S_1$  et un état singulet fondamental  $S_0$ , tous deux à plusieurs niveaux vibrationnels. Pour les modèles d'absorption à deux photons et Raman Anti-Stokes, un état virtuel théorique est introduit afin de clarifier le phénomène.



**Figure III - 15** Diagrammes de Jablonski de l'huile silicone pour trois hypothèses : (a) Absorption à deux photons, (b) Phénomène Raman Anti-Stokes, (c) Processus d'absorption/réémission de fluorescence

L'absorption à deux photons et le mécanisme Raman Anti-Stokes sont localisés sur le spectre optique expérimental de la DEL par la figure III - 16.



**Figure III - 16** Spectre optique d'une DEL GaN : localisation des phénomènes d'absorption à deux photons et Raman Anti-Stokes

Il est possible pour un atome ou une molécule d'absorber "simultanément" deux photons (figure III - 15a). L'absorption à deux photons est donc une transition optique entre deux états quantiques mettant en jeu la présence quasi-simultanée de deux photons. L'atome se désexcite d'abord non radiativement vers un état d'énergie intermédiaire  $S_1$ , puis se désexcite vers son niveau fondamental  $S_0$  en émettant un photon d'énergie supérieure à l'énergie des photons incidents. Ce phénomène est la fluorescence par désexcitation des états créés par excitation à deux photons. Les performances actuelles des détecteurs à avalanche à base d'un semi-conducteur (Si ou GaAs) permettent depuis peu la détection de ces événements peu probables. En effet, l'intensité lumineuse utilisée doit être très grande (densité de puissance  $\gg 10^9$  W/cm<sup>2</sup>) pour que la probabilité d'une absorption à deux photons soit suffisamment importante pour être observable. Des impulsions de très courte durée ( $< 200$  fs) sont nécessaires afin d'atteindre des intensités suffisantes à l'observation de ce phénomène [177]. Cet effet est dû aux propriétés non-linéaires qui règnent au point focal du matériau cible (huile silicone) du fait de la très forte concentration d'énergie. L'hypothèse de l'absorption à deux photons n'est donc valable que si l'on suppose des

non-linéarités dans le spectre d'absorption de l'huile silicone. La densité de puissance émise par les DELs étant trop faible ( $25 \text{ W/cm}^2$  pour les DELs GaAs et  $2,9 \text{ W/cm}^2$  pour les DELs GaN), permet d'écarter cette hypothèse.

La seconde hypothèse fait référence à l'effet Raman Anti-Stokes localisé au même endroit que l'hypothèse d'absorption à deux photons (figure III - 16). En mécanique quantique, la diffusion Raman est décrite comme l'excitation d'un état virtuel, plus bas en énergie qu'une transition électronique réelle et sa "désexcitation" vers un état vibrationnel réel de l'état fondamental. Un tel évènement de diffusion intervient en moins de  $10^{-14} \text{ s}$  [178]. A température ambiante, une petite fraction des molécules du matériau étudié sont dans des états vibrationnellement excités, et la diffusion Raman, à partir de ces molécules vibrationnellement excitées les ramènent dans leur état fondamental. Dans ces conditions, le photon diffusé apparaît avec une énergie supérieure à celle du photon excitateur comme illustré sur la figure III - 15b. Ainsi, le photon incident prélève de l'énergie à des molécules pour les ramener à un niveau vibrationnel plus faible, ici de  $S_v$  au niveau le plus bas de  $S_0$ . L'effet Raman Anti-Stokes est visible dans les domaines de l'UV jusqu'à l'IR. Or, dans l'UV, la fluorescence des matériaux polymères peut-être beaucoup plus intense que l'effet Raman au point de l'occulter totalement. L'utilisation de lasers proche IR permet de limiter sinon d'éliminer les effets néfastes de la fluorescence. Notre point d'intérêt étant dans le domaine du bleu/UV, ceci nous a permis d'écarter l'hypothèse du phénomène Raman Anti-Stokes qui est généralement très faible en intensité lumineuse par rapport à la fluorescence et ne permet pas d'expliquer une émission de fluorescence de 20 % (à 443 nm) à 50 % (à 453 nm) dans le spectre optique expérimental de la DEL (figure III - 16).

Le phénomène d'absorption/réémission de fluorescence est donc l'hypothèse la plus probable pour des intensités de fluorescence aussi importantes que celles présentes dans le spectre optique de la DEL. La figure III - 17 localise les zones d'absorption/réémission de fluorescence pour les énergies supérieures et inférieures à celles de la longueur d'onde centrale de la DEL GaN.

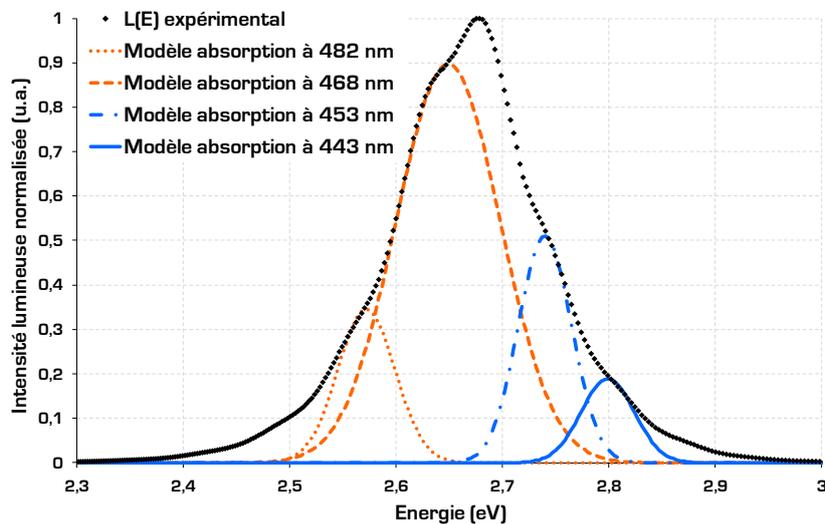
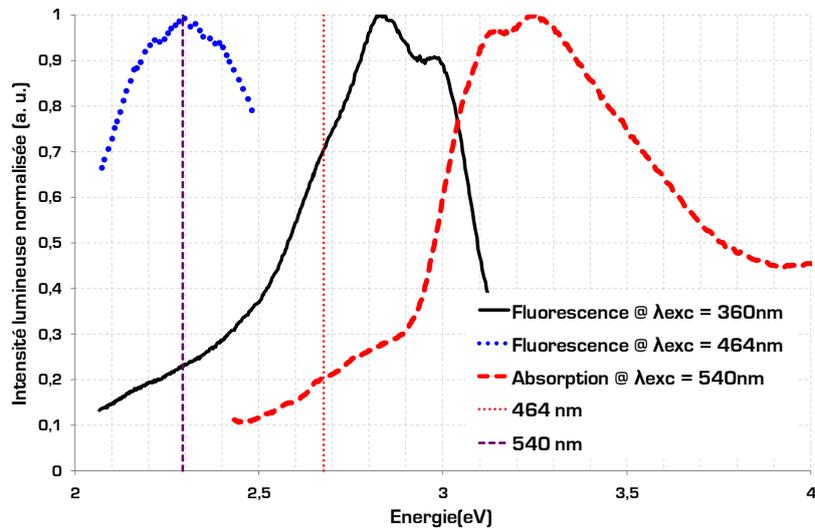


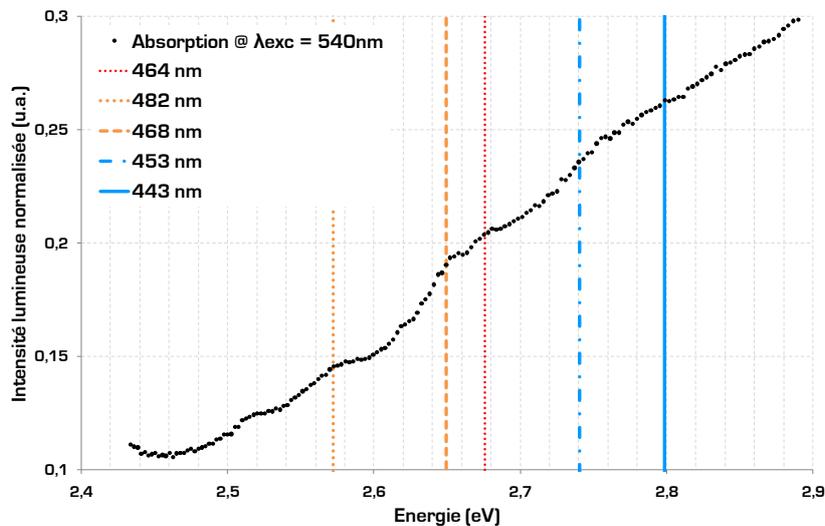
Figure III - 17 Spectre optique d'une DEL GaN : localisation des phénomènes d'absorption/réémission de fluorescence

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons poursuivi l'étude de fluorescence de l'huile silicone en mesurant le spectre d'absorption à une longueur d'onde d'observation correspondante au maximum (540 nm) de l'émission de fluorescence de l'huile excitée à 464 nm. La figure III - 18 rappelle les spectres d'émission de fluorescence de l'échantillon d'huile silicone neuf excité à 360 nm et à 464 nm, en rajoutant le spectre d'absorption à 540 nm.



**Figure III - 18** Spectres d'émission de fluorescence d'un échantillon d'huile silicone neuf, excité à 360 nm et 464 nm, superposés au spectre d'absorption des fluorophores de l'huile excitée à 540 nm

La symétrie entre le spectre d'émission à 360 nm et le spectre d'absorption des fluorophores à 540 nm confirme le processus d'absorption/réémission de fluorescence. De plus, en focalisant sur la zone énergétique correspondante aux processus d'absorption à des énergies inférieures et supérieures à celle de la longueur d'onde centrale de la DEL (464 nm, soit 2,67 eV), on retrouve les quatre pics d'absorption. La figure III - 19 présente la fenêtre énergétique du spectre d'absorption à 540 nm en indiquant les longueurs d'onde absorbées.



**Figure III - 19** Zoom sur la fenêtre énergétique (autour de 464 nm) du spectre d'absorption de fluorescence d'un échantillon d'huile silicone neuf excité à 540 nm

Ceci confirme les modèles optiques d'absorption de la figure III - 17, ainsi que l'hypothèse du processus d'absorption/réémission de fluorescence par les fluorophores. Le modèle photonique est proposé en figure III - 15c avec deux émissions de fluorescence :

- Excitation 464 nm : émission de fluorescence de 500 nm à 600 nm avec un maximum à 540 nm ;
- Excitation UV [360 nm] : émission de fluorescence de 400 nm à 420 nm avec un pic à 415 nm, et de 420 nm à 500 nm avec des pics à 435 nm, 443 nm, 453 nm, 464 nm, 468 nm et 482 nm ;

Grâce au spectre d'excitation et aux spectres d'émission, on peut calculer le rendement de fluorescence défini par le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons

absorbés par les molécules fluorophores [158]. Ce rapport est généralement compris entre 0,05 et 1. Son expression est donnée par l'équation III - 4.

$$\eta_{\text{fluorescence}} = \frac{I_{\text{fluor}}}{I_{\text{abs}}} \quad \text{Équation III - 4}$$

Le tableau III - 12 présente les valeurs du rendement de fluorescence de l'huile silicone étudiée pour les domaines de fluorescence aux deux excitations analysées.

Longueur d'onde d'excitation (nm)	Pic de fluorescence (nm)	$\eta_{\text{Fluorescence}}$ (%)
360	415	27,32
	435	29,74
	443	28,94
	453	24,51
	464	21,01
	468	19,49
	482	14,63
464	540	99,16

Tableau III - 12 Valeurs du rendement de fluorescence de l'huile silicone excitée à 360 nm et 464 nm

On observe un excellent rendement de fluorescence (> 99 %) lorsque l'huile silicone est excitée par la lumière de la DEL, soit à 464 nm.

Pour expliquer l'origine du mécanisme d'absorption/réémission de fluorescence, nous avons réalisé une analyse RMN <sup>1</sup>H et une spectrométrie de masse. L'objectif de ces analyses physico-chimiques est de détecter la présence de molécules fluorophores responsables de l'absorption de la lumière de la DEL et de sa réémission en fluorescence. La figure III - 20 présente le spectre RMN <sup>1</sup>H et le spectre de masse d'un échantillon d'huile silicone neuf.

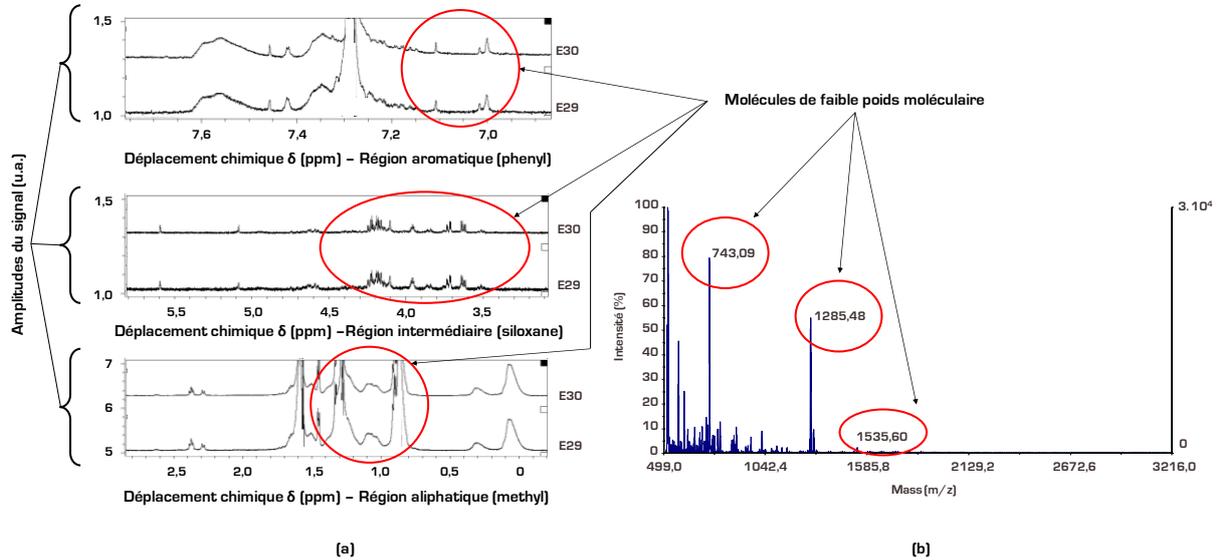


Figure III - 20 (a) Spectres RMN des différentes régions de deux échantillons d'huile silicone (E29 et E30) extraite de l'assemblage des DELs GaN, (b) Spectre de masse de l'échantillon E29

Les spectres RMN ont permis de localiser la présence de molécules de faible poids moléculaire (Petites Molécules : PM) dans les différentes régions correspondantes aux motifs phényle, méthyle et siloxane de l'huile silicone étudiée. Les zones entourées définissent les pics correspondants aux PM. Leur présence a été confirmée par un spectre de masse avec trois pics indiquant les PM. L'origine du mécanisme d'absorption/réémission de fluorescence réside dans l'existence de PM jouant le rôle de fluorophores.

Ce phénomène de fluorescence montre l'impact de l'assemblage sur les propriétés optiques de la DEL : une différence notable est remarquable entre l'émission de la puce seule et l'émission mesurée en sortie de la DEL assemblée. Nous allons voir, dans la partie suivante, l'évolution de cet impact lorsque le composant est soumis à un vieillissement en conditions opérationnelles.

## IV Application de la méthodologie sur les DELs à faible puissance

Nous avons vu, dans la partie II de ce chapitre, que différents tests de vieillissements (radiations et thermiques) ont été appliqués sur les technologies GaAs et GaN dans le cadre du projet COROT. Nous situerons donc notre étude en définissant l'impact de ces vieillissements sur la puissance optique de sortie, paramètre fonctionnel des DELs. Ceci permettra de justifier le choix de l'étude en stockage actif des DELs GaAs et GaN. L'objectif principal de cette partie est de justifier de l'intérêt des deuxième et troisième étapes de la méthodologie d'analyse de défaillance proposée dans ce mémoire. La seconde étape permet, à partir des signatures électriques de défaillance et optiques, de localiser la dégradation. Elle sert également de guide pour conduire les analyses physico-chimiques grâce auxquelles nous aurons une confirmation du/des mécanisme(s) physique(s) mis en jeu dans le processus de dégradation (troisième étape).

### IV.1 Impact des différents types de vieillissement et positionnement de l'étude

Le paramètre fonctionnel majeur d'une DEL est la puissance optique. L'impact des différents types de vieillissement va donc être comparé par rapport à ce paramètre. Le critère de défaillance exigé par le cahier des charges est de 20 % de pertes sur la puissance optique.

#### IV.1.1 Impact des radiations sur la puissance optique des DELs GaAs et GaN

Le tableau III - 13 présente l'ensemble des pertes de puissance optique avant et après irradiation aux protons (flux :  $10^8$  à  $3.10^8$  protons.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, fluences :  $10^{10}$  à  $10^{12}$  protons.cm<sup>-2</sup>) de :

- Neuf DELs GaAs alimentées à 100 mA avec une température du boîtier  $T_p$  de 300 K ;
- Neuf DELs GaN alimentées à 30 mA à une température du boîtier  $T_p$  de 300 K ;

Lot de 3 DELs	Energie protons (meV)	Pertes optiques de chaque DEL après vieillissement (%)			Taux de défaillance (%)
GaAs 31, 32, 33	30	23,79	25,25	19,03	66,67
GaAs 40, 42, 43	40	22,92	18,49	18,43	33,33
GaAs 34, 37, 38	50	19,69	29,41	21,44	66,67
GaN 30, 35, 37	30	10,05	8,13	8,96	0
GaN 59, 60, 67	40	8,88	9,05	7,21	0
GaN 38, 47, 58	50	7,02	7,59	7,35	0

**Tableau III - 13** Impact des radiations protons sur la puissance optique des DELs GaAs @ 100 mA et GaN @ 30 mA

Les pertes de puissance optique des DELs GaAs varient de 19 à 30 % avec un taux de défaillance global s'élevant à 44,44 %. Les pertes de puissance optique des technologies GaN s'étalent de 8 à 11 % avec taux de défaillance nul sur l'ensemble des neuf DELs.

Le tableau III - 14 présente l'ensemble des pertes de puissance optique avant et après irradiation aux rayons gammas de :

- Trois DELs GaAs alimentées à 100 mA avec une température du boîtier  $T_p$  de 300 K ;
- Trois DELs GaN alimentées à 30 mA à une température du boîtier  $T_p$  de 300 K ;

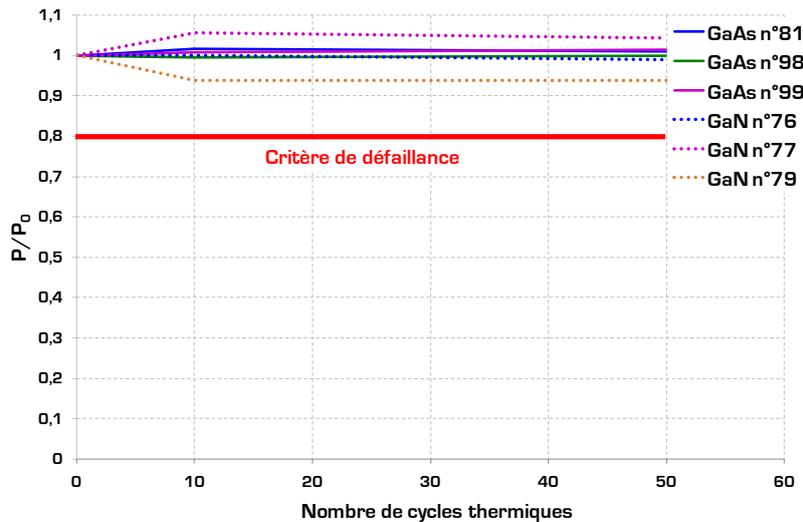
Lot de 3 DELs	Doses cumulées (krad)	Pertes optiques de chaque DEL après vieillissement (%)			Taux de défaillance (%)
GaAs 28, 29, 30	1, 2, 5, 10	2,15	1,00	0,97	0
GaN 27, 28, 29	1, 2, 5, 10	2,48	2,20	2,71	0

**Tableau III - 14** Impact des radiations aux rayons gammas sur la puissance optique des DELs GaAs @ 100 mA et GaN @ 30 mA

Le taux de défaillance pour les deux filières technologiques est nul avec des pertes de puissance optique < 3 %.

### IV.1.2 Impact des vieillissements thermiques sur la puissance optique des DELs GaAs et GaN

L'impact du vieillissement en cycles thermiques (-55 °C / + 125 °C et 15 minutes/palier) sur la puissance optique des trois DELs GaAs, alimentées à 100 mA, et trois DELs GaN, alimentées à 30 mA, est présenté par la figure III - 21. Les DELs ont été caractérisées à une température du boîtier  $T_p$  de 300 K.



**Figure III - 21** Impact des cycles thermiques sur la puissance optique de DELs GaAs @ 100 mA et GaN @ 30 mA

Le taux de défaillance est nul pour les deux filières technologiques :

- DELs GaAs : pertes < 1 % voire amélioration de la puissance optique de 1,5 % ;
- DELs GaN : pertes < 7 % voire amélioration de la puissance optique de 6 % ;

La figure III - 22 indique la perte de puissance optique en fonction du temps de vieillissement (1000 h) du stockage passif de trois DELs GaAs ( $I_{\text{alim}} = 100$  mA) et trois DELs GaN ( $I_{\text{alim}} = 30$  mA). Elles ont été caractérisées à une température de boîtier  $T_p$  de 300 K.

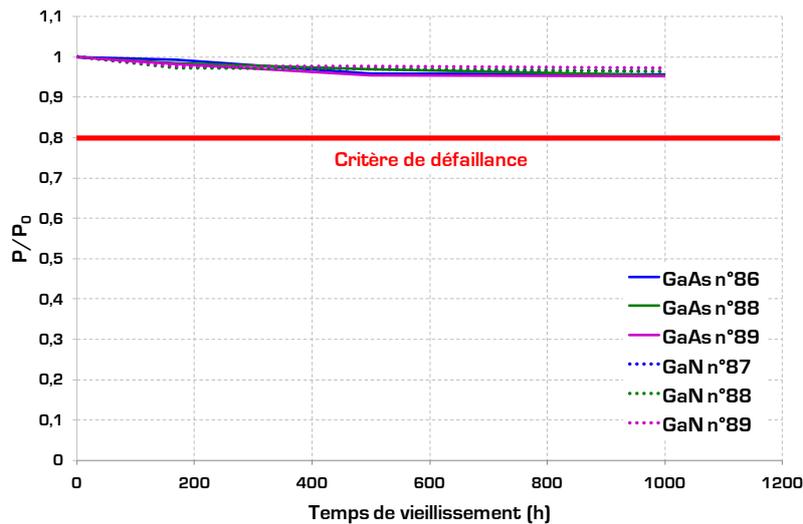


Figure III - 22 Impact du stockage passif sur la puissance optique de DELs GaAs @ 100 mA et GaN @ 30 mA

Le taux de défaillance des DELs GaAs et GaN est nul :

- DELs GaAs : pertes de puissance optique < 5 % ;
- DELs GaN : pertes de puissance optique < 4 % ;

La figure III - 23 présente la variation de puissance optique de trois DELs GaAs ( $I_{lim} = 100$  mA) et trois DELs GaN ( $I_{lim} = 30$  mA) au cours du temps de vieillissement en stockage actif jusqu'à 1500 h. Elles ont été caractérisées à une température de boîtier  $T_p$  de 300 K.

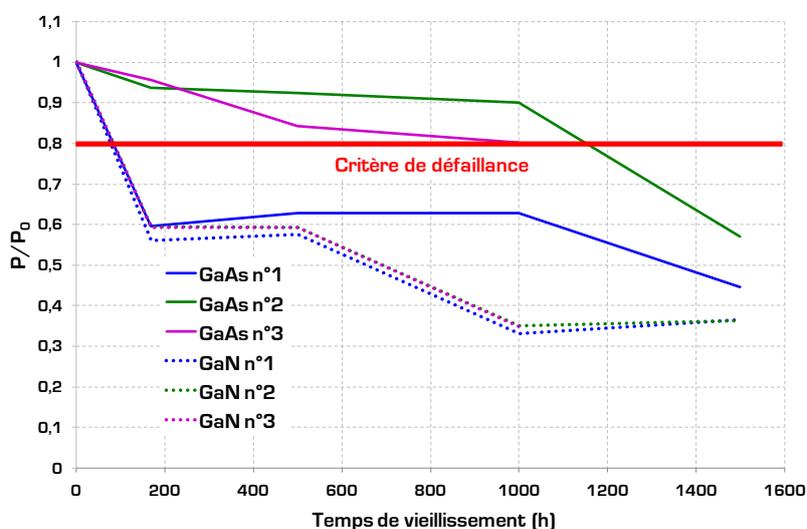


Figure III - 23 Impact du stockage actif sur la puissance optique de DELs GaAs @ 100 mA et GaN @ 30 mA

Le taux de défaillance est de 100 % pour les DELs GaN avec des pertes optiques atteignant un maximum de 65 % à 1500 h. Le taux de défaillance des DELs GaAs est de 33,33 % à 1000 h et de 100 % à 1500 h, avec des pertes optiques variant de 43 à 55 % à 1500 h.

### IV.1.3 Synthèse de l'impact des vieillissements sur la puissance optique de DELs GaAs et GaN et positionnement de l'étude

Le tableau III - 15 et le tableau III - 16 résument l'impact des différents types de vieillissements effectués dans le projet COROT sur la puissance optique de DELs GaAs et GaN.

Technologie	Pertes maximales de puissance optique après vieillissement				
	Radiations protons	Radiations gammas	Cycles thermiques	Stockage passif	Stockage actif
GaAs	30	3	0,4	5	55
GaN	> 10	3	7	4	65

**Tableau III - 15** Pertes de puissance optique de DELs GaAs et GaN en fonction des différents vieillissements

Technologie	Taux de défaillance [%]				
	Radiations protons	Radiations gammas	Cycles thermiques	Stockage passif	Stockage actif
GaAs	100	0	0	0	100
GaN	11,1	0	0	0	100

**Tableau III - 16** Taux de défaillance de DELs GaAs et GaN en fonction des différents vieillissements

Les pertes optiques les plus importantes se situent au niveau du stockage actif avec un taux de défaillance de 100 % pour les deux filières. C'est la raison pour laquelle notre choix du type de vieillissement pour l'application de la méthodologie d'analyse de défaillance se portera donc sur le stockage actif.

## IV.2 Application de la méthodologie

Les DELs GaAs et GaN étudiées dans le cadre du projet COROT ont été soumises à un vieillissement en stockage actif ( $1500 \text{ h}/85 \text{ }^\circ\text{C}/I_{\text{nominal}}$ ) correspondant aux conditions de fonctionnement du composant pendant la mission COROT (vieillessement opérationnel). L'objectif de cette partie est de localiser les zones du composant et/ou de son assemblage, en réalisant une extraction des signatures électriques de défaillance et optiques à partir des modèles électro-optiques établis au chapitre II et dans la partie III de ce chapitre.

### IV.2.1 DELs DH AlGaAs/GaAs

La figure III - 24 présente la dérive de la puissance optique au cours du temps de vieillissement pour les DELs GaAs alimentées à 100 mA @  $T_p = 300 \text{ K}$ .

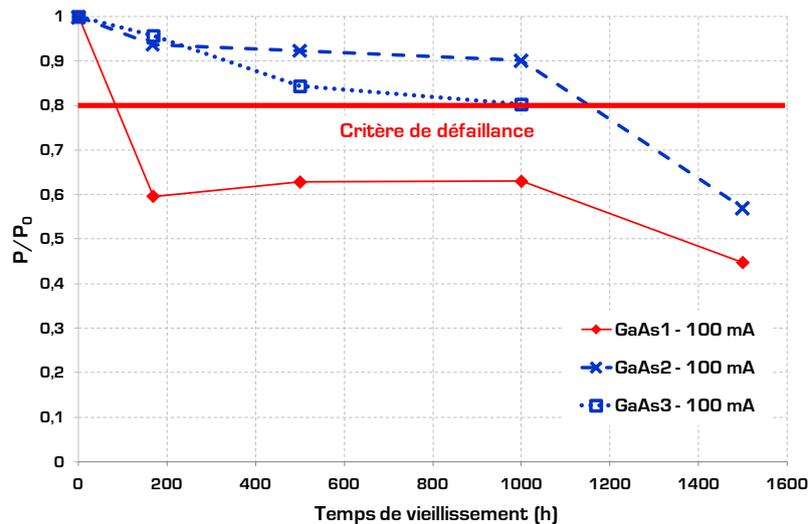


Figure III - 24 Puissance optique de trois DELs GaAs avant et après vieillissement en stockage actif

On remarque une perte de puissance optique variant de 43 % à 55 % à 1500 h. La DEL GaAs 1 est celle qui est la plus dégradée avec 55 % de pertes de puissance optique après vieillissement. Nous choisissons donc de synthétiser les résultats d'analyse de défaillance sur cette DEL.

#### IV.2.1.1 Signatures de défaillance électrique

La figure III - 25 présente la courbe I(V) en échelle semi-logarithmique de la DEL GaAs 1 avant et après vieillissement.

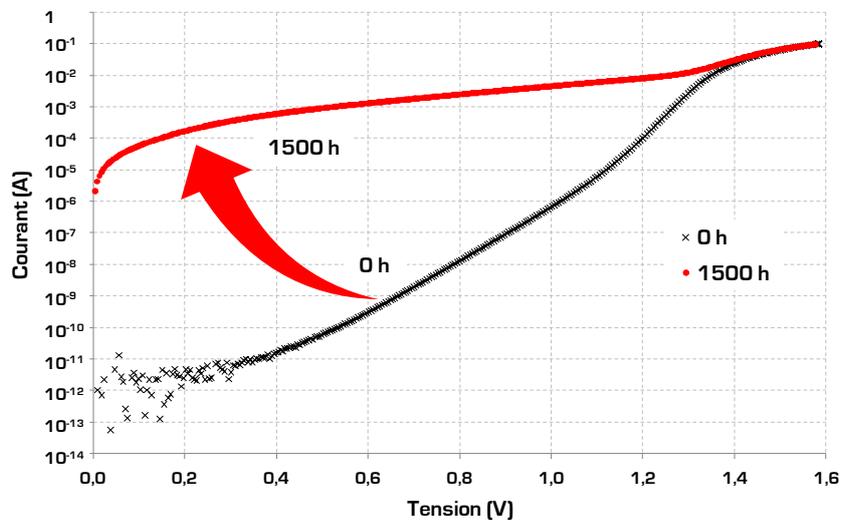
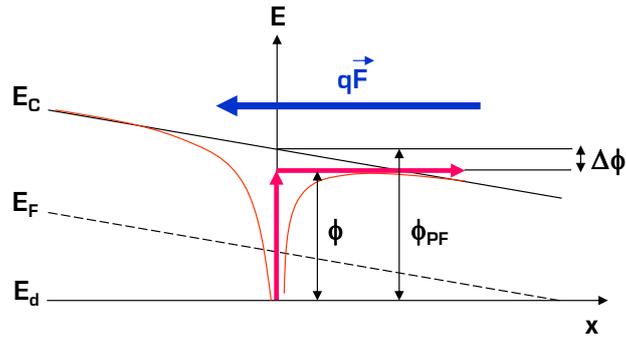


Figure III - 25 Caractéristique I(V) de la DEL GaAs 1 avant et après vieillissement en stockage actif

Après vieillissement, un courant de fuite apparaît aux faibles niveaux d'injection de courant :  $R_{sh}$  a augmenté de 7 décades à 300 K. Cette première signature électrique de défaillance peut s'expliquer en utilisant la dépendance en température des courbes I(V) afin d'extraire le mécanisme physique intervenant dans le décalage si élevé du courant de fuite : l'effet Poole-Frenkel. Ce mode de conduction apparaît entre un niveau piège et la bande de conduction et suppose la présence d'électrons initialement situés sur des états électroniques localisés (impuretés, lacunes anioniques), en faible densité [pas de recouvrement] facilement renouvelés sur le centre [115, 179]. La figure III - 26 schématise ce phénomène physique.



**Figure III - 26** Schématisation de l'effet Poole-Frenkel : transport des électrons du niveau piège jusqu'à la bande de conduction

La théorie de la conduction basée sur la diffusion des porteurs sur les niveaux pièges nous conduit à modéliser la densité de courant  $J_{PF}$  du mécanisme Poole-Frenkel s'exprimant sous la forme donnée par l'équation III - 5.

$$J_{PF} = q\mu_p \left( \frac{N_C N_d}{2} \right)^{1/2} F \exp \left( \frac{\beta_{PF} F^{1/2} - \phi_{PF}}{2kT} \right) \quad \text{Équation III - 5}$$

$F$  : champ électrique appliqué à la DH,  $N_C$  : densité d'états effective dans la bande de conduction,  $N_d$  : densité de défauts,  $\mu_p$  : mobilité des porteurs dans la zone active P-GaAs,  $\phi_{PF}$  : barrière de potentiel Poole-Frenkel,  $\beta_{PF}$  : coefficient Poole-Frenkel.

Le modèle se base sur la théorie quantique et décrit l'effet Poole-Frenkel comme un mécanisme de conduction localisé sur les bords de la zone active de la puce. Ce dernier est un mécanisme d'émission thermoélectronique des porteurs sur les niveaux pièges présents à l'interface puce/huile silicone d'enrobage [179]. La barrière de potentielle extraite de ce modèle est définie par  $\phi_{PF} = E_C - E_d$  avec  $E_C$  : bande de conduction et  $E_d$  : niveau d'énergie du niveau piège. Celle dernière s'élève à 121 meV avec une densité de défauts de  $5,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Le tableau III - 17 résume les valeurs de la DEL GaAs 1, alimentée à 100 mA à  $T_p = 300 \text{ K}$ , extraites des modèles électriques avant et après vieillissement.

Paramètre électrique	0 h	1500 h	Variation (%)
$R_{sh} (\Omega)$	$4,2 \cdot 10^{10}$	$1,8 \cdot 10^9$	+ 7 décades
$B (\text{cm}^{-3}/\text{s})$	$8,31 \cdot 10^{11}$	$5,19 \cdot 10^{11}$	- 37,5
$\tau_R (\text{s})$	$5 \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^9$	+ 37,5
$I_{SRHO} (\text{A})$	$3 \cdot 10^{-15}$	-	-
$I_{PHO} (\text{A})$	$5,65 \cdot 10^{25}$	-	-
$I_{MNIO} (\text{A})$	$4,5 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	+ 82
$R_s (\Omega)$	2,33	2,50	+ 6,8
$V_{th} (\text{V})$	1,35	1,33	- 1,48
$\phi_{PF} (\text{meV})$	-	121	-
$\beta_{PF}$	-	0,165	-
$N_d (\text{cm}^{-3})$	-	$5,5 \cdot 10^{15}$	-

**Tableau III - 17** Valeurs des paramètres électriques extraits de la DEL GaAs 1 avant et après vieillissement

Le modèle Poole-Frenkel permet donc d'expliquer l'augmentation du courant de fuite induite par un piège à électrons situé à un niveau d'énergie de 121 meV. Ce résultat justifie l'augmentation de défauts localisés sur les bords de la zone active de la puce. L'interaction avec l'huile silicone à l'interface semi-conducteur/huile silicone facilite l'augmentation de défauts sur les bords de la zone

active étant donné que le silicium contenu dans l'huile sert de dopant N pour les couches semi-conductrices. Deshayes *et al'* ont démontré le même phénomène sur les DELs GaN soumises à un vieillissement par neutrons [115].

Une seconde signature électrique de défaillance confirme le fait qu'une partie du courant est perdue et contribue à la perte de puissance optique en sortie de la DEL : la résistance série a augmentée de 6,8 %. Pour chiffrer cette perte en courant, nous nous appuyerons sur la complémentarité des modèles optiques.

#### IV.2.1.2 Signatures de défaillance optique

La figure III - 27 présente le spectre optique normalisé et le gain optique de la DEL GaAs 1 alimentée à 100 mA avant et après vieillissement à  $T_j = 300$  K.

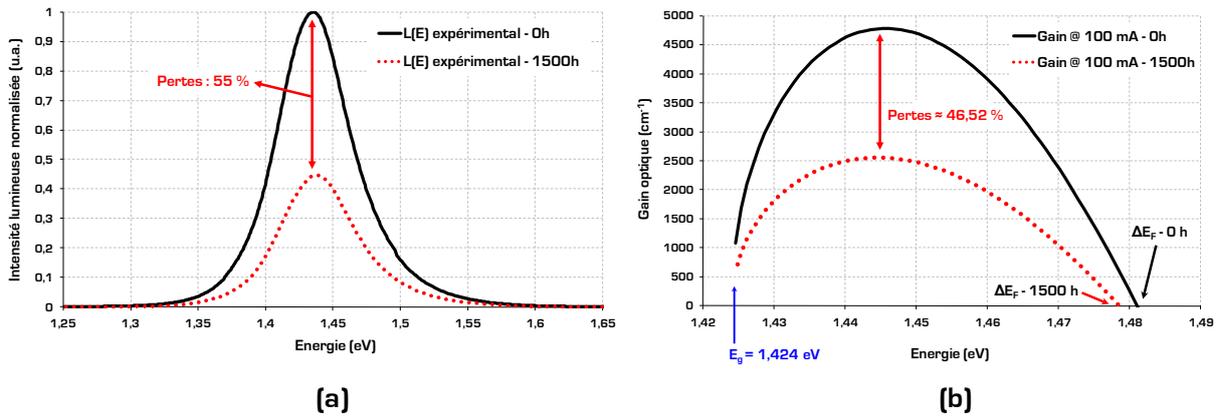


Figure III - 27 DEL GaAs 1 alimentée à 100 mA à  $T_j = 300$  K : (a) Spectre optique avant et après vieillissement, (b) Gain optique avant et après vieillissement

A 1500 h, on retrouve une perte optique de 55 % avec une chute du gain optique supérieure à 46 % et une diminution de  $\Delta E_f$  d'environ 0,17 %. Le  $\Delta E_f$  est de 1,4785 eV à 1500 h pour un courant d'alimentation de 100 mA. Avec les modèles optiques de l'émission spontanée et la variation de  $\Delta E_f$  en courant avant et après vieillissement, nous avons évalué un courant équivalent à la structure dégradée (1500 h) proche de 44 mA. La figure III - 28 présente la dérive du gain optique maximum et du  $\Delta E_f$  en courant avant et après vieillissement.

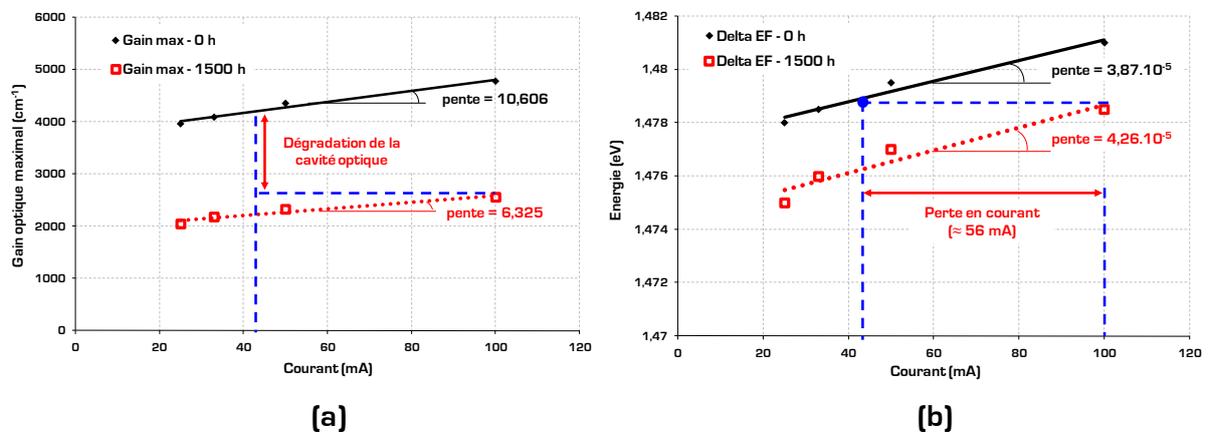


Figure III - 28 DEL GaAs 1 alimentée à 100 mA à  $T_j = 300$  K avant et après vieillissement : (a) Gain maximal en courant, (b) Variation de  $\Delta E_f$  en courant

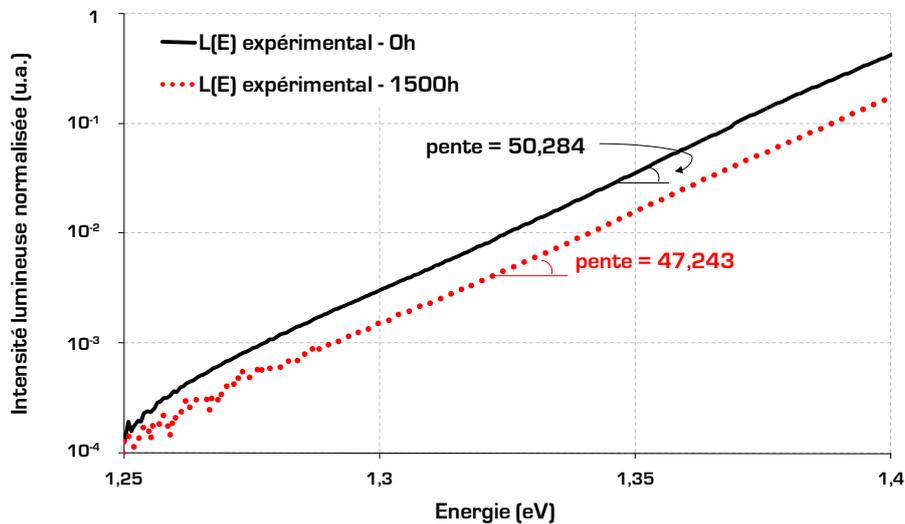
La variation du  $\Delta E_F$  après vieillissement (figure III - 28b) confirme la fuite de courant (56 mA) observée par les signatures électriques de défaillance extraits de la courbe I(V) de la figure III - 25. La dérive de  $\gamma_{\max}$  est traduite par une augmentation de la durée de vie radiative des porteurs  $\tau_R$  (37,5 %). Ceci implique une dégradation de la cavité optique de la zone active (figure III - 28a). La dégradation de la DEL GaAs est donc double : une fuite de courant localisée sur les bords de la puce par mécanisme Poole-Frenkel et une dégradation de la zone active.

Le tableau III - 18 présente une synthèse des paramètres optiques extraits à partir des modèles détaillés au chapitre II et dans la partie III de ce chapitre.

Paramètre optique	0 h	1500 h	Variation (%)
$K_{\text{Spont}} [\text{cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{1/2}]$	$1,05 \cdot 10^5$	$5,97 \cdot 10^4$	- 43,26
$\chi_{\text{VC}} [\text{m}]$	$1,36 \cdot 10^{10}$	$1,07 \cdot 10^{10}$	- 20,9
$\Delta E_F [\text{eV}]$	1,481	1,4785	- 0,17
$\gamma_{\max} [\text{cm}^{-1}]$	$4,78 \cdot 10^3$	$2,56 \cdot 10^3$	- 46,52
$\lambda_{\text{centrale}} [\text{nm}]$	865	863,5	- 0,17 [- 1,5 nm]
$\beta [\text{meV}]$	63,3	62,5	- 1,19
$r_D$	$1,25 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^3$	- 96
F (V/m)	$1,93 \cdot 10^7$	$1,90 \cdot 10^7$	- 1,78

**Tableau III - 18** Valeurs des paramètres optiques extraits de la DEL GaAs 1 avant et après vieillissement alimentée à 100 mA à  $T_j = 300$  K

Pour confirmer l'origine de la dégradation de la puissance optique, nous avons analysé les paramètres Stark. Le coefficient  $\beta$  diminue de 1,19 % à 1500 h et le champ électrique interne F appliqué à la zone active diminue de 1,6 %. La figure III - 29 présente la partie du spectre optique de la DEL GaAs 1 relative à l'effet Stark avant et après vieillissement.



**Figure III - 29** Partie spectrale de l'effet Stark de la DEL GaAs 1 alimentée à 100 mA à  $T_j = 300$  K avant et après vieillissement

La pente de la courbe  $R_s$  ( $\xi$ ) diminue de 6,05 % après vieillissement et s'explique par la diminution de 56 % du courant injecté dans la zone active. Cette observation est en accord avec les diminutions de  $\beta$  et du champ électrique F. Ces pertes induisent une relaxation des contraintes dans la zone active créant ainsi des défauts de type lacunes.

Les deux mécanismes de défaillance responsables de la dégradation de la puissance optique après vieillissement sont donc localisés sur les bords et à l'intérieur de la zone active de la puce, comme le montre la figure III - 30.

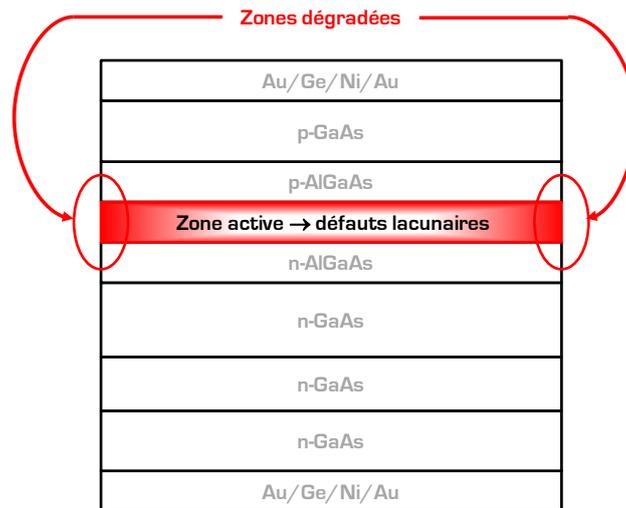


Figure III - 30 Localisation des zones dégradées sur les DELs GaAs

La dégradation des bords de la zone active de la puce s'explique par le mécanisme Poole-Frenkel induisant un courant de fuite estimé à 56 mA. Cette perte en courant joue un rôle majeur sur la diminution du champ électrique interne  $F$  (1,6 %) de la zone active car elle induit une relaxation des contraintes à l'intérieur de la zone active créant ainsi des défauts lacunaires.

Dans cette partie, les signatures électriques de défaillance et optiques ont donc suffi à expliquer et localiser les mécanismes de dégradation intervenant dans la perte de puissance optique. En effet, les DELs GaAs émettant un rayonnement IR, le polymère d'enrobage n'est pas affecté et nous avons montré que la zone active de la puce et ses bords se dégradent. Or, dans le cas des DELs GaN, le rayonnement se rapproche du domaine bleu/UV. Cette différence justifie l'intérêt de l'étude des deux technologies GaAs et GaN. Nous allons voir, dans la partie suivante, quel rôle est attribué aux signatures de défaillances électriques et optiques, ainsi que l'apport des analyses physico-chimiques pour établir l'analyse de défaillance de DELs GaN enrobées avec un matériau polymère.

#### IV.2.2 DELs MPQ InGaN/GaN

La figure III - 31 présente la dégradation de la puissance optique en fonction du temps de vieillissement pour les DELs GaN alimentées à 30 mA @  $T_p = 300$  K.

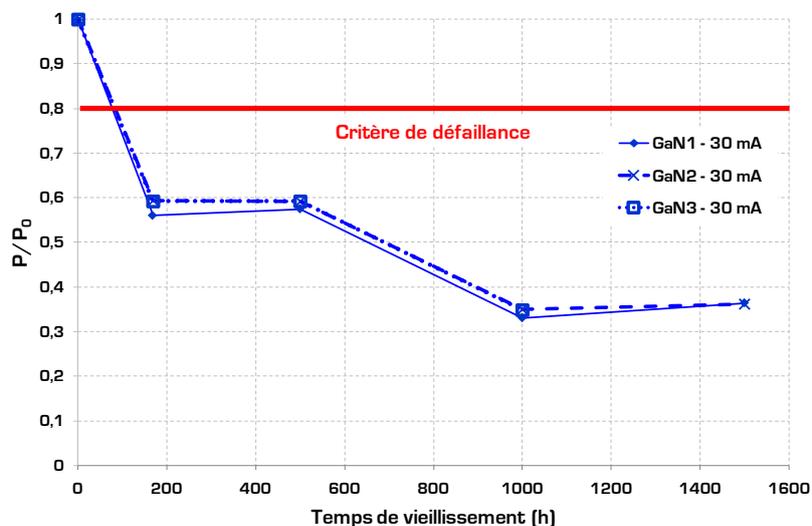


Figure III - 31 Puissance optique de trois DELs GaN avant et après vieillissement en stockage actif

On remarque qu'à 1500 h les DELs GaN ont perdu 65 % de la puissance optique initiale. Dans le cas des DELs GaN, nous avons montré dans la partie III de ce chapitre qu'il existe un mécanisme d'absorption/réémission en fluorescence du polymère d'enrobage de la puce. Cette sensibilité aux rayonnements bleus émis par la puce peut tout à fait varier après vieillissement, autant que la dégradation de la puce GaN qui a été, par exemple, démontré en 2010 par Deshayes *et al* [115]. Les signatures électriques de défaillance et optiques vont donc nous aider à localiser la/les zone(s) dégradée(s).

IV.2.2.1 Signatures électriques de défaillance

Nous avons montré, au chapitre II, que la couche proche des contacts (ITO) crée une barrière Schottky qui masque les courants SRH et photonique. Les porteurs majoritaires (ici les trous) peuvent donc traverser la barrière de potentiel grâce aux trois mécanismes par effet tunnel (ET, ETE et ETT). La figure III - 32 présente le diagramme de bande de l'interface ITO/couche p-GaN.

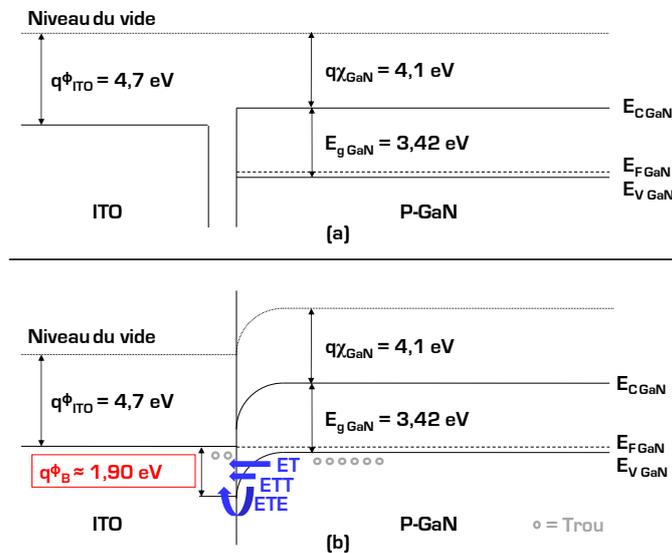


Figure III - 32 Diagramme de bande de l'interface métal/semiconducteur → ITO/P-GaN : (a) Couches hors contact, (b) Couches en contact

La hauteur de barrière de potentiel s'élève à 1,903 eV avant vieillissement. La caractéristique I(V) de la DEL GaN avant et après vieillissement est présentée par la figure III - 33.

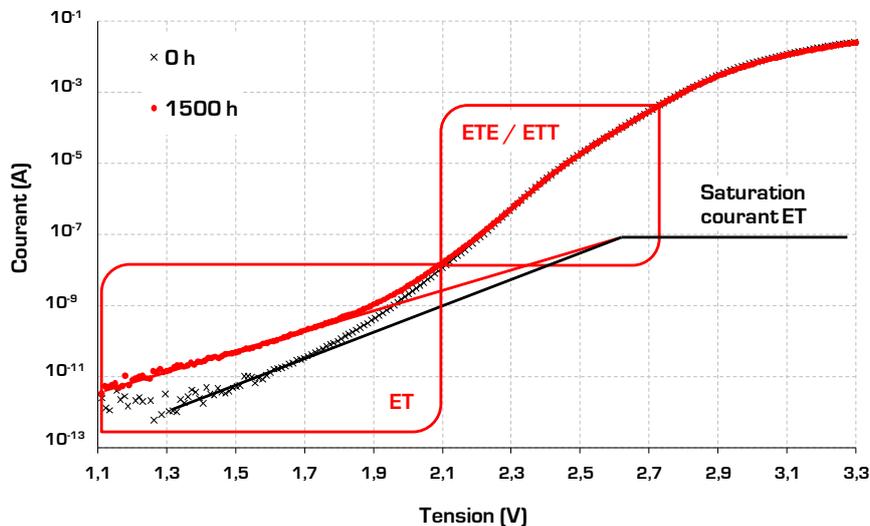


Figure III - 33 Caractéristique I(V) de la DEL GaN 2 avant et après vieillissement en stockage actif

La caractéristique I[V] de la DEL GaN 2 montre une augmentation du courant tunnel d'environ 2 décades. Avant vieillissement, ce courant ne contribue qu'à 3,51 % de la puissance optique totale car il sature aux moyens et forts niveaux d'injection de courant. Après vieillissement, son augmentation de 2 décades a pour conséquence une très faible diminution de la barrière de potentiel tunnel,  $\phi_{\text{B}}$ , de 0,8 %. L'abaissement de la barrière de potentiel indique que le courant tunnel a augmenté de 15,2 % et qu'un nombre plus important de porteurs est injecté dans la zone active. Cette augmentation est estimée à 0,62 % amenant le courant tunnel à contribuer à 4,13 % de la puissance optique totale. L'augmentation du courant tunnel induit donc une augmentation très faible de la puissance optique. Ce phénomène n'explique donc pas la chute de la puissance optique totale émise. Le tableau III - 19 recense les valeurs des paramètres électriques extraits de la courbe I[V] avant et après vieillissement.

t (h)	R <sub>sh</sub> (Ω)	φ <sub>B</sub> (eV)	R <sub>s</sub> (Ω)	V <sub>th</sub> (V)
0	4,5.10 <sup>11</sup>	1,903	12,554	2,960
1500	2.10 <sup>11</sup>	1,887	12,773	2,969

Tableau III - 19 Valeurs des paramètres électriques extraits de la DEL GaAs 1 avant et après vieillissement

De même, la résistance série n'a augmentée que de 1,7 %. Cette faible variation ne permet pas d'expliquer une perte de puissance optique aussi importante que 65 % à 1500 h. Nous considérons donc que les variations observées par les signatures électriques de défaillance sont trop faibles, voire négligeables, pour expliquer la dégradation de la puissance optique.

#### IV.2.2.2 Signatures optiques de défaillance

La figure III - 34 présente le spectre optique de la DEL GaN 2, alimentée à 30 mA à T<sub>J</sub> = 300 K, avant et après 1500 h de vieillissement en stockage actif et la variation de sa longueur d'onde centrale en température et en fonction du temps de vieillissement.

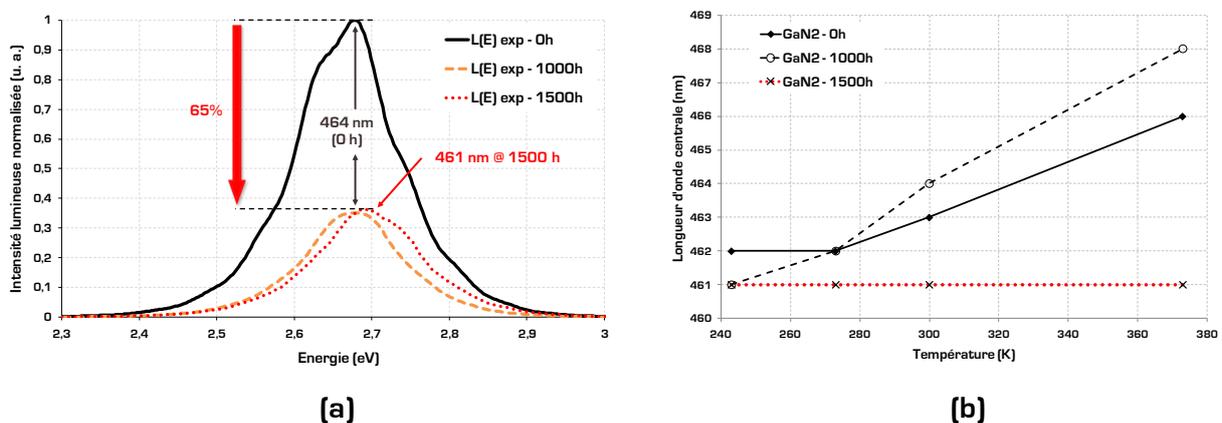


Figure III - 34 DEL GaN 2 alimentée à 30 mA @ T<sub>J</sub> = 300 K : (a) Spectres optiques avant et après vieillissement, (b) Variation la longueur d'onde centrale en température et au cours du temps de vieillissement

Le spectre optique après vieillissement indique une perte optique de 65 % et une dérive de la longueur d'onde centrale de 3 nm vers les hautes énergies (figure III - 34a). A 1500 h, un autre mécanisme vient s'ajouter : la longueur d'onde centrale reste constante en température. Ce phénomène ne peut pas provenir de la puce car la longueur d'onde centrale varie toujours en fonction de la température. En effet, il est connu dans la littérature que la température fait varier le gap du matériau constituant la zone active du composant [26, 28]. Plus la température augmente, et plus l'énergie du gap diminue, faisant ainsi augmenter la longueur d'onde centrale de la DEL,

comme le confirme la figure III - 34b à 0 h et 1000 h. Ceci signifie qu'un phénomène externe à la puce est responsable de l'insensibilité de la longueur d'onde centrale en température. Nous pouvons émettre l'hypothèse que la fluorescence de l'huile silicone a été impactée. Si tel est le cas, cela pourrait signifier qu'il y a eu un changement dans la structure moléculaire de l'huile silicone d'enrobage et que les fluorophores sont soit différents, soit plus ou moins nombreux selon la variation de fluorescence. Pour vérifier toutes ces hypothèses et expliquer les phénomènes localisés par les signatures électriques de défaillance et optiques, nous avons réalisé plusieurs analyses physico-chimiques. Celles-ci font l'objet de la partie suivante.

#### IV.2.2.3 Confirmation des mécanismes de défaillance : analyses physico-chimiques

Nous avons vu, dans la partie III de ce chapitre, qu'il existe un phénomène d'absorption/réémission de fluorescence de l'huile silicone d'enrobage dû à la présence de PM jouant le rôle de fluorophores. La fluorescence de la lentille optique est écartée car la densité de puissance émise par les DELs GaN est beaucoup trop faible ( $2,88 \text{ W/cm}^2$ ) dans un verre silicate. La comparaison des spectres d'émission de fluorescence de l'huile silicone excitée à 360 nm avant et après vieillissement est présentée par la figure III - 35.

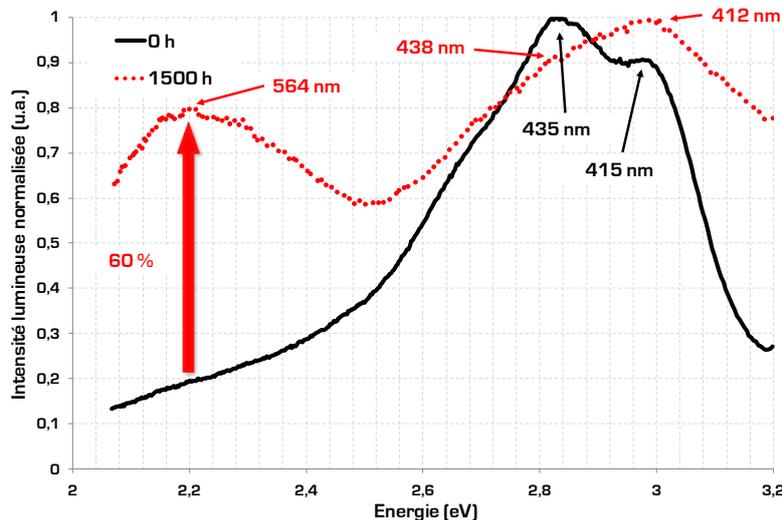


Figure III - 35 Spectres de fluorescence d'un échantillon d'huile silicone avant et après vieillissement

Le spectre d'émission de fluorescence de l'huile excitée à 360 nm est intéressant car il permet de confirmer une modification de la structure moléculaire de l'huile silicone après vieillissement. En effet, d'après la comparaison de la figure III - 35, deux phénomènes apparaissent :

- Une inversion en intensité lumineuse des deux pics maximums (415 nm et 435 nm à 0 h) qui aboutit sur un seul pic autour de 412 nm. Le second pic existe toujours mais est atténué et décalé à 438 nm. Il y a donc un décalage spectral d'environ 3 nm des deux pics. Le décalage prépondérant étant celui montrant un décalage vers l'UV (415 nm → 412 nm) en accord avec le même décalage spectral (464 nm → 461 nm) observé sur le spectre optique de la DEL après vieillissement (figure III - 34a) ;
- Une augmentation de 60 % de l'intensité lumineuse de fluorescence avec un maximum à 564 nm. Nous pouvons ici supposer la présence de molécules de fort poids moléculaire (Grandes Molécules : GM) car il a été observé dans la littérature que les GM font décaler le spectre d'émission de fluorescence vers les grandes longueurs d'onde, donc vers de plus faibles énergies [180-182] ;

Le modèle photonique de l'huile silicone après vieillissement est schématisé par la figure III - 36.

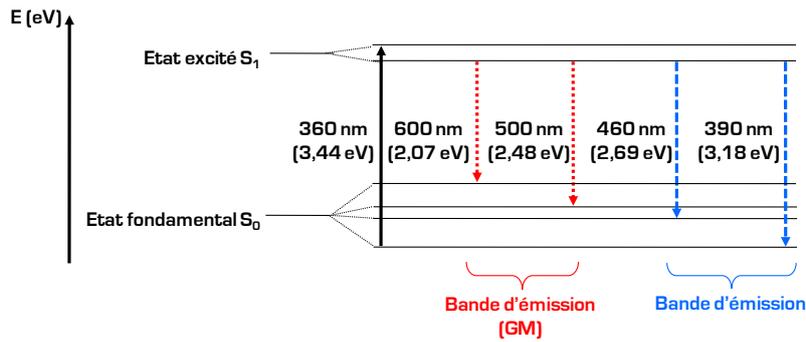


Figure III - 36 Diagramme de Jablonski de l'huile silicone excitée à 360 nm après vieillissement

On retrouve deux domaines d'émission de fluorescence : 390 nm – 460 nm avec un pic à 412 nm et 500 nm – 600 nm avec un maximum à 564 nm. La seconde bande d'émission (500/600 nm) apparaît après vieillissement et correspond à l'apparition de GM. Le tableau III - 20 présente les variations des paramètres extraits des modèles photoniques de fluorescence d'un échantillon (E21) d'huile silicone vieilli en stockage actif.

$\lambda_{excitation}$ (nm)	0 h - E29		1500 h - E21		Perte FLUO (%)	Perte ABS (%)
	$\lambda_{fluorescence}$ (nm)	$\eta_{fluorescence}$ (%)	$\lambda_{fluorescence}$ (nm)	$\eta_{fluorescence}$ (%)		
360	415	27,32	412	65,16	69,18	
	435	29,74	438	59,51	74,14	87,08
	464	21,01	464	48,29	70,30	@ 360 nm
	564	5,84	564	51,96	- 14,94	
464	540	99,16	-	-	-	92,48 @ 464 nm

Tableau III - 20 Valeurs des paramètres photoniques extraits des modèles de fluorescence de l'échantillon E21 d'huile silicone avant et après vieillissement

Le système a perdu plus de 90 % de son absorption après vieillissement lorsque ce dernier est éclairé par la lumière de la DEL. Cette absorption est uniquement celle des molécules qui réémettent en fluorescence (fluorophores). En effet, l'absorption optique de l'huile silicone comprend deux types d'absorptions : une absorption des molécules fluorophores et une absorption des molécules non fluorophores. Dans cette thèse, seule l'absorption des molécules fluorophores a été observée par le biais des spectres d'excitation de fluorescence. Dans l'UV, le système a gagné environ 15 % de fluorescence dans le domaine des rouges (pic à 564 nm), ce qui peut être lié à la présence de GM. En terme de rendement de fluorescence, et toujours sous excitation UV, l'huile se montre plus efficace en émission de fluorescence, bien qu'elle ait perdu entre 69 % et 70 % de sa fluorescence initiale selon les longueurs d'onde considérées. D'autre part, une diminution de 87 % de l'absorption des fluorophores dans les rayonnements UV montre l'impact des vieillissements sur la capacité des PM à absorber et réémettre en fluorescence.

L'analyse de fluorescence montre donc qu'un changement s'est produit dans la structure moléculaire de l'huile silicone. Ceci pourrait être lié à un effet de polymérisation ou de réticulation du polymère. Or, en vieillissement, deux facteurs aggravants, pouvant affecter un polymère, sont principalement présents : la température et la lumière. En effet, il a déjà été démontré dans la littérature que l'un des deux facteurs, ou la combinaison des deux, peuvent conduire à la polymérisation ou réticulation de matériaux polymères utilisés dans l'assemblage de composants optoélectroniques [183-186].

La figure III - 37 schématise la diffusion de la température pour deux températures de package : la température ambiante 25 °C (300K) et la température de vieillissement 85 °C.

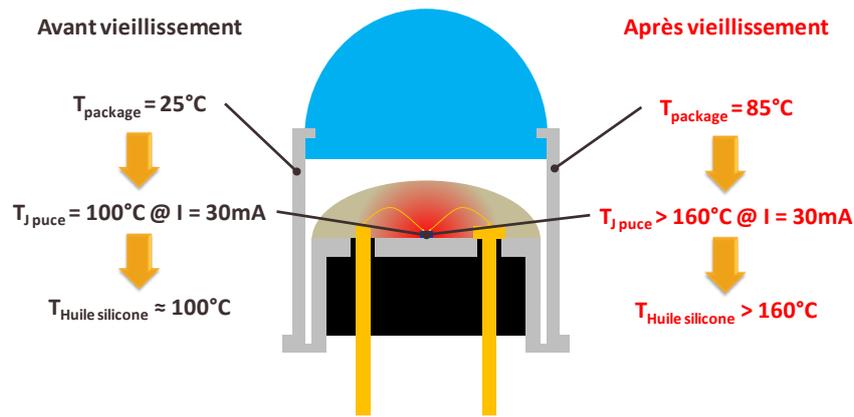


Figure III - 37 Schématisation de la diffusion de la température dans l'assemblage des DELs GaN

La température de jonction donnée par la datasheet est estimée à environ  $100^{\circ}\text{C}$  lorsque la DEL est alimentée à  $30\text{mA}$ . Ceci signifie que lorsque l'huile silicone est soumise à la température de vieillissement ( $85^{\circ}\text{C}$ ) sa température est supérieure à  $160^{\circ}\text{C}$ . La première hypothèse réside dans le principe de modification de la structure moléculaire du polymère activée par la température. Cette modification pourrait se traduire par un mécanisme de polymérisation ou réticulation de l'huile silicone.

Pour comprendre le rôle de la température et vérifier notre hypothèse, nous avons réalisé une analyse de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La figure III - 38 présente le spectre DSC de l'huile avant et après vieillissement.

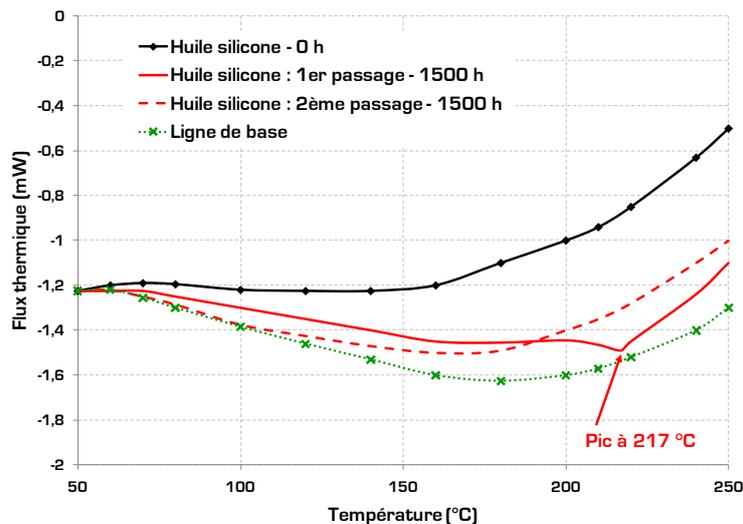
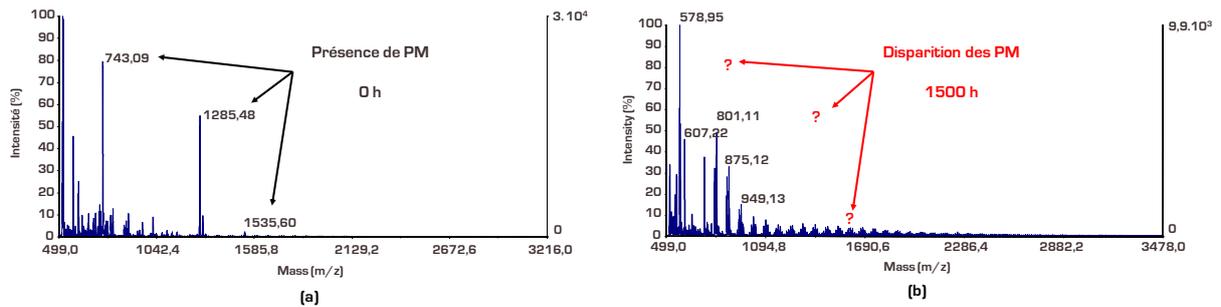


Figure III - 38 Spectre DSC d'un échantillon d'huile silicone avant et après vieillissement

Avant vieillissement, aucun processus de fusion ou décomposition n'est apparu. Cependant, à  $1500\text{h}$  un large pic apparaît à  $217^{\circ}\text{C}$  au premier passage. Sa largeur confirme la nature du matériau analysé (polymère) et la disparition du pic au second passage confirme qu'il y a bien un processus de modification de la structure moléculaire de l'huile après vieillissement. Nous pouvons donc supposer un mécanisme de polymérisation ou de réticulation mis en jeu dans la dégradation de la fluorescence induisant une perte de puissance optique majeure.

Pour confirmer ce mécanisme, nous avons effectué des analyses de spectroscopie de masse et de RMN  $^1\text{H}$ . La figure III - 39 compare les spectres de masse d'échantillons d'huile avant et après vieillissement.



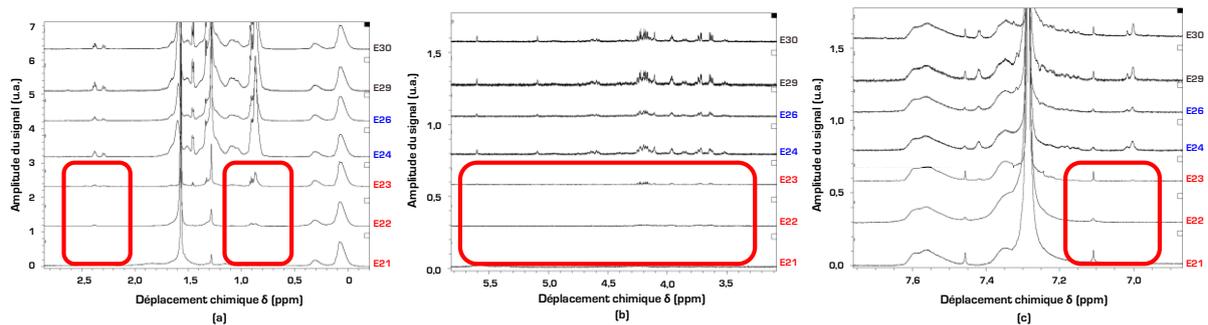
**Figure III - 39** Spectres de masse d'échantillons d'huile silicone : (a) Echantillon E29 avant vieillissement, (b) Echantillon E21 après vieillissement

On note la disparition des trois pics [743, 1285 et 1535] après vieillissement. Ces derniers correspondent aux PM.

La figure III - 40 donne une comparaison des spectres RMN <sup>1</sup>H de différents échantillons d'huile silicone :

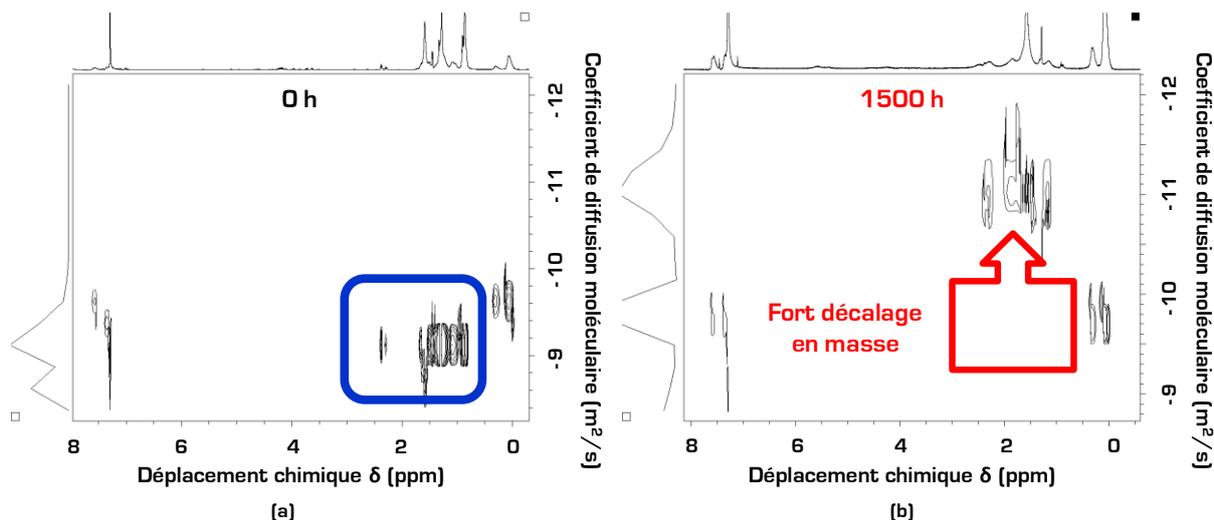
- E29 et E30 sont des échantillons non vieillis ;
- E24 et E26 ont été soumis à un vieillissement en stockage passif (1500 h/85 °C) ;
- E21, E22 et E23 ont subi le même vieillissement en stockage actif que les DELs ;

Ce choix a été fait afin de discriminer l'impact de la température de celui de la lumière sur la modification de la structure moléculaire de l'huile et donc la variation de l'émission de fluorescence de l'huile.



**Figure III - 40** Spectre RMN <sup>1</sup>H de plusieurs échantillons d'huile silicone avant et après vieillissements : (a) Région aliphatique (méthyle), (b) Région intermédiaire (siloxane), (c) Région aromatique (phényle)

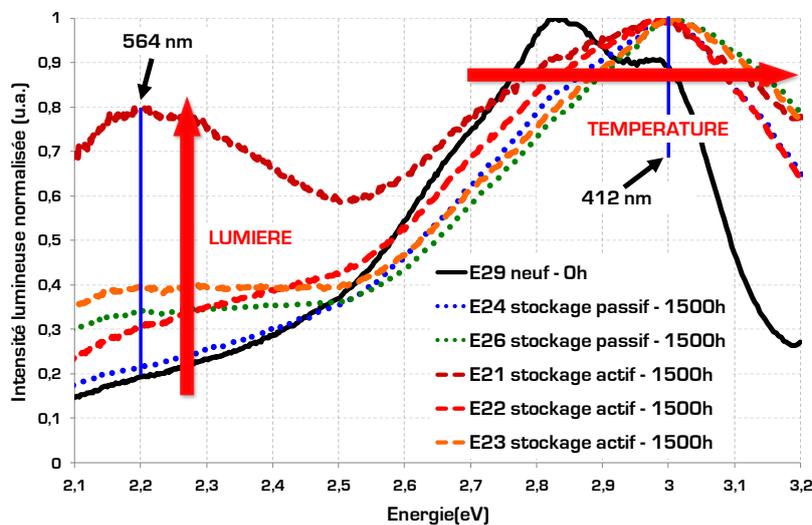
Les zones encadrées situent les zones impactées (disparition des pics). Les spectres RMN de l'huile silicone confirment les résultats de la spectrométrie de masse. En effet, pour les échantillons vieillis en stockage actif, les pics correspondants aux PM disparaissent dans les trois régions (aliphatique, aromatique et intermédiaire). Lorsqu'on observe le spectre de diffusion (dosimétrie) de l'échantillon le plus impacté (E21 : stockage actif), d'autres informations apparaissent. Son spectre de dosimétrie est proposé par la figure III - 41 avant et après vieillissement.



**Figure III - 41** Spectres de dosimétrie de deux échantillons d'huile silicone : (a) E29 non vieilli, (b) E21 après vieillissement en stockage actif

La présence de GM [facteur 100 en masse par rapport aux PM] est confirmée après vieillissement. Ce phénomène pourrait être en accord avec un mécanisme de polymérisation ou de réticulation de l'huile silicone étant donné que l'on a montré une évolution en masse vers les forts poids moléculaires.

Enfin, pour discriminer l'effet de la température de celui de la lumière, nous avons réalisé une analyse de fluorescence complémentaire sur les différents échantillons vieillis avec ou sans lumière. La figure III - 42 compare les spectres d'émission de fluorescence des échantillons d'huile silicone E29, E21, E22, E23, E24 et E26 excités à 360 nm.



**Figure III - 42** Impact de la température et de la lumière de la DEL sur l'huile silicone d'enrobage avant et après vieillissements

La normalisation de ces spectres nous permet de calculer le rapport entre les deux maxima de chaque domaine [rouge/bleu]. Le tableau III - 21 donne les résultats de ce calcul en y ajoutant le rendement de fluorescence à 564 nm et la perte d'absorption à 360 nm et 464 nm.

t (h)	Paramètre	Neuf	Stockage passif			Stockage actif	
		E29	E24	E26	E21	E22	E23
0	Rapport (%)	80	-	-	-	-	-
1500		-	78	68	20	70	60
0	$\eta_{\text{Fluorescence}}$ @ 564 nm (%)	5,84	-	-	-	-	-
1500		-	51,70	49,68	51,96	52,29	49,07
1500	Pertes ABS @ 360 nm (%)	-	83,49	74,77	87,08	83,70	76,20
	Pertes ABS @ 464 nm (%)	-	79,60	77,64	92,48	85,44	79,05

Tableau III - 21 Valeurs des paramètres photoniques des différents échantillons avant et après vieillissement

En règle générale, le rapport rouge/bleu est plus faible lorsque la lumière et la température sont combinées que celui où seule la température représente un facteur aggravant. Ceci est en accord avec le fait que le rendement de fluorescence est plus élevé dans le cas des échantillons vieillis en stockage actif que celui des échantillons soumis au stockage passif.

Afin de vérifier l'impact de la lumière seule sur la fluorescence de l'huile, nous avons éclairé un échantillon d'huile silicone à 464 nm (lumière de la DEL) pendant 16 h. La figure III - 43 présente le spectre d'émission de fluorescence pour une longueur d'onde d'excitation de 360 nm.

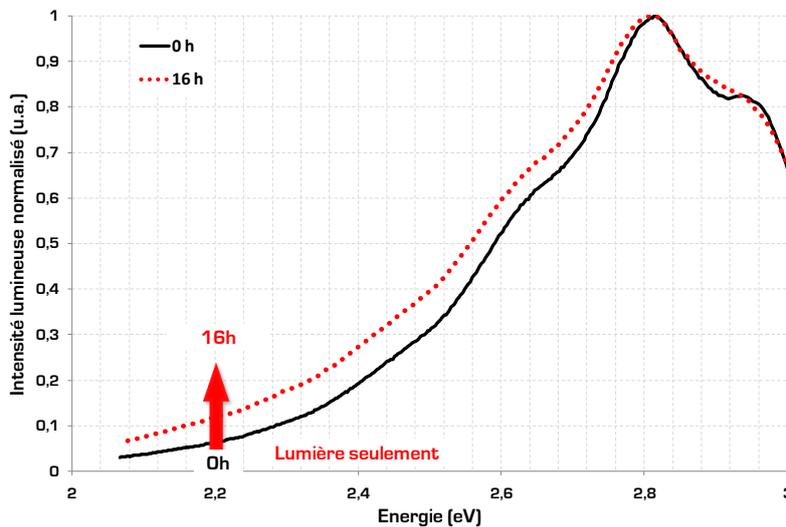


Figure III - 43 Impact de la lumière de la DEL (464 nm) sur l'huile silicone d'enrobage après 16 h d'éclairement à 464 nm

Cette expérience permet de valider l'impact de la lumière de la DEL sur l'émission de fluorescence : la lumière est en partie responsable de l'augmentation de la fluorescence dans le domaine du rouge (564 nm) qui peut être liée à l'apparition de GM, tandis que la température joue un rôle sur le décalage spectral dans les longueurs d'onde plus courtes (hautes énergies).

Les signatures de défaillance électro-optiques nous ont donc permis de localiser la défaillance au niveau de l'huile silicone qui, sous rayonnement de la DEL, fluoresce. Par le biais d'analyses physico-chimiques, nous avons mis en évidence le mécanisme de défaillance expliquant les pertes de puissance optique : la modification de la structure moléculaire de l'huile silicone activée photothermiquement et induisant une perte de fluorescence supérieure à 69 % due à une très forte diminution de l'absorption, de la lumière de la DEL (464 nm) par les fluorophores (PM et GM), estimée à 90 %. Cette modification pourrait être reliée à un mécanisme de polymérisation ou de réticulation de l'huile après vieillissement.

## V Synthèse des résultats et conclusion

Cette partie a permis de mettre en évidence les zones sensibles de DELs à faible puissance lorsqu'elles sont soumises à un vieillissement respectant les conditions opérationnelles (stockage actif :  $1500 \text{ h}/85 \text{ °C}/I_{\text{nominal}}$ ). Nous avons analysé deux types de DELs :

- DELs DH AlGaAs/GaAs émettant à 872 nm dans l'IR ;
- DELs MPQ InGaN/GaN émettant à 472 nm dans le bleu ;

Ce choix se justifie par la composition de l'assemblage des DELs qui est identique pour les deux technologies. En effet, ce dernier est constitué d'un matériau polymère (copolymère PMPS/PDMS) qui enrobe les puces. L'objectif était donc double :

- Montrer l'impact des vieillissements sur deux types de DELs interagissant différemment avec l'huile silicone d'enrobage. En effet, le polymère est transparent pour les rayonnements IR (DELs GaAs), mais interagit fortement lorsque ce dernier est soumis à des longueurs d'onde plus courtes (bleu/UV → DEL GaN) ;
- Justifier l'apport des analyses physico-chimiques dans la méthodologie d'analyse de défaillance appliquée ;

Nous avons donc montré, par le biais de la méthodologie proposée dans ce mémoire, comment établir une analyse de défaillance sur des composants optoélectroniques en utilisant les signatures électriques de défaillance et optiques et, lorsque cela s'avère nécessaire, les analyses physico-chimiques.

Nous avons vu que les DELs GaAs ont perdu jusqu'à 55 % (DEL GaAs 1) de leur puissance optique initiale. Pour expliquer l'origine de cette dégradation et localiser les zones critiques de la technologie GaAs, nous avons extrait les signatures électriques de défaillance et optiques. Les analyses électriques ont démontré qu'un courant de fuite apparaît aux faibles niveaux d'injection de courant :  $R_{\text{sn}}$  a augmenté de 7 décades à 300 K. Cette première signature électrique de défaillance a été justifiée en utilisant le modèle Poole-Frenkel modélisant un courant de fuite induit par un piège à électrons situé à un niveau d'énergie de 121 meV. Ce résultat a notamment justifié l'augmentation de défauts ( $5,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) localisée sur les bords de la zone active de la puce due à une interaction avec l'huile silicone à l'interface semi-conducteur/huile silicone. Une seconde signature optique de défaillance a permis de justifier une perte optique de 55 % et d'extraire une chute du gain optique  $\gamma_{\text{max}}$  de plus de 46 % avec une diminution de  $\Delta E_{\text{f}}$  d'environ 0,2 %. La variation de  $\Delta E_{\text{f}}$  est directement reliée au courant de fuite et justifie les pertes de puissance optiques. La dérive de  $\gamma_{\text{max}}$  est traduite par une augmentation de la durée de vie radiative des porteurs  $\tau_{\text{r}}$  (37,5 %). Ceci implique une dégradation de la cavité optique de la zone active. La dégradation de la DEL GaAs est donc double : une fuite de courant localisée sur les bords de la puce par mécanisme Poole-Frenkel et une dégradation de la zone active. Pour confirmer l'origine de la dégradation de la puissance optique, nous avons analysé les paramètres Stark. Le coefficient  $\beta$  diminue de 1,2 % à 1500 h et le champ électrique interne  $F$  appliqué à la zone active diminue de 1,6 %. La pente de la courbe  $R_{\text{s}}(\xi)$  a diminué de 6 % après vieillissement et s'explique par la diminution de 56 % du courant injecté dans la zone active. Cette observation est en accord avec les diminutions de  $\beta$  et du champ électrique  $F$ . Ces pertes induisent une relaxation des contraintes dans la zone active liée à la présence de défauts de type lacunes. Les deux mécanismes de défaillance responsables de la dégradation de la puissance optique après vieillissement sont donc localisés sur les bords et au sein de la zone active de la puce.

En ce qui concerne les DELs GaN, nous avons relevé une perte de puissance optique de 65 % pour l'ensemble des DELs à 1500 h. Pour déterminer le mécanisme de défaillance expliquant de telles pertes optiques, nous nous sommes appuyés sur l'extraction des signatures de défaillance électro-optiques nous permettant ainsi de localiser la défaillance. Les signatures électriques de défaillance ont été estimées trop faibles pour conduire à l'explication d'une défaillance justifiant la dégradation de la puissance optique. Cela étant, l'analyse du spectre optique a confirmé une perte optique de 65 % et révélé une dérive de la longueur d'onde centrale de 3 nm. D'autre part, la longueur d'onde centrale est restée constante en température à 1500 h. Dans les conditions de mesures imposées, seul un phénomène externe à la puce peut être responsable de cette insensibilité thermique. Ceci nous a permis de supposer que la fluorescence de l'huile silicone a été impactée, ce qui pourrait signifier un changement dans sa structure moléculaire avec soit différents fluorophores, soit un nombre plus ou moins important de fluorophores selon la variation de fluorescence. Pour vérifier toutes ces hypothèses et expliquer les phénomènes localisés par les signatures électriques de défaillance et optiques, nous avons réalisé plusieurs analyses physico-chimiques. L'analyse en fluorescence d'un échantillon d'huile silicone (E21) excité dans l'UV (360 nm) a montré deux phénomènes principaux :

- Une inversion en intensité lumineuse des deux pics maximums (415 nm et 435 nm avant vieillissement) avec décalage spectral d'environ 3 nm pour les deux pics. Le décalage prépondérant étant celui montrant un décalage vers l'UV (415 nm → 412 nm) en accord avec le même décalage spectral (464 nm → 461 nm) observé sur le spectre optique de la DEL après vieillissement ;
- Une augmentation de 60 % de l'intensité lumineuse de fluorescence avec un maximum à 564 nm. Nous avons ici supposé la présence de molécules de fort poids moléculaire (Grandes Molécules : GM) ;

Nous avons également déterminé une perte d'absorption supérieure à 90 % à 1500 h lorsque l'huile silicone est éclairée par la lumière de la DEL (464 nm). L'absorption optique de l'huile silicone comprend deux types d'absorptions : une absorption des molécules fluorophores (réémettant en fluorescence) et une absorption des molécules non fluorophores. Dans cette thèse, seule l'absorption des molécules fluorophores a été observée par le biais des spectres d'excitation de fluorescence. Dans l'UV, le système a gagné environ 15 % de fluorescence dans le domaine des rouges (pic à 564 nm), ce qui peut se justifier par la présence de GM jouant le rôle de nouveaux fluorophores. Celle-ci a orienté notre étude sur la possibilité d'un changement, se produisant dans la structure moléculaire de l'huile silicone, qui pourrait être lié à un mécanisme de polymérisation ou de réticulation. Or, en vieillissement, deux facteurs aggravants, pouvant affecter un polymère, sont principalement présents : la température et la lumière. Après avoir montré qu'au cours du vieillissement, la température de l'huile était supérieure à 160 °C, nous avons voulu confirmer le rôle de cette dernière en réalisant une analyse DSC. Les résultats ont permis de valider ce processus de modification de la structure moléculaire de l'huile Si en indiquant un pic DSC à 217 °C. Pour confirmer une seconde fois le mécanisme de polymérisation, nous avons effectué des analyses de spectroscopie de masse et de RMN <sup>1</sup>H. Les spectres de masse et les spectres RMN ont montré qu'il y a eu disparition des PM (anciens fluorophores) après vieillissement. En outre, le spectre de dosimétrie de la RMN a prouvé l'existence de GM (nouveaux fluorophores) à 1500 h. Ces phénomènes pourraient être en accord avec un mécanisme de polymérisation ou de réticulation de l'huile silicone étant donné que l'on a montré une évolution en masse vers les forts poids moléculaires. Enfin, pour discriminer l'effet de la température de celui de la lumière, nous avons réalisé une analyse de fluorescence complémentaire sur les différents échantillons vieillis avec ou sans lumière. Ceci a permis de mettre en évidence que la lumière est en partie responsable de l'augmentation de la fluorescence dans le domaine du rouge (564 nm) qui peut

être liée à l'apparition de GM, tandis que la température joue un rôle sur le décalage spectral dans les longueurs d'onde plus courtes.

Un diagramme de synthèse est présenté par la figure III - 44.

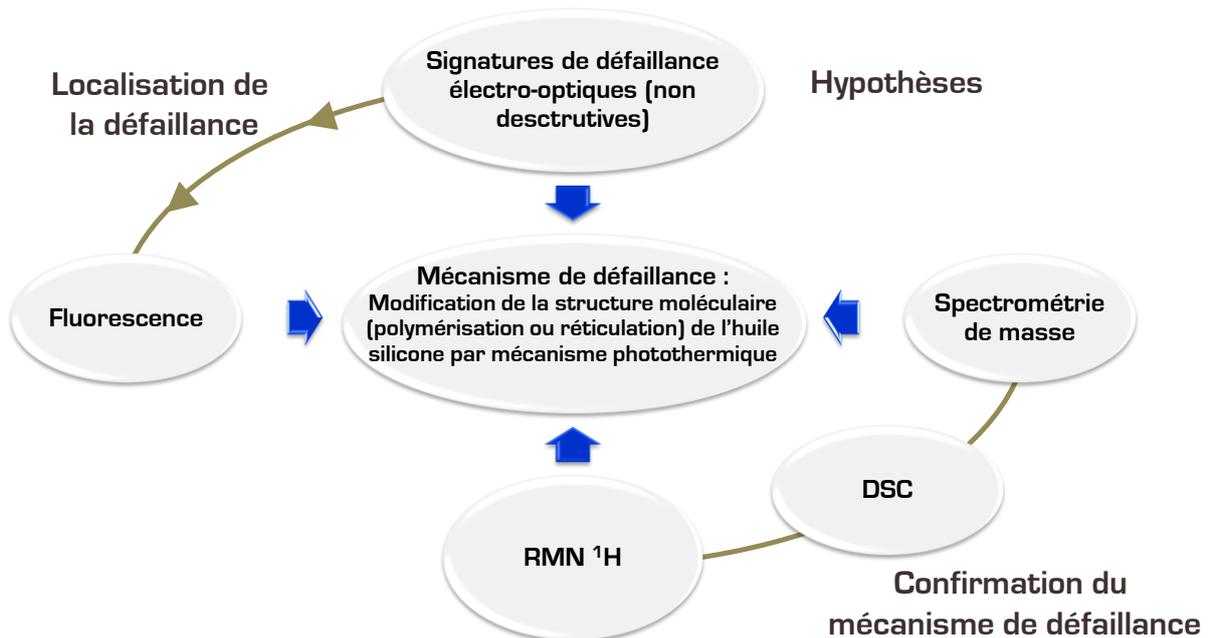


Figure III - 44 Diagramme de synthèse des résultats sur les DELs GaN

Les signatures électriques de défaillance et optiques permettent, à partir d'hypothèses, de localiser la défaillance, qui est ici reliée à la fluorescence de l'huile silicone, tandis que les analyses physico-chimiques telles que la RMN, la DSC et la spectrométrie de masse ont permis de confirmer le mécanisme de défaillance : la modification de la structure moléculaire de l'huile silicone activée photothermiquement et induisant une perte de fluorescence supérieure à 69 % due à une très forte diminution de l'absorption, de la lumière de la DEL (464 nm) par les fluorophores (PM et GM), estimée à 90 %. Cette modification pourrait être liée à un mécanisme de polymérisation ou de réticulation de l'huile Si. Dans cette partie, l'apport bénéfique des analyses physico-chimiques a été souligné.

Nous montrerons, dans le dernier chapitre de ce mémoire (chapitre IV), que cette méthodologie peut être applicable à des enjeux industriels dans l'éclairage public (collaboration avec le CEA-LETI). L'objectif sera d'expliquer les mécanismes de dégradation intervenants dans le jaunissement de la lumière blanche de DELs blanches de puissance.



# Chapitre IV

## Intégration de la méthodologie dès la conception d'un composant

Les Diodes ElectroLuminescente (DELs) de puissance pour l'éclairage public se distinguent des autres DELs par la nécessité d'obtenir un Indice de Rendement de Couleur (IRC) supérieur à 85, une puissance optique la plus grande possible ( $\gg 1$  W), un flux lumineux élevé ( $\gg 50$  lm/W), un excellent management thermique avec des résistances thermiques des assemblages inférieures à  $4$  °C/W, et un coût de fabrication le plus faible possible ( $< 4$  \$/lampe).

Nous avons vu au chapitre III que les deux facteurs aggravants pour des DELs à faible puissance sont la température et la lumière dont la longueur d'onde est inférieure à 500 nm. Ces deux derniers facteurs peuvent entraîner des pertes de puissance optique importantes ( $> 60$  %) et une dérive spectrale impliquant un changement de couleur. Nous avons ainsi mis en évidence le mécanisme de modification de la structure moléculaire de l'huile silicone d'enrobage activé par effet photothermique. Ce dernier pourrait être lié à un mécanisme de polymérisation ou de réticulation de l'huile Si.

Dans le cas de l'éclairage public, les DELs blanches de puissance sont tout à fait sujets à ces contraintes thermiques et photoniques. Ce phénomène est même aggravé par le fait que la température de jonction des DELs de puissance est nettement supérieure à celle des DELs étudiées au chapitre III.

L'objectif de ce chapitre est donc d'appliquer la méthodologie d'analyse de défaillance, exploitée et présentée au chapitre précédent, sur des DELs de puissance fabriquées avec un enrobage polymère complexe. Afin de comprendre les différents mécanismes de défaillance, nous avons établis, en collaboration avec le CEA-LETI, une démarche par lot de composants. Ainsi, nous avons mis en place une série de DELs avec un enrobage polymère seul et une série avec un polymère chargé en luminophore YAG:Ce.

Ces composants seront soumis à un vieillissement en stockage actif (85 °C/550 mA/500 h) et l'enjeu sera de déterminer la structure optimale pour améliorer les DELs blanches de puissance étudiées. Nous présenterons donc le contexte de cette étude en expliquant la collaboration avec le CEA-LETI de Grenoble, puis nous détaillerons le cahier des charges et la campagne de vieillissement réalisée. Nous appliquerons la même architecture méthodologique que celle développée au chapitre III.

La finalité de cette étude est double :

- Démontrer que la méthodologie d'analyse de défaillance développée dans ces travaux de thèse est aussi intégrable dès la conception d'un composant, et adaptable aux fortes puissances ;
- Apporter des solutions technologiques en répondant à un besoin identifié par le CEA-LETI : expliquer les mécanismes physiques de défaillance conduisant au jaunissement de la lumière blanche des DELs de puissance ;

Le point clé de ce chapitre est de montrer que la physique de défaillance permet de déterminer la zone sensible ainsi que le processus de dégradation. Ces éléments seront utilisés afin d'améliorer l'assemblage et donc de le rendre performant.

## **I Profil de mission pour l'éclairage public**

Le succès du marché des technologies GaN de puissance pour l'éclairage public implique un développement considérable depuis le début des années 2000. L'Europe, étant le leader dans ce domaine, a fortement investi pour le remplacement des lampes à incandescence et tubes fluorescents par des lampes à DELs. Aujourd'hui, la technologie dominante pour réaliser une émission de lumière blanche de puissance (> 1 W) est celle des DELs GaN associées à un enrobage luminophore.

Les applications liées à l'éclairage public, tout particulièrement les villes et les autoroutes, ont un profil de mission spécifique. Nous présenterons de manière concise les différentes contraintes environnementales induites par ce type d'application. Le second aspect correspond à l'écoulement thermique qui devient très critique pour des puissances supérieures à 1 W. Différents designs ont été proposés par le CEA LETI et l'objectif du Laboratoire IMS est d'aider au choix technologique par une analyse physique de défaillance. L'expertise menée dans ces travaux de thèse n'est pas couverte par le LETI et justifie donc une telle collaboration.

Les aspects photoniques couplés à la thermique, et plus particulièrement à l'assemblage, sont abordés dans ce chapitre et constitue une des compétences acquises lors de ces travaux de recherche. Les compétences théoriques développées lors du chapitre 2 seront fortement sollicitées pour mener à terme cette collaboration industrielle.

## I.1 Contexte et objectifs du projet

En France, deux grands acteurs représentent la clé de voute en termes de recherche et de développement des DELs blanches de puissance pour l'éclairage public :

- Le Centre de Recherche sur l'Hétéroépitaxie et ses Applications (CRHEA) du parc Sophia Antipolis de l'Université de Nice. Le CRHEA est un laboratoire du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS). La grande spécificité de ce laboratoire de recherche réside dans la maîtrise de l'hétéroépitaxie et donc ses compétences sont centrées sur la "puce nue". Le laboratoire IMS a fortement collaboré avec le CRHEA au début des années 2000 avec L. Hirsch [187, 188]. Le cœur de l'activité du laboratoire CRHEA est la croissance par épitaxie de matériaux : couches épaisses, minces, hétérostructures quantiques (puits, fils et boîtes) ou encore nanostructures. Ces matériaux se regroupent aujourd'hui autour de la thématique des semi-conducteurs à grande bande interdite: les nitrures de gallium (GaN, InN, AlN et les alliages), l'oxyde de zinc (ZnO) et le carbure de silicium (SiC) [189] ;
- Le Laboratoire d'Électronique et de Technologies de l'Information (LETI), division du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA). Ce centre de recherche est plus particulièrement expert dans le domaine de l'assemblage des DELs : report et enrobage par luminophore. Le CEA-LETI participe à un large éventail de programmes de recherche et développement dont l'objet est l'amélioration des performances, de la qualité et de la fiabilité de la technologie des diodes électroluminescentes. Il travaille dans le domaine émergent de l'éclairage à DELs depuis 2006. Ses programmes de recherche et développement initiaux étaient limités à l'amont de la chaîne de la valeur industrielle, principalement tournée vers de nouveaux matériaux semi-conducteurs, comme l'oxyde de zinc, et les technologies en rupture comme les DELs à nanofils. Depuis, de nouveaux projets plus "aval" ont été lancés sur des technologies clés relatives à la gestion thermique, l'extraction de la lumière ou la conversion des longueurs d'ondes par exemple [190]. Les problématiques en terme de fiabilité du CEA-LETI se situent dans le processus de fabrication des DELs GaN de puissance. La mise en oeuvre des puces de DELs en boîtier, puis dans un système complet, peut s'avérer pénalisant du point de vue de la durée de vie du dispositif. L'étude fine des causes de défaillances mettant en jeu la structure interne de la puce et l'interaction de la DEL assemblée avec son environnement représente donc un enjeu dont l'intérêt se croise avec notre méthodologie ;

Dans ce contexte, nous avons collaboré avec le CEA-LETI afin de réaliser une aide au design par analyses physiques de défaillance. En effet, le comportement des DELs en vieillissement doit être connu, et les phénomènes physiques expliquant la défaillance compris, afin de trouver les modifications à apporter au design pour améliorer leur fiabilité.

De cette manière, nous contribuons à répondre à des besoins identifiés au niveau industriel. Plusieurs projets de recherche et développement ont émergé sur ce sujet en collaboration avec Philips Lighting [191, 192].

L'objectif principal de notre étude menée en collaboration avec le CEA-LETI est donc d'identifier et d'expliquer les mécanismes de défaillances du décalage vers le jaune de l'émission de lumière émise par des DELs de puissance à technologie YAG:Ce sous contraintes environnementales liées à l'éclairage public (courant, température). La finalité de cette étude est double :

- Comprendre les phénomènes physiques de défaillance afin d'identifier les zones sensibles de la technologie ;
- Trouver les solutions technologiques permettant de réduire la sensibilité des zones fragiles et donc d'augmenter la durée de vie. Ce processus permet de rendre robuste une technologie et donc de maîtriser sa qualité et, plus largement, sa fiabilité ;

## 1.2 Exigences et contraintes environnementales dans l'éclairage public

L'éclairage public est classé en deux catégories : l'intérieur et l'extérieur. Les exigences relatives à ce domaine en 2011 en termes d'efficacité lumineuse ( $lm/W$ ), d'éclairement ( $lm$ ), d'indice de rendu des couleurs (IRC) et de durée de vie sont résumées dans le tableau Iv - 1 [193]. L'IRC a été créé pour indiquer la manière dont les couleurs apparaissent sous différentes sources de lumière. Une comparaison mathématique est généralement utilisée pour déterminer la façon dont une source de lumière déplace huit couleurs définies sur l'espace colorimétrique (CIE), par rapport aux mêmes couleurs éclairées par une source de référence de même température de couleur. S'il n'y a aucune différence d'apparence, la source de lumière possède un indice IRC de 100 par définition. De 2000 K à 5000 K, la source de référence est le corps noir et au delà de 5000 K, il s'agit d'une forme de lumière du jour bien définie [194].

Type d'éclairage à DEL	Efficacité lumineuse ( $lm/W$ )	Eclairement	IRC	Durée de vie (h)
Intérieur	20 à 50	200 à 750	75 à 80	25000
Extérieur	29 à 80	50 à 300	50 à 80	35000

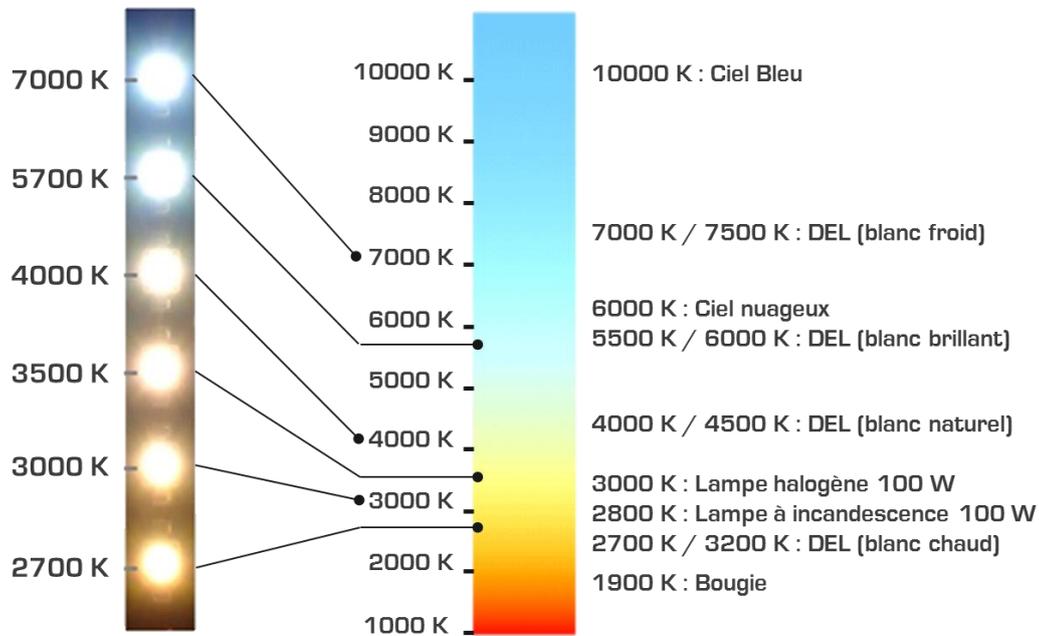
**Tableau IV - 1** Exigences dans l'éclairage public

La température de couleur d'une source de lumière est définie à partir de la température absolue, en Kelvin [K], du rayonnement d'un corps noir chauffé (de 2000 K à 10000 K), et possédant un spectre d'émission similaire à celui de la source de lumière. Les sources ayant de faibles températures de couleur (< 4000 K) présentent une couleur tirant vers le jaune et le rouge, appelée couleur chaude. Les sources ayant des températures de couleur élevées (> 4000 K) présentent une couleur tirant vers le bleu, appelée couleur froide. Le soleil étant à 5750 K correspond à une lumière blanche avec un peu de jaune. Les couleurs de blancs acceptées dans l'éclairage intérieur et extérieur sont résumées dans le tableau Iv - 2 [195].

Température nominale de blanc (K)	Dérives de températures et tolérances acceptées (K)
2700	2725 ± 145
3000	3045 ± 175
3500	3465 ± 265
4000	3985 ± 275
4500	4503 ± 243
5000	5028 ± 283
5700	5665 ± 355
7000	6530 ± 510

**Tableau IV - 2** Températures de blanc en intérieur/extérieur acceptées et dérives tolérées

La figure Iv - 1 rappelle la correspondance des températures de blanc utilisées pour les DELs de puissance dans l'éclairage public.



**Figure IV - 1** (a) Principales températures de blanc (éclairage à DEL), (b) Echelle de température des blancs pour l'éclairage public

Le critère de défaillance des lampes à DELs est de 30 % de pertes d'éclairage en fin de vie [195]. En 2010, les DELs ont rempli ces exigences. Le tableau IV - 3 montre la feuille de route de l'efficacité lumineuse pour deux domaines de blancs dans l'éclairage public de 2010 à 2020 [196].

Efficacité lumineuse (lm/W)	2010	2012	2015	2020
Blanc chaud (2780 K - 3710 K)	96	141	202	253
Blanc froid (4746 K - 7040 K)	134	176	224	258

**Tableau IV - 3** Feuille de route de l'efficacité lumineuse de 2010 à 2020 en fonction des différents blancs

On remarque que l'efficacité lumineuse ne cesse d'augmenter chaque année. Ceci est un facteur lié à la température de fonctionnement du composant. En effet, pour un même courant d'alimentation (généralement 350 mA) la puissance optique augmente chaque année. Ceci signifie que le courant est un facteur aggravant lié aux exigences de l'éclairage public.

En France, la principale contrainte environnementale liée à l'éclairage public est la température ambiante. Dans certains pays comme les pays asiatiques, l'humidité devient une contrainte aussi importante que la température. Les standards de fiabilité imposent des plages de températures de fonctionnement de -40 °C à +60 °C, +85 °C, voire +100 °C pour les lampes à DELs [93, 94].

Les deux facteurs aggravants retenus pour cette étude sont donc le courant et la température. De nombreux tests en humidité ont été réalisés au CEA LETI mais la technologie développée dans le cadre de cette étude semble insensible à ce facteur aggravant. Nous nous concentrerons donc sur les aspects ayant obtenus des dérives notables.

### I.3 Technologies étudiées

Pour étudier le vieillissement en conditions opérationnelles des DELs blanches de puissance, le CEA-LETI a sélectionné les DELs de type EZ1000 fabriquées par CREE et les a assemblées sur une embase aluminium MCPCB (PCB à cœur métallique) STAR. Les paramètres électriques et optiques de ces dernières sont référencés dans le tableau IV - 4.

Paramètre	Valeur typique @ 300 K et I = 350 mA
$I_{\text{nominal}}$	350 mA
$\lambda_{\text{centrale LED GaN}}$	451 nm
$P_{\text{optique}}$	250 mW
Plage de température de fonctionnement (°C)	-40 °C à 100 °C
$\theta_{\text{émission}}$	115 ° à 130 °
$T_{\text{blanc}}$	4300 K
Flux DEL avec luminophore	55 lm
Flux DEL sans luminophore	10 lm
$V_{\text{nominal}}$	3,3 V

**Tableau IV - 4** Paramètres électriques et optiques des DELs CREE EZ1000 sélectionnées par le CEA-LETI

10 DELs ont été assemblées et approvisionnées par le CEA-LETI :

- 2 DELs témoins de type CREE XLamp XP-E ;
- 4 DELs bleues de type CREE EZ1000 sur embase MCPCB STAR ;
- 4 DELs Blanches de type CREE EZ1000 sur embase MCPCB STAR ;

Le CEA-LETI a brasé le support céramique, dans lequel les puces GaN se trouvent, à l' $\text{In}_{50}\text{Sn}_{50}$  sur leur embase MCPCB STAR et déposé puis sédimenté l'enrobage au luminophore YAG:Ce.

## II Campagne de vieillissements et description des composants

### II.1 Cahier des charges de la campagne de vieillissements

Compte tenu des facteurs aggravants (courant et température), nous avons choisi d'appliquer un vieillissement en stockage actif pendant 500 h. La température a été choisie en fonction des standards de qualification relatifs à l'éclairage public, soit 85 °C. Le courant d'alimentation a lui été déterminé à partir de zone de linéarité (400 mA à 700 mA) de la caractéristique de la température de jonction en fonction du courant d'alimentation, soit 550 mA. Le tableau IV - 5 résume l'ensemble des vieillissements mis en oeuvre sur les 8 DELs.

Technologie DEL	Température de vieillissement (°C)	Courant d'alimentation (mA)	Temps de vieillissement (h)	Nombre de DELs vieilles
DELs bleues	85	550	500	4
DELs blanches	85	550	500	4

**Tableau IV - 5** Campagne de vieillissement en stockage actif

Les vieillissements ont été réalisés par le CEA-LETI. Les moyens de caractérisations du Laboratoire IMS et du CEA-LETI étant complémentaires, les caractérisations électro-optiques et thermiques ont été effectuées de la manière suivante :

- ✓ Laboratoire IMS : Mesures électro-optiques et thermiques à 0 h, 96 h, 200 h et 500 h
  - Caractéristiques électriques  $I(V)$  à une température de jonction  $T_j = 300$  K ;
  - Caractéristiques thermiques  $T_j(I)$  à température ambiante  $T_p = 300$  K pour  $I$  variant de 100 mA à 700 mA par pas de 100 mA incluant le courant de seuil thermique  $I_{th}$  ;
  - Caractéristiques spectrales  $L(E)$  à  $T_j = 300$  K pour les courants  $I = 200$  mA,  $I_{th}$ , 400 mA et 700 mA ;
- ✓ CEA-LETI : Mesures électro-optiques à 0 h, 96 h, 200 h et 500 h
  - Caractéristiques spectrales en puissance  $L(E)$  à  $T_p = 300$  K pour un courant  $I = 350$  mA ;
  - Flux lumineux à 350 mA et  $T_p = 300$  K ;
  - Ellipse MacAdam à 350 mA et  $T_p = 300$  K. Chaque ellipse représente la plus petite différence perceptible entre 2 couleurs proches ;
  - Colorimétrie : mesure de la température du blanc à 350 mA et  $T_p = 300$  K ;
  - Relevé de la tension à 350 mA et  $T_p = 300$  K ;

La complémentarité des deux laboratoires réside principalement dans les caractéristiques optiques et thermiques. Les caractéristiques spectrales du Laboratoire IMS sont relatives et seront donc normalisées dans ce chapitre mais elles sont mesurées à  $T_j = 300$  K. Le CEA-LETI mesure la caractéristique spectrale en puissance (mesure absolue) à  $T_p = 300$  K. Le flux lumineux, les spectres MacAdam et la colorimétrie sont des moyens dont disposent le CEA-LETI tandis que les  $I(V)$  à bas niveau ( $< 100$  fA) et caractéristiques thermiques en impulsion sont des moyens maîtrisés par le Laboratoire IMS.

## II.2 Description technologique des DELs

Toutes les informations relatives à la structure de la puce et de son assemblage sont issues des documentations techniques des différents constructeurs. Une recherche bibliographique complémentaire sur la puce et son assemblage a permis de confirmer ces informations validées par le CEA-LETI.

### II.2.1 DELs de puissance à structure MPQ InGaN/GaN

La DEL GaN est une puce EZ1000 fabriquée par CREE. La structure de cette dernière est donnée par la figure IV - 2.

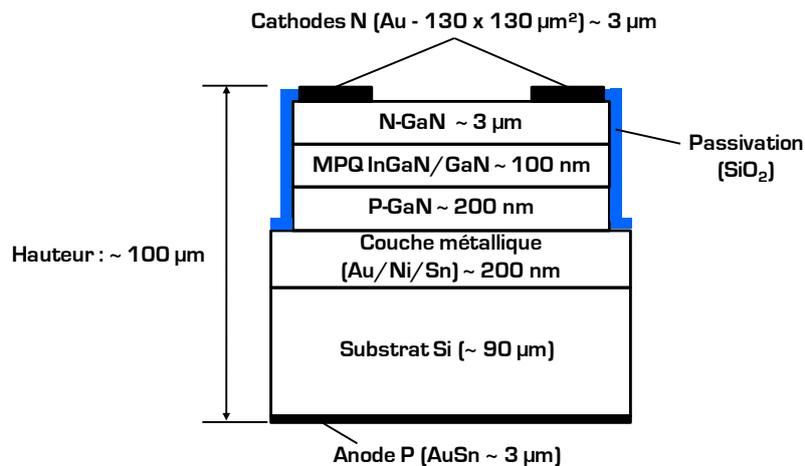


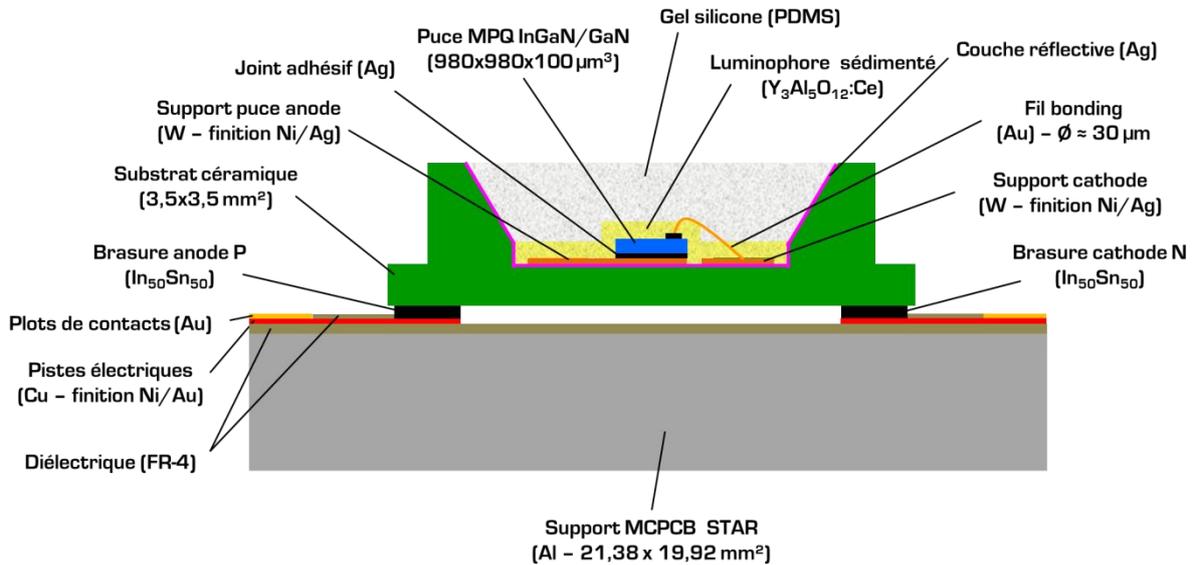
Figure IV - 2 Vue en coupe de la DEL EZ1000 de CREE

Cette DEL est une structure à émission verticale. Elle possède une couche latérale de passivation ( $\text{SiO}_2$ ) permettant de réduire le courant de fuite s'échappant des bords de la puce. Le contact N supérieur est composé d'une grille sur la surface de la puce et de deux plots carrés ( $130 \times 130 \mu\text{m}^2$ ), d'épaisseur  $3 \mu\text{m}$ , en Or (Au) sur lesquelles les fils bondings sont connectés. La face arrière (Anode P) de la puce est un alliage  $\text{Au}_{90}\text{Sn}_{10}$  de la même surface que la puce ( $980 \times 980 \mu\text{m}^2$ ), d'environ  $3 \mu\text{m}$  d'épaisseur, déposé sur le substrat Si.

Pour élaborer cette structure, un substrat SiC est généralement utilisé pour faire croître par MOCVD les couches de la zone active, depuis la couche N-GaN jusqu'à la couche P-GaN [67, 197]. Ainsi, une couche GaN non dopée d'épaisseur  $2 \mu\text{m}$ , a été déposée sur un substrat SiC. Sur cette dernière, une couche GaN dopée N ( $\text{Si}/10^{17}\text{-}10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) d'épaisseur  $3 \mu\text{m}$  a été déposée pour faire croître la structure MPQ InGaN/GaN, d'épaisseur  $100 \text{nm}$ , recouverte par une couche GaN dopée P ( $\text{Mg}/10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) d'épaisseur  $200 \text{nm}$ . Une couche métallique (système multicouche Au/Ni/Sn), d'épaisseur  $200 \text{nm}$ , a été déposée par pulvérisation cathodique sur la couche P-GaN. Cette couche joue le rôle d'assemblage sur lequel un substrat Si est déposé. Elle possède également une couche réfléchive en argent, localisée entre sa surface et la couche P-GaN, pour éviter une absorption importante de la lumière par le substrat silicium (Si). L'émission verticale de la DEL est donc due à cette couche métallique. Enfin, un laser UV (excimer ArF  $193 \text{nm}$  ou Nd:YAG  $355 \text{nm}$ ) est généralement utilisé pour séparer le substrat SiC de la couche GaN non dopée [technique de Laser Lift-Off - LLO]. La couche de GaN non dopée peut être enlevée par gravure plasma ICP-RIE (Inductively Coupled Plasma-Reactive Ion Etching) en utilisant du  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2$  pour exposer la couche de GaN [198].

## II.2.2 Structure et procédés d'assemblage

L'assemblage des DELs CREE EZ1000, schématisé par la figure IV - 3, a été réalisé par le CEA-LETI. Sa structure est la même pour les deux types de DELs mis à part l'enrobage silicone.



**Figure IV - 3** Vue en coupe de l'assemblage de la DEL EZ1000 de CREE sur embase STAR

La lumière est émise par la puce EZ1000 collée par un joint adhésif (Ag : 85 %) sur son support (W) à revêtement Ni (2,5 nm)/Ag (200 nm) possédant une réflectance autour de 95 % afin d'améliorer l'extraction de lumière [199]. Le support (W) est déposé sur un substrat céramique en alumine ( $Al_2O_3$ ) de surface 3,5 x 3,5 mm<sup>2</sup> sur lequel est déposée une couche réfléchissante (Ag) de réflectance proche de 95 % [90]. Un fil bonding, de diamètre 30 μm, relie chaque plot (130 x 130 μm<sup>2</sup>) de la cathode (coté N) au support W déposé sur le substrat céramique. Cette technologie de réalisation des boîtiers céramiques est connue sous le terme HTCC (High Temperature Cofired Ceramic).

La face arrière du substrat céramique possède deux plots rectangulaires en cuivre (1 x 3,5 mm<sup>2</sup>) correspondants à l'anode et à la cathode de la puce. Les deux faces du substrat céramique sont reliées par des vias externes. Le substrat céramique est brasé à 150 °C à l' $In_{50}Sn_{50}$  sur le support en étoile (21,38 x 19,92 mm<sup>2</sup>) MCPCB STAR, d'épaisseur 1,5 mm en aluminium (cœur métallique). Un diélectrique (FR-4 : Flamme Retardant de type 4), d'épaisseur 100 μm, est présent sur toute la surface du MCPCB STAR. Il est généralement utilisé en électronique pour retarder l'inflammation des circuits imprimés sur PCB. Ce matériau est principalement composé de résine époxy renforcée à la fibre de verre afin d'augmenter sa température de transition vitreuse (120 °C à 180 °C selon la résine époxy). Dans le cas des DELs GaN de puissance, le FR-4 permet non seulement d'éviter l'inflammation du PCB pendant le fonctionnement du composant et d'isoler électriquement le PCB aluminium des pistes Cu et plots de contacts Au (alimentation de la DEL), mais aussi de permettre l'adhérence du cuivre et de l'aluminium [200]. La finition des pistes Cu est réalisée par un dépôt de nickel (qq μm) qui sert de barrière de diffusion intermétallique, sur lequel est déposée une couche d'or (< 1 μm). En effet, un placage d'or directement sur les pistes Cu est déconseillé étant donné le risque d'inter-diffusion entre le cuivre et l'or [201].

L'enrobage de la puce est un gel silicone NUSIL fabriqué par Lightspan, d'indice de réfraction 1,55 à 411 nm et à 25 °C. Celui-ci est un polymère de type PolyDiMethylSiloxane (PDMS). Le domaine de fonctionnement de ce gel en température est de -40 °C à 200 °C. Pour les quatre DELs blanches, l'enrobage est un mélange de gel silicone PDMS (85%) et de poudre de

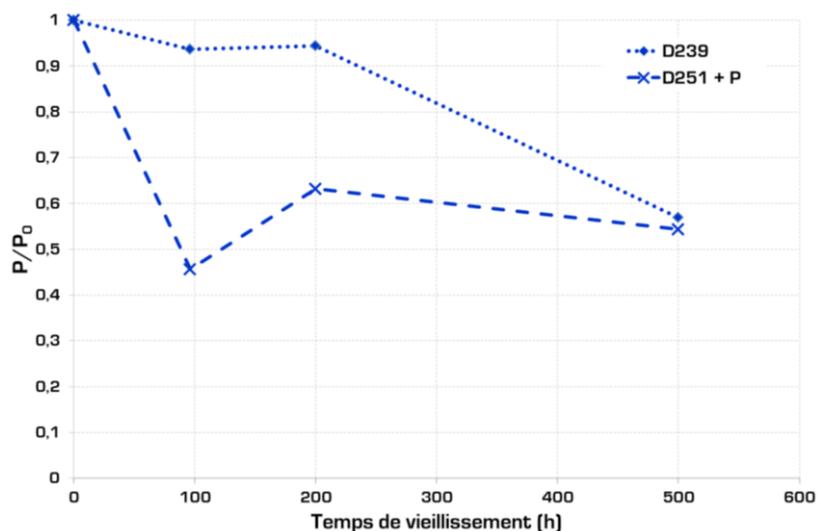
luminophore (15 %) fabriquée par Phosphor Technology. Le luminophore, de type YAG:Ce à base de grenats d'Yttrium-Aluminium ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) dopés au Cerium ( $Ce^{3+}$ ), est ensuite sédimenté en couche uniforme autour de la puce et au fond du boîtier céramique. Ceci permet de convertir la lumière bleue émise par la puce en lumière blanche avec un IRC généralement inférieur à 75 [202].

### III Analyses physiques de défaillance

L'un des objectifs principaux de cette partie est de s'appuyer sur la méthodologie d'analyse de défaillance étudiée au chapitre III pour déterminer les mécanismes de défaillance induisant des dégradations de DELs de puissance bleues et blanches assemblées. Cette démarche permet de montrer que la méthodologie est utilisable pour aider à la conception de l'assemblage d'un composant et qu'elle peut aboutir à des solutions technologiques dans le but d'améliorer les performances et la fiabilité des DELs blanches de puissance utilisées pour l'éclairage public. La première partie permet d'identifier les signatures électriques de défaillance, optiques et thermiques pour les deux types de technologies. Ceci permettra notamment de pré-localiser les zones dégradées. L'utilisation des analyses physico-chimiques de type fluorescence et diffraction X confirmera les mécanismes de dégradations ayant lieu dans les zones dégradées. Ceci permettra, à la fois d'expliquer l'origine physique de la dégradation due à un vieillissement en stockage actif, et de localiser les zones sensibles à modifier pour accroître la robustesse de l'assemblage.

#### III.1 Localisation des zones dégradées : signatures de défaillance électro-optiques et thermiques

La figure IV - 4 présente l'évolution de la puissance optique relative ( $P/P_0$ ) en fonction du temps de vieillissement pour deux DELs avec et sans luminophore YAG:Ce.



**Figure IV - 4** Evolution de la puissance relative  $P/P_0$  en fonction du temps de vieillissement pour  $I = 350$  mA @  $T_j = 300K$  / D239 : DEL sans luminophore (bleue), D251 : DEL avec luminophore (blanche)

On observe une perte de puissance optique d'environ 40 % à 500 h pour les deux types de DELs (avec et sans luminophore). Une telle décroissance rapide de la puissance optique montre un comportement, assez rare, pour des DELs blanches de puissance. Nous rappelons donc que les résultats démontrés dans ce mémoire concernent uniquement les DELs bleues et blanches

étudiées. La seconde observation est la cinétique de la dégradation qui diffère selon le type de DELs. La DEL bleue n'a dépassé les 10 % de dégradation qu'après 500 h tandis que la DEL blanche s'est, dès 96 h, dégradée à plus de 50 %. Pour vérifier ce phénomène, il est intéressant de regarder les pertes de puissance optique sur l'ensemble des DELs. Le tableau Iv - 6 synthétise les pertes totales de puissance optique sur l'ensemble des DELs analysées.

Temps de vieillissement (h)	Pertes DELs sans luminophore (%)				Pertes DELs avec luminophore (%)		
	D238	D239	D240	D241	D251	D252	D254
0	0	0	0	0	0	0	0
96	-4,74	6,32	1,15	-5,60	54,39	-7,75	-3,36
200	-0,40	5,53	1,54	3,45	36,82	7,04	8,72
500	35,97	43,08	34,62	20,26	45,68	40,49	24,16

**Tableau IV - 6** Pertes totales de puissance optique ( $\Delta P/P_0$ ) au cours du vieillissement en stockage actif

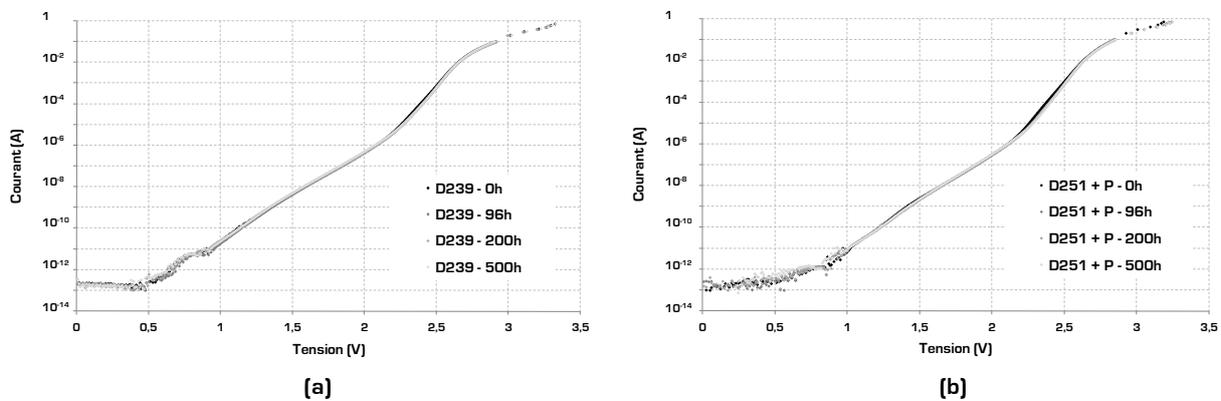
On observe la même cinétique de dégradation entre les DELs bleues et blanches. Une observation de la colorimétrie des DELs blanches permet de situer l'impact des vieillissements sur la température de la couleur blanche. Le tableau Iv - 7 présente les valeurs des températures de la couleur blanche pour les trois DELs avec luminophore entre 0 et 500 h.

Temps de vieillissement (h)	Températures du blanc (K)			Dérive (%)		
	D251	D252	D254	D251	D252	D254
0	4316	4302	4327	0	0	0
96	4572	4399	4422	-5,93	-2,25	-2,20
200	4211	4354	4373	2,43	-1,21	-1,06
500	4159	4181	4282	3,64	2,81	1,04

**Tableau IV - 7** Dérive des températures du blanc pour les DELs avec luminophore

Toutes les températures équivalentes de couleur ont diminué (de 1 % à 3,6 %) à 500 h. Ceci signifie, d'après la figure Iv - 1, qu'après vieillissement, le blanc dérive vers le jaune.

Après la phase d'analyse des performances des DELs, nous nous concentrons sur la localisation des dégradations et l'analyse physique de dégradation. La première étape de cette étude consiste à faire une analyse des signatures électriques de défaillance. Cette dernière est principalement reliée à la puce nue à très bas niveau de courant. La figure Iv - 5 présente les caractéristiques I(V) des DELs 239 et 251 avant et après vieillissement.



**Figure IV - 5** Caractéristiques I(V) de 0 h à 500 h : (a) DEL 239 bleue, (b) DEL 251 blanche

Les caractéristiques électriques de l'ensemble des DELs ne montrent aucune variation en courant pour les DELs bleues, et une variation non significative (< 1 %) du courant thermoélectronique (ETT) qui n'agit que sur 5 % de la puissance optique. Ce comportement est

identique pour l'ensemble des 3 DELs blanches. Ces variations ne peuvent donc pas être reliées à des pertes optiques de plus de 40 %. Afin de compléter cette étude électrique, nous nous intéressons, à présent, aux signatures optiques de défaillance et thermiques.

Le comportement optique diffère selon le type de DELs. Il convient donc de séparer les études des DELs bleues de celles des DELs blanches.

### III.1.1 Signatures optiques et thermiques des DELs sans luminophore

La figure IV - 6 présente les spectres optiques des DELs bleues alimentées à 350 mA à  $T_p = 300$  K avant et après vieillissement en rappelant pour chaque spectre la perte de puissance optique.

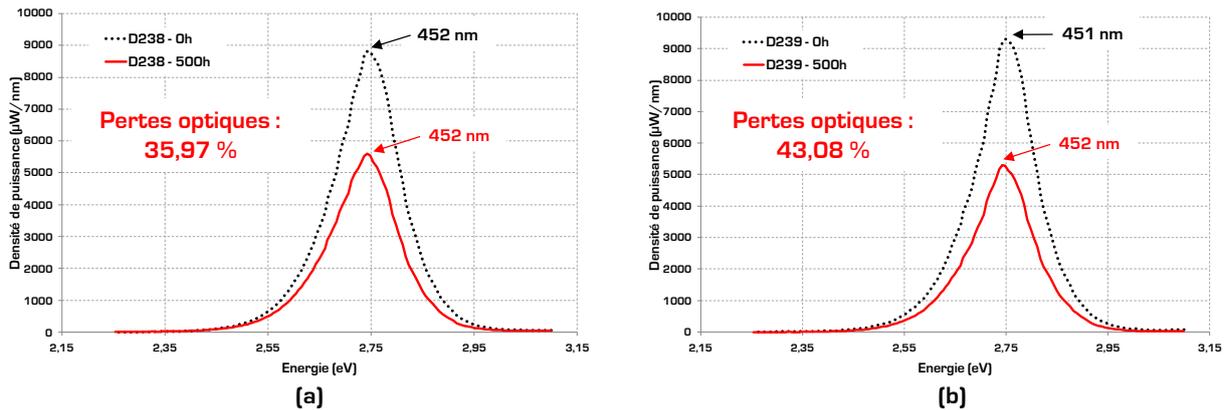


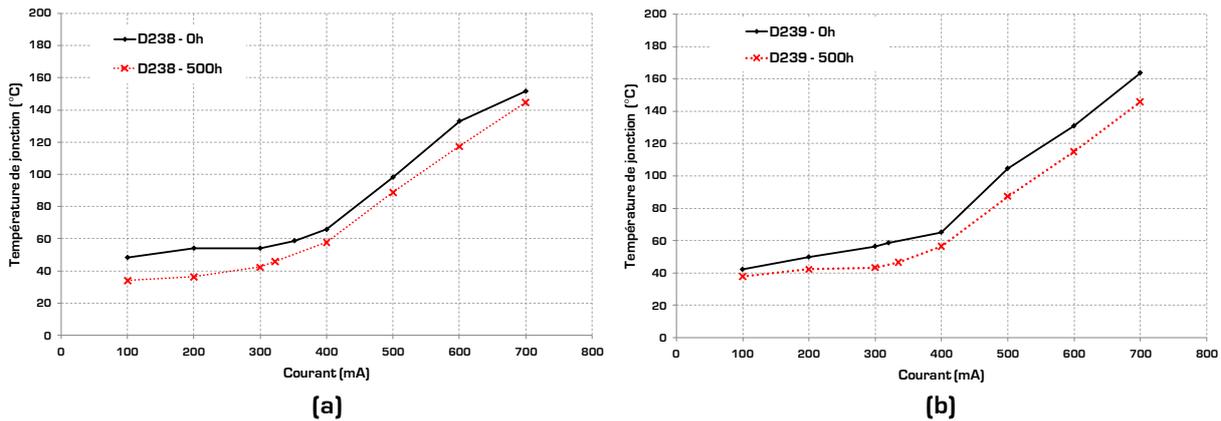
Figure IV - 6 Spectres optiques L(E) des DELs bleues alimentées à 350 mA à 0 h et 500 h : (a) DEL 238, (b) DEL 239

On retrouve les pertes de puissance optique du tableau IV - 6 avec un décalage de la longueur d'onde centrale d'environ 1 nm pour l'ensemble des DELs. Le tableau IV - 8 présente ce décalage à  $T_p = 300$  K ainsi que les longueurs d'onde à  $T_j = 300$  K avant et après vieillissement.

Conditions	Temps de vieillissement (h)	Longueurs d'onde centrale (nm)			
		D238	D239	D240	D241
$T_p = 300$ K,	0	452	451	451	451
$I = 350$ mA	500	452	452	452	452
$T_j = 300$ K,	0	445	443	444	444
$I = 700$ mA	500	445	443	444	444

Tableau IV - 8 Dérive des longueurs d'onde centrales des DELs sans luminophore à  $T_p$  et  $T_j = 300$  K avant et après vieillissement

A  $T_j = 300$  K et  $I = 700$  mA, aucune variation n'est observable. Ceci indique que le courant efficace dans la zone active est resté constant après vieillissement. A  $T_p = 300$  K et  $I = 350$  mA, on retrouve le décalage spectral d'1 nm. Ce dernier peut-être dû à une dérive de la température de jonction conduisant à une modification de l'écoulement thermique au sein de la zone active étant donné que le gap de cette dernière est dépendant de la température [203]. La figure IV - 7 présente la variation de la température de jonction,  $T_j$ , en courant avant et après vieillissement pour une température ambiante  $T_p$  de 300 K.



**Figure IV - 7** Variation de  $T_j$  en courant à  $T_p = 300$  K avant et après vieillissement pour les DELs bleues : (a) DEL 238, (b) DEL 239

Cette caractéristique en température possède deux parties : un palier de 100 mA à 300 mA pour lequel la température se stabilise à environ 45 °C, et une partie linéaire de 400 mA à 700 mA de pente 0,31 °C/mA. Ceci permet d'extraire le courant assimilable à un courant de seuil thermique, proche de 350 mA, et la température de jonction associée d'environ 60 °C. La caractéristique  $T_j(I)$  montre une diminution globale (environ 10 °C) de la température de jonction des DELs. Ceci signifie que le management thermique des DELs s'est amélioré après vieillissement. Le tableau Iv - 9 synthétise les variations des paramètres thermiques extraits de la caractéristique  $T_j(I)$  pour un courant de 350 mA à  $T_p = 300$  K avant et après vieillissement.

DEL	$T_j$ (°C) - 0 h	$T_j$ (°C) - 500 h	$\Delta T_j$ (°C)	$\Delta R_{th}$ (K/W)	Variation de la pente (%)
D238	59,49	50,09	-9,40	-14,56	-1,06
D239	60,88	49,56	-11,31	-16,64	-8,10
D240	67,07	56,79	-10,28	-16,63	-17,62
D241	57,58	57,06	-0,51	-2,78	-11,99

**Tableau IV - 9** Variations des paramètres thermiques des DELs bleues à 350 mA et de la pente de la partie linéaire (400 mA à 700 mA) de la courbe  $T_j(I)$  à  $T_p = 300$  K avant et après vieillissement

$R_{th}$  : résistance thermique de la DEL.

La diminution de la résistance thermique des DELs confirme un meilleur management thermique. Or, nous avons vu que la longueur d'onde centrale  $\lambda_c$  des DELs augmente d'1 nm à  $T_p = 300$  K après vieillissement pour la plupart des DELs. En général, le gap de la zone active augmente (en énergie) lorsque la température diminue. Ceci implique que  $\lambda_c$  doit diminuer lorsque  $T_j$  diminue, ce qui n'est pas le cas ici. Cette observation indique donc que la dépendance en température de la longueur d'onde centrale a été modifiée. Afin de confirmer ce phénomène, nous avons estimé, à partir de la littérature, la pente de  $\lambda_c$  en fonction de  $T_j$  ( $d\lambda_c / dT_j$ ) avant vieillissement. En effet, cette variation étant similaire à celle du gap de la zone active, nous l'avons évaluée à 0,034 nm/K. En prenant en compte le décalage spectral de chaque DEL, nous avons pu estimer la valeur de ce paramètre à 500 h. La figure Iv - 8 présente la variation de  $\lambda_c$  en fonction de  $T_j$  pour la DEL bleue 239 avant et après vieillissement.

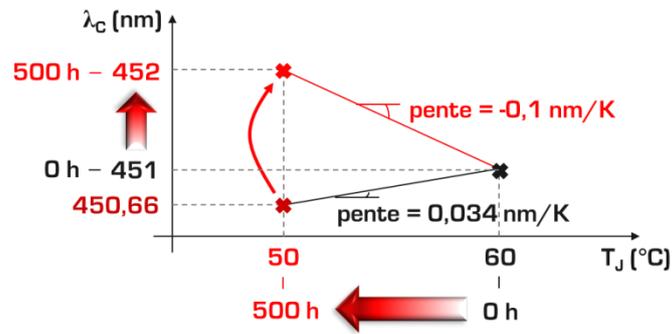


Figure IV - 8 Variation de  $\lambda_c$  en fonction de  $T_j$  avant et après vieillissement pour la DEL bleue 239

A 500 h, avec environ 10 °C de perdu pour  $T_j$  et une pente de 0,034 nm/K à l'état initial, la longueur d'onde centrale  $\lambda_c$  de la DEL aurait du être inférieure à 451 nm. Or, après vieillissement, nous avons vu qu'elle augmentait d'1 nm. La pente  $d\lambda_c/dT_j$  est donc devenue négative. Le tableau IV - 10 montre l'impact des vieillissements sur la dépendance en température de la longueur d'onde centrale des DELs sans luminophore.

DEL	$d\lambda_c/dT_j - 0 \text{ h}$	$d\lambda_c/dT_j - 500 \text{ h}$	Variation [%]
D238	0,034	0,034	0,00
D239	0,034	- 0,1	61,53
D240	0,034	- 0,1	65,06
D241	0,034	- 1,957	98,26

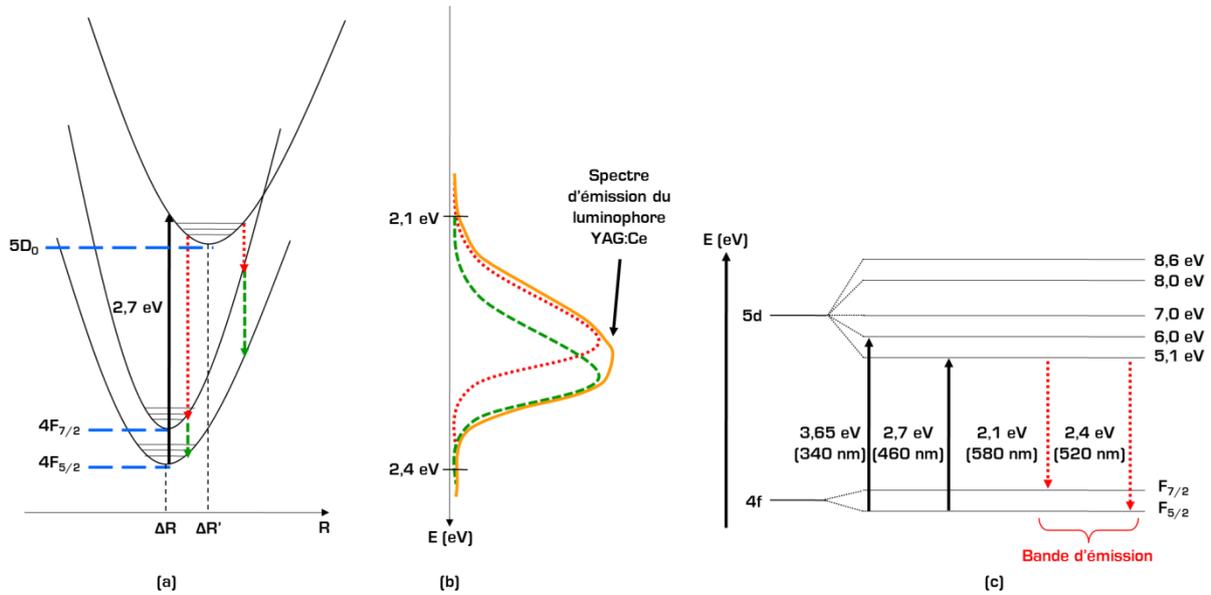
Tableau IV - 10 Impact des vieillissements sur la pente  $d\lambda_c/dT_j$  des DELs sans luminophore

Ces résultats mettent en lumière une signature de défaillance thermique définie par une variation de la pente de la longueur d'onde centrale des DELs en température après vieillissement. Ceci confirme la modification de l'écoulement thermique des DELs à 500 h qui entraîne un décalage spectral d'1 nm et une diminution de la température de jonction d'environ 10 °C à 350 mA et  $T_p = 300 \text{ K}$ .

Le dispositif s'est donc amélioré d'un point de vue thermique et donc devrait aboutir à une amélioration des performances de la DEL. Malgré cela, les chutes de puissance optiques sont conséquentes et donc il est probable que le polymère d'enrobage se soit dégradé. Une analyse physico-chimique de fluorescence permettrait de confirmer cette hypothèse. Cette dernière fera l'objet de la partie III.2.

### III.1.2 Signatures optiques et thermiques des DELs avec luminophore

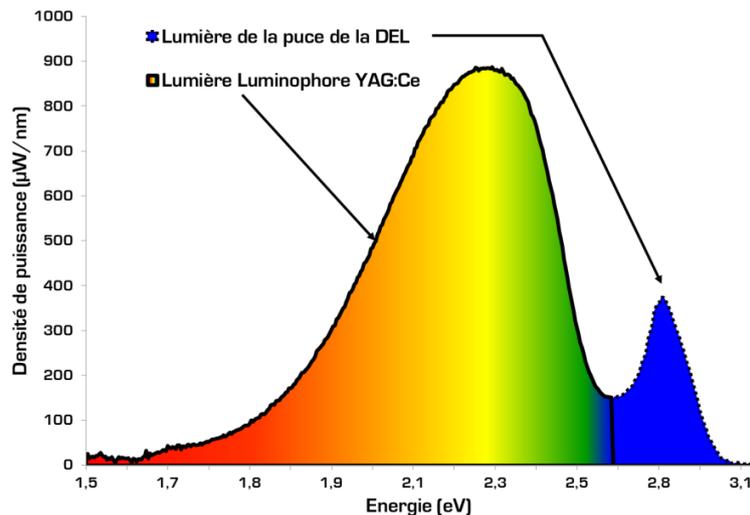
L'ajout du luminophore dans l'huile d'enrobage présente plusieurs effets. Le premier est la transformation de la lumière bleue en lumière blanche. Ce phénomène a été expliqué par Tomiki *et al*/en soulignant le rôle du  $\text{Ce}^{3+}$  dans une matrice hôte  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG). La figure IV - 9 schématise les bandes d'énergie en fonction de la coordonnée de configuration R du  $\text{Ce}^{3+}$ , les spectres d'émission associés et le diagramme de Jablonski de l'atome  $\text{Ce}^{3+}$  dans un cristal YAG [204].



**Figure IV - 9** Niveaux d'énergie du  $Ce^{3+}$  dans un cristal YAG : (a) Diagramme de Mott du  $Ce^{3+}$  excité à 460 nm, (b) Spectre d'émission du luminophore excité à 460 nm, (c) Diagramme de Jablonski du  $Ce^{3+}$  pour deux longueurs d'onde d'excitation (340 nm et 460 nm)

Les atomes de  $Ce^{3+}$  viennent remplacer des atomes d'Yttrium dans la matrice hôte  $Y_3Al_5O_{12}$ . Lorsque le luminophore n'est pas excité, la distance  $\Delta R$  entre les atomes de Cérium (Ce) et d'Oxygène (O) est nulle. Les niveaux 4f et 5d du luminophore sont donc alignés. Lorsque le luminophore est éclairé, l'excitation de l'atome Ce rend la distance  $\Delta R$  non nulle ( $\Delta R'$ ) et les bandes d'énergies 4f et 5d ne sont plus alignées (figure IV - 9a).

Le spectre d'excitation du YAG:Ce à 532 nm permet de mettre en évidence les transitions électroniques des niveaux  $4F_{5/2}$  vers les niveaux excités  $5D_0$  et  $5D_1$ . Ainsi, la transition  $4F_{5/2} \rightarrow 5D_1$  donne un pic d'absorption centré sur 340 nm et la transition  $4F_{5/2} \rightarrow 5D_0$  donne un pic d'absorption centré sur 460 nm. La forme des pics d'absorption est Lorentzienne d'après la théorie du système à deux niveaux discrets. En excitant le YAG:Ce à 340 nm et 460 nm, les niveaux  $5D$  du luminophore sont excités et les transitions électroniques  $5D_0 \rightarrow 4F_{7/2}$  et  $5D_0 \rightarrow 4F_{5/2}$  donnent lieu à deux bandes d'émission qui forment la bande d'émission de 2,1 eV à 2,4 eV (figure IV - 9b et figure IV - 9c). La figure IV - 10 présente le spectre d'une DEL blanche CREE utilisant la technologie à luminophore YAG:Ce.



**Figure IV - 10** Emission d'une DEL blanche CREE à technologie luminophore YAG:Ce

Ce spectre d'émission est celui du mélange huile silicone/luminophore excité par la lumière de la DEL. On retrouve donc la bande d'émission du luminophore de 2,1 à 2,4 eV et la bande d'émission de la DEL de 2,55 à 3,1 eV. Le reste de l'émission est dû à l'émission de fluorescence de l'huile silicone et s'étend jusqu'à 1,7 eV.

Le second effet est la perte de puissance optique de la lumière émise par les DELs. La figure IV - 11 illustre ce phénomène en comparant les DELs avec (+ P) et sans luminophore avant vieillissement.

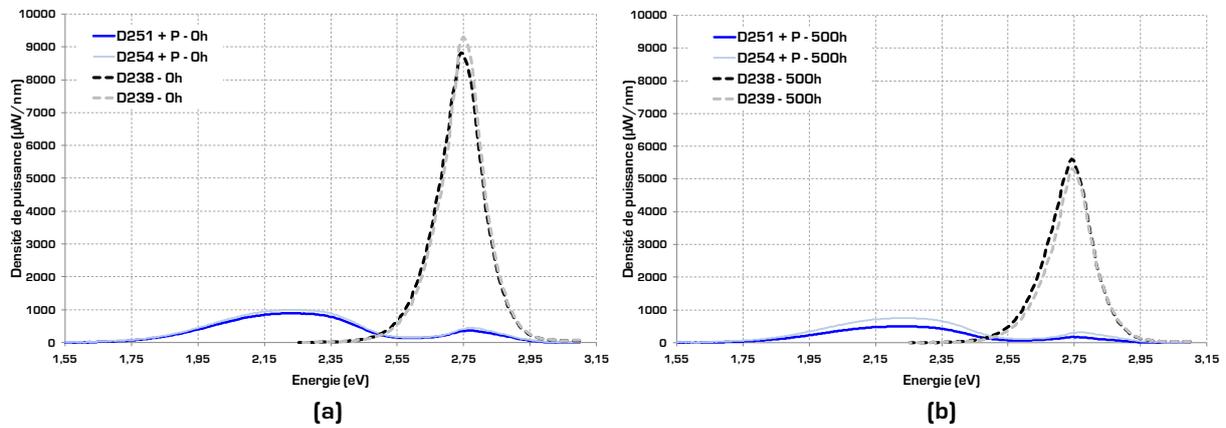


Figure IV - 11 Spectres optiques des DELs bleues et blanches (+ P) : (a) Avant vieillissement, (b) Après vieillissement

L'ajout du luminophore indique donc une perte significative de puissance optique (> 90 %) à la longueur d'onde centrale  $\lambda_c$  des DELs. Le tableau IV - 11 montre l'impact de l'ajout du luminophore sur la puissance optique des DELs avant et après vieillissement.

DEL	P <sub>optique puce</sub> (W) - 0 h	P <sub>optique puce</sub> (W) - 500 h
D238	0,253	0,162
D239	0,253	0,144
D240	0,260	0,170
D241	0,232	0,185
D251 + P	0,017	0,008
D252 + P	0,018	0,009
D254 + P	0,019	0,014
<b>Moyenne des pertes optiques dans le bleu (%)</b>	<b>92,80</b>	<b>94,14</b>

Tableau IV - 11 Impact de l'ajout du luminophore sur la puissance optique de la puce des DELs avant et après vieillissement

Les valeurs des puissances optiques des DELs avec phosphores correspondent uniquement à l'émission de la puce (de 2,6 à 3 eV). La moyenne des pertes de puissance optique à 500 h a augmenté de 1,34 %. Ceci signifie qu'après vieillissement, l'absorption de la lumière des DELs dans le bleu (à  $\lambda_c$ ) est d'autant plus importante.

Le troisième effet de l'ajout du luminophore est le décalage spectral de la longueur d'onde centrale des DELs. La figure IV - 12 présente les spectres optiques normés sur les  $\lambda_c$  des DELs avant et après vieillissement.

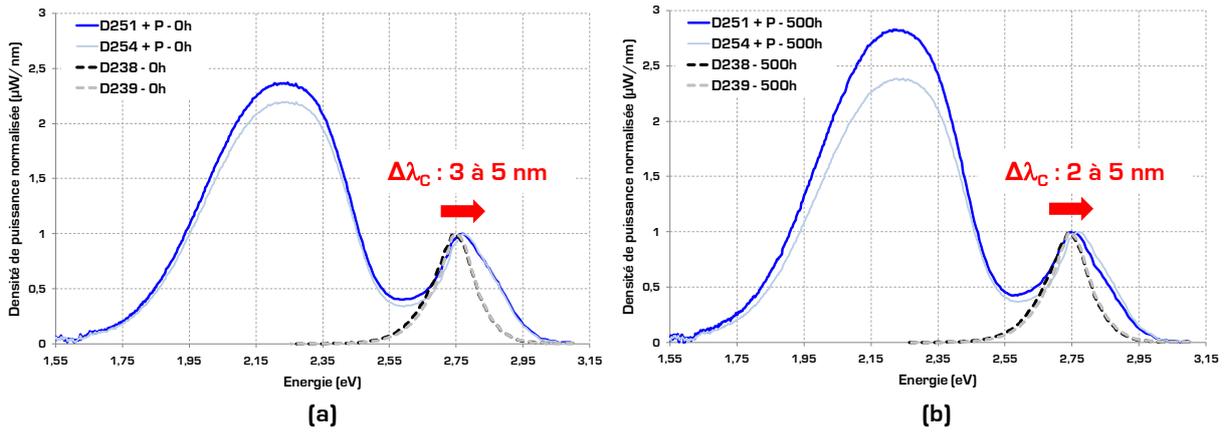


Figure IV - 12 Impact du luminophore sur la dérive spectrale du paramètre  $\lambda_c$  des DELs : (a) Avant vieillissement, (b) Après vieillissement

L'ajout du luminophore implique un décalage spectral vers le bleu de  $\lambda_c$  de 3 à 5 nm avant vieillissement. Le décalage spectral peut être dû à une amélioration de la résistance thermique [température de jonction plus faible] qui se caractériserait par un décalage de  $\lambda_c$  vers les bleus. Le tableau IV - 12 compare les valeurs de la température de jonction, de la résistance thermique et de la pente de la partie linéaire de la courbe  $T_j(I)$  des deux technologies avant vieillissement.

Technologie	DEL	$T_j$ (°C) - 0 h	$R_{th}$ (K/W) - 0 h	Pente $T_j(I)$ - 0 h
Sans luminophore	D238	59,49	40,35	0,292
	D239	60,88	40,48	0,321
	D240	67,07	49,54	0,317
	D241	57,58	36,45	0,324
Avec luminophore	D251	50,91	26,03	0,294
	D252	62,49	38,53	0,368
	D254	69,98	47,38	0,255

Tableau IV - 12 Température de jonction, résistance thermique et pente de la partie linéaire (400/700 mA) de la courbe  $T_j(I)$  des DELs bleues et blanche à 350 mA et  $T_p = 300$  K

Ces valeurs montrent une dispersion importante de la résistance thermique  $R_{th}$ , qui ne permet donc pas de conclure sur le décalage spectral. Ceci semble plutôt indiquer un problème de reproductibilité du procédé d'assemblage (brasure  $In_{50}Sn_{50}$ ).

A 500 h, l'écart du décalage spectral vers le bleu de  $\lambda_c$  se creuse de 2 à 5 nm et la plupart des  $\lambda_c$  des DELs avec et sans luminophore se sont décalées vers le rouge. Le tableau IV - 13 synthétise les longueurs d'onde centrales  $\lambda_c$  de chaque puce (bleu) avant et après vieillissement.

Conditions	Temps de vieillissement (h)	$\lambda_{c \text{ DELs Sans luminophore}}$ (nm)				$\lambda_{c \text{ DELs Avec luminophore}}$ (nm)		
		D238	D239	D240	D241	D251	D252	D254
$T_p = 300$ K, $I = 350$ mA	0	452	451	451	451	448	448	447
	500	452	452	452	452	450	450	447
$T_j = 300$ K, $I = 700$ mA	0	445	443	444	444	441	440	442
	500	445	443	444	444	441	-	442

Tableau IV - 13 Dérives des longueurs d'onde centrales des DELs à  $T_p$  et  $T_j = 300$  K avant et après vieillissement

Après vieillissement, le phénomène est le même que pour les DELs sans luminophore : les longueurs d'onde centrales à  $T_j = 300$  K n'ont pas varié tandis qu'à  $T_p = 300$  K, un décalage de 2 nm vers le rouge est présent. Nous pouvons supposer que ce décalage spectral est dû à une modification de l'écoulement thermique au sein de l'assemblage après vieillissement, comme dans le cas des DELs sans luminophore. La figure Iv - 13 présente la variation en courant de la température de jonction avant et après vieillissement à  $T_p = 300$  K.

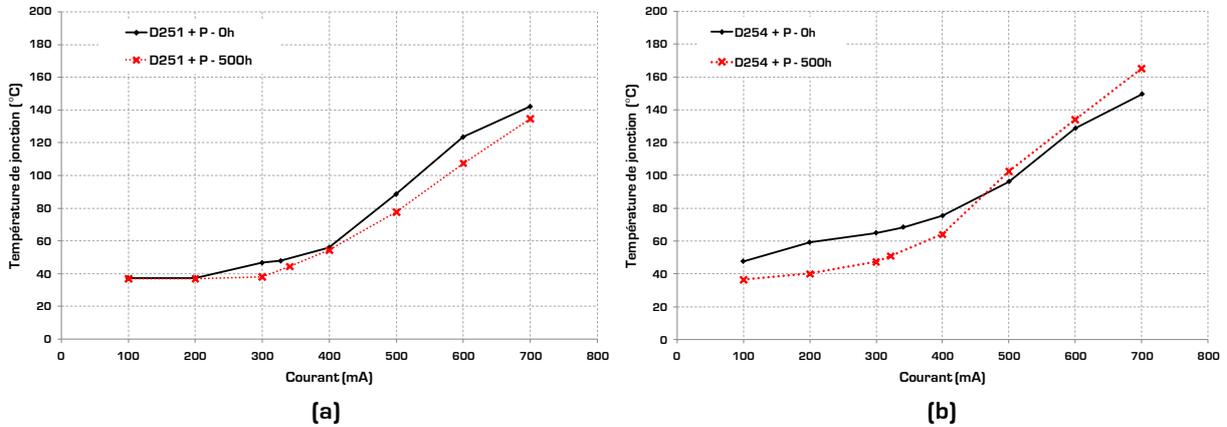


Figure IV - 13 Variation de  $T_j$  en courant des DELs blanches à 0 h et 500 h: (a) DEL 251, (b) DEL 254

La caractéristique  $T_j(I)$  montre une diminution globale (environ 10 °C) de la température de jonction des DELs. Ceci signifie que le management thermique des DELs s'est amélioré après vieillissement. Le tableau Iv - 14 synthétise les variations des paramètres thermiques extraits de la caractéristique  $T_j(I)$  pour un courant de 350 mA à  $T_p = 300$  K avant et après vieillissement.

DEL	$T_j$ (°C) - 0 h	$T_j$ (°C) - 500 h	$\Delta T_j$ (°C)	$\Delta R_{th}$ (K/W)	Variation de la pente (%)
D251	50,91	45,90	-5,02	-7,00	-7,78
D254	69,98	55,75	-14,23	-17,47	23,96

Tableau IV - 14 Variations des paramètres thermiques des DELs blanches à 350 mA et de la pente de la partie linéaire (400 mA à 700 mA) de la courbe  $T_j(I)$  à  $T_p = 300$  K avant et après vieillissement

Comme dans le cas des DELs sans luminophore, la diminution de la résistance thermique des DELs confirme un meilleur management thermique. Cependant, la longueur d'onde centrale  $\lambda_c$  des DELs a augmenté de 2 nm vers le rouge à  $T_p = 300$  K après vieillissement pour la plupart des DELs. Cette observation indique donc que la dépendance en température de la longueur d'onde centrale a été modifiée. Afin de confirmer ce phénomène, nous avons estimé, à partir de la littérature, la pente de  $\lambda_c$  en fonction de  $T_j$  ( $d\lambda_c / dT_j$ ) avant vieillissement. La figure Iv - 14 présente la variation de  $\lambda_c$  en fonction de  $T_j$  pour la DEL blanche 251 avant et après vieillissement.

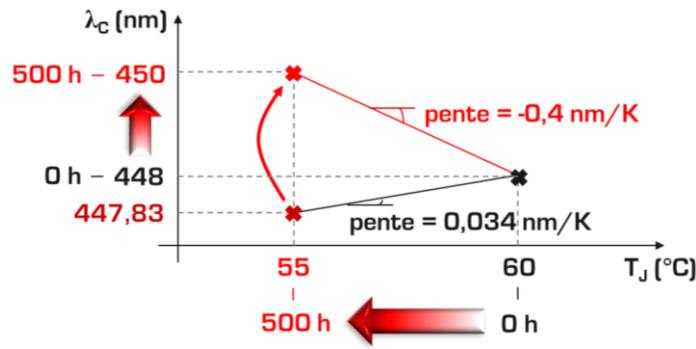


Figure IV - 14 Variation de  $\lambda_c$  en fonction de  $T_j$  avant et après vieillissement pour la DEL blanche 251

A 500 h, avec environ 5 °C de perdu pour  $T_j$  et une pente de 0,034 nm/K à l'état initial, la longueur d'onde centrale  $\lambda_c$  de la DEL aurait du être inférieure à 448 nm. Or, après vieillissement, nous avons vu qu'elle augmentait de 2 nm. La pente  $d\lambda_c/dT_j$  est donc devenue négative. Le tableau Iv - 15 montre l'impact des vieillissements sur la dépendance en température de la longueur d'onde centrale des DELs sans luminophore.

DEL	$d\lambda_c/dT_j - 0\text{ h}$	$d\lambda_c/dT_j - 500\text{ h}$	Variation (%)
D251	0,034	-0,399	91,47
D254	0,034	0,034	0,00

Tableau IV - 15 Impact des vieillissements sur la pente  $d\lambda_c/dT_j$  des DELs avec luminophore

Ces résultats mettent en évidence une signature de défaillance thermique définie par une variation de la pente de la longueur d'onde centrale des DELs en température après vieillissement. Ceci confirme la modification de l'écoulement thermique des DELs à 500 h qui entraîne un décalage spectral de 2 nm et une diminution de la température de jonction de 5 °C à 14 °C à 350 mA et  $T_p = 300\text{ K}$ .

Le composant s'est donc amélioré d'un point de vue thermique et donc devrait aboutir à une amélioration des performances de la DEL. Malgré cela, les chutes de puissance optiques observées après vieillissement sont conséquentes. La figure Iv - 15 montre les spectres optiques des DELs blanches alimentées à 350 mA à  $T_p = 300\text{ K}$  avant et après vieillissement en rappelant pour chaque spectre la perte totale de puissance optique.

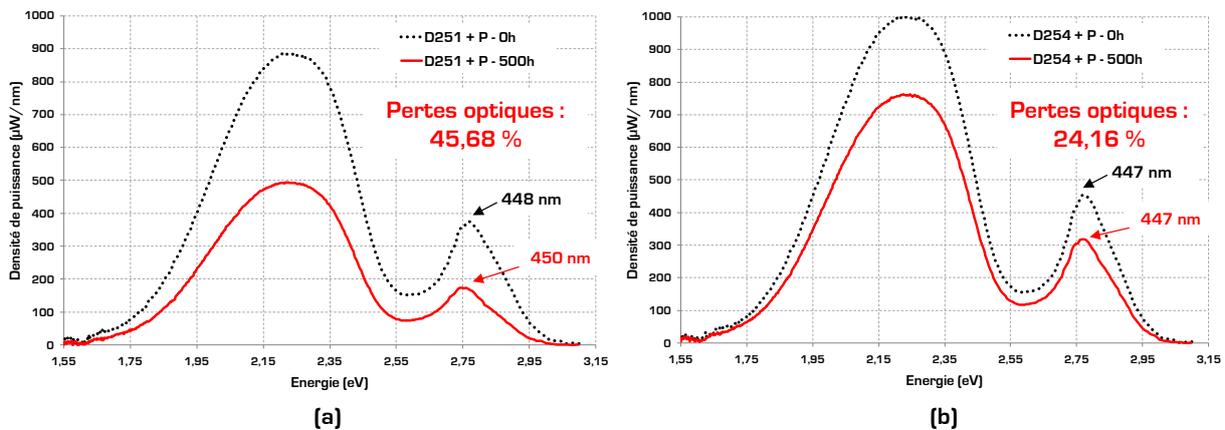


Figure IV - 15 Spectres optiques  $L(E)$  des DELs blanches alimentées à 350 mA à 0 h et 500 h : (a) DEL 251, (b) DEL 254

A 500 h, les DELs blanches ont perdu entre 24 % et 46 % de leur puissance optique initiale. La perte de puissance optique se calcule sur l'ensemble du spectre et par une différence d'intégrales

numériques représentant la surface délimitée par les deux courbes  $L(E)$  à 0 h et  $L(E)$  à 500 h. En plus des pertes intrinsèques dues à la luminescence de la DEL, on doit évaluer la perte de rendement de la conversion de fréquence bleu/jaune. Pour permettre cette étude, l'une des méthodes est de séparer l'analyse des deux pics de luminescence. Le pic représenté par  $\lambda_c$  sera associé au rendement d'absorption et le pic centré sur 2,2 eV (jaune  $\rightarrow \lambda_{\text{Luminophore}}$ ) sera associé au rendement de fluorescence du luminophore. On regardera également le rapport jaune/bleu  $\Delta YBR$ . Le tableau IV - 16 synthétise l'ensemble de ces informations avant et après vieillissement.

Paramètres	D251		D252		D254	
	0 h	500 h	0 h	500 h	0 h	500 h
YBR	6,896	8,394	6,902	8,061	6,850	7,295
$\Delta YBR$ (%)	0	21,72	0	16,79	0	6,50
Perte $P_{\text{opt. DEL}}$ (%)	0	54,49	0	48,26	0	28,62
Perte $P_{\text{opt. Luminophore}}$ (%)	0	44,60	0	39,58	0	23,98

**Tableau IV - 16** Impact des vieillissements sur le rapport jaune/bleu et les pertes de puissance optique dans le bleu et dans le jaune

L'augmentation du rapport  $\Delta YBR$  ainsi que la comparaison des pertes de puissance optique dans les deux zones correspondantes aux pics  $\lambda_c$  (DEL) et  $\lambda_{\text{Luminophore}}$  (fluorescence luminophore), confirment qu'une absorption optique de la lumière de la DEL au pic  $\lambda_c$  plus importante que celle au pic  $\lambda_{\text{Luminophore}}$ . Cette absorption, due aux molécules fluorophores du mélange gel silicone/luminophore est liée à la dérive de la couleur blanche vers le jaune. Les pertes de puissance optique et le jaunissement de la lumière blanche peuvent donc s'expliquer également par la dégradation du rendement de fluorescence de l'huile silicone, mais aussi par le vieillissement du luminophore. En effet, Zhang *et al* ont étudié l'impact de la température sur les caractéristiques spectrales d'une poudre de YAG:Ce. Ce dernier a démontré que l'intensité lumineuse (lié à la puissance optique) se dégrade d'environ 50 % lorsque le luminophore est soumis à une température de 453 K [88]. Cela étant, ce phénomène doit être réversible lorsque le luminophore revient à température ambiante. La température de vieillissement de 453 K est très proche de la température de jonction de la DEL lorsqu'elle est en vieillissement à 85 °C (350 K).

Les signatures électriques de défaillance, optiques et thermiques des DELs blanches conduisent aux conclusions suivantes :

- Dans l'ensemble, les DELs et leur assemblage (avec ou sans luminophore) se sont, d'un point de vue thermique, améliorées à 500 h. En effet, nous avons mis en évidence une diminution de la résistance thermique (de 3 à 17 K/W) qui a entraîné une diminution de la température de jonction des DELs (de 0,5 à 14 °C). Malgré cela, les chutes de puissance optique relevées (20 à 46 %) sont conséquentes. En outre, la longueur d'onde centrale des DELs n'a pas varié à  $T_j = 300$  K tandis qu'à  $T_p = 300$  K, cette dernière a dérivé à 500 h de 1 nm et 2 nm vers le rouge pour les DELs bleues et blanches respectivement. La température de jonction ayant diminuée après vieillissement, le décalage spectral à  $T_p = 300$  K aurait dû se produire vers le bleu en accord la variation du gap de la zone active en température. Nous avons donc mis en lumière que la pente  $d\lambda_c / dT_j$  des DELs est devenue négative. Ce décalage spectral a permis de mettre en exergue une modification de l'écoulement thermique des DELs qui a pour conséquence l'amélioration du dispositif après vieillissement. D'autre part, le décalage spectral a permis de poser l'hypothèse que la perte de puissance optique est due à un phénomène externe à la puce. Nous avons donc suspecté une dégradation de la fluorescence de

l'huile silicone (avec et sans luminophore) induite par les conditions thermiques pendant le vieillissement des DELs ;

- Le tableau IV - 17 montre la température de jonction des DELs avant vieillissement alimentées à 550 mA à  $T_p$  de 300 K ainsi qu'une estimation de  $T_j$  pendant le vieillissement à  $T_p = 358$  K (85 °C).

Conditions	DELs sans luminophore				DELs avec luminophore		
	D238	D239	D240	D241	D251	D252	D254
$T_j$ (K) à $T_p = 300$ K	385,25	389,09	390,77	382,72	375,76	395,19	385,64
$T_j$ (°C) à $T_p = 300$ K	112,10	115,94	117,62	109,57	102,61	122,04	112,49
$T_j$ (K) à $T_p = 358$ K	443,25	447,09	448,77	440,72	433,76	453,19	443,64
$T_j$ (°C) à $T_p = 358$ K	170,10	173,94	175,62	167,57	160,61	180,04	170,49

**Tableau IV - 17** Températures de jonction des DELs avant (300 K) et pendant (358 K) le vieillissement

L'augmentation de la température de jonction du dispositif au cours du vieillissement entraîne, au sein du polymère d'enrobage, une activation thermique de la dégradation. En effet, nous pouvons supposer que les conditions de vieillissement créent une modification moléculaire du polymère et donc de l'environnement du luminophore. Cette modification moléculaire est induite par le dépassement de la température de transition vitreuse au-delà de laquelle le polymère est liquide et peut voir sa composition et sa structure modifiées. Les phénomènes souvent observés sont la diffusion de matériaux de l'assemblage avoisinant le mélange polymère/luminophore, la précipitation de grosses molécules ou bien l'apparition d'occlusions dues à des différences de température. Notons également que durant cette phase, le polymère est soumis à une densité de puissance de la puce des DELs d'environ 1480 W/cm<sup>2</sup>. La réaction photo-thermique démontrée dans le chapitre III peut également être activée dans ce type de dispositif ;

Afin de valider les mécanismes de défaillance expliquant la modification de l'écoulement thermique des DELs bleues et blanches, les pertes de puissance optique et la dérive de la couleur des DELs après vieillissement, deux types d'analyses physico-chimiques seront exploités :

- Une analyse de fluorescence de l'huile silicone seule (DELs bleues), puis du mélange (DELs blanches), permettra de confirmer deux points :
  - L'impact des vieillissements sur la fluorescence de l'huile silicone en utilisant une longueur d'onde d'excitation équivalente à celle des DELs ;
  - L'impact des vieillissements sur la modification de la structure moléculaire de l'huile silicone en excitant cette dernière dans l'UV ;
- Une analyse en diffraction X sur le mélange huile silicone/luminophore permettra de savoir si le luminophore a été affecté par les vieillissements ;

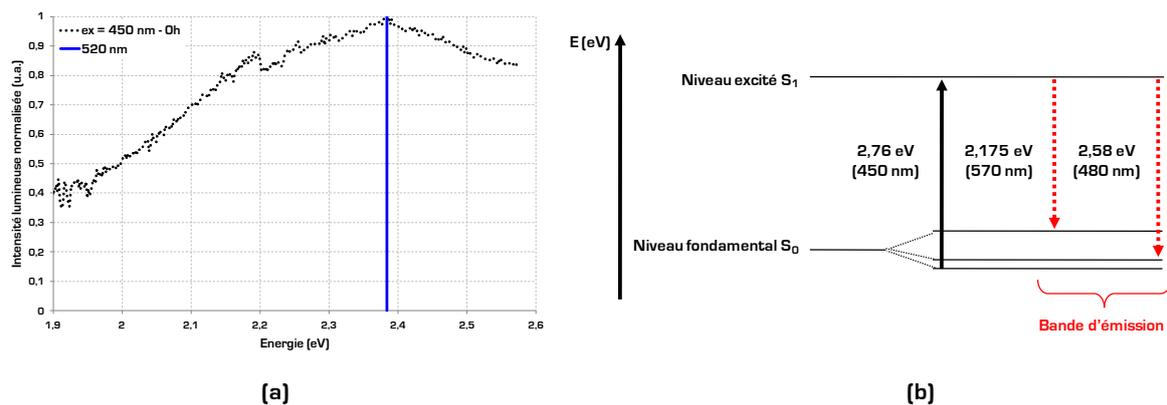
## III.2 Validation des mécanismes de défaillance par l'exploitation des analyses physico-chimiques

Nous avons vu dans la partie précédente que les DELs ont perdu jusqu'à plus de 45 % de leur puissance optique initiale. Les deux DELs les plus affectées dans chaque technologie sont : la DEL 239 sans luminophore et la DEL 251 avec luminophore. L'étude se focalisera principalement sur les caractéristiques physico-chimiques des huiles silicones utilisées pour ces deux assemblages à DELs. Pour cela, nous avons établi une stratégie permettant de comparer les huiles utilisées avant et après vieillissement malgré le caractère destructif des analyses physico-chimiques. Nous avons donc demandé au CEA-LETI de préparer les polymères d'assemblage en utilisant une partie pour l'assemblage des DELs et l'autre partie comme référence pour les analyses physico-chimiques. De ce fait, les comparaisons réalisées dans ce chapitre sont, pour l'une des première fois en terme d'étude de fiabilité, parfaitement absolues et référencées. Ce travail constitue la clé de voute de ce chapitre et a nécessité de nombreux échanges avec le CEA-LETI afin de justifier un tel surcoût lors d'un assemblage relativement standard.

Nous utiliserons les différentes batteries d'analyses présentées au chapitre II pour déterminer la différence de composition chimique, d'environnement du luminophore et de propriétés de transitions électroniques (absorption et émission). L'association avec les laboratoires de chimie de Bordeaux ISM (matériaux organiques) et ICMCB (matériaux inorganiques) pour ces travaux de recherche ont permis de donner une validité scientifique avec les experts de chacun des domaines traités.

### III.2.1 Analyse de fluorescence de l'huile silicone sans luminophore

L'analyse de fluorescence a été réalisée sur l'huile silicone d'enrobage de la puce avec comme longueur d'onde d'excitation 450 nm (2,76 eV) correspondante à la longueur d'onde centrale des DELs. Ceci constitue le point de départ de l'analyse de fluorescence. La figure IV - 16 montre le spectre d'émission normalisé de fluorescence avant vieillissement lorsque l'huile est excitée à 450 nm, ainsi que le diagramme de Jablonski correspondant.



**Figure IV - 16** (a) Spectre d'émission de fluorescence à  $\lambda_{excitation} = 450$  nm, (b) Diagramme énergétique correspondant (PDMS)

Nous schématisons le niveau fondamental d'une molécule de PDMS par le niveau singulet  $S_0$  et le niveau excité sans rotation de spin par le niveau singulet  $S_1$ . En excitant l'huile silicone à la longueur d'onde centrale des DELs, on confirme une absorption ( $^1S_0 \rightarrow S_1$ ) de la lumière émise par la puce à 450 nm et une émission de fluorescence de l'huile de 480 nm ( $S_1 \rightarrow ^1S_0$ ) à 570 nm ( $S_1 \rightarrow$

$S_0$ ] avec un pic maximum à 520 nm [2,38 eV]. La figure IV - 17 présente le spectre d'excitation de l'huile silicone en observant à 520 nm.

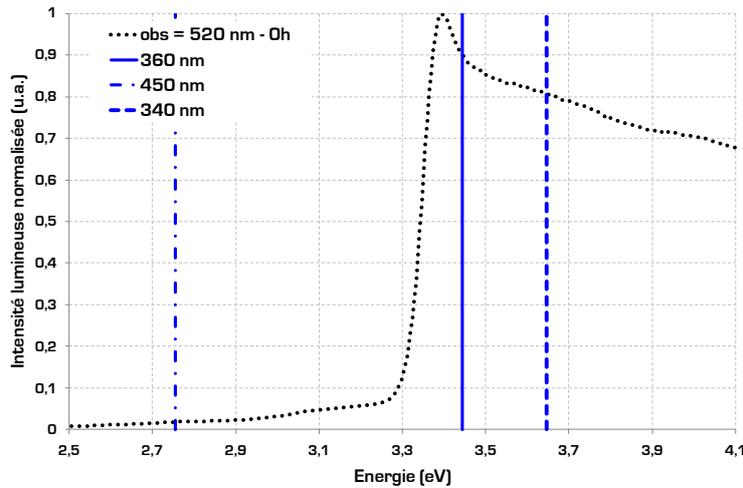


Figure IV - 17 Spectre d'excitation à  $\lambda_{\text{observation}} = 520 \text{ nm}$

Ce spectre d'excitation montre une forte absorption des fluorophores dans les domaines de l'UV à 360 nm [3,44 eV] et 340 nm [3,65 eV]. On retrouve également un pic d'absorption des fluorophores à 450 nm [2,76 eV]. La figure IV - 18 présente les spectres d'émission de fluorescence en excitant le PDMS à 360 nm et 340 nm et les diagrammes de Jablonski correspondants.

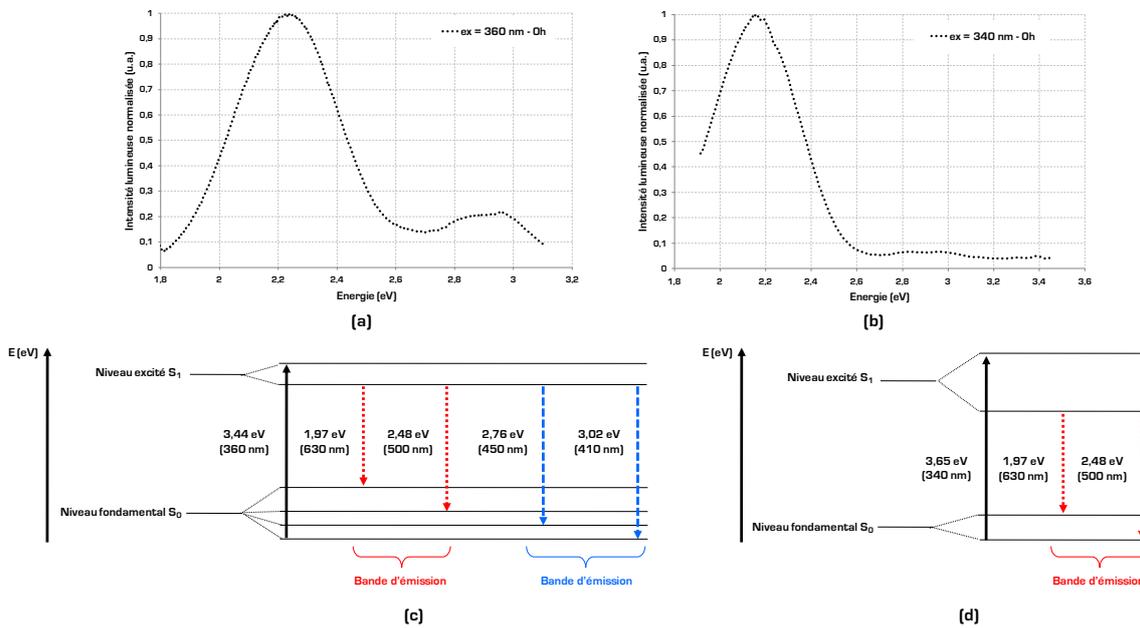


Figure IV - 18 (a) Spectre d'émission à  $\lambda_{\text{excitation}} = 360 \text{ nm}$ , (b) Spectre d'émission à  $\lambda_{\text{excitation}} = 340 \text{ nm}$ , (c) Diagramme de Jablonski à  $\lambda_{\text{excitation}} = 360 \text{ nm}$ , (d) Diagramme de Jablonski à  $\lambda_{\text{excitation}} = 340 \text{ nm}$ ,

L'intérêt majeur d'utiliser une source d'excitation UV [360 nm] est de pouvoir observer un spectre de fluorescence révélant d'éventuelles modifications dans la structure moléculaire du PDMS pouvant être liées à l'apparition de petites ou grosses molécules. On retrouve une émission de fluorescence de 500 nm à 630 nm pour une absorption (uniquement des fluorophores) à 340 nm et à 360 nm. La complémentarité de ces deux spectres est l'information donnée par le spectre d'émission lorsque l'huile absorbe à 360 nm : une seconde bande d'émission de fluorescence apparaît de 410 nm à 450 nm.

Le tableau Iv - 18 donne les rendements de fluorescence des molécules de l'huile silicone en fonction du domaine de longueurs d'onde avant vieillissement.

$\lambda_{\text{absorption}}$ (nm)	$I_{\text{absorption}}$ (u.a.) - 0 h	$\lambda_{\text{fluorescence}}$ (nm)	$I_{\text{fluorescence}}$ (u.a.) - 0 h	$\eta_{\text{fluorescence}}$ (%) - 0 h
340	$1,78 \cdot 10^7$	575	$4,23 \cdot 10^6$	23,80
360	$1,98 \cdot 10^7$	555	$6,43 \cdot 10^6$	32,37
		418	$1,39 \cdot 10^6$	6,99
450	$4,20 \cdot 10^5$	431	$1,33 \cdot 10^6$	6,68
		520	$3,91 \cdot 10^5$	93,07

Tableau IV - 18 Rendements de fluorescence de l'huile silicone avant vieillissement

Ces valeurs indiquent un très bon rendement (93 %) de fluorescence pour une absorption centrée sur 450 nm bien que l'intensité lumineuse soit de deux décades plus faible en absorption. Ceci indique que la conversion de fréquence entre 450 nm et la bande 520-630 nm est très efficace et permet d'obtenir un pic jaune large (figure Iv - 10). Cependant, le rendement d'absorption est maîtrisé afin que le mélange bleu-jaune corresponde à un blanc dont l'IRC est conforme aux exigences industrielles. Cette analyse permet d'effectuer le lien entre les performances d'IRC et la composition du matériau. Cette composition chimique est accessible par les analyses de fluorescence dans la bande UV 340-360 nm. Ces derniers sont plus modestes mais beaucoup plus intenses en émission de fluorescence (2 à 5 décades).

La figure Iv - 19 présente le spectre d'émission à 450 nm avant et après vieillissement.

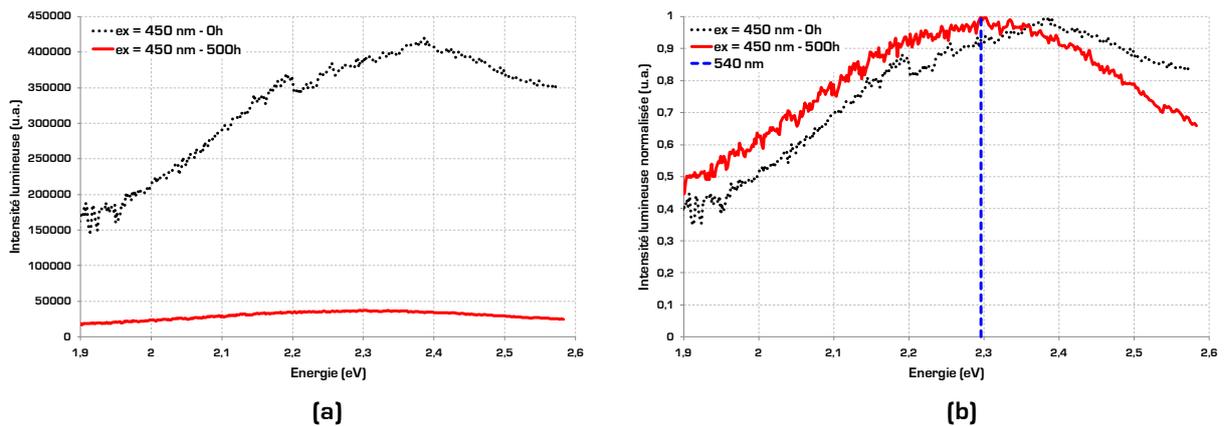
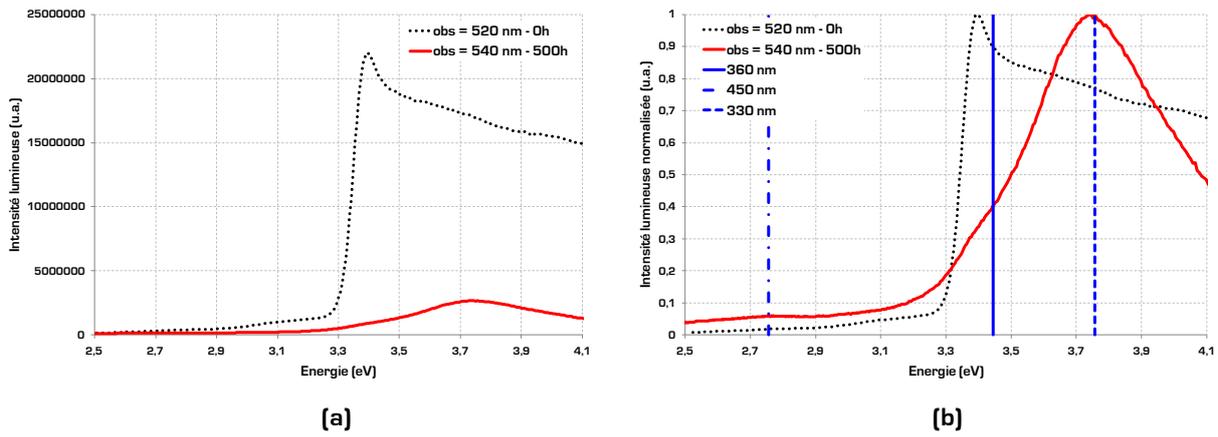


Figure IV - 19 (a) Spectre d'émission de fluorescence à  $\lambda_{\text{excitation}} = 450 \text{ nm}$  à 0 h et 500 h, (b) Spectre d'émission de fluorescence à  $\lambda_{\text{excitation}} = 450 \text{ nm}$  normalisé à 0 h et 500 h

Le vieillissement en stockage actif a entraîné une perte de fluorescence d'un facteur 10 (90 %). De plus, un décalage spectral d'environ 20 nm vers le rouge, de 500 nm à 590 nm (2,48 eV à 2,10 eV), a été relevé à 500 h. Ceci est en accord avec le décalage spectral des DELs vers le rouge (de 451 nm à 452 nm). Le maximum d'émission de fluorescence est donc maintenant à 540 nm. La figure Iv - 20 présente le spectre d'excitation de l'huile silicone à  $\lambda_{\text{observation}} = 520 \text{ nm}$  avant vieillissement et à  $\lambda_{\text{observation}} = 540 \text{ nm}$  après vieillissement.



Après vieillissement l'absorption vers les longueurs d'onde UV (360 nm et 330 nm) est devenue prépondérante bien qu'à 450 nm elle existe toujours mais devient très faible. Le tableau Iv - 19 donne les pertes d'absorption aux trois longueurs d'onde d'excitation : 330 nm, 360 nm et 450 nm à 500 h.

Temps de vieillissement (h)	Pertes à 330 nm (%)	Pertes à 360 nm (%)	Pertes à 450 nm (%)
500	84,99	94,62	62,76

Tableau IV - 19 Pertes d'absorption des fluorophores après vieillissement à 340 nm, 360 nm et 450 nm

A 450 nm, l'absorption optique des fluorophores présents dans l'enrobage silicone a diminué de plus de 60 %, ce qui explique la perte significative de fluorescence. Pour expliquer l'origine d'une telle perte d'absorption, nous avons réalisé les spectres d'émission de fluorescence en excitant dans l'UV (360 nm). Ceci permet d'étudier les modifications de la structure moléculaire du PDMS. La figure Iv - 21 présente les spectres d'émission de fluorescence à 360 nm avant et après vieillissement.

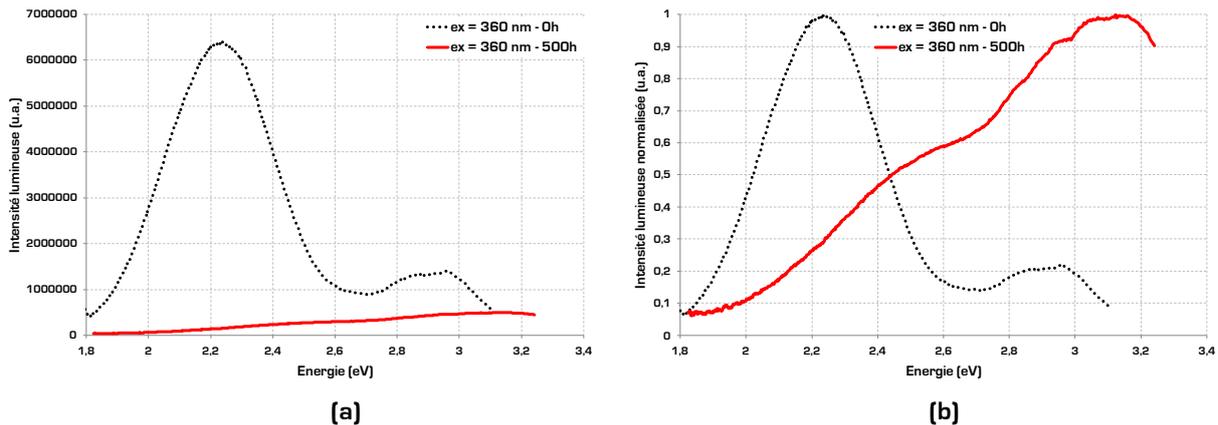


Figure IV - 21 (a) Spectre d'émission de fluorescence à  $\lambda_{\text{excitation}} = 360 \text{ nm}$  à 0 h et 500 h, (b) Spectre d'émission de fluorescence à  $\lambda_{\text{excitation}} = 360 \text{ nm}$  normalisé à 0 h et 500 h

Le spectre d'émission de fluorescence en excitant le PDMS à 360 nm indique une fluorescence quasiment inversée. En effet, lorsqu'on normalise ce spectre (figure Iv - 21b) le pic de fluorescence le plus élevé se situe dans le domaine de plus faibles longueurs d'onde de 410 nm à 380 nm [3,02 eV à 3,26 eV] avec d'autres pics à 420 nm [2,95 eV] et 450 nm [2,76 eV]. Avant vieillissement, il y avait un large pic de fluorescence entre 500 nm et 630 nm [2,48 eV et 1,97 eV]. Or, nous avons observé sur une huile similaire, au chapitre III, que l'augmentation de la fluorescence dans les faibles énergies est liée à une modification de la structure moléculaire de l'huile silicone. De plus, l'analyse de dosimétrie en RMN <sup>1</sup>H a confirmé l'existence de GM. Ces deux éléments pourraient être liés. Si nous nous appuyons donc sur l'analyse de fluorescence effectuée au chapitre III et la littérature, l'augmentation de la fluorescence dans les hautes énergies indique qu'il y a changement de la structure moléculaire du gel silicone, éventuellement reliable à une augmentation de la concentration de PM après vieillissement. Dans le cas de ce chapitre, le phénomène de modification de la structure moléculaire du gel est également confirmé par une seconde analyse de fluorescence UV, à la longueur d'onde d'excitation de 330 nm. La figure Iv - 22 présente les spectres d'émission de fluorescence en excitant le PDMS à 330 nm avant et après vieillissement.

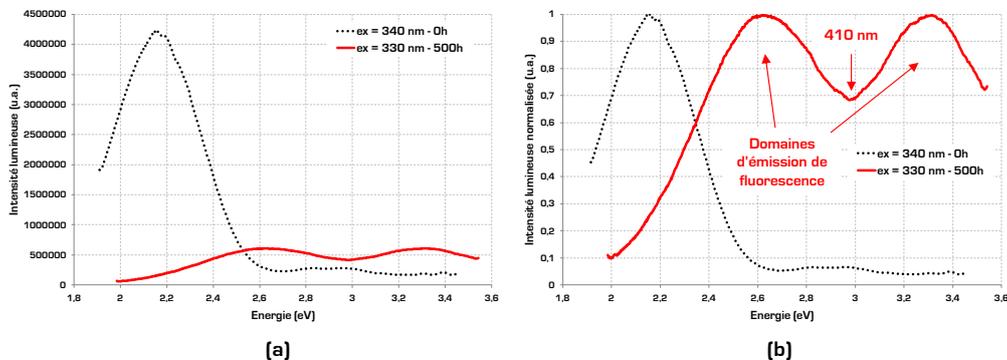


Figure IV - 22 (a) Spectre d'émission de fluorescence à  $\lambda_{excitation} = 330 \text{ nm}$  à 0 h et 500 h, (b) Spectre d'émission de fluorescence à  $\lambda_{excitation} = 330 \text{ nm}$  normalisé à 0 h et 500 h

Deux domaines d'émission de fluorescence apparaissent très clairement dans les longueurs d'ondes plus courtes [hautes énergies] : de 350 nm à 410 nm [3,54 eV à 3,02 eV] et de 410 nm à 430 nm [3,02 eV à 2,88 eV]. Ce mécanisme confirme l'intérêt d'exciter l'huile silicone dans les rayonnements UV. Un mécanisme de modification de l'huile Si apparaît après vieillissement et fait décaler le spectre de fluorescence vers les plus faibles longueurs d'onde. Ce changement moléculaire a pour conséquence un décalage de la fluorescence vers les rouges en excitant à la longueur d'onde d'émission de la DEL, soit à 450 nm. Il peut donc être légitime de supposer que cette modification pourrait se traduire par des coupures de chaînes moléculaires conduisant à une augmentation de la concentration des PM.

Le tableau Iv - 20 donne le rendement de fluorescence des molécules de l'huile silicone excitées à 450 nm en fonction des domaines de longueurs d'onde.

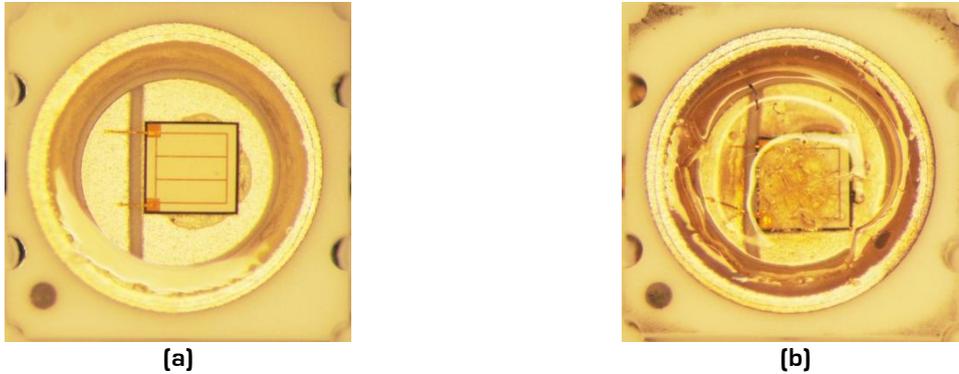
$\lambda_{absorption}$ (nm)	$I_{absorption}$ (u.a.) - 500 h	$\lambda_{fluorescence}$ (nm)	$I_{fluorescence}$ (u.a.) - 500 h	$\eta_{fluorescence}$ (%) - 500 h
450	$1,56 \cdot 10^5$	540	$3,72 \cdot 10^4$	23,81

Tableau IV - 20 Rendement de fluorescence de l'huile silicone excitée à 450 nm après vieillissement

A 450 nm, le rendement de fluorescence est passé de 93 % à 0 h à 24 % à 500 h. Cette diminution de 69 % est une des causes des pertes de puissance optique des DELs.

Les pertes de puissance optique des DELs bleues sont donc dues à une modification de la structure moléculaire de l'huile silicone activée par un mécanisme photothermique. La modification de la structure du polymère pourrait se traduire par des coupures de chaînes moléculaires

conduisant à l'apparition de PM [augmentation de leur concentration]. Ce mécanisme de défaillance entraîne une modification de l'environnement du luminophore et donc des transitions électroniques. On observe alors un décalage spectral vers le rouge [20 nm en fluorescence et 1 nm en sortie de la DEL], une baisse de 69 % du rendement de fluorescence à 450 nm liée à une baisse d'absorption des fluorophores de 63 %. La figure IV - 23 présente une vue de dessus, prise au microscope optique, du polymère d'enrobage d'une DEL bleue avant et après vieillissement.

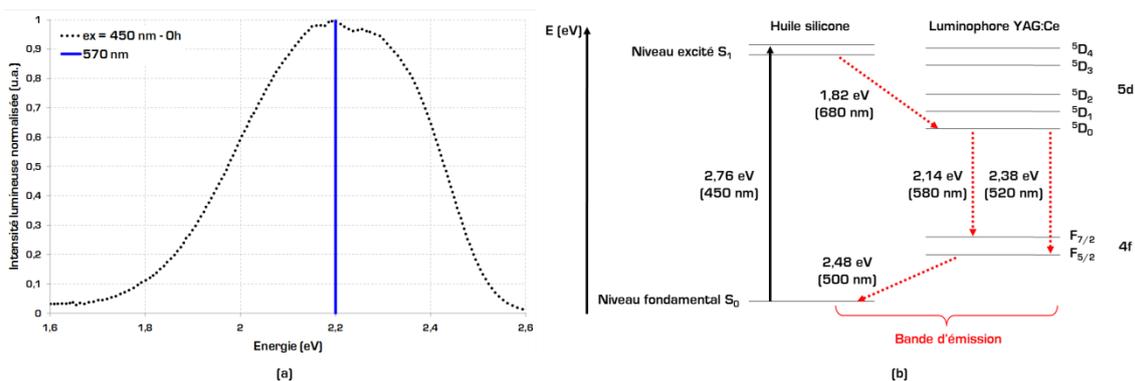


**Figure IV - 23** Image au microscope optique de la vue de dessus du polymère d'enrobage d'une DEL bleue :  
 (a) Avant vieillissement, (b) Après vieillissement

L'aspect visuel du polymère après vieillissement confirme bien qu'il y a eu modification de la structure moléculaire de l'huile, créant à certains endroits des fissures, voire des bulles (zone au-dessus de la puce). Nous pouvons émettre l'hypothèse d'un problème de procédé d'assemblage ou d'incompatibilité avec la finition du boîtier ou le matériau de report à la colle d'argent.

### III.2.2 Analyse de fluorescence et diffraction X de l'huile silicone avec luminophore

L'ajout du luminophore dans l'huile silicone joue un rôle majeur dans l'émission de fluorescence de cette dernière. La figure IV - 24 présente le spectre de fluorescence normalisé à une longueur d'onde d'excitation de 450 nm avant vieillissement ainsi que le diagramme de Jablonski correspondant.



**Figure IV - 24** (a) Spectre d'émission de fluorescence à  $\lambda_{excitation} = 450 \text{ nm}$  à 0 h, (b) Diagramme de Jablonski correspondant (PDMS + YAG:Ce)

Le spectre d'émission à 450 nm est très uniforme. C'est un large spectre centré sur 570 nm (2,175 eV). Il permet donc de confirmer la présence de fluorescence du mélange PDMS/YAG:Ce (en dosage 85 %/15 %) lorsque la DEL est alimentée. En observant à 570 nm, on retrouve une partie du spectre d'absorption du YAG:Ce observé par Tomiki *et al*/[204]. La figure IV - 25 présente ce spectre d'excitation avant vieillissement.

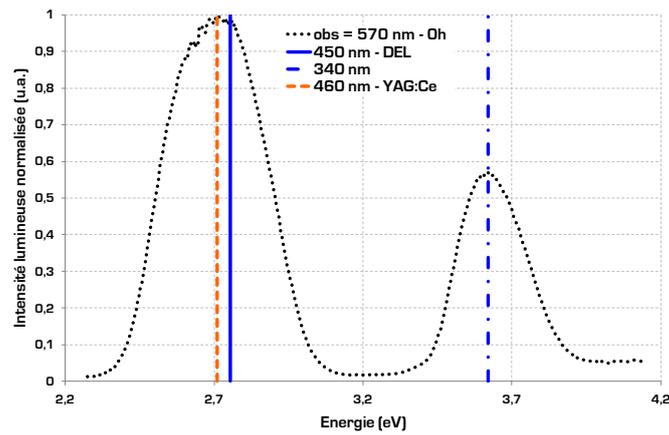


Figure IV - 25 Spectre d'excitation du mélange PDMS/YAG:Ce à  $\lambda_{\text{observation}} = 570 \text{ nm}$  avant vieillissement

On retrouve les deux pics d'absorption à 460 nm et 340 nm qui correspondent aux transitions électroniques  $^4F_{5/2} \rightarrow ^5D_1$  et  $^4F_{5/2} \rightarrow ^5D_0$  respectivement du YAG:Ce. La longueur d'onde de la DEL, 450 nm, est donc très proche du maximum d'absorption à 460 nm. Ceci permet de confirmer le phénomène d'absorption de la lumière émise par la puce à travers le mélange huile silicone/luminophore. La figure IV - 26 présente le spectre d'émission de l'enrobage avec luminophore, et son diagramme énergétique correspondant, avant vieillissement et excité à 340 nm.

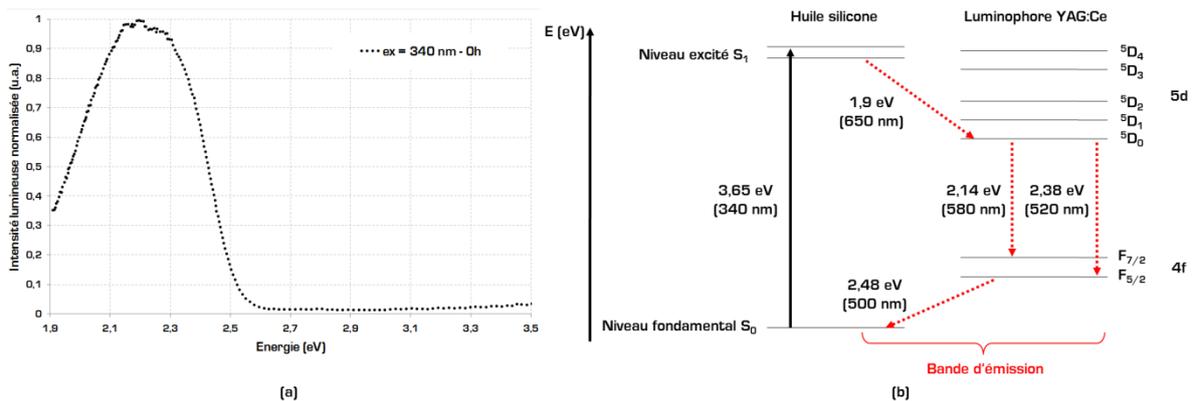
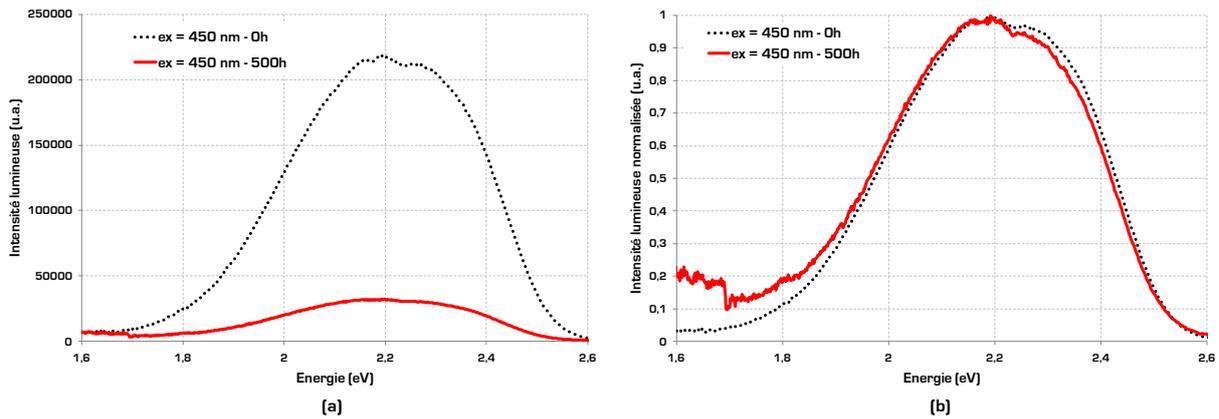


Figure IV - 26 (a) Spectre d'émission de fluorescence à  $\lambda_{\text{excitation}} = 340 \text{ nm}$  à 0 h, (b) Diagramme de Jablonski correspondant (PDMS + YAG:Ce)

Le domaine spectral s'étend ici de 500 nm à 650 nm et reste supérieur au double du domaine spectral du YAG:Ce.

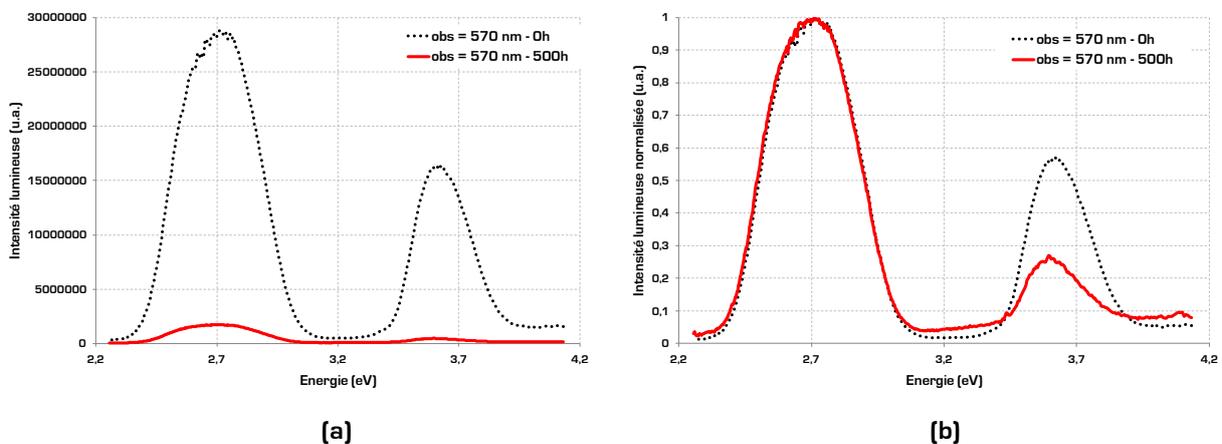
Après vieillissement, la fluorescence de l'huile silicone a fortement diminué. La figure IV - 27 montre les spectres d'émission (réels et normés à 1) de fluorescence de l'enrobage luminophore excité à 450 nm avant et après vieillissement.



**Figure IV - 27** (a) Spectre d'émission de fluorescence à  $\lambda_{excitation} = 450 \text{ nm}$  à 0 h et 500 h, (b) Spectre d'émission de fluorescence à  $\lambda_{excitation} = 450 \text{ nm}$  normalisé à 0 h et 500 h

Le domaine spectral reste le même mais l'intensité de fluorescence a diminué de 85 %. Cette perte est principalement due au PDMS. En effet, à une température de jonction avoisinant 450 K, Zhang *et al* ont reporté une perte de fluorescence de 50 %. Or, sans luminophore, nous avons montré qu'à 450 nm la fluorescence diminue de 90 % après le même vieillissement. Avec un dosage de 85 % de PDMS et de 15 % de luminophore, si l'on additionne la part des pertes de chaque élément, soit 85 % de 90 % de pertes pour le PDMS et 15 % de 50 % de pertes pour le YAG:Ce, on retrouve 85 % de pertes de fluorescence. Ce calcul est vrai au cours du vieillissement puisque la perte de 50 % de la fluorescence du YAG:Ce est un phénomène normalement réversible.

La figure IV - 28 présente le spectre d'excitation (réel et normé à 1) du mélange PDMS/YAG:Ce avant et après vieillissement.



**Figure IV - 28** (a) Spectre d'excitation du mélange PDMS/YAG:Ce à  $\lambda_{observation} = 570 \text{ nm}$  à 0 h et 500 h, (b) Spectre d'excitation normalisé du mélange PDMS/YAG:Ce à  $\lambda_{observation} = 570 \text{ nm}$  à 0 h et 500 h

L'impact principal des vieillissements sur les performances de l'enrobage luminophore correspond à une perte d'absorption des fluorophores de l'huile silicone de 94 % à 450 nm. Pour comprendre l'origine physique de cette perte d'absorption, nous avons réalisé le spectre de fluorescence du mélange PDMS/YAG:Ce en excitant avec un rayonnement UV. La figure IV - 29 présente le spectre d'émission de l'enrobage luminophore excité à 345 nm avant et après vieillissement.

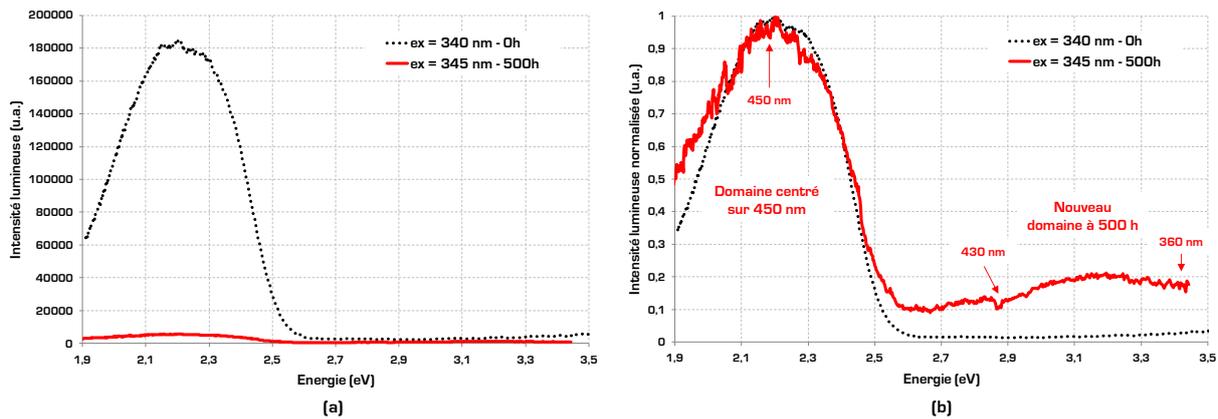


Figure IV - 29 Spectres d'émission de fluorescence : (a) A  $\lambda_{excitation} = 345 \text{ nm}$  à 0 h et 500 h, (b) A  $\lambda_{excitation} = 345 \text{ nm}$  normalisé à 0 h et 500 h

Le même mécanisme d'augmentation de la fluorescence aux plus hautes énergies est présent. En effet, on observe un domaine d'émission de 360 nm à 430 nm (3,44 eV à 2,88 eV) dû à l'huile silicone en plus du domaine centré sur 450 nm (2,48 eV à 1,9 eV) en interaction avec le luminophore. Le mécanisme de modification de la structure moléculaire de l'huile silicone est donc présent pour les DELs blanches à 500 h. Ce dernier pourrait être lié à des coupures de chaînes moléculaires pouvant conduire à une augmentation de la concentration des PM. L'ajout du luminophore fait diminuer ce mécanisme mais n'empêche pas les mécanismes d'absorption/réémission de fluorescence dans l'huile silicone. Le tableau IV - 21 résume l'ensemble des pertes d'absorption, d'émission de fluorescence et compare les rendements de fluorescence avant et après vieillissement.

Temps de vieillissement (h)	$\eta_{fluorescence}$ (%)		Pertes d'absorption (%)		Pertes de fluorescence (%)	
	340 nm	450 nm	340 nm	450 nm	340 nm	450 nm
0	1,16	0,77	0	0	0	0
500	1,37	1,92	97,37	94,06	96,89	85,23

Tableau IV - 21 Rendements de fluorescence, pertes d'absorption et d'émission de fluorescence de l'enrobage des DELs avec luminophore avant et après vieillissement

A 500 h et à la longueur d'onde des DELs (450 nm), le mélange polymère/luminophore est plus efficace. En effet, à 450 nm le rendement de fluorescence a augmenté de 1,15 % malgré des pertes conséquentes tant en absorption des fluorophores (> 94 %) qu'en réémission de fluorescence (> 85 %). Ces pertes sont dues à un mécanisme de modification de la structure moléculaire de l'huile silicone conduisant à la perte de puissance optique des DELs et de la dérive de leur couleur vers le jaune. Cette dernière s'explique par un décalage spectral de 5 nm de la fluorescence de l'UV vers le bleu qui entraîne un décalage de 2 nm vers le rouge de la lumière en sortie de la DEL encapsulée. La modification de la structure moléculaire de l'huile Si peut être liée à un mécanisme de coupure des chaînes moléculaires pouvant conduire à l'augmentation de la concentration de PM.

La figure IV - 30 présente une vue de dessus, prise au microscope optique, du polymère d'enrobage d'une DEL blanche avant et après vieillissement.



Figure IV - 30 Image au microscope optique de la vue de dessus du polymère d'enrobage d'une DEL blanche : (a) Avant vieillissement, (b) Après vieillissement

L'aspect visuel du polymère après vieillissement confirme bien qu'il y a eu modification de la structure moléculaire de l'huile, créant même des fissures dans certaines zones. Nous pouvons également émettre les mêmes hypothèses, que celles définies pour les DELs bleues, liées à un problème de procédé d'assemblage ou d'incompatibilité avec la finition du boîtier ou le matériau de report à la colle d'argent.

Pour vérifier l'impact des vieillissements sur le luminophore YAG:Ce, nous avons réalisé une analyse en diffraction X de plusieurs échantillons :

- Un échantillon [mélange huile silicone/luminophore] non vieilli ;
- Un échantillon [mélange huile silicone/luminophore] vieilli à 500 h ;
- Un échantillon sans luminophore et vieilli à 500 h ;

La figure IV - 31 présente les diffractogrammes de ces trois échantillons avec une schématisation de la structure des échantillons.

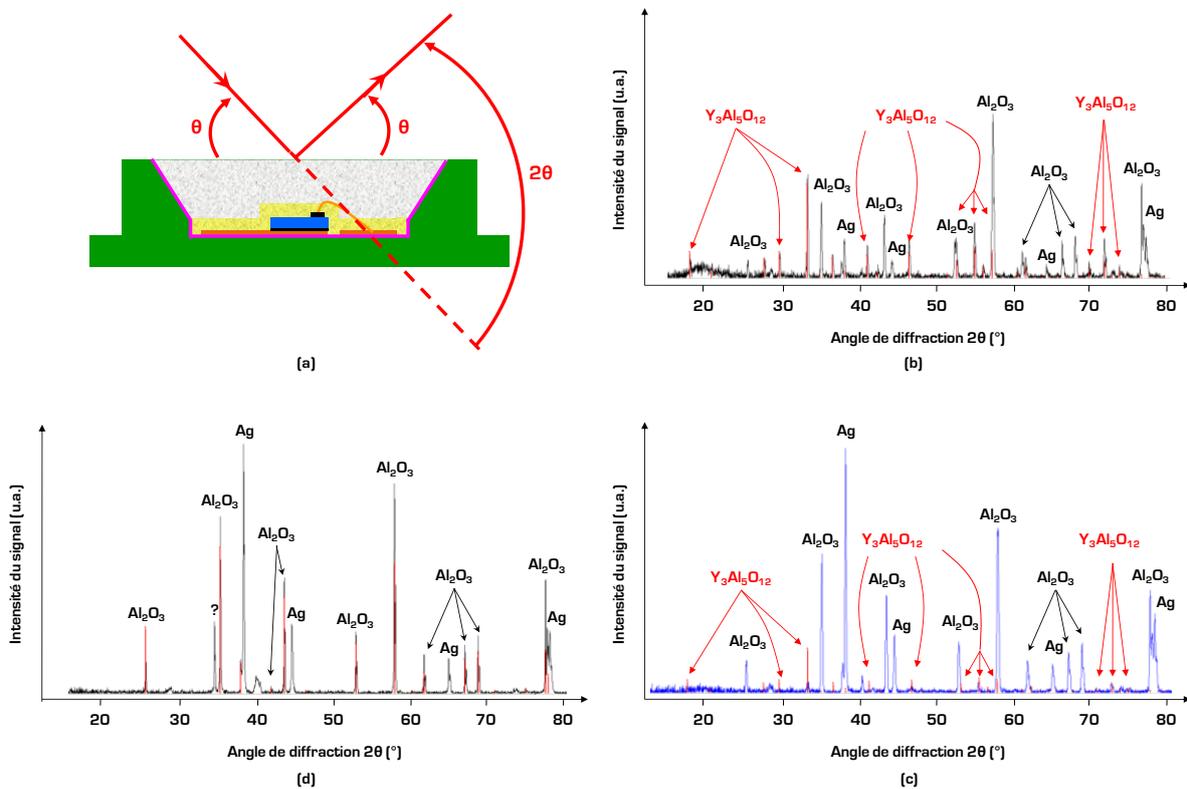


Figure IV - 31 (a) Schématisation de la structure des échantillons analysés, (b) Enrobage avec YAG:Ce - 0 h, (c) Enrobage avec YAG:Ce - 500 h, (d) Enrobage sans YAG:Ce - 500 h

L'échantillon sans luminophore vieilli à 500 h permet de distinguer les raies provenant de l'assemblage (Ag et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de celles du YAG:Ce ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ). Après vieillissement, on observe une atténuation (< 90 %) des raies d' $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  sans aucune apparition d'autres raies. La décomposition du luminophore YAG:Ce peut être exposée sous les formes données par l'équation IV - 1 et l'équation IV - 2.



Dans notre cas, les raies d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ne permettent pas de conclure sur une dégradation du YAG:Ce car l'échantillon analysé est principalement composé du substrat céramique ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). De plus, aucune raie supplémentaire contenant de l'Yttrium ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  ou  $\text{YAlO}_3$ ) n'apparaît après vieillissement. Ceci signifie que le luminophore YAG:Ce ne s'est pas décomposé. L'hypothèse que nous pouvons émettre pour expliquer la forte atténuation des raies d' $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  est l'interaction chimique entre l'huile silicone et le luminophore. En effet, une diffusion de surface des atomes d'Yttrium dans l'huile silicone pourrait être liée à la forte atténuation des raies d' $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

### III.3 Solutions technologiques

Pour résoudre les problèmes de dégradation de l'huile silicone liés au vieillissement en stockage actif appliqué, plusieurs solutions peuvent être mises en œuvre en utilisant la même puce :

- Avec le luminophore YAG:Ce, l'indice de rendement de couleur est souvent faible ( $\approx 75$ ) à cause du contraste important entre l'intensité lumineuse dans le domaine du rouge et celui du bleu. Pour améliorer l'IRC et l'extraction de lumière, Won *et al* ont proposé l'utilisation, à partir d'une DEL bleue, de deux luminophores séparés par une couche d'huile silicone : le  $(\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  vert et le  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  rouge. Ceci a conduit à un IRC de 95 et un rendement lumineux de 51 lm/W à 350 mA [92] ;
- Différentes géométries du luminophore et de l'huile silicone ont été testées durant les dix dernières années. Lorsque le luminophore est en contact direct avec la puce, une perte de puissance optique par absorption de 60 % est effective. Lorsque celui-ci est séparé et placé au-dessus en utilisant des couches réfléchives lisses, le rendement lumineux est amélioré de 36 % [90]. En utilisant des couches réfléchives diffuses, ce rendement est amélioré de 75 %. De plus, si l'on ajoute une lentille sphérique au-dessus de la couche de luminophore, le rendement gagne encore 20 % [91] ;
- Créer des vias thermiques de 0,8 mm de diamètre en cuivre dans la couche FR4 peut faire réduire la résistance thermique de l'assemblage jusqu'à 4 °C/W [73] ;

Enfin, en modifiant la puce et en remplaçant le substrat silicium par un substrat en cuivre, Lau *et al* ont reporté une augmentation de la puissance optique de 80 % [68].

## IV Synthèse des résultats et conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence les zones critiques et les mécanismes de dégradation intervenant dans le vieillissement en stockage actif (85 °C/550 mA/500 h) de DELs de puissance bleues et blanches par l'intermédiaire d'une méthodologie d'analyse de défaillance. L'objectif principal de ce chapitre était de montrer que la méthodologie développée sur des composants commercialisés (chapitre III) est intégrable dès la conception d'un composant afin de déterminer les choix technologiques les plus adaptés à l'environnement pour lequel le composant est construit. C'est la raison pour laquelle nous avons mené cette étude par lot de composants : avec ou sans luminophore dans le polymère d'enrobage.

Nous avons donc montré, dans une première phase de localisation des zones dégradées, que la perte de puissance optique observée après vieillissement (jusqu'à plus de 45 %) est due à l'assemblage, et plus précisément à l'enrobage silicone avec ou sans luminophore des DELs de puissance. Grâce à des signatures électriques de défaillance, thermiques et optiques, nous avons mis en évidence une modification de l'écoulement thermique des DELs qui a pour conséquence l'amélioration du dispositif après vieillissement. Ceci s'est traduit par une diminution de la résistance thermique (de 3 à 17 K/W) qui a entraîné une diminution de la température de jonction des DELs (de 0,5 à 14 °C). De plus, la longueur d'onde centrale des DELs a dérivé à 500 h, et à  $T_p = 300$  K, de 1 nm et 2 nm vers le rouge pour les DELs bleues et blanches respectivement. Nous avons donc mis en lumière que la pente  $d\lambda_c/dT_j$  des DELs est devenue négative. Nous avons donc montré que la perte de puissance optique des DELs est due à un phénomène externe à la puce. En effet, en considérant l'étude menée au chapitre III, nous avons émis l'hypothèse que la température de jonction évaluée à 175 °C au cours du vieillissement, ainsi que la lumière émise par la puce (densité de puissance  $\approx 1480$  W/cm<sup>2</sup>) jouaient un rôle dans l'émission de fluorescence de l'huile silicone.

Pour confirmer la dégradation de l'huile silicone avec et sans luminophore, une analyse de fluorescence a été réalisée pour chaque type de DEL. Cette analyse a démontré que l'huile silicone se dégrade par un mécanisme de modification de la structure de l'huile Si activé par deux facteurs aggravants : la température de jonction pendant le vieillissement et la lumière de la puce à 450 nm. Cette modification a entraîné :

- Un décalage spectral vers le rouge (20 nm en fluorescence et 1 nm en sortie de la DEL) pour les DELs bleues. Un décalage spectral de 5 nm de la fluorescence de l'UV vers le bleu qui entraîne un décalage de 2 nm vers le rouge de la lumière en sortie des DELs blanches. Ces décalages spectraux ont permis d'expliquer la dérive de 1 à 3,6 % de la lumière blanche vers le jaune ;
- Une baisse de 69 % du rendement de fluorescence à 450 nm liée à une baisse d'absorption des fluorophores (PM) de 63 % pour les DELs bleues. Des pertes (> 85 %) d'émission de fluorescence et d'absorption des PM de l'huile silicone (> 94 %) de la lumière émise par la puce à 450 nm pour les DELs blanches. Ces pertes expliquent les pertes de puissance optique observées en sortie des DELs ;

Un problème de procédé d'assemblage, ou d'incompatibilité avec la finition du boîtier ou le matériau de report à la colle d'argent, a été souligné et a confirmé la modification de la structure moléculaire du polymère d'enrobage au vu des images prises au microscope optique.

La dégradation du luminophore a été étudiée par une analyse de diffraction X. Les résultats ont indiqué que le luminophore YAG:Ce ne s'est pas décomposé après vieillissement. Cependant, une atténuation (> 90 %) des raies d' $Y_3Al_5O_{12}$  a été observée. Une diffusion de surface des atomes d'Yttrium dans l'huile silicone pourrait être liée à la forte atténuation des raies d' $Y_3Al_5O_{12}$ .



# **Conclusion générale**

Ce mémoire présente les bases d'une méthodologie d'analyse de défaillance pour l'évaluation de la fiabilité de diodes électroluminescentes.

Dans une première partie, l'intérêt de réaliser des caractérisations électro-optiques et thermiques non destructives a été justifié. Les bancs de caractérisations courant-tension, la puissance optique, le spectre optique et la mesure de la température de jonction d'un système optoélectronique émissif permettent de discriminer les dégradations entre la puce et son assemblage et de pré-localiser les zones dégradées. Une seconde partie a permis de souligner l'intérêt des analyses physico-chimiques pour préciser les zones dégradées de l'assemblage et déterminer les causes de défaillance. Ce mémoire est constitué de quatre grands chapitres.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté un état de l'art des technologies GaN en focalisant sur trois points principaux : le marché des DELs et technologies GaN, les matériaux nitrures et ses cousins binaires et ternaires, et les composants GaN faibles et fortes puissances avec les assemblages associés. Nous avons montré que l'évolution de ces technologies conduit à des développements de plus en plus complexes et miniatures pour une utilisation de plus en plus courante.

La synthèse de l'ensemble des technologies GaN a donc permis de situer notre étude à travers un positionnement international, national et par rapport aux travaux et concepts établis par l'équipe de recherche EDMINA :

- Des standards de qualification sont très fréquemment utilisés par l'ensemble des industriels du domaine (OSRAM, Nichia, CREE, Philips Lumileds, Ledman, etc) ;
- Des méthodes statistiques et mathématiques permettent de prédire la durée de vie opérationnelle du composant intégré au système ;
- Des approches signatures de défaillance, simulations physiques et statistiques ont été développées dans l'équipe EDMINA ;
- Un nouveau concept d'intégration de la fiabilité a été créé par l'équipe EDMINA pour répondre à des enjeux industriels fondamentaux ;

L'approche choisie est donc celle d'une méthodologie basée sur l'analyse de défaillance et l'extraction de signatures électriques et optiques permettant de localiser la défaillance. L'ajout d'analyses physico-chimiques offre la possibilité de confirmer les mécanismes de dégradation induits par les vieillissements en stockage actif.

Dans le second chapitre, l'ensemble des outils et méthodes nécessaires à l'analyse de défaillance de DELs encapsulées ont été abordés. Ainsi quatre outils majeurs ont été identifiés :

- Les caractérisations thermiques permettant d'extraire, par le biais de deux méthodologies, les paramètres thermiques associés aux composants étudiés à partir desquels les modèles thermiques ont été bâtis. Une méthode électrique a été préférentiellement utilisée pour les DELs à forte puissance afin de construire les modèles thermiques équivalents à partir de l'analogie électrique/thermique. La seconde méthode proposée est une méthode optique permettant d'évaluer la température de jonction. Cette méthode a permis de réaliser les caractéristiques spectrales à  $T_j = 300$  K de DELs à faible puissance ;
- Les caractérisations électriques courant-tension  $I(V)$  réalisées à partir du femtoampèremètre KEITHLEY 6430. Les caractéristiques  $I(V)$  ont donné accès aux paramètres électriques de chaque structure étudiée. Ceci a permis de bâtir les modèles électriques équivalents à partir de dipôles électriques élémentaires : résistances et diodes à jonction PN. A partir des modèles électriques, une extraction des signatures électriques de défaillance a pu être réalisée pour chaque type de DELs permettant ainsi

de localiser les zones dégradées. Toutes les mesures électriques ont été réalisées à température constante régulée par un cryostat à azote liquide contrôlé par un régulateur de température BT500 ;

- Les caractéristiques optiques : la puissance optique utilisant un OPHIR NOVA II mesurant cette dernière à partir d'une photodiode UV, et la caractéristique spectrale grâce au monochromateur TRIAX 320. La température de ces mesures a été contrôlée par le même banc de régulation thermique utilisé pour les mesures électriques. Ces caractéristiques ont donc permis de déterminer les paramètres optiques associés à chaque structure, ainsi que le paramètre fonctionnel principal d'une DEL défini par la puissance optique. Un modèle optique a donc été mis en place en relevant les paramètres optiques reliés au matériau de la zone active ;
- Les analyses physico-chimiques réalisées en collaboration avec de nombreux laboratoires nationaux. Deux principaux enjeux ont été identifiés dans cette partie : l'apport significatif d'informations sur les matériaux constituant la puce et son assemblage, et l'apport des analyses spécifiques aux polymères permettant de caractériser le matériau d'enrobage de la puce du point de vue de sa fonction optique. Ainsi, un rappel du principe de chaque analyse a été proposé en soulignant l'intérêt de chacune d'entre elles en fonction des zones et/ou matériaux à analyser ;

La première étude, développée au chapitre III, se rapporte à un projet en collaboration avec le CNES. Nous avons mis en évidence les zones sensibles de DELs à faible puissance lorsqu'elles sont soumises à un vieillissement respectant les conditions opérationnelles (stockage actif : 1500 h/85 °C/ $I_{\text{nominal}}$ ). Nous avons analysé deux types de DELs : les DELs DH AlGaAs/GaAs à émission IR (872 nm) et les DELs MPQ InGaN/GaN à émission bleue (472 nm).

Après vieillissement, nous avons vu que les DELs GaAs ont perdu jusqu'à 55 % de leur puissance optique initiale. Grâce à l'extraction de signatures de défaillance électro-optiques, nous avons localisé les zones dégradées sur les bords et à l'intérieur de la zone active de la puce. La dégradation est donc double. En effet, une fuite de courant de 56 % a été induite après vieillissement par mécanisme Poole-Frenkel justifiant le transport des porteurs sur les bords de la puce par défauts localisés à 121 meV sous l'énergie de conduction. Ce résultat a notamment justifié l'augmentation de défauts ( $5,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) localisée sur les bords de la zone active de la puce due à une interaction avec l'huile silicone à l'interface semi-conducteur/huile silicone. Les signatures optiques de défaillance ont permis d'identifier une dégradation localisée dans la cavité optique de la zone active de la DEL et de confirmer la perte de courant de 56 % due au courant de fuite. Ceci explique l'observation d'une chute du gain optique de 46 %. Pour confirmer l'origine de la dégradation de la puissance optique, nous avons analysé les paramètres Stark. Après vieillissement, le champ électrique interne  $F$ , relié à l'effet piezoélectrique, a diminué de 1,6 %. En outre, la pente de la courbe relative à l'effet Stark,  $R_s(\xi)$ , a diminué de 6,05 % après vieillissement et a révélé une relaxation des contraintes dans la zone active créant ainsi des défauts de type lacunes.

En ce qui concerne les DELs GaN, nous avons relevé une perte de puissance optique de 65 % pour l'ensemble des DELs à 1500 h. Les signatures électriques de défaillance n'ont pas permis d'expliquer la chute de la puissance optique mesurée en sortie du composant assemblé. Cependant, une dérive de la longueur d'onde centrale de 3 nm vers le bleu a été observée par l'analyse des spectres optiques à 1500 h. D'autre part, la longueur d'onde centrale est devenue insensible à la température. Ce phénomène a permis de pré-localiser la défaillance au niveau de l'huile silicone d'enrobage en suspectant une dérive de la fluorescence de cette dernière après vieillissement. Pour expliquer les phénomènes localisés par les signatures électriques de défaillance

et optiques, nous avons réalisé plusieurs analyses physico-chimiques. L'analyse en fluorescence de l'huile silicone excitée dans l'UV (360 nm) a montré deux phénomènes principaux :

- Une inversion en intensité lumineuse des deux pics maximums (415 nm et 435 nm avant vieillissement) avec décalage spectral d'environ 3 nm pour les deux pics. Le décalage prépondérant étant celui montrant un décalage vers l'UV (415 nm → 412 nm) en accord avec le même décalage spectral (464 nm → 461 nm) observé sur le spectre optique de la DEL après vieillissement ;
- Une augmentation de 60 % de l'intensité lumineuse de fluorescence avec un maximum à 564 nm. Nous avons ici supposé la présence de molécules de fort poids moléculaire (Grandes Molécules : GM) ;

Nous avons également déterminé une perte d'absorption supérieure à 90 % à 1500 h lorsque l'huile silicone est éclairée par la lumière de la DEL (464 nm). Cette absorption est uniquement celle des molécules qui réémettent en fluorescence (fluorophores). En effet, l'absorption optique de l'huile silicone comprend deux types d'absorptions : une absorption des molécules fluorophores et une absorption des molécules non fluorophores. Dans cette thèse, seule l'absorption des molécules fluorophores a été observée par le biais des spectres d'excitation de fluorescence. L'origine de la dégradation de la fluorescence de l'huile silicone a été justifiée par trois analyses physico-chimiques (DSC, RMN <sup>1</sup>H et spectrométrie de masse MALDI-TOF) confirmant un mécanisme de modification de la structure moléculaire de l'huile silicone activé par effet photothermique.

Les résultats de la DSC ont permis de valider ce processus de modification de la structure moléculaire de l'huiles Si en indiquant un pic de température à 217 °C. Les spectres de masse MALDI-TOF et les spectres RMN ont démontré la disparition de petites molécules (anciens fluorophores) et l'existence de GM (nouveaux fluorophores) après vieillissement. La modification de la structure moléculaire de l'huile Si pourrait donc être liée à un mécanisme de polymérisation ou de réticulation conduisant à une augmentation de la concentration de GM. Enfin, la discrimination de l'effet de la température et de la lumière a été réalisée par une analyse de fluorescence complémentaire sur différents échantillons d'huile silicone vieillis avec ou sans lumière (464 nm). Ceci a permis de mettre en évidence que la lumière est en partie responsable de l'augmentation de l'émission de fluorescence dans le rouge (564 nm) pouvant être liée à l'apparition des GM, tandis que la température joue un rôle sur le décalage spectral dans les hautes énergies.

Dans le dernier chapitre de ce mémoire, nous avons mis en évidence les zones critiques et les mécanismes de dégradation intervenant dans le vieillissement en stockage actif (85 °C/550 mA/500 h) de DELs de puissance bleues et blanches par l'intermédiaire d'une méthodologie d'analyse de défaillance. L'objectif principal de ce chapitre était de montrer que la méthodologie développée sur des composants commercialisés (chapitre III) est intégrable dès la conception d'un composant afin d'aider les fabricants à déterminer les choix technologiques les plus adaptés à l'environnement pour lequel le composant est construit. C'est la raison pour laquelle nous avons mené cette étude par lot de composants : avec ou sans luminophore dans le polymère d'enrobage.

Nous avons donc montré, dans une première phase de localisation des zones dégradées, que la perte de puissance optique observée après vieillissement (jusqu'à plus de 45 %) est due à l'assemblage, et plus précisément à l'enrobage silicone avec ou sans luminophore des DELs de puissance. Grâce à des signatures électriques de défaillance, thermiques et optiques, nous avons mis en évidence une modification de l'écoulement thermique des DELs qui a pour conséquence l'amélioration du dispositif après vieillissement. Ceci s'est traduit par une diminution de la résistance thermique (de 3 à 17 K/W) qui a entraîné une diminution de la température de jonction des DELs (de 0,5 à 14 °C). De plus, la longueur d'onde centrale des DELs a dérivé à 500 h, et à  $T_p = 300$  K, de 1 nm et 2 nm vers le rouge pour les DELs bleues et blanches respectivement. Nous

avons donc mis en lumière que la pente  $d\lambda_c/dT_j$  des DELs est devenue négative, démontrant ainsi que la perte de puissance optique des DELs est liée à un phénomène externe à la puce. Cette première observation est justifiée par les conditions de vieillissement, liées aux contraintes environnementales, induisant une température de jonction de 175 °C et une densité surfacique de puissance de 1480 W/cm<sup>2</sup>.

Pour confirmer la dégradation de fluorescence de l'huile silicone avec et sans luminophore, une analyse de fluorescence a été réalisée pour chaque type de DEL. Cette analyse a démontré que l'huile silicone se dégrade par un mécanisme de modification de la structure moléculaire du gel Si activé par deux facteurs aggravants : la température de jonction de la puce au cours du vieillissement et la lumière de la puce à 450 nm. Cette modification a entraîné :

- Un décalage spectral vers le rouge (20 nm en fluorescence et 1 nm en sortie de la DEL) pour les DELs bleues. Un décalage spectral de 5 nm de la fluorescence de l'UV vers le bleu qui entraîne un décalage de 2 nm vers le rouge de la lumière en sortie des DELs blanches. Ces décalages spectraux ont permis d'expliquer la dérive de 1 à 3,6 % de la lumière blanche vers le jaune ;
- Une baisse de 69 % du rendement de fluorescence à 450 nm liée à une baisse d'absorption des fluorophores (PM) de 63 % pour les DELs bleues. Des pertes (> 85 %) d'émission de fluorescence et d'absorption des PM de l'huile silicone (> 94 %) de la lumière émise par la puce à 450 nm pour les DELs blanches. Ces pertes expliquent les pertes de puissance optique observées en sortie des DELs ;

La modification de la structure moléculaire de l'huile Si peut être liée à un mécanisme de coupure des chaînes moléculaires pouvant conduire à l'augmentation de la concentration de PM.

La dégradation du luminophore a été étudiée par une analyse de diffraction X. Les résultats ont indiqué que le luminophore YAG:Ce ne s'est pas décomposé après vieillissement. Cependant, une atténuation (> 90 %) des raies d' $Y_3Al_5O_{12}$  a été observée. Un phénomène de diffusion de surface des atomes d'Yttrium dans l'huile silicone a été proposé comme hypothèse pour justifier la forte atténuation des raies d' $Y_3Al_5O_{12}$ .

Des images, prises au microscope optique, du polymère d'assemblage des DELs bleues et blanches ont confirmé la modification de la structure moléculaire de l'huile silicone. Des fissures, voire des bulles, ont été observées après vieillissement dans l'huile Si. Nous avons émis l'hypothèse que ces dernières pourraient être liées à un problème de procédé d'assemblage, ou d'incompatibilité avec la finition du boîtier ou le matériau de report à la colle d'argent.

Plusieurs solutions technologiques ont été proposées à l'assembleur à l'issue de cette analyse. Au niveau de l'assemblage, l'utilisation d'autres luminophores et de géométries différentes entre le luminophore et l'huile silicone ont été les principales solutions proposées. Une modification de la puce en remplaçant le substrat silicium par un substrat en cuivre a été également suggérée.

Nous avons donc montré, par le biais de la méthodologie proposée dans ce mémoire, comment établir une analyse de défaillance sur des composants optoélectroniques en utilisant les signatures électriques de défaillance et optiques et, lorsque cela s'avère nécessaire, les analyses physico-chimiques.

Le point de départ de cette méthodologie est donc la définition des contraintes environnementales à partir du profil de mission. Ce dernier permet notamment d'établir le cahier des charges des tests de vieillissement. L'analyse des vieillissements permet d'extraire des signatures électriques de défaillance et optiques. Celles-ci servent à identifier les zones dégradées du composant étudié et guider les analyses physico-chimiques. L'intégration d'analyses physico-chimiques représente la valeur ajoutée de la méthodologie car elle permet de confirmer les zones

dégradées et d'expliquer le/les mécanisme(s) physique(s) de défaillance intervenant dans le processus de dégradation.

Toutes ces étapes permettront, dans des travaux de recherche futurs, d'établir des lois physiques de dégradation basées sur la cinétique de dégradation. Le diagramme de la méthodologie d'analyse de défaillance proposée est schématisé par la figure suivante.

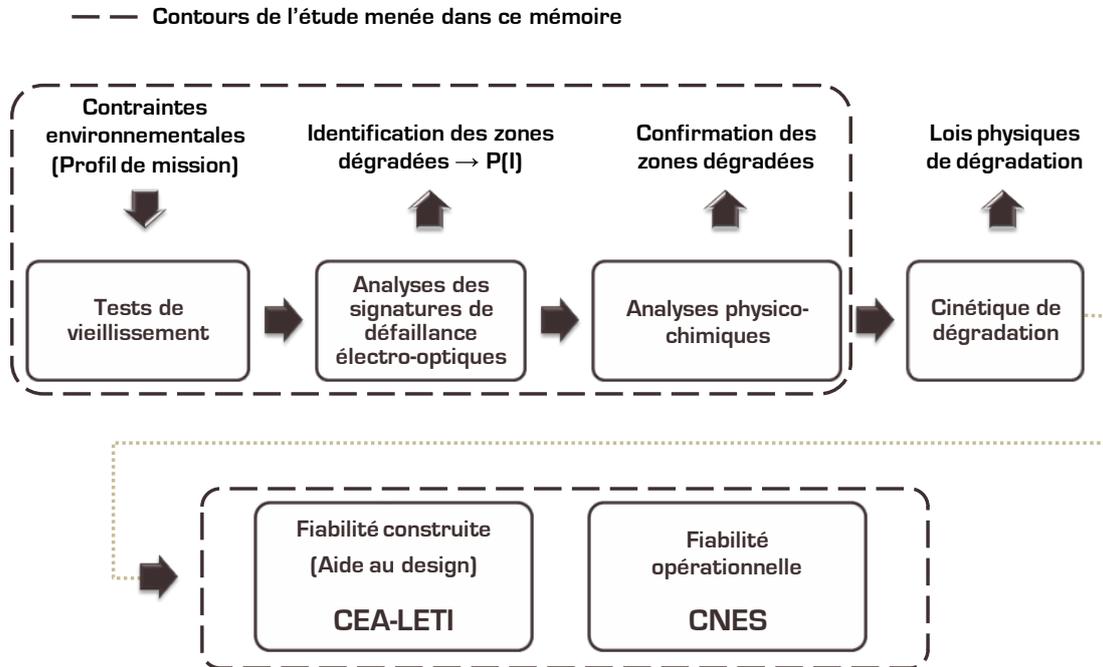


Diagramme de synthèse de la méthodologie proposée pour l'analyse de défaillance de DELs encapsulées

La poursuite des analyses en diffraction X représente une des perspectives de ce travail en étudiant des échantillons de luminophore YAG:Ce avec et sans gel silicone, extraits de l'assemblage des DELs blanches et soumis aux mêmes conditions de vieillissements en stockage actif.

D'autre part, une étude de l'absorption totale de l'huile silicone, pour les deux types de DELs à faible et forte puissance, permettrait de chiffrer la part de lumière de la DEL absorbée par l'huile silicone qui ne réémet pas en fluorescence. Ceci confirmerait le rôle des molécules absorbantes autres que les fluorophores.

Il serait également intéressant de réaliser une analyse en spectroscopie Raman, complétée d'une analyse IR, sur l'huile silicone des DELs à faible puissance (Chapitre III) pour déterminer le mécanisme physique lié à la modification de la structure moléculaire de l'huile : polymérisation ou réticulation ? D'autre part, une chromatographie d'exclusion stérique permettrait, à partir de l'évolution en masse, de confirmer non seulement ce dernier point, mais aussi le processus de coupure de chaînes supposé dans l'étude de la dégradation du gel silicone menée au chapitre IV de ce mémoire.

A plus long terme, notre démarche s'inscrit dans un cadre plus large en s'adaptant à d'autres types de composants optoélectroniques. La détermination des lois physiques de défaillance par l'analyse de la cinétique de dégradation représente une étape supplémentaire pouvant s'intégrer à la méthodologie proposée dans ce mémoire.

## Références bibliographiques

- [1] M. J. Smith. (2010) LED Market Segments.
- [2] optics.org, "LED market tops \$10BN in 2010" 2010.
- [3] J. Hsu, "LED Market Opportunities and Challenges" *IMS Research*, 2010.
- [4] "Light Emitting Diode (LED): A Global Market Report" *Global Industry Analysts*, p. 415, 2010.
- [5] *iSuppli Corp.*, Nov. 2007.
- [6] "2009 Revenues of Global LED Package Vendors Reaches \$8B" *LEDinside*, 2010.
- [7] "La population mondiale devrait dépasser les 9 milliards de personnes en 2050" *Centre d'actualités de l'ONU*, 2009.
- [8] "Solid-State Lighting (SSL)-LED roadmap recommendations" *OIDA*, 2010.
- [9] "World LED Lighting Markets" *Frost & Sullivan*, 2011.
- [10] "The LED Revolution and Key Opportunities for Lighting Companies in the Global Market" *Frost & Sullivan*, 2011.
- [11] "OLED Lighting in Asia - 2011 - Market Opportunities and Developments" *Research and Markets*, 2011.
- [12] S. Ng. (2011) Bright prospects for LED lighting. *Green Purchasing Asia*.
- [13] J. G. Tartarin, "La technologie GaN et ses applications pour l'électronique robuste, haute fréquence et de puissance" *hal-00341009*, pp. 1-16, 2008.
- [14] Y. Cordier, "Filière HEMT AlGaIn/GaN sur silicium" in *Journées Nationales Microélectronique et Optoélectronique*, 2006.
- [15] H. Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices : Materials Properties, Physics and Growth* vol. 1, 2008.
- [16] T. Lei, *et al.*, "Epitaxial growth of zinc blende and wurtzitic gallium nitride thin films on (001) silicon" *Applied physics letters*, vol. 59, p. 944, 1991.
- [17] M. J. Paisley, *et al.*, "Growth of cubic phase gallium nitride by modified molecular beam epitaxy" *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 7, p. 701, 1989.
- [18] R. C. Powell, *et al.*, "Heteroepitaxial wurtzite and zinc-blende structure GaN grown by reactive ion molecular beam epitaxy: Growth kinetics, microstructure, and properties" *Journal of Applied Physics*, vol. 73, p. 189, 1993.
- [19] M. Mizuta, *et al.*, "Low Temperature Growth of GaN and AlN on GaAs Utilizing Metalorganics and Hydrazine" *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 25, pp. L945-L948, 1986.
- [20] Q. Xia, *et al.*, "Pressure-induced rocksalt phase of aluminum nitride: A metastable structure at ambient condition" *Journal of Applied Physics*, vol. 73, p. 8198, 1993.
- [21] P. Perlin, *et al.*, "Raman scattering and x-ray-absorption spectroscopy in gallium nitride under high pressure" *Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 45, pp. 83-89, 1992.
- [22] M. Ueno, *et al.*, "Stability of the wurzite-type structure under high pressure : GaN and InN" *Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 49, pp. 14-21, 1994.
- [23] J. Piprek and S. Nakamura, "Physics of high-power InGaIn-GaN lasers" in *IEE Proceedings Optoelectronics*, 2002, pp. 145-151.
- [24] B. N. Pantha, *et al.*, "Electrical and optical properties of p-type InGaIn" *Applied physics letters*, vol. 95, p. 261904, 2009.
- [25] A. Zoroddu, *et al.*, "First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: Comparison of local and gradient-corrected density-functional theory" *Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 64, p. 045208, 2001.
- [26] Ioffe, "New Semiconductor Materials : Characteristics and Properties," 2001.
- [27] A. Denis, *et al.*, "Gallium nitride bulk crystal growth processes : A review" *Materials Science and Engineering R*, vol. 50, pp. 167-194, 2006.

- [28] E. Rosencher and B. Vinter, *Optoélectronique*, 2<sup>nde</sup> ed. Paris, 2002.
- [29] H. Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices : GaN-based Optical and Electronic Devices* vol. 3, 2008.
- [30] N. A. Shapiro, *et al.*, "Luminescence energy and carrier lifetime in InGaN-GaN quantum wells as a function of applied biaxial strain" *Journal of Applied Physics*, vol. 94, pp. 4520-4529, 2003.
- [31] T. Paskova, *et al.*, "GaN Substrates for III-Nitride Devices" *Proceedings of the IEEE*, vol. 98, pp. 1324-1338, 2010.
- [32] S. Y. Lee, *et al.*, "Deposition of Low Stress, High Transmittance SiC as an X-Ray Mask Membrane Using ECR Plasma CVD" *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 33, pp. S156-S158, 1998.
- [33] G. A. Hirata, *et al.*, "High transmittance-low resistivity ZnO:Ga films by laser ablation" *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 14, pp. 791-794, 1996.
- [34] G. C. Yuan, *et al.*, "Study of transmittance of ZnO film deposited on different substrate" *Guang pu xue yu guang pu fen xi Guang pu*, vol. 27, pp. 1263-1266, 2007.
- [35] V. A. Dmitriev, "Silicon carbide technology : bulk and epitaxial growth" *Chapter 2*, pp. 5-13, 2000.
- [36] S. Q. Zhou, *et al.*, "Comparison of the properties of GaN grown on complex Si-based structures " *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 081912, 2005.
- [37] K. J. Lee, *et al.*, "Growth and Properties of Blue/Green InGaN/GaN MQWs on Si(111) Substrates" *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 47, pp. S512-S516, 2005.
- [38] Y. Honda, *et al.*, "Growth of GaN free from cracks on a (111) Si substrate by selective metalorganic vapor-phase epitaxy" *Applied physics letters*, vol. 88, p. 222, 2002.
- [39] C. A. Tran, *et al.*, "Growth of InGaN/GaN multiple-quantum-well blue light-emitting diodes on silicon by metalorganic vapor phase epitaxy" *Applied physics letters*, vol. 75, p. 1494, 1999.
- [40] H. M. Ng, *et al.*, "Distributed Bragg reflectors based on AlN/GaN multilayers" *Applied physics letters*, vol. 74, pp. 1036-1038, 1999.
- [41] [2011, January 25<sup>th</sup>] Rubicon produces first 12-Inch sapphire wafers for LED manufacturing *Semiconductor Today*.
- [42] C. G. V. d. Walle, "Interaction of hydrogen with native defects in GaN" *Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 56, pp. R10020-R10023, 1997.
- [43] J. K. Sheu, *et al.*, "Luminescence of an InGaN/GaN multiple quantum well light-emitting diode" *Solid-State Electronics*, vol. 44, pp. 1055-1058, 2000.
- [44] S. J. Kim, *et al.*, "Vertical chip of GaN-based light-emitting diode formed on sapphire substrate" *Physica Status Solidi A*, vol. 202, pp. 2034-2039, 2005.
- [45] Y. S. Choi and S. J. Kim, "Sapphire substrate-transferred nitride-based light-emitting diode fabricated by sapphire wet etching technique" *Solid-State Electronics*, 2006.
- [46] H. Gao, *et al.*, "Improvement of the performance of GaN-based LEDs grown on sapphire substrates patterned by wet and ICP etching" *Solid State Electronics*, vol. 52, pp. 962-967, 2008.
- [47] T. S. Oh, *et al.*, "GaN-Based Light-Emitting Diodes on Micro-Lens Patterned Sapphire Substrate" *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, pp. 5333-5336, 2008.
- [48] D. S. Wu, *et al.*, "Fabrication of Pyramidal Patterned Sapphire Substrates for High-Efficiency InGaN-Based Light Emitting Diodes" *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, pp. G765-G770, 2006.
- [49] M. Tohno, *et al.*, "GaN-LED's on Nano-etched sapphire substrate by metal-organic chemical vapor deposition" *Scivax Proceeding*.
- [50] J. J. Chen, *et al.*, "Enhanced Output Power of GaN-Based LEDs With Nano-Patterned Sapphire Substrates" *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 20, pp. 1193-1195, 2008.

- [51] H. W. Huang, *et al.*, "Investigation of GaN-based light emitting diodes with nano-hole patterned sapphire substrate (NHPSS) by nano-imprint lithography" *Materials Science and Engineering B*, vol. 164, pp. 76-79, 2009.
- [52] T. X. Lee, *et al.*, "Light extraction analysis of GaN-based light-emitting diodes with surface texture and/or patterned substrate" *Optics Express*, vol. 15, pp. 6670-6676, 2007.
- [53] S. Ray, *et al.*, "Properties of tin doped indium oxide thin films prepared by magnetron sputtering" *Journal of Applied Physics*, vol. 54, p. 3497, 1983.
- [54] T. Margalith, *et al.*, "Indium tin oxide contacts to gallium nitride optoelectronic devices" *Applied Physics Letters*, vol. 74, p. 3930, 1999.
- [55] C. S. Chang, *et al.*, "InGaN/GaN light-emitting diodes with ITO p-contact layers prepared by RF sputtering" *Semiconductor science and technology*, vol. 18, pp. L21-L23, 2003.
- [56] K. M. Chang, *et al.*, "Investigation of indium-tin-oxide ohmic contact to p-GaN and its application to high-brightness GaN-based light-emitting diodes" *Solid-State Electronics*, vol. 49, pp. 1381-1386, 2005.
- [57] J. K. Kim, *et al.*, "Light-Extraction Enhancement of GaInN Light-Emitting Diodes by Graded-Refractive-Index Indium Tin Oxide Anti-Reflection Contact" *Advanced materials*, vol. 20, pp. 801-804, 2008.
- [58] W. N. Ng, *et al.*, "Photonic crystal light-emitting diodes fabricated by microsphere lithography" *Nanotechnology*, vol. 19, p. 255302, 2008.
- [59] H. Liu, *et al.*, "Light extraction of GaN LEDs with 2-D photonic crystal structure" *Chinese Optics Letters*, vol. 7, pp. 918-920, 2009.
- [60] A. David, *et al.*, "Photonic crystal laser lift-off GaN light-emitting diodes" *Applied physics letters*, vol. 88, p. 133514, 2006.
- [61] K. J. Byeon, *et al.*, "Fabrication of two-dimensional photonic crystal patterns on GaN-based light-emitting diodes using thermally curable monomer-based nanoimprint lithography" *Applied physics letters*, vol. 91, p. 091106, 2007.
- [62] J. Lee, *et al.*, "GaN-based light-emitting diodes directly grown on sapphire substrate with holographically generated two-dimensional photonic crystal patterns" *Current Applied Physics*, vol. 9, pp. 633-635, 2009.
- [63] Y. K. Su, *et al.*, "InGaN/GaN blue light-emitting diodes with self-assembled quantum dots" *Semiconductor science and technology*, vol. 19, pp. 389-392, 2004.
- [64] H. C. Kuo, "Recent Progress of GaN Based High Power LED" in *The 14<sup>th</sup> OptoElectronics and Communications Conference*, 2009.
- [65] S. J. Lee, *et al.*, "High-Brightness GaN-Based Light-Emitting Diodes on Si Using Wafer Bonding Technology" *Applied Physics Express*, vol. 4, p. 066501, 2011.
- [66] C. Xiong, *et al.*, "The characteristics of GaN-based blue LED on Si substrate" *Journal of Luminescence*, vol. 122-123, pp. 185-187, 2006.
- [67] W. C. Peng and Y. C. S. Wu, "Performance of InGaN-GaN LEDs Fabricated Using Glue Bonding on 50-mm Si Substrate" *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 18, pp. 613-615, 2006.
- [68] K. M. Lau, *et al.*, "Performance improvement of GaN-based light-emitting diodes grown on patterned Si substrate transferred to copper" *Optics Express*, vol. 19, pp. A956-A961, 2011.
- [69] C. F. Chu, *et al.*, "Study of GaN light-emitting diodes fabricated by laser lift-off technique" *Journal of Applied Physics*, vol. 95, pp. 3916-3922, 2004.
- [70] C. F. Lin, *et al.*, "Characteristics of stable emission GaN-based resonant-cavity light-emitting diodes" *Journal of Crystal Growth*, vol. 261, pp. 359-363, 2004.
- [71] E. F. Schubert, *Light-Emitting Diodes*, 2<sup>nd</sup> ed.: Cambridge University Press, 2006.
- [72] M. W. Shin, "Thermal design of high-power LED package and system" *Proceedings of SPIE*, vol. 6355, p. 635509, 2006.
- [73] CREE, "Optimizing PCB Thermal Performance for Cree XLamp LEDs" *Technical Article CLD-AP37 REV 1*, pp. 1-20, 2010.

- [74] B. Fan, *et al.*, "Study of Phosphor Thermal-Isolated Packaging Technologies for High-Power White Light-Emitting Diodes" *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 19, pp. 1121-1123, 2007.
- [75] Y. H. Lin, *et al.*, "Development of High-Performance Optical Silicone for the Packaging of High-Power LEDs" *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, vol. 33, pp. 761-766, 2010.
- [76] G. Held, *Introduction to Light Emitting Diode Technology and Applications*. CRC Press, 2008.
- [77] "Silicone Material Solutions for LED Packages and Assemblies" *Momentive Performance Materials*, pp. 1-9, 2007.
- [78] R. N. Kumar, *et al.*, "Ultraviolet Radiation Curable Epoxy Resin Encapsulant for Light Emitting Diodes" *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 100, pp. 1048-1056, 2006.
- [79] H. Wang, *et al.*, "Active Packaging Method for Light-Emitting Diode Lamps With Photosensitive Epoxy Resins" *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 20, pp. 87-89, 2008.
- [80] B. Riegler, *et al.*, "Optical Silicones for use in Harsh Operating Environments" *Proceedings of Optics East*, 2004.
- [81] R. Jaeger and M. Gleria, *Inorganic Polymers*, 2007.
- [82] J. V. DeGroot, *et al.*, "Highly transparent silicone materials" in *Linear and Nonlinear Optics of Organic Materials IV*, 2004, pp. 116-123.
- [83] C. P. Wong, *et al.*, "Understanding the Use of Silicone Gels for Nonhermetic Plastic Packaging" *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, vol. 12, pp. 421-425, 1989.
- [84] H. Koizumit, *et al.*, "Light-induced electron emission from silicone oils" *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 25, pp. 857-861, 1992.
- [85] S. D. Lester, *et al.*, "High refractive index package material and a light emitting device encapsulated with such material", 1998.
- [86] U. Reeh, *et al.*, "Light-radiating semiconductor component with a luminescence conversion element" 2006.
- [87] B. K. Lee, *et al.*, "Light emitting diode with gradient index layering" 2004.
- [88] Y. Zhang, *et al.*, "Temperature effects on photoluminescence of YAG:Ce<sup>3+</sup> phosphor and performance in white light-emitting diodes" *Journal of the rare earths*, vol. 26, pp. 446-449, 2008.
- [89] N. Narendran, "Improved Performance White LED" *Proceedings of SPIE*, vol. 5941, p. 594108, 2005.
- [90] J. K. Kim, *et al.*, "Strongly Enhanced Phosphor Efficiency in GaInN White Light-Emitting Diodes Using Remote Phosphor Configuration and Diffuse Reflector Cup" *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, pp. L 649-L 651, 2005.
- [91] H. Luo, *et al.*, "Analysis of high-power packages for phosphor-based white-light-emitting diodes," *Applied physics letters*, vol. 86, p. 243505, 2005.
- [92] Y. H. Won, *et al.*, "Effect of phosphor geometry on the luminous efficiency of high-power white light-emitting diodes with excellent color rendering property" *Optics letters*, vol. 34, pp. 1-3, 2009.
- [93] "Cree LED Lamp Reliability Test Standard" pp. 1-21.
- [94] "Ledman Led Reliability Test Standards" pp. 1-6.
- [95] T. C. Ming, "Reliability of Solid State Lighting with case study on humidity effect" *Nanyang Technological University*.
- [96] E. Richman, "LED Reliability and Current Standards for Measurement" *DOE SSL Workshop*, 2010.
- [97] M. Meneghini, *et al.*, "High temperature electro-optical degradation of InGaN/GaN HBLEDs" *Microelectronics Reliability*, vol. 47, pp. 1625-1629, 2007.
- [98] M. Meneghini, *et al.*, "High-temperature degradation of GaN LEDs related to passivation" *IEEE Transaction on Electron Devices*, vol. 53, pp. 2981-2987, 2006.

- [99] L. R. Trevisanello, *et al.*, "Thermal stability analysis of High Brightness LED during high temperature and electrical aging" *Proceedings of SPIE*, vol. 6669, p. 666913, 2007.
- [100] J. Y. Duboz, *et al.*, "L'Eclairage à l'Etat Solide au Japon" 2009.
- [101] Y. Deshayes, "Diagnostic de défaillances de systèmes optoélectroniques émissif pour applications de télécommunication : Caractérisations électro-optiques et simulations thermomécaniques" Ph.D, Université Bordeaux I, Bordeaux, 2002.
- [102] S. Huyghe, "Fiabilité des amplificateurs optiques à semiconducteur 1,55  $\mu\text{m}$  pour des applications de télécommunication : Etude expérimentale et modélisation physique" Ph.D, Université Bordeaux I, 2005.
- [103] L. Mendizabal, "Fiabilité de diodes laser DFB 1,55  $\mu\text{m}$  pour des applications de télécommunication : Approche statistique et interaction composant-système" Ph.D, Université Bordeaux 1, Bordeaux, 2006.
- [104] M. Fukuda, *Reliability and degradation of semiconductor laser and LEDs*. London: Artech House, 1991.
- [105] O. Ueda, *Reliability and degradation of III-V optical devices*. Artech House, 1996.
- [106] N. Narendran, *et al.*, "Solid-state lighting : Failure analysis of white LEDs" *Journal of Crystal Growth*, vol. 268, pp. 449-456, 2004.
- [107] L. Bechou, *et al.*, "Measurement of the thermal characteristics of packaged double-heterostructure light emitting diodes for space applications using spontaneous optical spectrum properties" *Optics & Laser Technology*, vol. 40, pp. 589-601, 2008.
- [108] E. Hong and N. Narendran, "A method for projecting useful life of LED lighting systems" in *Third conference on Solid State Lighting*, 2004, pp. 93-99.
- [109] Y. Gu and N. Narendran, "A non-contact method for determining junction temperature of phosphor-converted white LEDs" in *Third conference on Solid State Lighting*, 2004, pp. 107-114.
- [110] D. Veyrié, *et al.*, "New methodology for the assessment of the thermal resistance of laser diodes and light emitting diodes" *Microelectronics Reliability*, vol. 50, pp. 456-461, 2010.
- [111] J. Singleton, *Band theory and electronic properties of solids*. Oxford University Press, 2001.
- [112] J. R. Barnes, *Robust electronic design reference book* vol. 1: Springer, 2004.
- [113] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, 5<sup>ème</sup> ed., 2004.
- [114] J.-P. Colinge and C. A. Colinge, *Physics of semiconductor devices*. Springer, 2005.
- [115] Y. Deshayes, *et al.*, "Stark Effects Model Used to Highlight Selective Activation of Failure Mechanisms in MQW InGaN/GaN Light-Emitting Diodes" *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, vol. 10, pp. 164 - 170 2010.
- [116] M. Grundmann, *The physics of semiconductors : an introduction including devices and nanophysics*. Springer, 2006.
- [117] H. Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices : Electronic and Optical Processes in Nitrides* vol. 2, 2008.
- [118] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, 3<sup>ème</sup> ed., 2007.
- [119] F. A. Padovani and R. Stratton, "Field and thermionic-field emission in Schottky Barriers" *Solid State Electron.*, vol. 9, p. 695, 1966.
- [120] R. Stratton, "Theory of Field Emission from Semiconductors" *Physical Review Letters*, vol. 125, pp. 67-82, 1962.
- [121] J. Piprek, *Optoelectronic devices : advanced simulation and analysis*. Springer, 2005.
- [122] D. W. Kim, *et al.*, "A study of transparent contact to vertical GaN-based light-emitting diodes" *Journal of Applied Physics*, vol. 98, p. 053102, 2005.
- [123] M. A. Reshchikova and H. Morkoç, "Luminescence properties of defects in GaN" *Journal of Applied Physics*, vol. 97, p. 061301, 2005.

- [124] H. C. Casey, *et al.*, "Concentration dependence of the absorption coefficient for n- and p-type GaAs between 1.3 and 1.6 eV" *Journal of Applied Physics*, vol. 46, 1975.
- [125] N. Pimpabute, *et al.*, "Determination of optical constants and thickness of amorphous GaP thin film" *Optica Applicata*, vol. XLI, pp. 257-268, 2011.
- [126] X. A. Cao, *et al.*, "Growth and characterization of blue and near-ultraviolet light emitting diodes on bulk GaN" in *Fourth International Conference on Solid State Lighting, SPIE*, 2004, pp. 48-53.
- [127] S. C. Allen and A. J. Steckl, "A nearly ideal phosphor-converted white light-emitting diode" *Applied physics letters*, vol. 92, p. 143309, 2008.
- [128] J. Dakin and R. G. W. Brown, *Handbook of optoelectronics* vol. 2: Taylor & Francis, 2006.
- [129] K. F. Brennan, *The physics of semiconductors : with applications to optoelectronic devices*. Cambridge University Press, 1999.
- [130] N. L. Thomas, *et al.*, "Widely tunable light-emitting diodes by Stark effect in forward bias" *Applied physics letters*, vol. 81, pp. 1582-1584, 2002.
- [131] J. C. Vickerman, *et al.*, *Secondary ion mass spectrometry : principles and applications*. Clarendon Press, 1989.
- [132] B. Agius and M. Froment, *Surfaces, interfaces et films minces : observation et analyse*. DUNOD, 1990.
- [133] R. G. Wilson, *et al.*, *Secondary ion mass spectrometry : a practical handbook for depth profiling and bulk impurity analysis*. Wiley, 1989.
- [134] A. Benninghoven, *et al.*, *Secondary ion mass spectrometry : basic concepts, instrumental aspects, applications, and trends*. J. Wiley, 1987.
- [135] J. M. Walls, *Methods of surface analysis : techniques and applications*. CUP Archive, 1990.
- [136] C. R. Brundle, *et al.*, *Encyclopedia of materials characterization : surfaces, interfaces, thin films*. Gulf Professional Publishing, 1992.
- [137] J. B. Lambert and E. P. Mazzola, *Nuclear magnetic resonance spectroscopy: An introduction to principles, applications, and experimental methods*. Pearson Education, 2004.
- [138] M. A. Nanny, *et al.*, *Nuclear magnetic resonance spectroscopy in environmental chemistry*. Oxford University Press, 1997.
- [139] R. R. Ernst, *et al.*, *Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions*. Oxford University Press, 1990.
- [140] E. d. Hoffmann and V. Stroobant, *Mass spectrometry: principles and applications*. Wiley-Interscience, 2007.
- [141] J. Mohan, *Organic Spectroscopy Principles and Applications*, 2<sup>nd</sup> ed.: Taylor and Francis, 2004.
- [142] R. B. Cole, *Electrospray and MALDI Mass Spectrometry : Fundamentals, Instrumentation, Practicalities, and Biological Applications*. John Wiley and Sons, 2009.
- [143] C. Dass, *Fundamentals of contemporary mass spectrometry*. Wiley-Interscience, 2007.
- [144] R. Ekman, *Mass spectrometry : instrumentation, interpretation, and applications*. John Wiley and Sons, 2009.
- [145] S. A. E. Johansson, *et al.*, *Particle-induced X-ray emission spectrometry (PIXE)*. Wiley-Interscience, 1995.
- [146] K. Tsuji, *et al.*, *X-ray spectrometry : recent technological advances*. John Wiley and Sons, 2004.
- [147] L. Reimer, *Scanning electron microscopy : physics of image formation and microanalysis*. Springer, 1998.
- [148] J. Goldstein, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis* vol. 1: Springer, 2003.

- [149] D. E. Newbury, *Advanced scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 1986.
- [150] C. E. Lyman, *Scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, and analytical electron microscopy : a laboratory workbook*. Springer, 1990.
- [151] E. Vanlathem, *et al.*, "Novel Silicone Materials for LED Packaging and Optoelectronics devices" in *Organic Optoelectronics and Photonics II*, 2006, pp. 619202.1-619202.8.
- [152] T. D. Glotch, *et al.*, "Attenuated total reflection as an in-situ infrared spectroscopic method for mineral identification" *Lunar and Planetary Science XXXVIII*, p. 1731, 2007.
- [153] F. M. Mirabella, *Modern techniques in applied molecular spectroscopy*. Wiley-IEEE, 1998.
- [154] PerkinElmer, "FT-IR Spectroscopy : Attenuated Total Reflectance (ATR)" 2005.
- [155] I. R. Lewis and H. G. M. Edwards, *Handbook of Raman spectroscopy : from the research laboratory to the process line*. Marcel Dekker, 2001.
- [156] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman spectroscopy : a practical approach*. John Wiley and Sons, 2005.
- [157] S. Wartewig, *IR and Raman spectroscopy : fundamental processing*. Wiley-VCH, 2003.
- [158] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy* vol. 1: Springer, 2006.
- [159] E. Lifshin, *X-ray Characterization of Materials*. Wiley, 1999.
- [160] B. E. Warren, *X-ray diffraction*. Courier Dover Publications, 1990.
- [161] G. Höhne, *et al.*, *Differential scanning calorimetry*. Springer, 2003.
- [162] V. A. Bershtein and V. M. Egorov, *Differential scanning calorimetry of polymers : physics, chemistry, analysis, technology*. Ellis Horwood, 1994.
- [163] H. C. Koons, "Statistical Analysis of Extreme Values in Space Science" *Journal of Geophysical Research*, vol. 106, pp. 10915-10921, 2001.
- [164] H. C. Koons, *et al.*, "The Impact of the Space Environment On Space Systems" 1999.
- [165] J. E. Mazur, "The Radiation Environment Outside and Inside a Spacecraft" presented at the Nuclear and Space Radiation Effects Conference Short Course Notebook, 2002.
- [166] D. Lambert, "Analyse par simulation Monte Carlo de la sensibilité aux aléas logiques des mémoires SRAM soumises à un environnement protonique spatial ou neutronique terrestre" Ph.D., Electronique, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 2006.
- [167] O. Wada, *Optoelectronic integration : physics, technology, and applications*. Springer, 1994.
- [168] Y. Deshayes, *et al.*, "Estimation of lifetime distributions on 1550 nm DFB laser diodes using Monte-Carlo statistic computations" *Proceedings of SPIE*, vol. 5465, pp. 103-115, 2004.
- [169] F. Gan and L. Xu, *Photonic glasses*, 2006.
- [170] "Optical Glass" *Hoya Corp. Optics Division*, pp. 1-22.
- [171] P. Adamson, "Lead-free Packaging for Discrete Power Semiconductors" in *Proceedings of JEDEC Conference*, 2002.
- [172] Y. Deshayes, *et al.*, "Selective activation of failure mechanisms in packaged double-heterostructure light emitting diodes using controlled neutron energy irradiation" *Microelectronics Reliability*, vol. 48, pp. 1354 -1360, 2008.
- [173] R. D. Jaeger and M. Gleria, *Inorganic Polymers*. Nova Science Publishers, 2007.
- [174] F. B. Dias, *et al.*, "Internal Dynamics of Poly(Methylphenylsiloxane) Chains as Revealed by Picosecond Time Resolved Fluorescence" *J. Phys. Chem. A*, vol. 105, pp. 10286-10295, 2001.
- [175] A. L. Macanita, *et al.*, "Decay of poly(phenylsiloxane) fluorescence emission. Kinetic parameters and rotational motion" *Macromolecules* vol. 24, pp. 1293-1298, 1991.
- [176] D. W. V. Krevelen, *Properties of Polymers*, Third Edition ed.: Elsevier, 1997.

- [177] P. Dufour, *et al.*, "Microscopie à deux photons pour l'imagerie cellulaire fonctionnelle : avantages et enjeux" *Medecine/Sciences*, vol. 22, pp. 837-844, 2006.
- [178] J. P. Galaup, "Spectroscopie Raman" ed, 2006, pp. 1-96.
- [179] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Physique des solides*, 2002.
- [180] N. S. Allen, *Photochemistry and photophysics of polymer materials*. John Wiley and Sons, 2010.
- [181] T. M. Swager, *et al.*, "Fluorescence Studies of Poly@-phenyleneethynylene)s : The Effect of Anthracene Substitution" *J. Phys. Chem*, vol. 99, pp. 4886-4893, 1995.
- [182] S. Anantawaraskul, *Polymer analysis, polymer theory*. Springer, 2005.
- [183] J. F. Rabek, *Polymer photodegradation : mechanisms and experimental methods*. Springer, 1995.
- [184] J. F. Rabek, *Photodegradation of polymers : physical characteristics and applications*. Springer, 1996.
- [185] S. H. Hamid, *Handbook of polymer degradation*. Marcel Dekker, 2000.
- [186] J. Guillet, *Polymer photophysics and photochemistry : an introduction to the study of photoprocesses in macromolecules*. CUP Archive, 1987.
- [187] L. Hirsch, *et al.*, "Nuclear microprobe analysis of GaN based light emitting diodes" *Physica Status Solidi A*, vol. 188, pp. 171-174, 2001.
- [188] L. Hirsch, *et al.*, "Field distribution and collection efficiency in an AlGaIn metal-semiconductor-metal detector " *Journal of Applied Physics*, vol. 91, p. 6095, 2002.
- [189] [www.crhea.cnrs.fr](http://www.crhea.cnrs.fr).
- [190] [www.leti.cea.fr/fr](http://www.leti.cea.fr/fr).
- [191] S. Bernabe, "Mécanismes de dégradation des LEDs liés au matériau, à l'architecture et à l'intégration des puces et étude de leur impact sur la fiabilité des systèmes" Projet de thèse CIFRE (Industriel: Philips Lighting France), CEA-LETI, Grenoble, 2011.
- [192] C. Martinsons, "Overview of the CITADEL Program" EU Commission, Brussels, 2011.
- [193] "Specifications for the Lighting Design Lab LED product lists" *LED product list developed for Puget Sound Energy, Seattle City Light, Snohomish PUD, Tacoma Power, the Energy Trust of Oregon, Bonneville Power Administration and Idaho Power*, 2011.
- [194] "Colour Rendering of White LED Light Sources" *CIE Technical Report n°177*, 2007.
- [195] "ENERGY STAR Program Requirements for Solid State Lighting Luminaires" *Version 1.1*, 2008.
- [196] Bardseley, *et al.*, "Solid-State Lighting Research & Development : Manufacturing Roadmap" 2011.
- [197] S. J. Hon, *et al.*, "High power GaN LED chip with low thermal resistance" *Proceedings of SPIE*, vol. 6894, p. 689411, 2008.
- [198] H. K. Cho, *et al.*, "Laser Liftoff GaN Thin-Film Photonic Crystal GaN-Based Light-Emitting Diodes" *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 20, pp. 2096-2098, 2008.
- [199] W. S. Chen, *et al.*, "Rapid thermal annealed InGaIn/GaN flip-chip LEDs" *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 53, pp. 32-37, 2006.
- [200] C. DeMilo, *et al.*, "Thermally induced stresses resulting from coefficient of thermal expansion differentials between an LED sub-mount material and various mounting substrates" *Proceedings of SPIE*, vol. 6486, p. 64860N, 2007.
- [201] GFIE. (2009) Finitions des circuits imprimés : États des lieux, Avantages et inconvénients. *Les Cahiers de l'Industrie Électronique et Numérique*. 8-11.
- [202] J. R. Oh, *et al.*, "Lowering Color Temperature of  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  White Light Emitting Diodes Using Reddish Light-Recycling Filter" *Electrochemical Solid-State Letters*, vol. 13, pp. J5-J7, 2010.
- [203] Y. H. Cho, *et al.*, "Carrier dynamics of abnormal temperature-dependent emission shift in MOCVD grown InGaIn epilayers and InGaIn/GaN quantum wells" *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, vol. 4S1, p. G2.4, 1999.
- [204] T. Tomiki, *et al.*, " $Ce^{3+}$  centres in  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) single crystals" *Journal of the Physical Society of Japan* vol. 60, pp. 2437-2445, 1991.

# Production scientifique

## Publications

**R. Baillot**, L. Béchou, C. Belin, T. Buffeteau, I. Pianet, C. Absalon, O. Babot, Y. Deshayes, Y. Ousten, "*Optical performances degradation of InGaN/GaN MQW LEDs related to fluorescence shift of copolymer-based silicone coating*" SPIE Proceedings, papier n° 8123-15 (21 - 25 Août 2011) San Diego, USA – copyright signé le 31 Août 2011

Y. Deshayes, **R. Baillot**, O. Rehioui, L. Béchou, O. Gilard, Y. Ousten : "*Failure mechanisms in packaged light emitting diodes under Gamma radiations: Piezoelectric model based on Stark effect*" IEEE Trans. Dev. Mat. Rel. Vol PP, Issue 99 (2011)

**R. Baillot**, Y. Deshayes, L. Béchou, T. Buffeteau, I. Pianet, C. Armand, F. Voillot, S. Sorieul, Y. Ousten : "*Effects of silicone coating degradation on GaN MQW LEDs performances using physical and chemical analyses*" Microelect. Rel. Vol 50 (2010) pp 1568-1573

## Conférences présentées

**R. Baillot**, L. Béchou, C. Belin, T. Buffeteau, I. Pianet, C. Absalon, O. Babot, Y. Deshayes, Y. Ousten, "*Optical performances degradation of InGaN/GaN MQW LEDs related to fluorescence shift of copolymer-based silicone coating*" SPIE Optics + Photonics (21 - 25 Août 2011) San Diego, USA

**R. Baillot**, L. Béchou, Y. Deshayes, C. Belin, T. Buffeteau, I. Pianet, C. Absalon, Y. Ousten "*Methodology of failure analysis applied to packaged LEDs*" ICMAT (26 Juin – 1er Juillet 2011) SINGAPOUR: **Invited Speaker (1h)** au Symposium NN: Industry Workshop on Microelectronic Process and Package Characterization and Reliability Analysis

**R. Baillot**, Y. Deshayes, L. Béchou, T. Buffeteau, I. Pianet, C. Armand, F. Voillot, S. Sorieul, Y. Ousten : "*Effects of silicone coating degradation on GaN MQW LEDs performances using physical and chemical analyses*" ESREF (11 – 15 Octobre 2010) Gaeta, ITALIE

Y. Deshayes, **R. Baillot**, Y. Ousten, L. Béchou : "*A comprehensive model using Stark effect for failure analysis of double-heterostructure light emitting diodes*" GDR Ondes (02 – 04 Novembre 2009) Paris, FRANCE

**R. Baillot**, Y. Deshayes, Y. Ousten, L. Béchou : "*Méthodologie d'analyse physique pour l'évaluation de la fiabilité de Diodes Electroluminescentes InGaN/GaN*" JNRDM (18 – 20 Mai 2009) Lyon, FRANCE

## Perspectives de publications

Deux publications dans les revues IEEE sont prévues, d'ici décembre 2011, sur les résultats des chapitres III et IV.

# Résumé

Ce mémoire s'inscrit dans la construction d'une méthodologie d'analyse de défaillance pour l'évaluation de la fiabilité de diodes électroluminescentes, par une approche basée sur l'analyse physique de dégradation et l'extraction de signatures électriques de défaillance et optiques pour localiser les zones dégradées. L'ajout d'analyses physico-chimiques réduit le nombre de composants et peut confirmer les mécanismes de dégradation induits par les vieillissements en stockage actif. Un projet, en collaboration avec le CNES, a permis la mise en évidence des zones sensibles de DELs à MPQ InGaN/GaN à faible puissance (2,5mW) soumises à un vieillissement en conditions opérationnelles (1500h/85°C/30mA). L'analyse de défaillance de ces DELs a permis d'expliquer une perte de 65% de puissance optique par la modification de la structure moléculaire de l'huile silicone activée photothermiquement induisant une perte de fluorescence de 69% et une très forte diminution de l'absorption de la lumière de la DEL (90%). Nous avons également démontré (projet CEA-LETI - éclairage public) que le même mécanisme est présent dans le mélange gel silicone/luminophore YAG:Ce de DELs blanches à MPQ InGaN/GaN soumises à un vieillissement similaire (85°C/550mA/500h). A 450nm, le rendement de fluorescence a augmenté de 1,2% malgré des pertes en absorption (> 94%) et en réémission de fluorescence (> 85%). La modification de la structure moléculaire du gel a induit une perte de puissance optique des DELs de 45% et une dérive de la couleur blanche vers le jaune ( $\approx 3,6\%$ ). Cette dérive est due à un décalage spectral de la fluorescence de l'UV (5nm) vers le bleu entraînant un décalage vers le rouge (2nm) de la lumière de la DEL.

## Mots clés

DELs GaN, Fiabilité, Huile silicone, Eclairage public, Polymérisation, Fluorescence

## Abstract

GaN-based LEDs are currently used in a wide range of applications as solid-state lighting, backlighting or full-color displays. Up to date, polymer-based packaging degradation mechanisms are not fully understood. The purpose of this thesis is to work out a methodology of failure analysis contributing towards reliability estimation of GaN-based LEDs under active storage ageing tests. The methodology consists in extracting electro-optical failure signatures to locate degraded zones. A second step is based on physico-chemical analyses used to both confirm failure mechanisms and reduce the number of components to study. Environmental ageing tests (1500h/85°C/30mA) have been performed on low power InGaN/GaN MQW LEDs (2,5mW) through a project in collaboration with the French Space Agency (CNES). A 65% loss of optical power has been reported after ageing. Through the methodology, we have found out that optical loss is due to the molecular structure modification of silicone oil [i.e. chip coating] activated by photothermal mechanism thereby involving both a 69% fluorescence emission loss and a strong decrease of LED light absorption (90%). A similar failure mechanism has been reported on YAG:Ce/silicone oil mixture located in phosphor converted high power white InGaN/GaN MQW LEDs (CEA-LETI collaboration - Solid-State Lighting project). Fluorescence efficiency has increased (1,2% at 450 nm) despite both strong absorption (94%) and fluorescence emission (85%) losses. Actually, molecular structure modification of silicone oil has induced a 45% loss of optical power and a 3,6% yellow shift of white light. Such drift has been linked to both a 5nm blue shift of UV fluorescence involving a 2nm red shift of LED light.

## Keywords

GaN-based LED, Reliability, Silicone oil, Solid-State Lighting, Polymerization, Fluorescence