HAL
open science

Croissance par épitaxie par jets moléculaires et détermination des propriétés structurales et optiques de nanofils InGaN/GaN

Gabriel Tourbot

To cite this version:

Gabriel Tourbot. Croissance par épitaxie par jets moléculaires et détermination des propriétés structurales et optiques de nanofils InGaN/GaN. Autre [cond-mat.other]. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENY026 . tel-00745125

HAL Id: tel-00745125

https://theses.hal.science/tel-00745125

Submitted on 24 Oct 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.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique des Matériaux**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Gabriel TOURBOT

Thèse dirigée par **Bruno DAUDIN**
codirigée par **Philippe GILET**

préparée au sein du **CEA Grenoble, Equipe Mixte CEA/CNRS / Université Joseph Fourier « Nanophysique et Semiconducteurs »**
dans **l'École Doctorale de Physique**

Croissance par épitaxie par jets moléculaires et détermination des propriétés structurales et optiques de nanofils InGaN/GaN

Thèse soutenue publiquement le **11 juin 2012**
devant le jury composé de :

Hubert RENEVIER
INP Grenoble, Président
Frank GLAS
CNRS - LPN Marcoussis, Rapporteur
Pierre LEFEBVRE
CNRS - LCC Montpellier, Rapporteur
Mathieu KOCIAK
Univ. Paris Sud – Orsay – LPS, Membre
Henning RIECHERT
Paul-Drude Institut für Festkörperelektronik, Berlin, Membre
Philippe GILET
CEA-LETI, Membre
Bruno DAUDIN
CEA-INAC, Membre

Université Joseph Fourier / Université Pierre Mendès France / Université Stendhal / Université de Savoie / Grenoble INP

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée en collaboration entre le Laboratoire de Technologie pour la Nanophotonique du CEA-LETI et l'équipe NanoPhysique et SemiConducteurs (NPSC) du CEA-INAC. Je tiens à remercier les responsables de ces laboratoires, Bernard André, Jean-Michel Gérard et Henri Mariette, de m'avoir permis d'intégrer leurs équipes et pour les ressources qu'ils ont consacrées à ce travail.

Je veux remercier Bruno Daudin, qui a été mon directeur de thèse pendant ces trois ans. Sa grande connaissance de la croissance des nitrures, mais aussi son enthousiame et sa grande disponibilité m'ont grandement apporté, et ce travail lui doit beaucoup.

Qui dit co-tutelle dit co-encadrement : Philippe Gilet a été mon référent coté LETI et je l'en remercie, en particulier pour le dynamisme qu'il a insufflé en début de thèse. Bonne chance à lui dans son aventure industrielle.

Je remercie sincèrement Frank Glas et Pierre Lefèbvre, les rapporteurs de ce manuscrit, pour leur relecture rapide mais minutieuse. Merci également à Mathieu Kociak et Henning Riechert d'avoir accepté de participer à ce jury, et à Hubert Renevier qui l'a présidé.

Sans échantillon, pas de thèse, et sans Yoann Curé, pas d'échantillon ! Merci à lui pour les heures passées à combattre les caprices du bâti, et à réparer les maladresses des thésards débutants (que celui qui n'a jamais fait tomber un molyblock leur jette la première pierre !) Merci également à Yann Genuist, Marion Ducruet et Jean Dussaud pour leur aide au cours des ouvertures.

Je dois un grand merci à Catherine Bougerol pour les innombrables images TEM (et EDX) qu'elle a réalisées malgré les malheurs du 400, et pour sa gentillesse. C'est souvent d'une de ses images qu'ont bourgeonné les idées. L'EDX de Martien Den Hertog et la tomo électronique d'Adeline Grenier ont été des apports plus ponctuels mais précieux à ces études, merci à elles pour leur dynamisme et leur efficacité.

La salle de photoluminescence gérée par Bruno Gayral m'a apporté un grand nombre des résultats qui composent ce manuscrit : merci à lui pour la formation qu'il m'a dispensée, pour son aide à l'analyse des résultats et pour les heures passées à débugger la manip'. Merci également à Diane Sam-Giao et Julien Renard, qui ont réalisé certains des spectres de photoluminescence (pour la µPL en particulier, merci Diane).

Les collaborations extérieures ont également été l'occasion de mises en commun fructueuses : merci donc à Frank Glas pour ses simulations et son expertise sur la démixion ! La nano-cathodo réalisée au LPS par Mathieu Kociak, Luiz Fernando Zagonel, Zackaria Mahfoud et Sophie Meuret (que je suis heureux de ne pas avoir dégoutée du sujet !) nous a aussi beaucoup apporté. Merci également à Hubert Renevier et Cedric Leclère pour leur expertise en termes de rayons X et de rayonnement synchrotron, et bon courage pour la suite des études (Soleil ! Soleil !)

Je remercie également Emilie Pougeoise, Jonathan Garcia et Anne-Laure Bavencove

qui ont réalisé le process et l'étude des structures LEDs. J'ai en particulier eu beaucoup de plaisir à côtoyer Anne-Laure au cours de ces trois années et demi, elle a été ma « camarade de promo » et on s'est souvent posé les mêmes questions en même temps. Merci également à Amélie Dussaigne, François Lévy, Pierre Ferret et Guy Feuillet.

Les tracasseries administratives sont nombreuses au CEA, et je tiens donc à remercier chaleureusement Carmelo Castagna, Cécile Blanc et Brigitte Caminiti, les secrétaires respectifs de mes deux labos de rattachement, pour leur efficacité, leur disponibilité et leur bonne volonté permanente.

J'ai eu la chance de profiter au laboratoire NPSC d'un environnement très stimulant intellectuellement, et les échanges avec Joël Eymery, Christophe Durand, Henri Mariette (pour les nitrures), Joël Bleuse, Julien Claudon, Régis André et Hervé Boukari (catégorie « ouverture scientifique ») ont été passionnants. Merci également à Chen Xiaojun, mon comparse MOCVD pour toutes ses questions auquelles je ne savais pas répondre... Mais cette stimulation intellectuelle va bien au-delà du domaine scientifique. Je veux donc remercier le service politique du labo (Yoann, Joël B., Hervé, Régis, Henri, Bruno D., Emmanuel) pour l'animation inégalée de la pause café de 10h.

Je souhaite saluer tous les thésards, post-docs et autres créatures éphémères avec qui j'ai pu échanger au cours de ces trois ans, que ce soit pour parler techniques de caractérisation, résultats, galères, bouquins ou bières. Je dois beaucoup à mes prédécesseurs en épitaxie Olivier Landré et Vincent Fellmann : je leur suis infiniment reconnaissant pour leur patience et leur pédagogie, mais aussi pour leur camaraderie. J'adresse un coup de chapeau particulier à Vincent, avec qui j'ai partagé mon bureau (et de nombreux cafés) pendant 2 ans ! J'ai moi-même transmis les clés du bâti à Karine Hestroffer et Aurélie Pierret : bonne chance à elles pour la (toute) fin de leur thèse. Merci également à Périne Jaffrennou (et ses potins), Damien « Iron Throne » Salomon, Jan-Peter Richters, « Yogi Master » Miryam Elouneg, Emmanuel Dupuy Robert Köster, Prem Kandaswamy, Lise Lahourcade, Julien Renard, Adrien Tribu, Juanita Bocquel, Romain Laviéville, Maéla Bazin, Lionel Gérard, Rita Najjar... Merci aussi aux thésards côtoyés à AITAP : Martin, David, Giorgio, Emre, Matteo... Enfin, je souhaiterai bon courage à Thomas Auzelle qui prend la suite de mon sujet !

Mes remerciements aussi aux Lyonnais, en particulier à Mr Prez pour son soutien (et sa relecture) et Poole, inestimable mais fort estimé colocataire !

Merci enfin à ma famille : mes parents qui m'ont toujours soutenu dans mes choix et poussé à aller plus loin, mes soeurs qui m'épatent tous les jours un peu plus, et mes grands-parents. Et surtout merci à Toi qui te reconnaîtras, pour ta patience, tes coups de pied au c**, et pour tout le reste.

Table des matières

Table des matières **3**

1 LEDs InGaN/GaN **11**

1.1 LEDs 11

Luminescence d'un semi-conducteur 11

Electroluminescence 13

Rendement d'une LED 14

Le marché de l'éclairage 16

Photométrie 17

1.2 Propriétés des semiconducteurs nitrures 19

Structure cristalline des nitrures 19

Propriétés élastiques 21

Croissance épitaxiale : principe et procédés 22

Modes de croissance en hétéroépitaxie 24

Les substrats pour la croissance de nitrures 25

Propriétés électroniques des nitrures 26

Polarisation spontanée et piézoélectrique 27

1.3 Les LEDs InGaN/GaN pour l'éclairage 29

Etat de l'art des LEDs InGaN/GaN 29

Variation du rendement avec la longueur d'onde : le Green Gap 30

« Efficiency droop » : diminution du rendement des LEDs InGaN/GaN à haute puissance 33

2 Généralités sur les nanofils nitrures **35**

2.1 Epitaxie par Jets Moléculaires 35

RHEED 36

2.2 Croissance MBE de nanofils nitrures 38

Croissance spontanée de nanofils GaN par PA-MBE 39

Mécanisme de croissance spontanée des nanofils GaN par PA-MBE 40

Nucléation 40

Croissance 41
Croissance PA-MBE de nanofils InN et AlN 42
Hétérostructures InGaN/GaN et GaN/AlGaN 43
Dispersion intrinsèque des propriétés de nanofils ternaires : l'intérêt d'une croissance localisée. 44
Influence de la géométrie filaire sur les flux effectifs d'adatomes : un modèle simple 44
Croissance sélective de nanocolonnes GaN 46
2.3 Autres méthodes de croissance 47
Croissance PA-MBE catalysée 48
MOCVD 49
2.4 Dispositifs à base de nanofils 49
Une haute qualité structurale pour de très bonnes propriétés optiques . . . 50
Méthodes de photoluminescence 52
Le cas des nanofils GaN diphasiques wurtzite / blende de zinc . . . 53
La possibilité de champs électriques internes réduits 55
Amélioration de l'efficacité d'extraction 57
Utilisation de substrats conducteurs et moins coûteux 58
Etat de l'art des LEDs à nanofils InGaN/GaN 58

3 Dynamique du dépôt de Ga sur Si(111) 63
3.1 Reconstruction de surface (7×7) du Si(111) 63
3.2 Description de la technique de calibration 65
3.3 Mise en évidence d'un régime auto-régulé de l'adsorption de gallium sur Si(111) 65
3.4 Analyse du régime auto-régulé 67

4 Nanofils InGaN sur base GaN 71
4.1 Influence du flux d'indium sur le mode de croissance 72
Mode de relaxation et influence sur l'incorporation d'indium 72
Etat de contrainte des structures 78
Relaxation des contraintes dans les structures cœur-coquille InGaN/GaN . 82
Mécanisme de croissance 85
Diffusion limitée du gallium 85
Influence de la cinétique de croissance sur la ségrégation InN/GaN . 87
4.2 Propriétés optiques des nanofils InGaN/GaN 88
Variation avec le flux d'indium 90
Phénomènes de localisation 92
Emission autour de 3 eV 97

5 Insertions InGaN dans les nanofils GaN 101
5.1 Croissance 101
5.2 Morphologie 102
Influence de la contrainte sur le rapport d'aspect 103
Encapsulation des insertions 106
5.3 Interaction contrainte - composition 107
Tendance naturelle à la démixion 108
« Compositional pulling » 109
Inhomogénéités de composition inter- et intra-insertions 110
5.4 Propriétés optiques des insertions 111
Emission localisée au sommet des insertions 113
Polychromatricité intrinsèque de l'émission 115
Localisation dans les insertions InGaN 116

6 Recroissances sur nanofils GaN 119
6.1 Recroissance GaN en conditions riche métal sur des nanofils GaN 119
6.2 Superstructures InGaN 121
Superstructures de symétrie 3 122
Superstructures de symétrie 6 124
Modification des énergies de surface 126
Limitation de la croissance axiale 128
Facette inférieure 129
Transition wurtzite/blende de zinc dans les superstructures InGaN . 131
Caractérisation optique multi-échelles 132

Index 145

Bibliographie 147

Introduction générale

Les semiconducteurs de la famille des nitrures d'éléments III - AlN, GaN, InN - ont connu un grand développement au cours des deux dernières décennies. En effet, leurs valeurs de bande interdite permettent de couvrir une large gamme spectrale allant de 198 nm à 1800 nm, et leur gap direct les rendent très intéressants pour la réalisation de diodes électroluminescentes et de diodes laser. C'est d'ailleurs l'obtention d'un dopage p qui a permis la réalisation et la commercialisation de diodes électroluminescentes (on utilisera dans la suite l'acronyme de l'expression anglaise Light-Emitting Diodes, LEDs) bleues par Nichia [1, 2] qui ont conduit la croissance spectaculaire de l'effort de recherche sur ces matériaux dans les années 1990 [3].

Bien que les nitrures permettent d'émettre de l'ultra-violet extrême au proche infra-rouge, seules les LEDs et diodes laser dont la zone active est constituée d'InGaN à faible teneur en indium (environ 15 % ou moins) - correspondant à une émission dans la gamme 350 - 500 nm - ont actuellement un rendement dépassant les quelques pourcents [4, 5]. Si les causes de ces faibles rendements ne sont pas parfaitement connues, plusieurs facteurs sont avancés- en particulier l'absence de substrat adapté, qui mène à l'apparition d'une grande densité de dislocations dans les couches, et l'existence de forts champs électriques dans les hétérostructures. Ces champs sont créés par la polarisation spontanée du matériau, ainsi que par la grande différence de paramètre de maille entre les différents matériaux (effet piézoélectrique).

La faible efficacité énergétique et courte durée de vie des ampoules à incandescence pousse à la recherche de sources lumineuses alternatives, et les LEDs à base d'InGaN sont des candidats sérieux pour ce rôle : ce sont les seuls matériaux connus qui permettent de couvrir l'intégralité du spectre visible. Les LEDs blanches à base de nitrures sont actuellement utilisées pour les phares de certaines voitures, et les ampoules à LEDs pour un usage domestique commencent à apparaître. Cependant, la génération d'une lumière blanche « de qualité » - c'est à dire permettant un bon rendu des couleurs - nécessite de combiner plusieurs longueurs d'onde. Or si les LEDs bleues et violettes offrent maintenant de bons rendements, ces rendements diminuent drastiquement dès que la longueur d'onde augmente. Si le rouge est couvert par les LEDs à base de phosphures, la gamme vert-jaune reste problématique : c'est le « Green Gap » En conséquence, les LEDs blanches actuelles

sont réalisées à partie de LEDs bleues couplées à des phosphores émettant dans le jaune : il en résulte une lumière froide (à cause de la grande composante bleue) et une perte de rendement.

Dans ce contexte, la tendance des matériaux nitrures (en particulier GaN) à croître dans certaines conditions sous forme de colonnes de quelques dizaines nanomètres de diamètre a éveillé un intérêt particulier. En effet, ces structures, de par leur faible rapport diamètre/longueur, permettent une relaxation élastique très efficace des contraintes. On peut donc espérer réaliser des structures de grande qualité cristalline malgré un désaccord de maille important avec le substrat et/ou entre les différents matériaux qui composent une hétérostructure.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons réalisé des hétérostructures de nanofils InGaN/GaN sur une base de nanofils GaN. La croissance par épitaxie par jets moléculaires de nanofils GaN sur substrat Si(111) était déjà maîtrisée dans l'équipe ; notre objectif a donc été de comprendre la croissance d'un alliage ternaire sur ce type de structures, et comment les propriétés optiques de ces objets en découlent afin d'évaluer leur potentiel pour la réalisation de LEDs sur toute la gamme visible.

Organisation de ce manuscrit

Le chapitre I présente plus en détails la problématique des LEDs nitrures. On y présente les caractéristiques de la structure LED, ainsi que l'état de l'art des LEDs visibles. Les propriétés cristallographiques, électroniques et optiques des nitrures sont abordées, et on voit comment celles-ci influencent les performances des LEDs réalisées dans ces matériaux.

Le chapitre II est centré sur les nanofils nitrures. On y présente les différentes méthodes de croissances utilisées, et les morphologies différentes qu'elles permettent d'obtenir. Les excellentes propriétés optiques et cristallographiques de ces objets sont détaillées, et leur potentiel en tant que composants de LEDs à fort rendement est discuté.

Le chapitre III présente en détails la méthode de calibration de la température utilisée au cours de la croissance des nanofils GaN - la désorption de gallium déposé sur le substrat Si - et montre l'existence d'un régime auto-régulé qui rend la méthode robuste vis-à-vis d'une variation du flux utilisé.

Le chapitre IV aborde la croissance de sections d'InGaN sur les nanofils GaN. On y montre comment le mode de relaxation des contraintes - élastique ou plastique - influence l'incorporation de l'indium en menant ou non à une séparation de phase radiale. La croissance de telles structures cœur-coquille aboutit à une concentration de l'indium dans le cœur du fil, et permet d'obtenir des hétérostructures libres de toute relaxation plastique en dépit d'un taux d'indium important (plus de 30 %). Il en résulte une luminescence intense dans la gamme jaune-vert ; à contrario, la relaxation plastique aboutit à une

luminescence très faible voire nulle. La luminescence reste intense jusqu'à température ambiante du fait d'effets importants de localisation des porteurs dans l'InGaN.

Dans le chapitre V, on étudie la croissance d'insertions plus fines d'InGaN dans les fils GaN. On y démontre que la croissance d'InGaN sur un nanofil GaN de quelques dizaines de nanomètres de diamètre se fait sous forme d'un îlot tridimensionnel. L'inhomogénéité de la contrainte dans ces îlot est reflétée par une incorporation inhomogène de l'indium et donc une localisation de la luminescence au sommet des insertions. De plus, la sensibilité à la contrainte résulte en une polychromaticité intrinsèque de l'émission.

Enfin, l'effet d'une recroissance en conditions riches métal sur des nanofils pré-existants est traité dans le chapitre VI. On obtient alors des structures très élargies à leur sommet, qui peuvent être soit de phase wurtzite soit blende de zinc en fonction de la température de croissance. L'incorporation de l'indium est favorisée dans ces « chapeaux » par rapport à la couche rugueuse qui croît entre les nanofils.

Chapitre 1

LEDs InGaN/GaN pour l'éclairage : problématique

L'objectif de ce travail de thèse est la réalisation de diodes électroluminescentes à base de nanofils InGaN/GaN. Dans ce chapitre, on va tout d'abord présenter au lecteur la structure d'une LED et les différentes mécanismes mis en jeu dans sa luminescence. Ensuite, nous allons décrire les matériaux utilisés dans cette étude, ainsi que les différents phénomènes pouvant influer sur la réalisation et les performances d'un dispositif ; enfin, nous verrons dans une dernière sous-partie l'état de l'art des LEDs à base de nitrures.

1.1 LEDs

Luminescence d'un semi-conducteur

La structure de bandes d'un semi-conducteur se caractérise par l'existence d'une bande interdite (ou *gap)* de l'ordre de quelques électron-volts entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. S'ils sont situés tous les deux à la même valeur de k on parle de matériau à *gap direct* (voir par exemple le cas de GaAs figure 1.1.1 - b), et de *gap indirect* dans le cas contraire (exemples : Si, figure 1.1.1 - a). L'excitation d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction (par absorption d'un photon par exemple, c'est le phénomène de photoabsorption, et la recombinaison de ces porteurs donne lieu à la *photoluminescence*, voir fig. 1.1.1 -c) va laisser dans la bande de valence un état libre qu'on peut traiter comme une particule (« trou »). Ces deux particules vont relaxer (« thermaliser », par interaction avec les phonons du réseau en particulier) vers des états d'énergie inférieure. Ces niveaux peuvent être de plusieurs types (fig. 1.1.2) : minimum de la bande de conduction (pour les électrons) ou maximum de la bande de valence (pour les trous), états localisés dans le gap qu'ils soient donneurs, accepteurs ou profonds. L'électron et le trou peuvent également réduire leur énergie en

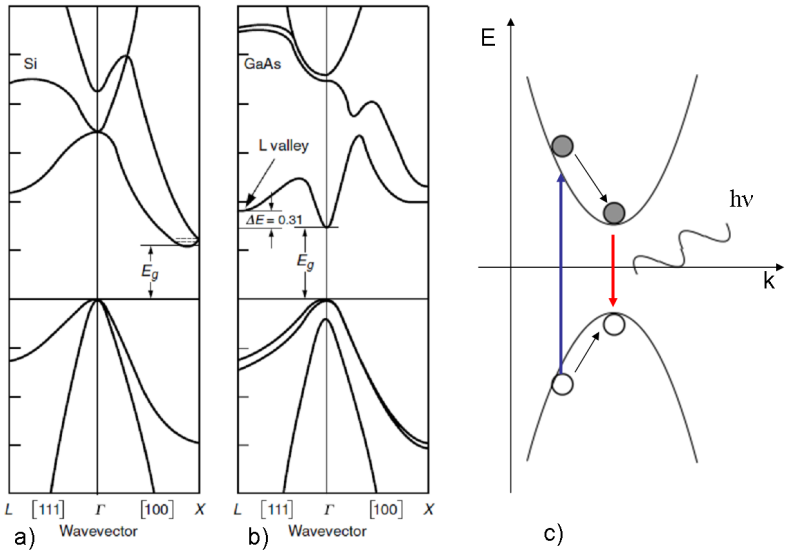


FIGURE 1.1.1: a) diagramme de bande du silicium (gap indirect), b) celui de GaAs (gap direct) extraits de [6]. c) principe de la luminescence

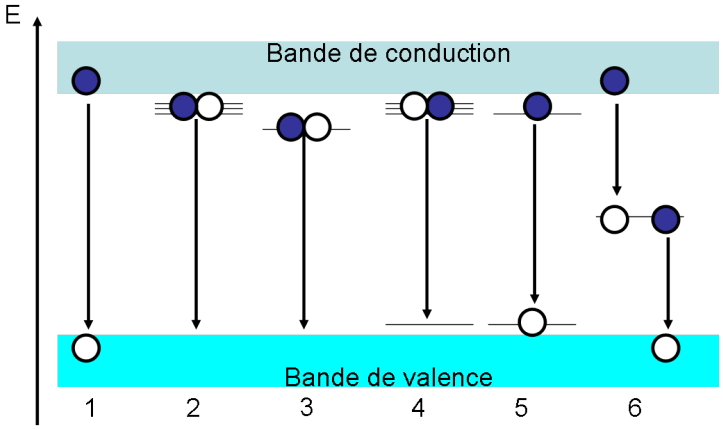


FIGURE 1.1.2: Schéma simplifié des différentes transitions électroniques possibles dans un semi-conducteur. 1) transition bande à bande 2) transition excitonique 3) exciton lié à un niveau donneur 4) exciton lié à un niveau accepteur 5) Paire donneur-accepteur 6) niveau profond

entrant en interaction coulombienne forte, la paire électron-trou ainsi formée étant une quasi-particule nommée *exciton*, qui peut occuper elle aussi des niveaux énergétiques bien précis. Une fois la relaxation achevée, électron et trou vont se recombiner en émettant un photon : du fait de cette relaxation, les caractéristiques du photon émis et en particulier sa longueur d'onde dépendront de celles des niveaux mis en jeu - donc du matériau et non de l'excitation.

Il est à noter que les transitions électroniques conservent l'énergie et le vecteur d'onde : du fait de cette double condition, et en tenant compte de l'impulsion négligeable d'un pho-

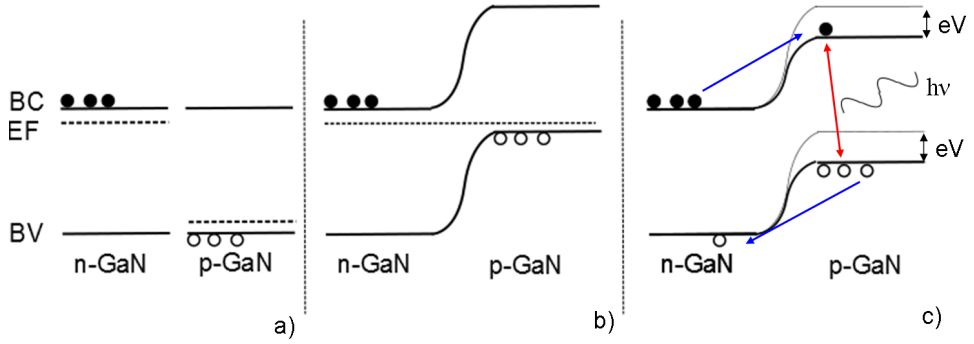


FIGURE 1.1.3: a) Schéma de la structure de bandes de GaN dopé n et p. b) jonction p-n non polarisée. c) jonction p-n polarisée en sens direct.

ton, la plupart des transitions se feront entre des états de même k. Dans le cas contraire, il faut l'intervention d'un autre processus qui permettra de compenser cette différence. En particulier, l'émission ou l'absorption d'un phonon peuvent permettre ces transitions indirectes, mais ces transitions à trois particules sont beaucoup moins favorables : c'est pour cela que l'intensité de la luminescence des matériaux à gap indirect est en général très faible.

Electroluminescence

Un *jonction p-n* - le principal composant d'une diode électroluminescente - est formée par la mise en contact d'un semiconducteur dopé n et d'un semiconducteur dopé p (généralement le même matériau des deux côtés). Loin de la jonction, le niveau de Fermi est fixé par le dopage du matériau : il se situe un peu en-dessous de la bande de conduction du côté n, et un peu au-dessus de la bande de valence du côté p (fig.1.1.3 -a). Au niveau de la jonction, les porteurs majoritaires de chaque côté (qui sont donc minoritaires de l'autre) vont naturellement diffuser, laissant derrière eux une forte densité de dopants ionisés. Ces charges fixes vont créer un potentiel qui, décalant les bandes d'un côté à l'autre de la jonction, permettra au niveau de Fermi d'être constant sur toute la structure (fig.1.1.3 - b). Il se crée alors, en l'absence de toute polarisation extérieure, un équilibre entre le courant de conduction - créé par la différence de potentiel entre un côté et l'autre de la jonction - et le courant de diffusion qui résulte de la différence de concentration.

Si l'on polarise la jonction dans le sens direct, on rompt l'équilibre : en abaissant la barrière de potentiel on permet la diffusion de porteurs vers la région où ils sont minoritaires. Les porteurs ainsi injectés peuvent alors se recombiner avec les porteurs majoritaires : c'est le phénomène d'*électroluminescence* (fig. 1.1.3 - c). Le volume dans lequel la recombinaison aura lieu est déterminé par la longueur de diffusion des porteurs minoritaires : plus elle est grande, plus la densité de porteurs minoritaires est faible. Or la recombinaison est d'autant plus rapide que la densité d'électron et de trous est

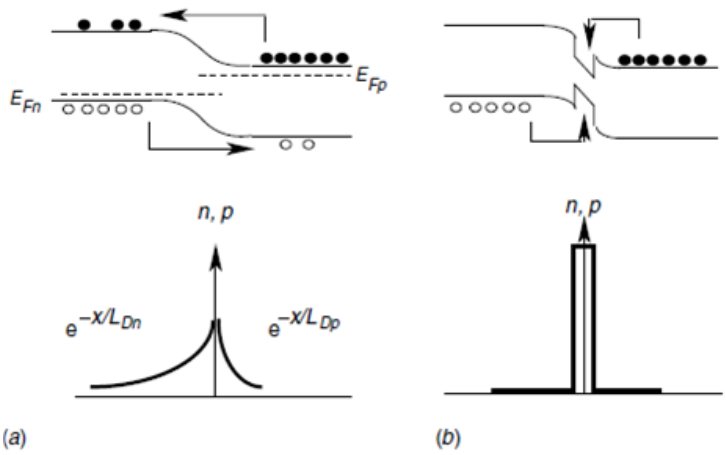


FIGURE 1.1.4: a) densité de porteurs minoritaires dans une homojonction p-n. b) densité dans une hétérojonction à puits quantique. Figure extraite de [6]

grande : afin d'augmenter celle-ci, on insère au milieu de la jonction p-n une ou plusieurs insertion(s) d'un matériau au gap plus petit (voir fig. 1.1.4 -b). La diffusion des trous et électrons y est stoppée et une grande densité des deux types de porteurs peut y être atteinte. Cette configuration offre également l'intérêt d'éviter la ré-absorption des photons émis par les zones dopées.

Rendement d'une LED

La performance énergétique d'une LED se définit en général sous le terme de *Wall-Plug Efficiency*, qui se définit par le rapport de la puissance optique émise à la puissance électrique fournie :

$$WPE = \frac{P_{opt}}{P_{el}} = \frac{\int_0^\infty h\nu f(\nu) d\nu}{UI} \tag{1.1.1}$$

avec f(ν) la fonction de répartition du spectre émis.

On peut décomposer ce terme en plusieurs contributions :

$$WPE = \eta_{inj}\eta_{int}\eta_f\eta_{ext} \tag{1.1.2}$$

qui sont respectivement : *l'efficacité d'injection*, l'*efficacité quantique interne*, l'*efficacité d'alimentation* et l'*efficacité d'extraction.*

L'*efficacité d'injection* η_{inj} est la proportion de porteurs injectés dans le dispositif qui atteignent effectivement la zone active. Elle est limitée par les courants de fuite ou par les pertes par effet Joule aux contacts par exemple.

L'*efficacité quantique interne* η_{int} (souvent dénommée *IQE* pour *Internal Quantum Efficiency*) est la proportion de paires électron-trou dans la zone active qui se recombinent radiativement. Elle dépend donc du rapport entre les taux de recombinaison radiative et non-radiative. La recombinaison radiative (phénomène d'émission spontanée dans notre cas) met en jeu simultanément un électron et un trou : ce processus à deux particules dépend du carré de la densité de porteurs. La recombinaison non-radiative, elle, est dominée par deux phénomènes distincts :

- mécanisme *Shockley-Read-Hall* : un électron et un trou sont capturés successivement par un défaut (impureté, dislocation...).

- mécanisme de *recombinaison Auger* : on a recombinaison de la paire électron-trou mais au lieu d'être émise sous forme d'un photon, l'énergie résultante est transmise à un électron proche sous forme d'énergie cinétique. On a donc :

$$2e^- + h^+ \rightarrow e^{-*} \tag{1.1.3}$$

Au final on a donc dans le système un taux de recombinaison R des porteurs qui vaut :

$$R = AN + BN^2 + CN^3 \tag{1.1.4}$$

avec A, B et C les coefficients qui décrivent respectivement les processus Shockley-Read-Hall, la recombinaison radiative et l'effet Auger. Remarquons que ces processus varient différemment avec la densité de porteurs dans le système : l'efficacité quantique interne peut donc dépendre de la densité de porteurs (pour une LED, du courant injecté).

$$\eta_{int} = \frac{BN^2}{AN + BN^2 + CN^3} \tag{1.1.5}$$

Dans la pratique on considère, souvent abusivement, qu'à faible puissance d'excitation et à basse température (de l'ordre de 4K) les phénomènes non-radiatifs sont négligeables et l'efficacité quantique interne est donc de 100%. A puissance constante et en supposant que les autres termes de 1.1.2 ne dépendent pas de la température, on trouve donc souvent l'approximation :

$$\eta_{int}(T) \approx \frac{I(T)}{I(4K)} \tag{1.1.6}$$

où I(T) est l'intensité intégrée de la luminescence. Bien qu'elle soit imparfaite, cette approximation permet de comparer les performances de deux systèmes similaires de façon simple. Dans cet ouvrage, elle sera souvent utilisée dans un souci de concision, mais le lecteur est invité à garder en mémoire que les phénomènes non-radiatifs ne sont pas nécessairement nuls à basse température.

L'*efficacité d'alimentation* η_f est le rapport entre l'énergie moyenne nécessaire pour injecter une paire électron-trou dans le système et l'énergie moyenne du photon émis par sa recombinaison. Il dépendra du rapport entre l'énergie du gap de la zone active - qui détermine au premier ordre l'énergie des photons émis - et le saut de potentiel à la jonction - qui détermine l'énergie nécessaire pour injecter une paire électron-trou.

L'*efficacité d'extraction* η_{ext} définit la probabilité qu'un photon émis dans la structure s'en échappe et participe réellement à l'illumination de l'environnement. Plusieurs facteurs peuvent s'y opposer : réflexion à une interface et absorption dans le substrat ou les contacts par exemple.

Enfin, l'*efficacité quantique externe* (*External Quantum Efficiency* EQE) est définie par :

$$EQE = \eta_{int}\eta_{ext}\eta_{inj} \tag{1.1.7}$$

Elle représente donc la probabilité qu'une paire électron-trou injectée dans le système donnera lieu à l'émission d'un photon qui sera effectivement extrait, quelle que soit son énergie.

Le marché de l'éclairage

Si les LEDs ont trouvé un débouché rapide dans les sources lumineuses de faible intensité, leur application à l'éclairage suscite un intérêt croissant : en effet, la faible efficacité des ampoules à incandescence (environ 5 %) et fluocompactes (environ 20 %), associée à leur faible durée de vie (de l'ordre de 1000 h pour les lampes à incandescence à quelques milliers d'heures pour les fluocompactes) laisse de la place pour l'arrivée sur le marché d'une autre solution technologique. La consommation d'énergie pour l'éclairage représentait en 2005 6.5% de la consommation totale d'énergie mondiale [7], pour un coût total équivalent à 0.72 % du PIB mondial. La vente de produits pour l'éclairage était alors estimée à elle seule à 60 milliards de dollars par an. On conçoit donc l'intérêt à la fois écologique et économique d'une source lumineuse qui allierait grande durée de vie et hauts rendements, et l'attraction que ce marché exerce sur les industriels.

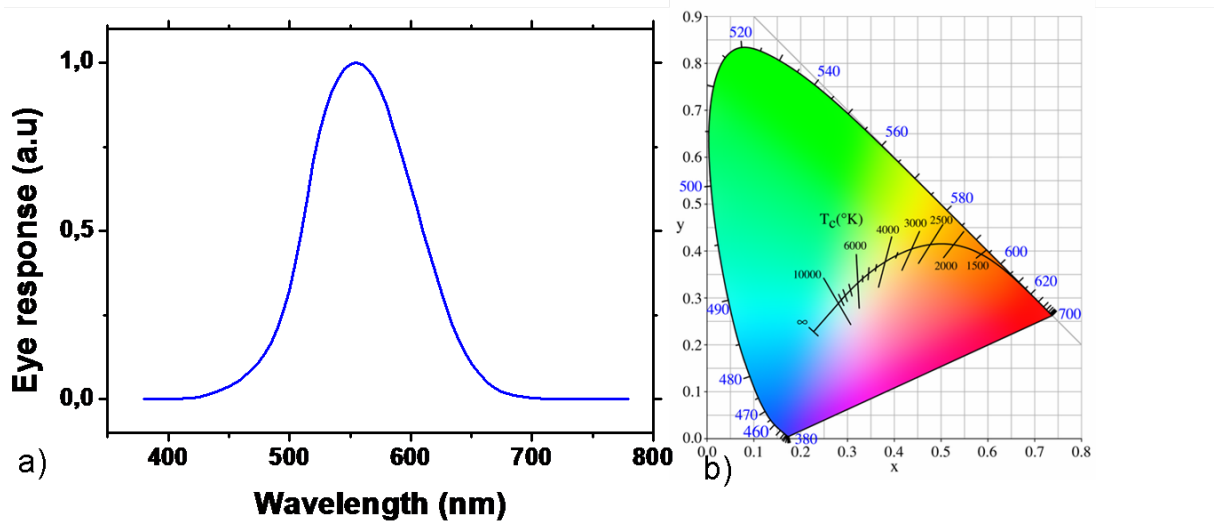


FIGURE 1.1.5: a) courbe de réponse $V(\lambda)$ de l'oeil humain. b) diagramme de chromaticité de la *Commission Internationale de l'Eclairage* indiquant la position de l'émission du corps noir en fonction de la température.

Photométrie

On a vu en 1.1 comment se définissait quantitativement la performance énergétique d'une LED. Cependant, le seul critère énergétique n'est pas suffisant : des critères plus précis et plus spécifiques à l'application « éclairage » existent.

Le *rendement lumineux* ρ d'une LED visible (exprimé en *lumen/watt*, lm/W) est une mesure qui prend en compte la réponse de l'oeil et décrit la capacité de la LED à délivrer une lumière qui sera percue comme intense par l'oeil humain : c'est donc un paramètre très important pour une LED destinée à l'éclairage.

$$\rho = \frac{683,002 \times \int_0^\infty V(\lambda) f(\lambda) d\lambda}{UI} \tag{1.1.8}$$

avec $V(\lambda)$ la réponse spectrale de l'oeil humain (fig. 1.1.5 - a) et $f(\lambda)$ la fonction de répartition du spectre émis par la LED. Par définition, il peut atteindre au maximum 683,002 lm/W pour un rayonnement monochromatique à 555 nm (longueur d'onde pour laquelle l'oeil humain est le plus sensible).

Si l'intensité de l'illumination est maintenant caractérisée, il faut des critères qualitatifs qui décriront le fait que la lumière émise est agréable à l'usage. En effet, si une même teinte peut être obtenue par le mélange de différentes couleurs, la qualité de la couleur obtenue sera décrite par deux critères : l'*indice de rendu de couleur* et la *température de couleur*. L'indice de rendu de couleur (*Color Rendering Index*, CRI) décrit la capacité de la lumière à restituer les teintes des différents objets sans les modifier et est compris entre 0 et 100, 100 correspondant au spectre d'émission du corps noir (lumière naturelle). La température de couleur est la température d'un corps noir de même teinte : une

température élevée donne une lumière « froide » à dominantes bleues, une température basse est plus « chaude », à dominantes rouges-oranges (figure 1.1.5 - b).

1.2 Propriétés des semiconducteurs nitrures

Structure cristalline des nitrures

Les nitrures cristallisent naturellement dans deux structures cristallines distinctes : la structure hexagonale *wurtzite* ou la structure cubique *blende de zinc* (fig. 1.2.1). La structure wurtzite est constituée de deux sous-réseaux hexagonaux compacts (de cations et d'anions respectivement) décalés de $(0, 0, \frac{3}{8}c)$, où $\boldsymbol{c}$ est le grand axe de l'hexagone. La structure blende de zinc, elle est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées décalés de $\frac{1}{4}[111]$ (diagonale du cube). Dans les deux cas, chaque atome forme 4 liaisons et on peut donc reconstruire chaque phase par un empilement particulier de ces tétraèdres : deux couches successives (ABABA...) selon la direction [0001] pour la wurtzite et trois couches (ABCABC où C est tournée de 60° par rapport à A) dans la direction [111] pour la phase blende de zinc. Dans ces directions, il y a donc une grande similitude entre les deux phases, la différence apparaissant au niveau du troisième voisin (voir fig. 1.2.2).

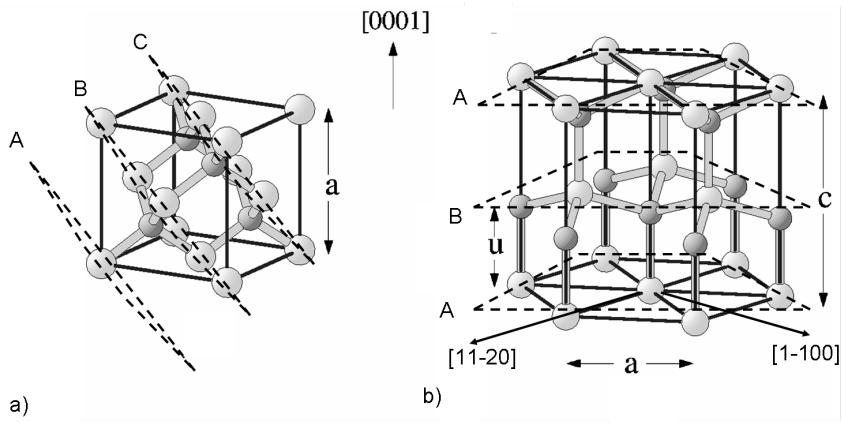


FIGURE 1.2.1: Structures cristallines a) blende de zinc et b) wurtzite. Les grosses sphères représentent les cations (Ga, Al, In) et les petites les anions (N). D'après [8]

La structure wurtzite est plus stable énergétiquement que blende de zinc [9], mais la différence énergétique est faible - environ 10 meV par atome [8]. Il est donc possible de faire croître dans certaines conditions des nitrures en phase blende de zinc - par utilisation de substrats cubiques tels que 3C-SiC [10] ou GaAs [11] par exemple. On retrouvera également fréquemment des inclusions d'une phase dans l'autre sous la forme de fautes d'empilement [12] ou de grains plus étendus [10] (dans le cas d'inclusions wurtzite dans un matériau blende de zinc en particulier). Dans la suite de ce manuscrit, on considèrera sauf mention contraire uniquement la structure wurtzite.

Les structures wurtzite (et blende de zinc) sont non-centrosymétriques, et une des conséquences est que les directions [0001] et $[000\bar{1}]$ de la wurtzite ne sont pas équivalentes : on peut donc définir une polarité du matériau. Celle-ci est définie fig. 1.2.2 à partir de

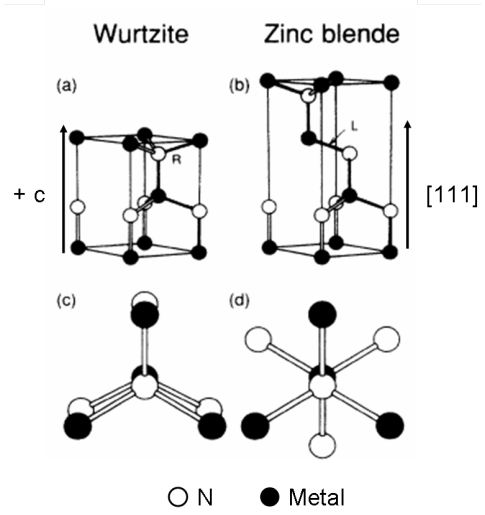


FIGURE 1.2.2: Empilement des tétraèdres élémentaires des phases wurtzite (a) et blende de zinc (b), et vues de dessus montrant l'orientation des couches successives.

	AlN	GaN	InN
a (nm) à 300 K [13]	0,3112	0,3189	0,3545
c (nm) à 300 K [13]	0,4982	0,5185	0,5703
c/a	1,601	1,626	1,609
$\frac{\Delta a}{a}$ $(10^{-6}K^{-1})$ à 300K [14]	3.0	4.3	3.0
$\frac{\Delta c}{c}$ $(10^{-6}K^{-1})$ à 300K [14]	2.2	3.8	4.0

TABLE 1.1: Paramètres de maille des nitrures en phase wurtzite

l'orientation de la liaison métal-azote : le vecteur $+\vec{c}$ (resp. $-\vec{c}$) est défini dans le sens métal-azote (resp. azote-métal), et les couches réalisées sur de telles surfaces sont dites de polarité métal (resp. azote). De la même manière, on peut définir une polarité pour la phase blende de zinc selon la direction [111].

Les paramètres de maille des nitrures en phase wurtzite et leurs coefficients de variation thermique sont présentés dans le tableau 1.1. On considère généralement pour les alliages une variation linéaire en fonction de la composition (*loi de Vegard*) :

$$p(A_xB_{1-x}N) = xp(AN) + (1-x)p(BN) \tag{1.2.1}$$

où p est le paramètre de maille a ou c. Par la suite et dans un souci de simplicité de lecture, on omettra souvent les indices des alliages ternaires quand leur composition n'est pas importante dans le raisonnement - par exemple, les alliages $In_xGa_{1-x}N$ seront simplement dénommés « InGaN ».

Coefficients (GPa)	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{33}	c_{44}	c_{66}	Références
GaN	365	135	114	381	109	115	[15]
	370	145	110	390	90	112	[16]
	396	144	100	392	91	126	[17]
	367	135	103	405	95	116	[18]
AlN	411	149	99	389	125	131	[19]
	410	140	100	390	120	135	[16]
	398	140	127	382	96	129	[17]
	396	137	108	373	116	129	[18]
InN	271	124	94	200	46	73	[17]
	223	115	92	224	48	54	[18]

TABLE 1.2: Valeurs théoriques et expérimentales des coefficients élastiques des nitrures binaires. [17, 18] sont des valeurs théoriques

Propriétés élastiques

La croissance en hétéroépitaxie sur un substrat en désaccord de maille entraîne nécessairement l'apparition de contraintes élastiques dans la couche. La déformation qui en résulte est exprimée par la *loi de Hooke* :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl}.\epsilon_{kl} \tag{1.2.2}$$

où σ_{ij} est la contrainte dans la couche, ϵ_{kl} est la déformation et C_{ijkl} est le tenseur de module élastique. On peut exprimer ce tenseur sous la forme d'une matrice 6×6 en remplacant les indices xx, yy, yz, zx, xy par $\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ (simplifiée dans la formule 1.2.3 pour prendre en compte les symétries d'une structure hexagonale), les tenseurs des contraintes et des déformations devenant alors des vecteurs à 6 composantes. Les paramètres C_{ij} sont rassemblés dans le tableau 1.2.

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12)} \end{pmatrix} . \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix} \tag{1.2.3}$$

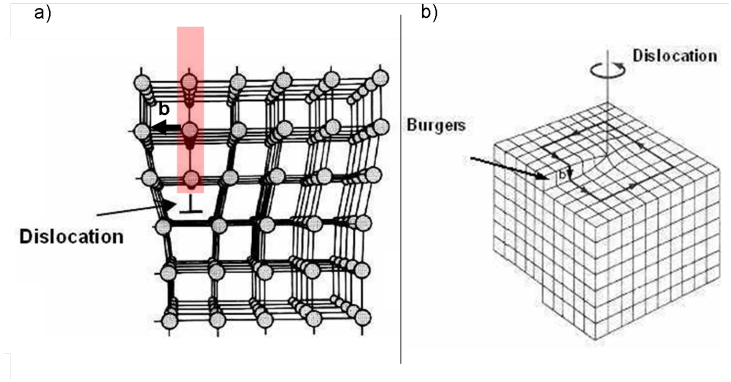


FIGURE 1.2.3: a) dislocation coin, b) dislocation vis, et vecteurs de Burgers associés.

Relaxation plastique

Les *dislocations* sont des défauts cristallins générés afin de réduire la contrainte et donc de diminuer l'énergie totale du système. Elles sont donc naturellement générées dans un système en hétéroépitaxie si le désaccord de maille est suffisant. Les dislocations traversantes (*i. e.* qui se propagent de l'hétérointerface jusqu'à la surface) sont les plus courantes dans les nitrures [20, 21]. Elle peuvent être de plusieurs types, différenciés par leur vecteur de Burgers $\vec{b}$: dislocations coin si $\vec{b}$ est perpendiculaire à la ligne de dislocation (fig. 1.2.3 - a), vis si $\vec{b}$ lui est parallèle (fig. 1.2.3 - b), ou mixtes. Les dislocations sont des centres de recombinaison non-radiatifs [22], c'est pourquoi on essaie activement de limiter leur apparition : pour cela, des techniques telles que la croissance d'un super-réseau pour accomoder la contrainte élastiquement [23], ou la re-croissance latérale sur un masque [24] (*Epitaxial Lateral OverGrowth, ELOG*) permettent de diminuer efficacement la densité de dislocations mais ajoutent grandement à la complexité et au coût de la croissance.

Les dislocations coin consistent en l'insertion d'un demi-plan perpendiculaire à l'interface : on a donc une faute d'empilement qui se propage dans la partie supérieure du cristal. Dans les nitrures, les dislocations coin sont généralement situées dans les plans $(1\bar{1}00)$ et se propagent dans la direction (0001), le vecteur de Burgers étant $\frac{1}{3}[11\bar{2}0]$.

Dans le cas des couches en tension, on peut également observer l'apparition de fissures : il s'agit d'une forme de relaxation plastique irréversible, bien que la création de surface libre qui en résulte est généralement associée à la relaxation élastique.

Croissance épitaxiale : principe et procédés

L'*épitaxie* est le dépôt d'un film monocristallin sur un cristal également monocristallin, tout en fixant l'alignement des deux cristaux (relation d'épitaxie). Plusieurs procédés d'épitaxie existent, aux caractéristiques différentes. L'*épitaxie en phase liquide* (*Liquid Phase Epitaxy*), où les éléments à déposer sont dissous dans un liquide - gallium fondu

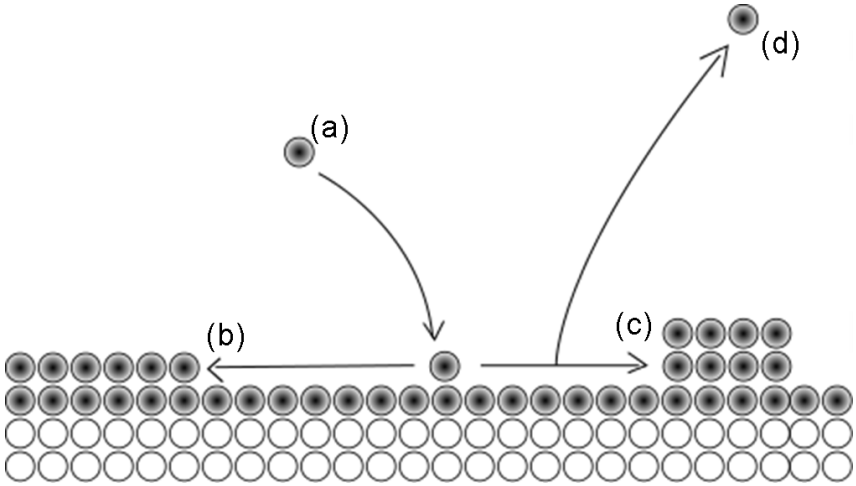


FIGURE 1.2.4: Résumé des différents processus pouvant se produire pendant la croissance épitaxiale

par exemple - permet une croissance rapide (plusieurs dixièmes de microns par minute voire plus), mais cette grande vitesse la rend inadaptée à la réalisation d'hétérostructures fines. Elle est utilisée par exemple pour la croissance de lingots de silicium. L'*épitaxie en phase vapeur* utilise des gaz précurseurs, dont la décomposition à la surface du substrat va libérer l'élément qui doit participer à la croissance. Cette technique permet de réaliser des hétérostructures fines tout en conservant une vitesse de croissance raisonnable (de l'ordre de quelques microns à l'heure). Enfin, l'*épitaxie par jets moléculaires* (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE) consiste en l'évaporation ou la sublimation d'éléments ultra-purs contenus dans une *cellule à effusion ,* (dite aussi cellule de Knudsen) dans un bâti sous ultra-vide (pression inférieure à 10^{-9} mbar en régime statique) : on dépose alors directement les éléments qui participent à la croissance, de façon ballistique. Cette technique est lente (moins d'un micron par heure en général), mais permet une croissance de grande qualité à des températures plus basses qu'en phase chimique (il n'est pas nécessaire de dissocier les précurseurs). On peut contrôler avec une grande précision l'épaisseur des couches déposées (à une monocouche atomique près).

Le processus de croissance est basé sur la capacité des atomes qui doivent y participer à diffuser sur la surface. Différents phénomènes peuvent avoir lieu, qui seront déterminés par les conditions de croissance - la température et les flux d'atomes mis en jeu. Au cours de la croissance, les atomes sont déposés sur le substrat, où ils seront adsorbés soit chimiquement (s'il y a transfert d'électrons, donc création d'une liaison chimique) ou physiquement (seules les forces de Van der Waals entrent en jeu) [fig. 1.2.4 - a]. Si la température est suffisante, ils pourront diffuser sur la surface avant de s'incorporer dans le cristal. Cette incorporation peut soit avoir lieu au bord d'une marche atomique [fig. 1.2.4 - b] (on parle de *croissance par avancée de marches*, ou *step-flow growth*) soit

mener à la nucléation d'un ilot sur la surface [fig. 1.2.4 - c]. Alternativement, il existe une probabilité non nulle que l'atome désorbe avant d'avoir pu s'incorporer [fig. 1.2.4 - d]. C'est la capacité des adatomes à s'incorporer sur le site le plus favorable (donc à explorer tous les sites possibles) qui permettra d'obtenir une bonne qualité du cristal, d'où l'importance des phénomènes de diffusion de surface. La température de croissance (qui fournit l'énergie nécessaire à la diffusion) est donc un paramètre très important. Parallèlement à la croissance, on peut également avoir une décomposition du matériau déjà déposé sous l'effet de la température ou l'attaque d'autres espèces.

Modes de croissance en hétéroépitaxie

Nous allons ici décrire rapidement les différents phénomènes qui émergent de la croissance en *hétéroépitaxie* (épitaxie d'un matériau sur un substrat différent, par exemple GaN déposé sur AlN).

Dans le cas de la croissance d'un matériau en désaccord de maille avec le substrat, la morphologie de la couche peut être très différente du cas idéal décrit ci-dessus. Pour bien comprendre les différents modes de croissance, il faut prendre en compte plusieurs paramètres : les énergies de surface γ, le désaccord de maille et les paramètres élastiques du matériau déposé, qui détermineront l'énergie élastique stockée dans la couche et l'influence des dislocations sur l'énergie du système.

Aux premiers instants de la croissance, l'énergie élastique du système est faible - car la couche déposée est très fine - ce sont les effets de surface qui vont diriger la morphologie de la couche :

- si l'énergie de surface de la couche épitaxiée est plus faibles que celle du substrat, il est énergétiquement favorable de former un film continu sur le substrat : il y a mouillage du substrat par la couche déposée (fig. 1.2.5 - a).

- si au contraire l'énergie est plus élevée, on aura nucléation d'une couche discontinue d'îlots tridimensionnels : c'est le mode de croissance *Volmer-Weber* (fig. 1.2.5 - b). La forme des ilôts sera déterminée par le rapport des énergies des différentes surfaces possibles de façon à minimiser l'énergie totale, et la densité dépendra de la mobilité de surface des adatomes : s'ils peuvent diffuser aisément, ils auront tendance à s'incorporer dans des îlots déjà existants car leur relaxation en fait un lieu plus favorable. Une température élevée donnera donc généralement des îlots plus gros et moins denses.

Dans le cas où l'on a un mouillage important de la surface, l'évolution de la morphologie au cours de la croissance sera principalement dominée par l'influence de l'énergie élastique. Si le désaccord de maille est faible, la surface reste 2D et la relaxation de la contrainte intervient, au-delà d'une *épaisseur critique*, par la formation de dislocations (mode de croissance *Frank - van der Merwe*, fig. 1.2.5 - c). C'est le cas de la croissance de GaN sur AlN en conditions riches métal. Si le désaccord de maille est plus important (de l'ordre

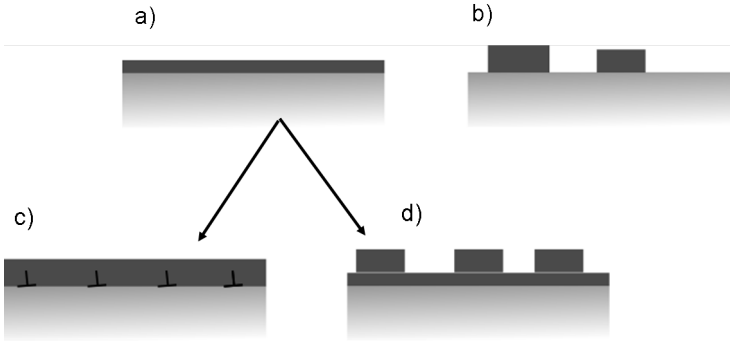


FIGURE 1.2.5: Modes de croissance en hétéroépitaxie : a) mouillage du substrat par la couche déposée b) la couche déposée ne mouille pas le substrat (mode Volmer-Weber). En cas de mouillage, la croissance se poursuit par : c) l'apparition de dislocations (mode Frank - van der Merwe), ou d) la nucléation d'îlots 3D sur la couche de mouillage (mode Stranski-Krastanow)

de quelques %, typiquement), on aura au-delà d'une certaine épaisseur une relaxation élastique de la contrainte par la formation d'îlots 3D sur la couche de mouillage (mode de croissance *Stranski-Krastanow*, fig. 1.2.5 - d). On retrouve ce mode de croissance pour le système GaN/AlN en conditions riches azote, et InGaN/GaN dans certaines conditions.

Les substrats pour la croissance de nitrures

	Structure	a (nm, 300K)	$\frac{a(GaN)-a(s)}{a(GaN)}$	Notes
GaN	Wurtzite	0,3189	-	
AlN (0001)	Wurtzite	0,3112	2.4%	Souvent AlN/Al_2O_3
Saphir (0001)	Othorhombique	0.4765	13,7%	$[11\bar{2}0]$ ‖ $[10\bar{1}0]$ *
6H-SiC	Wurtzite	0.30806	3,4%	
Silicium (111)	Diamant	0,3845	- 20.6%	$[11\bar{2}0]$ ‖ $[1\bar{1}0]$

TABLE 1.3: Paramètres des substrats disponibles pour la croissance de nitrures plan c. * : on a tenu compte ici de la rotation de 30° entre les mailles.

Les nitrures peuvent être obtenus par croissance sur différents substrats, suivant l'orientation désirée. La plupart des recherches se sont concentrées sur les croissances plan c (direction [0001]), mais les couches déposées dans les directions non-polaires (plan m $(1\bar{1}00)$, plan a $(11\bar{2}0)$) ou semi-polaires ($(11\bar{2}2)$ ou $(20\bar{2}\bar{1})$ par exemple) ont pris de l'importance ces dernières années afin de minimiser la polarisation dans les structures (voir 1.2 et 1.3). Notre travail s'est concentré sur la croissance de nanostructures plan c : les substrats disponibles et d'usage courant sont répertoriés dans le tableau 1.3. On voit ici qu'il n'existe pas de substrat parfaitement adapté à la croissance de nitrures, d'où la grande densité de dislocations généralement observée ($10^8/cm^2$pour des échantillons

« classiques » sur substrat saphir, $10^6/cm^2$ en cas de recroissance latérale épitaxiale de GaN [24]). La croissance de substrats GaN et AlN est en cours de développement, mais la qualité nécessaire pour une exploitation commerciale n'est pas encore atteinte. On annonce la croissance de pseudo-substrats GaN sur silicium 100 mm et bientôt 200 mm (par Translucent inc.), via l'utilisation d'une couche d'oxyde de terres rares pour limiter les contraintes. De tels substrats pourraient limiter les coûts qui résultent de l'utilisation actuelle de substrats saphir onéreux. La disponibilité de plaques de grande dimension permettrait également de diminuer les coûts de production, bien que les substrats saphir atteignent depuis peu 8 pouces de diamètre.

Propriétés électroniques des nitrures

	GaN	AlN	InN	Ref.
Gap à 0K (eV)	3,51	6,25	0,69	[25]
α(meV/K)	0,909	1,799	0,414	[25]
$\beta(K)$	830	1452	454	[25]

TABLE 1.4: Gap à 0K et paramètres de Varshni des nitrures binaires

Les nitrures sont des semi-conducteurs à bande interdite directe, dont le gap va du proche infra-rouge (InN, $\lambda = 1800\,nm$) à l'ultra-violet extrême (AlN, λ= 198 nm) (voir le tableau 1.4). Si les valeurs du gap de GaN et AlN ont été déterminées rapidement, l'estimation de celui de l'InN a évolué au cours du temps, passant (à 300K) de 1,9 eV en 1999 [26] à 1,1 eV [27], 0,7 eV [28]puis finalement 0,64 eV [29] (0,69 eV à 0K). Cette convergence a été permise par la fabrication de couches InN de bonne qualité par MBE : en particulier, les premières couches présentaient une grande densité d'électrons libres résiduels et une faible mobilité électronique. Les premières mesures d'absorption étaient faussées par un fort effet Burstein-Moss lié au fort dopage n résiduel (figure 1.2.7). Les décalages de bandes entre les différents binaires sont résumés dans le tableau 1.5 : on remarquera que la différence d'énergie entre les bandes de valence est bien plus faible qu'entre les bandes de conduction.

Paramètre	GaN-AlN	GaN-InN	AlN-InN
ΔE_g(eV)	-2,74	2,82	5,56
Décalage des bandes de valence (eV)	- 0,7	1,1	1,8
Décalage des bandes de conduction (eV)	2,04	1,72	3,76
Coefficient de courbure (eV)	0,6	1,4	5.0

TABLE 1.5: Coefficients de courbure des alliages ternaires et décalages des bandes de valence des binaires correspondants. D'après [25].

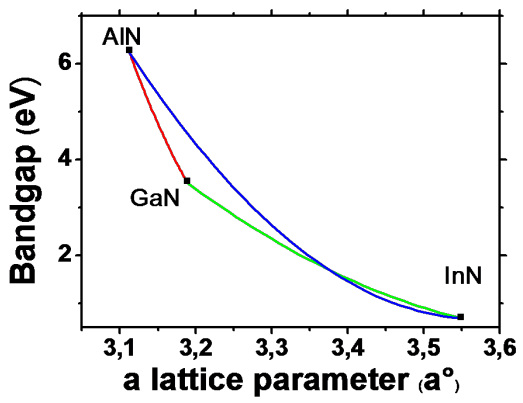


FIGURE 1.2.6: Variation du gap d'un alliage en fonction du paramètre de maille - valeurs de bandes interdites et de coefficients de courbures d'après [25], paramètre de maille d'après une loi de Vegard et les valeurs de [13].

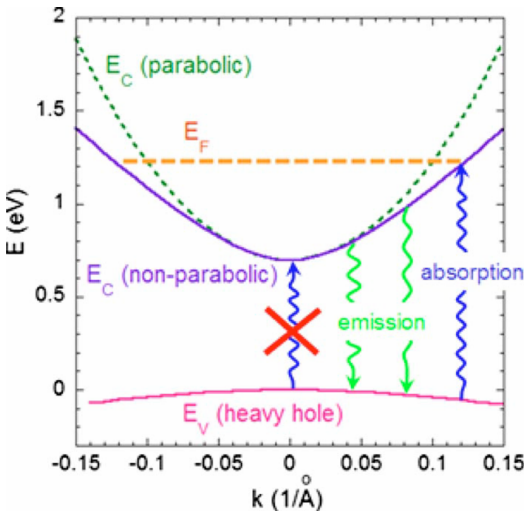


FIGURE 1.2.7: Effet Burstein-Moss : l'absorption n'a pas lieu au minimum des bandes car les états correspondants sont déjà remplis (d'après [25]).

La valeur de bande interdite d'un alliage ternaire est calculée à partir de la formule

$$E_g(A_xB_{1-x}N) = xE_g(AN) + (1-x)E_g(BN) - x(1-x)b(ABN) \quad (1.2.4)$$

où $b(ABN)$ est un coefficient de courbure qui dépend de l'alliage (répertorié dans le tableau 1.5). La figure 1.2.6 montre la variation du gap de ces alliages en fonction du paramètre de maille : la valeur des coefficients de courbure n'est pas encore définitivement établie, variant par exemple (dans le cas de l'InGaN) de 1,4 eV [30] à 1,9 eV [31] ou même 2,5 eV [32]. Par simplicité, nous considérerons dans la suite les valeurs données dans [25], fréquemment utilisées.

La variation de la bande interdite d'un semiconducteur en fonction de la température est généralement décrite par la loi de Varshni, dont les paramètres pour les nitrures binaires sont donnés dans le tableau 1.4 :

$$E_g(T) = E_g(0K) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (1.2.5)$$

Polarisation spontanée et piézoélectrique

Une des spécificités des nitrures est la grande différence d'électronégativité entre les atomes d'azote et ceux de métal : les nuages électroniques sont donc déplacés vers les atomes d'azote et chaque liaison présente donc un moment dipolaire. Comme la struc-

ture cristalline des nitrures en phase wurtzite n'est pas idéale ($\frac{c}{a} \neq \sqrt{\frac{8}{3}} \simeq 1,633$), les barycentres des charges positives et négatives ne sont pas confondus et il existe donc une *polarisation spontanée* dans le matériau. Naturellement, la polarisation spontanée dépend de la différence d'électronégativité des atomes mis en jeu et du rapport $\frac{c}{a}$, et est donc différente d'un matériau à l'autre (tableau 1.6). La valeur de polarisation spontanée d'un alliage ternaire ne peut être obtenue par une simple interpolation linéaire [33, 34]. Le coefficient de courbure dépend de la longueur moyenne des liaisons métal-azote dans la direction $\boldsymbol{c}$: il peut varier en fonction de la nature de l'alliage - aléatoire ou ordonné.

	GaN	AlN	InN
Polarisation spontanée (Cm^{-2})	-0.029	- 0.081	- 0.032

TABLE 1.6: Valeurs théoriques des polarisations spontanées des nitrures binaires, d'après [35]

La distance entre les barycentres des charges positives et négatives peut également être influencée par la contrainte qui déformera encore les tétraèdres élémentaires : c'est la *polarisation piézoélectrique*. Elle est calculable à partir du tenseur des déformations :

$$\vec{P_{pz}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix} \tag{1.2.6}$$

On voit ici que la polarisation piézoélectrique pourra s'ajouter ou s'opposer à la polarisation spontanée suivant le type de contraintes : il est donc important de bien étudier l'état de contrainte pour optimiser les performances des LEDs. Il est même possible de faire croître des hétérostructures à bande plate dans une direction polaire dans certains cas [39].

Coefficients piézoélectriques (C/m^2)	GaN	AlN	InN	Références
e_{15}	-0,30	-0,48	0,65	[36], [36], [37]
e_{31}	-0,49	-0,60	-0,55	[35], [35], [38]
e_{33}	0,73	1,46	1,07	[35], [35],[38]

TABLE 1.7: Coefficients piézoélectriques des nitrures binaires

1.3 Les LEDs InGaN/GaN pour l'éclairage

Etat de l'art des LEDs InGaN/GaN

Si l'électroluminescence d'une diode SiC a été reportée pour la première fois en 1907 [40], et les premières études spectrales et électriques effectuées dans les années 1920-1930 [41], ce n'est qu'en 1962 que le développement des LEDs a réellement débuté avec la première LED rouge GaAsP de N. Holonyak [42] : les LEDs rouges ont depuis connu un développement important, atteignant en 2000 les 100 lm/W grêce à l'utilisation de puits quantiques AlGaInP/GaP alors que les autres longueurs d'ondes restaient difficiles d'accès. En 1992, la première LED bleue brillante à base de puits quantiques InGaN (rendement 1,5 %) a été permise par le développement du dopage p du GaN [1, 2], et la production de masse a commencé en 1993.

La structure classique d'une LED InGaN/GaN est montrée fig. 1.3.1 : la majorité de la structure est réalisée en GaN, dont le dopage et la croissance sont bien maîtrisés. Pour permettre une émission dans le visible, la zone active est constituée d'une série de puits quantiques InGaN/GaN. C'est de leur composition (et de leur épaisseur si celle-ci est suffisamment fine) que la longueur d'onde des photons émis dépendra. L'utilisation d'insertions fines formant un puits de potentiel permet, en augmentant la densité de porteurs, d'augmenter le taux d'émission spontanée (voir en 1.1.2 et 1.1.3). Le substrat communément utilisé étant le saphir, il est impossible de prendre le contact sur la face arrière : il est nécessaire d'effectuer une étape de gravure complexe pour venir prendre (en face avant) un contact sur le GaN dopé n. De nombreux efforts sont actuellement en cours pour arriver à la réalisation industrielle de LEDs InGaN/GaN sur silicium, permettant à la fois des économies au niveau du prix du substrat et de la prise de contact sur la face arrière.

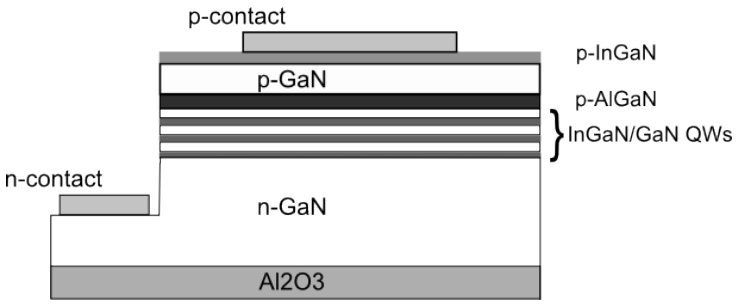


FIGURE 1.3.1: Schéma d'une structure LED InGaN/GaN conventionnelle

Les LEDs blanches InGaN/GaN sont actuellement réalisées en associant une LED bleue à des phosphores qui absorbent une partie du rayonnement et réémettent à plus basse énergie. Avec ce type de procédés, on obtient actuellement en laboratoire des rendements lumineux de plus de 200 lm/W (231 lm/W annoncés au printemps 2011 par Cree).

Cependant, la lumière obtenue est souvent froide en raison de la grande proportion de lumière bleue ; l'association de deux familles de phosphores (émettant dans le jaune et le rouge) permet d'avoir une couleur plus chaude mais le rendement global de la structure est plus faible. De façon générale, l'ajout d'une étape de conversion de longueur d'onde diminue nécessairement le rendement d'une LED monochromatique. L'association de LEDs monochromatiques rouge, verte et bleue est donc une méthode intéressante, néanmoins le rendement faible des LEDs jaune-vert pose encore problème. On peut également craindre un vieillissement différent des trois LEDs associées (inévitable si elles sont basées sur des technologies et/ou des matériaux différents) : une modification du rendement d'une des LEDs entraînerait une modification de la couleur perçue. Si l'on développe une technologie qui permette la réalisation de LEDs sur tout le spectre visible, ce problème devrait être minimisé.

De manière générale, l'efficacité des LEDS InGaN/GaN est très élevée au regard de la grande densité de dislocations ($10^8/cm^2$pour des échantillons « classiques » sur substrat saphir, $10^6/cm^2$ en cas de recroissance latérale épitaxiale de GaN [24]). Or les dislocations sont des centres de recombinaison non-radiatifs [43] [22] : dans GaAs, 10^3dislocations par cm^2 suffisent à éliminer toute luminescence [44]. L'efficacité observée provient de phénomènes non encore complètement expliqués de localisation des porteurs dans l'InGaN [45] : les porteurs ainsi localisés ne peuvent atteindre les centres de recombinaison non-radiatifs. Plus d'informations sur ces phénomènes sont données dans le chapitre 4. Dans certains cas, un phénomène d'anti-localisation peut avoir lieu : la présence d'une dislocation entraîne une réduction de l'épaisseur du puits autour d'elle : la barrière d'énergie ainsi créée suffit à empêcher les porteurs de l'atteindre [46, 47].

Variation du rendement avec la longueur d'onde : le Green Gap

La réalisation de LEDs bleues à base de nitrure est aujourd'hui bien maîtrisée (IQE de l'ordre de 90% en laboratoire), et les LEDs phosphures permettent une émission rouge intense. Cependant, les performances des LEDs et diodes laser dans la gamme intermédiaire sont loin d'atteindre le même niveau (fig. 1.3.2) : les LEDs vertes à l'état de l'art atteignent dans certaines conditions les 200 lm/W environ, approximativement la même valeur que pour le rouge. Cependant, étant donné la différence de sensibilité de l'oeil (maximale dans le vert), cela traduit une grande différence de performance énergétique. On fait souvent référence à cette situation sous le terme de « *Green Gap* », qu'on peut traduire approximativement par « Fossé Vert » : bien que la raison précise n'en soit pas connue, l'efficacité quantique interne des LEDs InGaN/GaN diminue drastiquement quand le taux d'indium dans la zone active augmente. Actuellement, les meilleures LEDs vertes commerciales sont basées sur l'association d'une LED bleue et de phosphores verts (Osram).

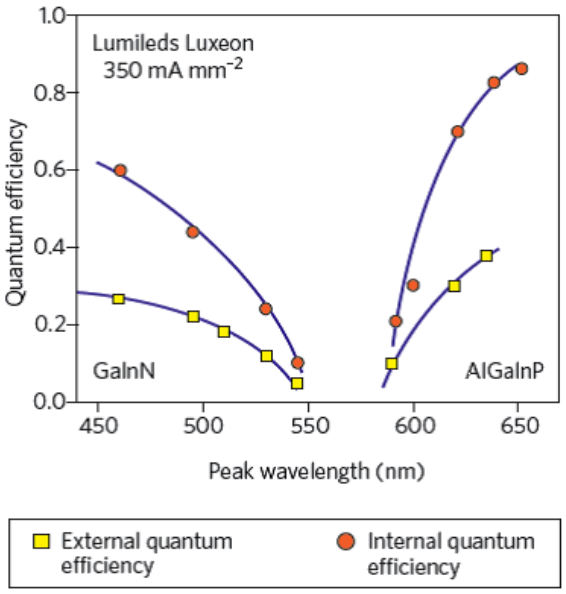


FIGURE 1.3.2: IQE et EQE des LEDs commerciales Luxeon en 2009 (d'après [4])

Qualité du matériau

Bien que le « Green Gap » ne soit pas encore comblé, les performances des LEDs et diodes laser vertes sont en augmentation constante. Peu d'explications sont données par les industriels pour expliquer leurs progrès et se contentent d'évoquer une « amélioration de la qualité du matériau » [48]. Quand le taux d'indium dans l'InGaN augmente, la grande différence de paramètre de maille avec le GaN qui constitue la majorité de la structure cause une augmentation de la contrainte dans la couche pouvant mener à la formation de dislocations. Si l'on a vu que la présence de dislocations n'est pas, dans les structures à base d'InGaN, aussi néfaste pour la luminescence que dans d'autres types de matériaux, une augmentation de leur densité ne peut être que dommageable.

Effet Stark confiné quantique

Des études ont montré une diminution de l'IQE de LEDs vertes quand l'épaisseur des puits quantiques qui forment la zone active augmente [50][51] : cet effet est lié à la présence dans ces structures d'un *Effet Stark Confiné Quantique* (*Quantum Confined Stark Effect*, QCSE). En effet, la polarisation spontanée des nitrures et les forts coefficients piézoélectriques de ces matériaux (voir partie 1.2) font que les hétérostructures présenteront très souvent un champ électrique interne F_{QW} qui résulte de l'apparition aux interfaces de fortes densités de charges [52, **?**, 53] :

$$\sigma_{surf} = \Delta\vec{P}.\vec{n} \tag{1.3.1}$$

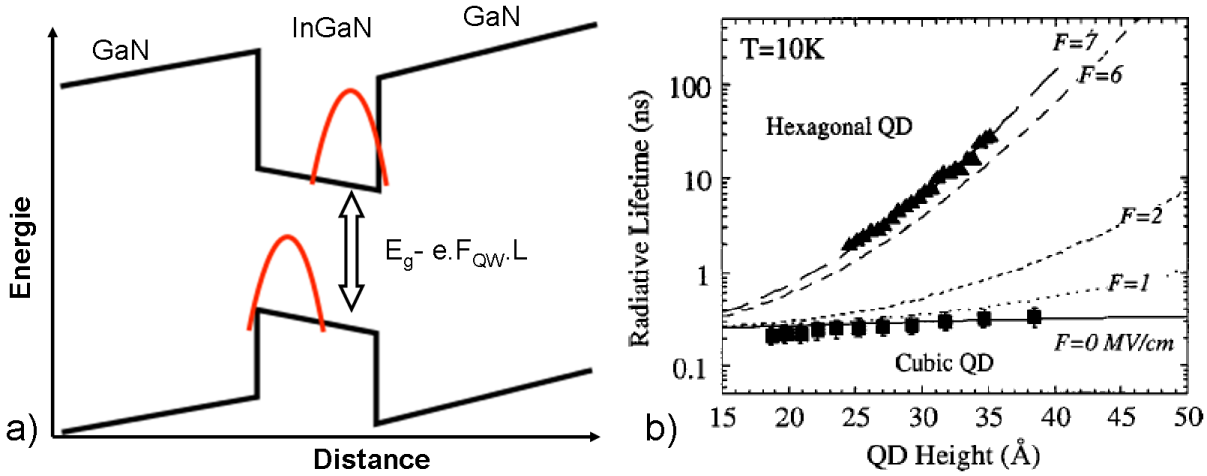


FIGURE 1.3.3: a) Structure de bandes d'un puits quantique InGaN/GaN de largeur L présentant un effet Stark confiné quantique sous l'effet d'un champ F_{QW}. b) Evolution de la durée de vie radiative de boîtes quantiques GaN/AlN blende de zinc et wurtzite en fonction de l'épaisseur : la durée de vie augmente spectaculairement pour les boîtes wurtzite qui présentent un champ électrique interne alors que celle des boîtes blende de zinc reste plus stable. D'après [49].

L'inclinaison des bandes d'énergie provoque une séparation spatiale des fonctions d'onde des électrons et des trous (fig. 1.3.3 -a) : le recouvrement étant plus faible, la force d'oscillateur de la transition diminue. Du fait de l'intensité des champs électriques, qui peuvent atteindre plusieurs MV/cm, le temps de vie radiatif peut donc être allongé dans des proportions très importantes [49] (voir le cas des hétérostructures polaires GaN/AlN figure 1.3.3 -b). De plus, le décalage des bandes d'énergie diminuera également l'énergie de la transition, permettant donc une émission en-dessous du gap (fig. 1.3.3). Si à première vue l'augmentation de la longueur d'onde à composition constante est un facteur positif dans l'objectif d'obtenir une LED verte efficace, l'augmentation du temps de vie associée est très dommageable : à taux de recombinaison non-radiatif constant, toute diminution du taux d'émission spontanée résulte en une baisse du rendement. Cet effet est d'autant plus important que le champ interne est fort et l'insertion épaisse.

Le champ électrique dans l'hétérostructure peut être écranté par une forte densité de charges libres, ce qui permet de redresser les bandes : la longueur d'onde d'émission sera donc dépendante de la puissance d'excitation [54].

C'est pour limiter l'effet Stark confiné quantique que de nombreux groupes travaillent sur la croissance de LEDs InGaN/GaN dans des orientations non-polaires (plan m $(1\bar{1}00)$, plan a $(112\bar{0})$) [55] ou semi-polaires ($(11\bar{2}2)$ ou $(20\bar{2}\bar{1})$ par exemple) [56][57]. En effet, dans le cas courant où la contrainte de cisaillement est négligeable, la polarisation (d'origine spontanée ou piézo électrique) sera uniquement orientée selon l'axe $\boldsymbol{c}$. La croissance dans les directions non- ou semi-polaires permet donc de diminuer ou même d'annuler la densité

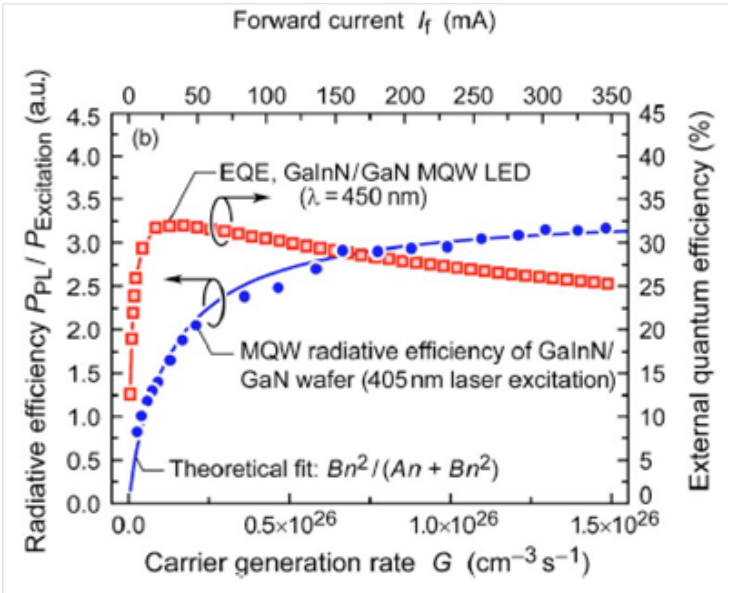


FIGURE 1.3.4: Comparaison de l'EQE d'une LED (carrés rouges) et de l'efficacité radiative en photoluminescence de puits InGaN similaires (points bleus) en fonction de la puissance d'excitation. Dans cette figure on n'observe pas de diminution du rendement en photoluminescence, mais ce n'est pas le cas dans toutes les études [59]. D'après [62].

de charges générées aux interfaces [39]. On prédit également une meilleure incorporation des atomes d'indium dans les directions non- et semi-polaires [58].

« Efficiency droop » : diminution du rendement des LEDs InGaN/GaN à haute puissance

Si les LEDs nitrures ont maintenant des bons rendements à faible puissance, on observe quasi-systématiquement une dégradation de l'efficacité quantique externe des LEDs InGaN/GaN [59][60][61][62] (fig. 1.3.4) mais aussi GaN/AlGaN [63] lors de leur fonctionnement à haute puissance. Cet effet , dit « *Efficiency Droop* »est indépendant de la densité de dislocations, et semble donc n'être pas lié à la grande densité de défauts structuraux [60].

La recombinaison non-radiative par effet Auger (suivie de l'échappement des porteurs excités de la zone active) est depuis longtemps l'hypothèse principale car l'effet de « droop » augmente si l'épaisseur des puits est réduite [61, 59] : l'effet Auger dépend du *cube* de la densité de porteurs, il est donc d'autant plus important que le volume de la zone active est faible (voir l'équation 1.1.4). Néanmoins, des calculs récents [64] ont montré que le coefficient Auger C (cf. eq. 1.1.4) est trop faible pour qu'un effet Auger direct soit responsable de ces pertes. Récemment, un effet Auger *indirect* (causé par une forte interaction électron-phonon, la diffusion par des centres chargés ou la réduction de

la symétrie du cristal liée à l'alliage) a été évoqué [65], mais sans confirmation définitive pour l'instant [66].

D'autres contributeurs possibles sont la faible mobilité des trous (qui favorise donc une recombinaison dans le GaN dopé p et non dans la zone active) [67], l'échappement des porteurs (encore vers le GaN p) sous l'effet de la polarisation de la structure [62][68] ou la non-thermalisation de certains électrons qui peuvent donc traverser la zone active de façon quasi-ballistique [69]. Dans tous les cas, l'insertion d'une couche d'AlGaN dopé p entre la zone active et le GaN p permet d'améliorer les performances des LEDs [67] en limitant la recombinaison de porteurs hors de la zone active : du fait de la différence de décalage entre les bandes de conduction et de valence de GaN et AlN, on bloque la conduction des électrons mais pas celle des trous.

Conclusion

On envisage l'utilisation de diodes électroluminescentes pour remplacer les ampoules à incandescence et permettre des économies d'énergie substantielles ; la large gamme de bande interdite couverte par les nitrures en fait des candidats pour une émission sur tout le spectre visible. Cependant, le manque de substrats adaptés et la présence de champs électriques internes importants diminue fortement le rendement des diodes planaires dans la gamme vert-jaune. Dans ce chapitre, nous avons présenté les principes de l'électroluminescence des LEDs, et les caractéristiques des nitrures : le lecteur y trouvera les bases nécessaires pour comprendre les problématiques traitées dans les chapitres suivants.

Chapitre 2

Les nanofils de semiconducteurs nitrures : croissance, propriétés, LEDs

2.1 Epitaxie par Jets Moléculaires

L'*épitaxie par jets moléculaires* (*Molecular Beam Epitaxy, MBE*) est une technique de croissance de couches minces monocristallines, inventée dans les années 1960 chez Bell Labs.

Le bâti de croissance que nous avons utilisé est représenté schématiquement fig. 2.1.1 : il consiste en une enceinte sous ultra-vide, au centre de laquelle le substrat est placé sur un support rotatif chauffant permettant de contrôler la température de croissance. Le vide est maintenu par une pompe turbomoléculaire, assistée par une pompe ionique ; celle-ci permet d'atteindre des vides très poussés de l'ordre de 10^{-11} mbar mais son usage est limité à des pressions inférieures à 10^{-7} mbar, on ne peut donc pas l'utiliser pendant la croissance. Une double paroi refroidie à l'azote liquide (77 K) permet un cryopompage efficace, et surtout empêche la désorption des espèces adsorbées sur les parois. Il s'agit d'une spécificité de la MBE car un vide poussé est indispensable pour obtenir des flux balistiques d'atomes ; de plus ce vide très poussé permet l'obtention de couches d'une très grande qualité malgré la faible vitesse de croissance. La composition de l'atmosphère du bâti est contrôlée par un spectromètre de masse.

Les flux d'éléments III et de dopants (Si, Mg) sont générés par des cellules à effusion constituées de creusets de nitrure de bore chauffés par le rayonnement d'un filament de tungstène. Le flux est contrôlé par la température (qui déplace l'équilibre liquide-vapeur ou solide-vapeur dans un sens ou l'autre) et le niveau de remplissage du creuset. On peut alors obtenir des flux de plusieurs dixièmes de monocouches par secondes, correspondant à une pression de l'ordre de 10^{-7} mbar.

Le flux d'azote actif est obtenu grâce à une cellule plasma : un flux de diazote gazeux est en partie dissocié par une source radio-fréquence (13,56 MHz), générant les espèces actives

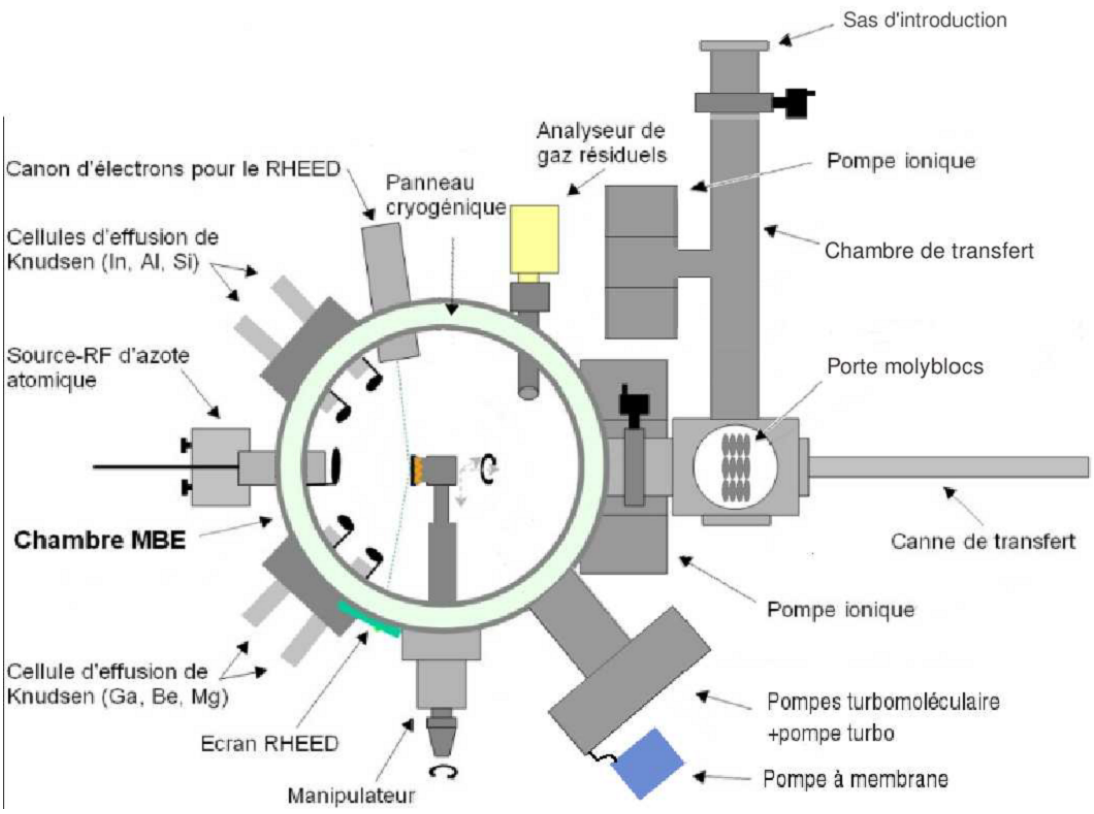


FIGURE 2.1.1: Schéma de principe d'un bâti de MBE nitrures (d'après [70])

qui peuvent participer à la croissance - d'où l'appellation d'*épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma* ou *Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy, PA-MBE*. Cependant, l'efficacité d'une telle source est faible : un faible pourcentage de molécules est activé, ce qui nécessite un flux de diazote élevé. On a donc une pression élevée dans la chambre pendant la croissance (1,5 x 10^{-5} mbar environ), ce qui correspond à un libre parcours moyen de l'ordre du mètre : avec une distance d'environ 60 cm entre les cellules et le substrat, on est aux limites du régime balistique et donc de la MBE. Malgré cette pression élevée, nous sommes limités à un flux d'environ 0,3 - 0,4 monocouches par seconde.

Quel que soit le type de cellule, on peut interrompre quasi-instantanément les flux atomiques par l'utilisation de caches placés directement devant les cellules.

RHEED

Le RHEED (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*, diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante) est une technique de caractérisation *in-situ* spécifique à la MBE qui permet de caractériser la surface de la couche en cours de croissance. Un faisceau d'électrons accélérés par une haute tension (entre 10 et 35 kV, 32 kV dans notre cas) est dirigé sur la surface de la couche avec un angle de 1° à 3° - du fait de

l'incidence rasante, le faisceau n'interagit qu'avec les premières couches atomiques. Une caméra numérique permet d'enregistrer en direct l'évolution du diagramme de diffraction, et d'effectuer une analyse numérique.

Si l'on considère un faisceau incident idéal monochromatique (longueur d'onde λ, vecteur d'onde $\vec{k_i}$ tel que $\| k_i \| = \frac{2\pi}{\lambda}$), la condition de diffraction qui fixe la direction du faisceau diffracté - de vecteur d'onde $\vec{k_0}$ - donne :

$$\vec{k_0} - \vec{k_i} = \vec{r^*} \tag{2.1.1}$$

où $\vec{r^*}$ est un vecteur du réseau réciproque de la surface. Les directions de diffraction seront donc données par l'intersection du réseau réciproque de la surface et de la sphère d'Ewald (sphère de rayon $\| k_i \|$ centrée sur l'échantillon, fig. 2.1.2 - a) .

Le réseau réciproque d'une surface parfaite est constitué d'une successions de lignes perpendiculaires à la surface ; comme le faisceau n'est pas exactement ponctuel et monochromatique, la sphere d'Ewald a une épaisseur non-nulle : le diagramme de diffraction se compose donc de lignes perpendiculaires à la surface de l'échantillon (voir par exemple fig. 3.1.2). Si au contraire on observe des rugosités à la surface de l'échantillon, le faisceau peut les traverser : il faut alors considérer une diffraction par un cristal 3D, qui donne lieu à l'observation de points et non de lignes sur le diagramme de diffraction. C'est typiquement le cas pour des nano-objets tels que les nanofils. Il est intéressant de noter que si des facettes particulières sont présentes sur ces nano-objets, l'interaction du faisceau avec celles-ci donnera lieu à une diffraction de surface qui peut faire apparaître des lignes supplémentaires sur le diagramme 3D (fig. 2.1.2 - b). Le RHEED permet donc une caractérisation qualitative de la surface : lisse, rugueuse, avec ou sans facettes... De plus, l'écartement des tâches de diffraction est proportionnel à l'inverse du paramètre de maille du réseau direct : il est donc possible de mesurer les variations de celui-ci *in-situ*.

Enfin, le RHEED permet une mesure rapide de la vitesse de croissance d'une couche planaire. En effet, pendant la croissance on fait apparaître des îlots monoatomiques qui recouvrent progressivement la surface jusqu'à former une couche continue : la rugosité varie donc en fonction du taux de couverture, avec une période égale au temps nécessaire pour déposer une monocouche. Or l'intensité de la tâche spéculaire - qui provient du faisceau réfléchi sur la surface, sans diffraction - dépend de la rugosité de la surface (diffusion d'une partie du faisceau). On peut donc déterminer la vitesse de croissance d'une couche 2D (sauf dans le cas d'une croissance par avancée de marches, où la rugosité ne varie pas) par une simple mesure de la vitesse d'oscillation de l'intensité de la tâche spéculaire. C'est souvent cette technique qui est utilisée pour calibrer les flux d'aluminium et de gallium d'un bâti MBE.

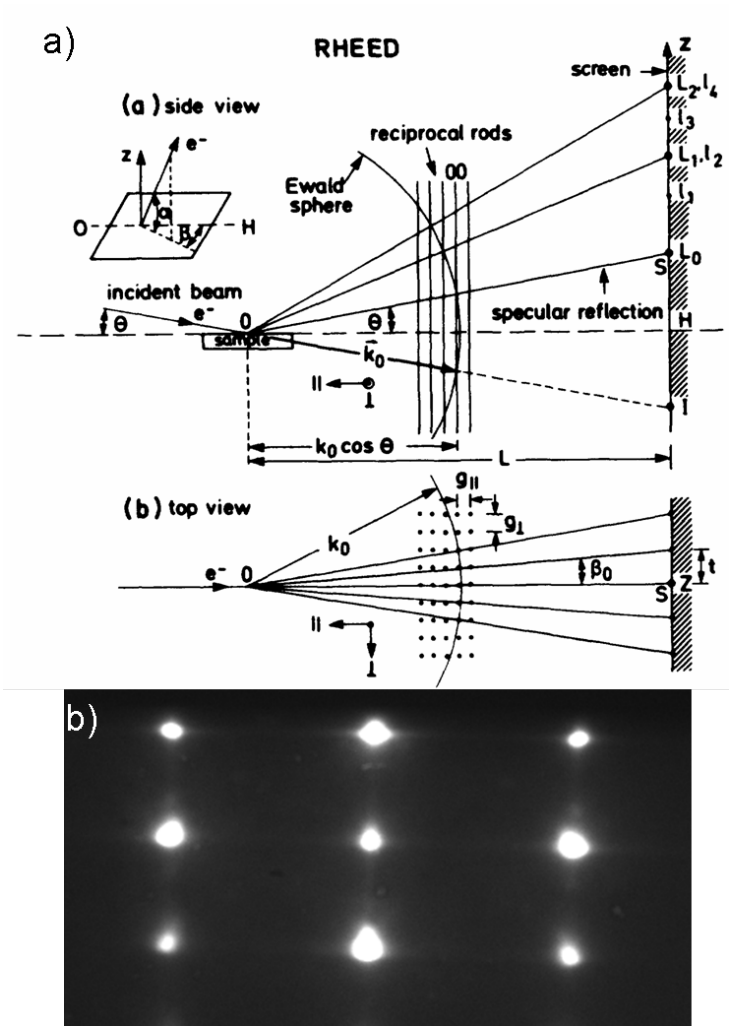


FIGURE 2.1.2: a) Détermination du diagramme RHEED : intersection entre la sphère d'Ewald et le réseau réciproque [71]. b) diagramme RHEED de fils GaN pris selon l'azimut [11$\bar{2}$0] : on voit les tâches qui résultent de la diffraction par un réseau 3D, et les lignes horizontales qui proviennent de la diffraction par les surfaces latérales des fils.

2.2 Croissance MBE de nanofils nitrures

La synthèse des nitrures a débuté par la première synthèse de GaN par HVPE (*Hydride Vapor Phase Epitaxy*) en 1969 [72], suivie en 1971 par la MOCVD [73] (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*, dite aussi *Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy*) puis par la MBE en 1975 [74]. Bien que la croissance de nanocolonnes GaN par MOCVD ait été signalée en 1986 [75], la croissance s'est longtemps concentrée sur les structures bidimensionnelles. C'est en 1997 qu'on revoit apparaître les nanofils GaN en phase wurtzite dans la littérature, cette fois réalisés par épitaxie par jets moléculaires. C'est la démonstration de leur très bonnes propriétés optiques [76] qui va lancer l'intérêt pour ces structures, et les poser comme candidats potentiels pour la réalisation de LEDs.

Croissance spontanée de nanofils GaN par PA-MBE

La croissance spontanée de nanofils GaN wurtzite par MBE assistée plasma a été démontrée de façon simultanée par deux groupes distincts : par le groupe du Pr. Kishino, à l'université Sophia de Tokyo sur un substrat saphir plan c [77] ; et à l'université polytechnique de Madrid sur des substrats Si(111) [78]. Cependant, la majorité des études ont par la suite impliqué les substrats Si(111) ; le faible coût de ces substrats et leur caractère conducteur sont des éléments importants dans l'optique de la réalisation de dispositifs commercialisables [79, 80, 81, 76]. On a également vu des croissances sur Si(001) [82] ou saphir plan r [83].

Les études sur la croissance spontanée des nanofils nitrures par PA-MBE se sont en général concentrées sur les fils GaN (voir les références [77, 79, 84, 85, 86, 80, 87], entre autres). Il s'agit en effet d'objets ayant une très bonne qualité structurale et optique, et dont la croissance est bien maîtrisée depuis plusieurs années. On mettra de côté les fils obtenus par croissance organisée sur un substrat GaN [88, 89], dont la morphologie est différente et qui nécessitent des conditions de croissance spécifiques.

Les nanofils nitrures croissent spontanément dans la direction $\boldsymbol{c}$, indépendemment de la nature du substrat. Sur substrat silicium (quelle que soit son orientation), ils croissent sur une couche de SiN amorphe qui se forme naturellement au début de la croissance [87]. Cependant, la majorité des fils croît quasi perpendiculairement au substrat, avec un tilt limité [79]. L'ajout d'une *couche tampon* d'AlN (*buffer layer*) très fine - quelques nanomètres - permet d'améliorer significativement l'orientation des nanofils : on a alors une relation d'épitaxie entre le substrat et les nanofils, dont les axes c sont tous parallèles et perpendiculaires au substrat [79]. L'orientation dans le plan (*twist*) est également bien plus homogène [85].

Les nanofils GaN présentent des facettes latérales très planes orientées dans la direction $[1\bar{1}00]$ (plan m) - les facettes des nanofils InN, AlN, et InGaN sont en général moins bien définies. Leur diamètre peut varier suivant les conditions de croissance [90] mais est en général dans la gamme 30-50 nm. La longueur des nanofils dépend bien évidemment du temps de croissance.

La polarité des nanofils est encore aujourd'hui sujette à débat : des mesures par CBED (*Convergent-beam Electron Diffraction*) ont donné lieu à des observations contradictoires [91, 92] - sans doute à cause de la faible dimension des nanofils qui rend cette méthode peu précise. Cependant, des mesures récentes obtenues par diffraction résonante de rayons X indiquent une polarité azote [92] pour les fils déposés sur Si(111).

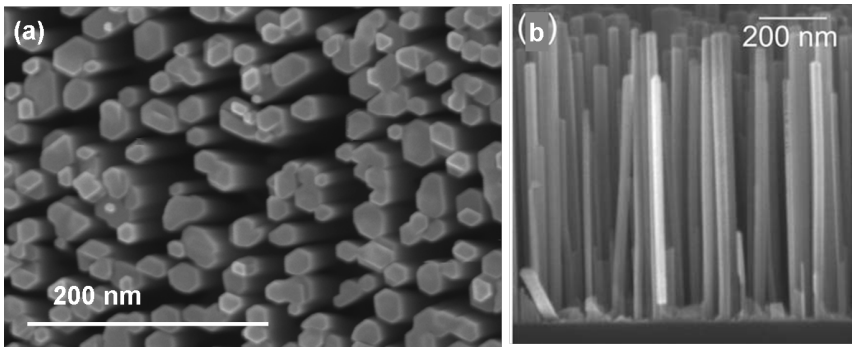


FIGURE 2.2.1: Vues SEM de nanofils GaN PA-MBE a) de dessus et b) de profil (d'après [79])

Mécanisme de croissance spontanée des nanofils GaN par PA-MBE

La croissance spontanée de nanofils a lieu si les conditions de croissance permettent :
- la nucléation de germes cristallins individuels ;
- une inhomogénéité dans la probabilité d'incorporation des adatomes, qui donne lieu à une croissance plus rapide sur la facette terminale de ces germes.

Ces critères sont réunis si la croissance a lieu à haute température et avec un flux d'azote nettement supérieur au flux de gallium (conditions « riche azote »). Dans des conditions « riches métal » on obtient une couche compacte (voir fig. 2.2.2) ; la frontière entre les deux zones peut être déplacée vers des flux de Ga plus élevés si la température augmente, la désorption des adatomes de gallium pouvant compenser un flux élevé. A très haute température la décomposition thermique de GaN et le fort taux de désorption empêchent toute croissance [93].

Nucléation

Les phénomènes qui mènent à la nucléation de germes de nanofils nitrures ne sont pas encore définitivement expliqués. Au cours d'observations *in-situ* (RHEED ou diffraction de rayons X), on observe systématiquement un délai entre l'ouverture des caches et l'apparition d'un signal correspondant aux nanofils, que ce soit sur Si(001) [94] ou sur Si(111) - avec [95, 96, 97] ou sans couche tampon d'AlN [98, 99]. Au cours de ce délai, les germes de GaN voient leur forme se modifier, passant d'une calotte sphérique à une nanocolonne [96, 99]. Si la croissance a lieu sur une couche tampon d'AlN, les différentes formes intermédiaires - pyramides tronquées ou complètes - correspondent à différents stades de relaxation élastique des contraintes, l'apparition de la structure colonnaire étant provoquée par l'apparition d'une [96] ou plusieurs [95] dislocations à l'interface GaN/AlN. Sur silicium, la très faible contrainte épitaxiale induite par la couche de Si_xN_y amorphe fait

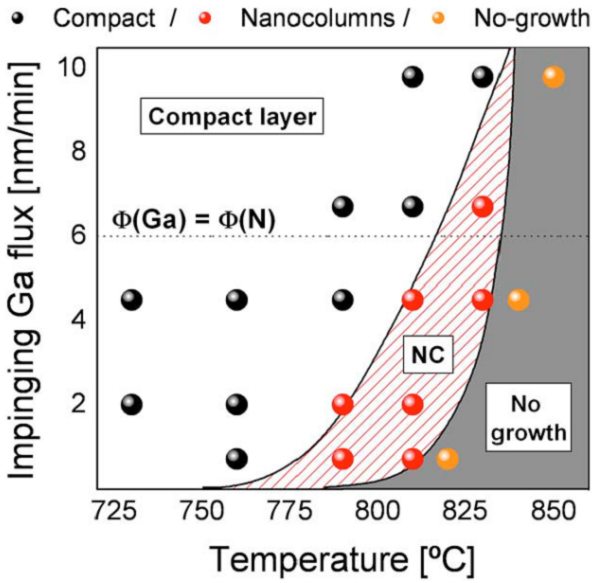


FIGURE 2.2.2: Diagramme donnant les différentes morphologies de GaN obtenues en fonction des conditions de croissance par PA-MBE. D'après [90]

qu'on passe directement d'une calotte sphérique à une nanocolonne. La raison pour laquelle la forme colonnaire est favorisée en l'absence de contraintes n'est pas claire, mais sans doute liée à une énergie de surface plus faible pour les facettes $[000\bar{1}]$ et $[1\bar{1}00]$ [100] - cet argument demande néanmoins à être confirmé, la valeur de l'énergie de surface de nombreuses facettes n'étant pas connue avec précision.

La relative dispersion d'un grand nombre d'observations - rayons critiques mesurés [101, 99], nombre de dislocations observées pour chaque germe [95, 96], présence ou non d'un couche de mouillage entre les germes [95, 101, 96] - est probablement liée à des températures de croissance et rapports III/V différents [99].

Croissance

Le mécanisme de croissance généralement considéré repose sur l'incorporation préférentielle des adatomes au sommet des nanofils ; la croissance est alimentée par la diffusion des adatomes sur les surfaces latérales jusqu'au sommet [81] : il en résulte que la vitesse de croissance des nanofils peut être supérieure à la vitesse nominale correspondant au flux incident de gallium [79].

Les germes colonnaires qui apparaissent spontanément au début de la croissance présentent spontanément des facettes $(000\bar{1})$ et $(1\bar{1}00)$ [96, 99], cependant le développement de ces germes en nanofils montre que la vitesse de croissance dans la direction $[000\bar{1}]$ est nettement supérieure à la vitesse de croissance des facettes $(1\bar{1}00)$. Il n'y a pas actuellement d'explication simple et définitive, mais on peut mettre en avant plusieurs arguments pour comprendre cette croissance uni-dimensionnelle.

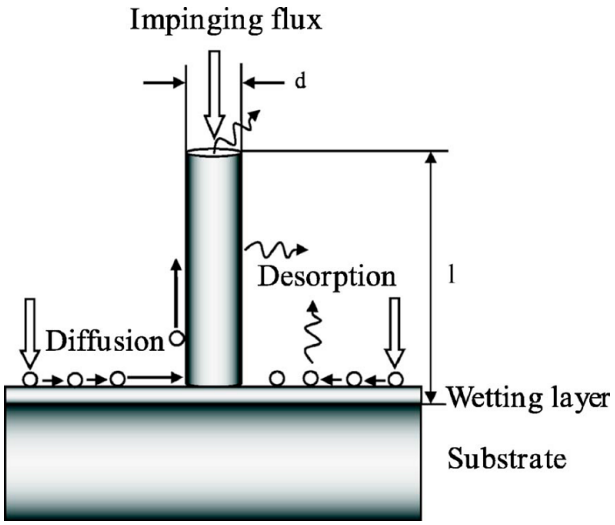


FIGURE 2.2.3: Schéma des différents processus se produisant pendant la croissance PA-MBE de nanofils GaN. D'après [81]

Tout d'abord, les adatomes N sont très instables sur les facettes non-polaires [102], même dans des conditions très riches azote ; au contraire, sur les facettes polaires ces adatomes peuvent être cinétiquement stabilisés [103] (les barrières de potentiel importantes s'opposent à la diffusion, nécessaire pour pouvoir former une molécule N_2 dont la désorption sera favorable). La densité d'adatomes N sera donc plus élevée sur la facette terminale des germes, résultant en une incorporation plus favorable.

Ensuite, si l'on postule l'existence de germes colonnaires perpendiculaires au substrat, la référence [104] souligne que la géométrie du bâti induit naturellement une croissance plus rapide dans certaines directions. En effet, les cellules sont en général placées en face du substrat, ce qui fait que les flux incidents ont une orientation proche de la normale : du fait de la différence d'orientation entre les facettes latérales et terminales des nanofils, la densité d'adatomes incidents est plus forte au sommet (quelle que soit leur nature). En MBE, dans un système où la diffusion est négligeable, et si toutes les facettes cristallines sont identiques, un germe colonnaire perpendiculaire au substrat aura toujours tendance à croître plus rapidement dans la direction axiale [104]. Cependant, on notera que la croissance de nanofils sur saphir plan r nitruré donne lieu à des structures plan c orientées de 62° par rapport au substrat [83] : ce mécanisme n'est donc pas dominant dans les conditions de croissances utilisées dans ce cas. En revanche, si la diffusion des espèces est faible (à basse température par exemple), il pourra être plus prépondérant.

Croissance PA-MBE de nanofils InN et AlN

La croissance de nanofils InN et AlN par PA-MBE a également été démontrée, mais est encore à présent moins maîtrisée que celle des nanofils GaN.

Les nanofils InN sont réalisés à basse température (environ 500°C [105]). Ils présentent en général un élargissement marqué du sommet par rapport à la base [105, 106], qui peut être limité par un flux de silicium élevé [107]. La présence d'états donneurs chargés positivement [108] donne lieu à l'apparition d'une couche fortement dopée en électrons à la surface des nanofils [105] : la photoluminescence est donc dominée par la recombinaison de ces électrons (voir figure 1.2.7). Ils occupent une grande plage d'énergie, et le bord de bande observé est donc très large (plusieurs dizaines de meV [105, 107]).

La littérature concernant la croissance de nanofils AlN par PA-MBE est encore moins nourrie : la seule publication connue à ce jour [**?**] montre des nanofils très denses et coalescés, qui croissent sur une couche de SiO_2 par un mode Volmer-Weber. La très forte densité des colonnes est due à la faible mobilité des adatomes Al [109] (voir 1.2) : il serait probablement possible d'obtenir des colonnes plus séparées si la croissance avait lieu à une température supérieure aux 1130°C utilisés dans cette étude, mais on touche là aux limites du matériel de croissance.

Hétérostructures InGaN/GaN et GaN/AlGaN

On l'a vu, la structure d'une LED nitrure émettant dans la gamme visible comprend une zone active en alliage ternaire InGaN afin de pouvoir contrôler la longueur d'onde d'émission, ainsi qu'une « couche bloqueuse d'électrons » AlGaN dopée p. De la même manière, la réalisation de LEDs à base de nanofils nécessite donc de pouvoir maîtriser le dépot d'alliages ternaires sur des nanofils GaN pré-existants. De manière générale, le mode de croissance de nanofils nitrures par MBE donne toujours lieu à l'apparition d'hétérostructures axiales ; si une certaine croissance latérale peut être observée pour certains systèmes tels GaN-AlN [110][111][112] - elle est attribuée à la plus faible mobilité des adatomes Al - la vitesse de croissance latérale est toujours inférieure à la vitesse axiale (voir 2.2).

Ce type d'hétérostructure axiales de type « boîte quantique » ou « disque quantique » a démontré de bonnes propriétés optiques. En particulier, les boîtes quantiques InGaN/GaN dans les nanofils présentent une photoluminescence intense sur une large gamme spectrale allant du bleu au rouge [113, 89, 114, 115]. Enfin, l'équipe du Pr Kishino a exposé en conférence (ICNS 2011, Glasgow) des insertions InGaN/GaN émettant dans l'infrarouge (0,94 eV) [116]. Il s'agit de la plus grande longueur d'onde reportée pour des nanofils InGaN/GaN.

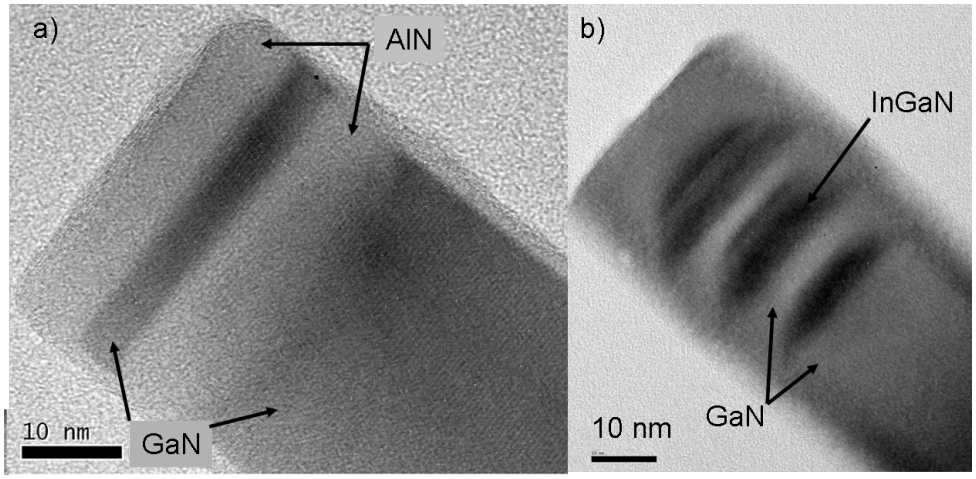


FIGURE 2.2.4: Micrographies TEM haute-résolution d'hétérostructures axiales de nanofils obtenus par MBE : a) GaN/AlN (d'après [111]) et b) InGaN/GaN. Noter dans le premier cas la fine coquille AlN autour du pied GaN.

Dispersion intrinsèque des propriétés de nanofils ternaires : l'intérêt d'une croissance localisée.

La croissance spontanée de nanofils nitrures par MBE donne lieu à une dispersion non-négligeable du diamètre des nanofils [117, 101]. De plus, la nucléation aléatoire des germes fait que l'environnement de chaque nanofil sera différent en termes de distance au premier voisin, d'ombrage éventuel par des nanofils proches : ces effets vont naturellement influencer les propriétés de chaque fil. En effet, la géométrie nanofil implique une grande sensibilité de la croissance à la mobilité de surface des différents adatomes.

Influence de la géométrie filaire sur les flux effectifs d'adatomes : un modèle simple

Lors de la croissance d'une couche bidimensionnelle, le flux effectif d'adatomes est homogène sur toute la surface : toute inhomogénéité dans la composition d'une couche ternaire résulte donc de phénomènes intrinsèques (décomposition spinodale par exemple, ou « compositional pulling », phénomènes décrits dans le chapitre 5). Dans le cas de la nucléation d'objets tridimensionnels sur une surface plane (mode de croissance Volmer-Weber, par exemple), les différents objets présents entrent en compétition pour l'incorporation des adatomes présents : leur taille dépendra donc de la densité de centres de nucléation. Dans le cas des structures filaires, nous allons montrer par un modèle simple que la composition d'un alliage ternaire au sommet du nanofil dépend de la densité et de la morphologie des nanofils, ce qui crée donc naturellement une grande inhomogénéité de fil à fil. Ce modèle s'inspire en particulier des références [104] et [89].

On considère (par simplicité) une colonne cylindrique de longueur l à base circulaire

de rayon r, exposée à un flux d'adatomes ϕ_α (exprimé en atomes par unité de surface et par seconde). Le nombre n_α d'adatomes arrivant au sommet de la nanocolonne par unité de temps peut se décomposer en :

$$n_\alpha = \pi r^2 \phi_\alpha^{eff} = \pi r^2 \phi_\alpha^{incident} + \varphi_\alpha \tag{2.2.1}$$

où ϕ_α^{eff} est le flux effectif d'adatomes (en par unité de surface et de temps) au sommet de la nanocolonne, $\phi_\alpha^{incident}$ est le flux d'adatomes se déposant directement au sommet de la nanocolonne (par unité de surface) et $\varphi_\alpha$est le flux d'adatomes provenant de la diffusion sur les faces de la colonne, exprimé en atomes par seconde [81].

Selon la géométrie du bâti d'épitaxie (et la position de chaque cellule par rapport au substrat), le flux d'atomes peut présenter un angle θ_α par rapport à la normale au substrat : si ça n'a que peu d'importance pour la croissance de couches 2D, la géométrie colonnaire est elle beaucoup plus sensible à l'orientation des flux. En effet, les facettes des colonnes sont exposées aux flux atomiques sous des angles inégaux, ce qui peut résulter en des flux effectifs d'atomes très différents[104]. En prenant en compte l'orientation de la cellule par rapport à la normale (et en considérant la colonne perpendiculaire au substrat), on peut exprimer

$$\phi_\alpha^{incident} = \phi_\alpha \cos(\theta_\alpha) \tag{2.2.2}$$

Le nombre d'atomes déposés par unité de temps sur le flanc de la colonne vaut

$$n_\alpha^{flanc} = \phi_\alpha \sin(\theta_\alpha) * 2lr \tag{2.2.3}$$

d'où :

$$\varphi_\alpha = \phi_\alpha \sin(\theta_\alpha) * 2l_\alpha^d r \tag{2.2.4}$$

avec l_α^dla longueur de diffusion des atomes incidents, (*i. e.* seuls les atomes déposés à une distance inférieure à l_α^d du sommet vont participer à la croissance) ; $\pi l_\alpha^d r$ est la surface latérale effective exposée au flux [104]. Un adatome à une distance supérieure à l_α^d du sommet désorbera ou sera incorporé avant de l'atteindre.

Jusque là, on a considéré une colonne isolée : toute la surface latérale est exposée au flux. Or dans le cas de colonnes très denses, il faut prendre en compte l'effet d'ombrage lié aux colonnes voisines, que nous modéliserons par l'introduction d'un facteur géométrique

$g(\theta_\alpha, \rho)$ qui dépend de l'angle d'arrivée des adatomes ainsi que de la densité de nanofils ρ.

$$\varphi_\alpha = \phi_\alpha \sin(\theta_\alpha) * 2l_\alpha^d r * g(\theta_\alpha,\rho) \tag{2.2.5}$$

A angle d'arrivée des adatomes fixé, ce terme doit naturellement augmenter si la densité de fils diminue (moins d'écrantage du flux si les colonnes voisines sont plus lointaines). Au final, on obtient un flux effectif incident (atomes par unité de surface et par seconde) sur la surface terminale qui vaut :

$$\phi_\alpha^{eff} = \phi_\alpha^{incident} + \frac{\varphi_\alpha}{\pi r^2} = \phi_\alpha \cos(\theta_\alpha) + \frac{\phi_\alpha \sin(\theta_\alpha) * 2l_\alpha^d * g(\theta_\alpha, \rho)}{\pi r} \tag{2.2.6}$$

Au final, au cours de la croissance d'un alliage ternaire (InGaN par exemple), le rapport des flux effectifs d'éléments III au sommet d'une nanocolonne sera donc :

$$\frac{\phi_{In}^{eff}}{\phi_{Ga}^{eff}} = \frac{\phi_{In}^{incident} + \varphi_{In}}{\phi_{Ga}^{incident} + \varphi_{Ga}} = \frac{\pi r \phi_{In} \cos(\theta_{In}) + \phi_{In} \sin(\theta_{In}) * 2l_{In}^d * g(\theta_{In}, \rho)}{\pi r \phi_{Ga} \cos(\theta_{Ga}) + \phi_{Ga} \sin(\theta_{Ga}) * 2l_{Ga}^d * g(\theta_{Ga}, \rho)} \tag{2.2.7}$$

On peut dégager plusieurs tendances de ce modèle simple. Tout d'abord, la composition d'un alliage ternaire déposé au sommet d'un nanofil par MBE sera très sensible à l'orientation des cellules d'éléments III : si elles ne sont pas orientées avec le même angle par rapport à la normale au substrat, le rapport des flux effectifs d'adatomes au sommet des colonnes sera nécessairement différent du rapport des flux nominaux mesurés par RHEED sur une surface 2D. Dans notre cas, l'angle entre la normale et la direction du jet atomique varie entre 20 ° et 40 ° environ. De plus, on remarque dans la formule 2.2.7 que, si les longueurs de diffusion des différentes espèces d'adatomes ou l'orientation des deux cellules sont différentes, le rapport des flux effectifs sera également dépendant du rayon du nanofil ainsi que de son environnement (via le facteur g). Toute dispersion dans la morphologie ou la densité des nanofils se traduira donc par une dispersion dans la composition de la zone active d'un fil à l'autre.

Croissance sélective de nanocolonnes GaN

Le modèle simple que nous venons de décrire montre bien l'importance qu'il y a à pouvoir contrôler la taille et la position des nanofils si on vise une application reproductible. Plusieurs groupes ont mené des efforts dans ce sens, avec des résultats significatifs.

La première piste évoquée, et celle sur laquelle le plus de résultats ont été démontrés, consiste en une homoépitaxie sur un substrat GaN recouvert d'un masque de titane [88, 118, 89, 119]. Par cette méthode, les auteurs obtiennent des nanofils au diamètre contrôlé, très régulièrement espacés au point d'obtenir un confinement 2D de la lumière (*i. e.* un effet de cristal photonique) dans certaines de leurs structures [120]. Si l'on compare la photoluminescence de telles structures comportant des insertions InGaN au sommet [118] à des résultats plus anciens obtenus par croissance spontanée [121] - à une longueur d'onde similaire, on peut remarquer que la largeur à mi-hauteur de l'émission est bien plus faible dans le cas de la croissance organisée (135 meV contre environ 600). Si cela peut être en partie dù à l'amélioration des conditions de croissance de l'insertion InGaN entre les deux articles, il est probable que l'homogénéité des nanocolonnes joue également un rôle important. Il semble donc que la croissance organisée est un élément important pour arriver à une application industrielle. Avec 135 meV de largeur à mi-hauteur, l'émission reste large : on peut l'attribuer à la dispersion qui existe malgré tout dans les dimensions des nanofils, ou à des phénomènes de localisation dans l'alliage qui seront rappelés dans le chapitre 4.

On notera également que la variation du diamètre et de la densité des nanofils permet de modifier la longueur d'onde d'émission des hétérostructures, en accord avec le modèle développé en 2.2 [89], et ce à conditions de croissance identiques. On notera que dans les conditions de croissance choisies, les auteurs observent une longueur de diffusion plus faible pour l'indium que pour le gallium ; ce résultat contre-intuitif est sans doute lié à la désorption aisée des adatomes In [122] et donc indicatif d'une croissance réalisée à relativement haute température. Il est donc possible par cette technique d'obtenir en une seule étape de croissance des zones émettant à différentes longueurs d'ondes, bien qu'il semble difficile d'envisager que les conditions de croissance puissent être optimisées pour obtenir une bonne qualité de matériau pour des InGaN de compositions très différentes.

Un autre groupe a également démontré une croissance localisée sur un substrat Si(111), sur lequel on a déposé une couche tampon AlN et un masque de SiO_x : si ces résultats sont confirmés dans le futur, cette technique peut se révéler intéressante car elle évite l'utilisation d'un substrat GaN ou GaN/Al_2O_3 coûteux et qui nécessiterait une prise de contact en face avant (voir fig. 1.3.1).

2.3 Autres méthodes de croissance

Un grand nombre d'études se concentrent sur la croissance de nanofils par PA-MBE, néanmoins cette technique de croissance est relativement lente. Dans l'optique d'applications industrielles, la MOCVD est donc plus favorable (bien qu'il existe un certain nombre de MBE industrielles). La croissance de nanofils par cette technique fait donc l'objet d'un

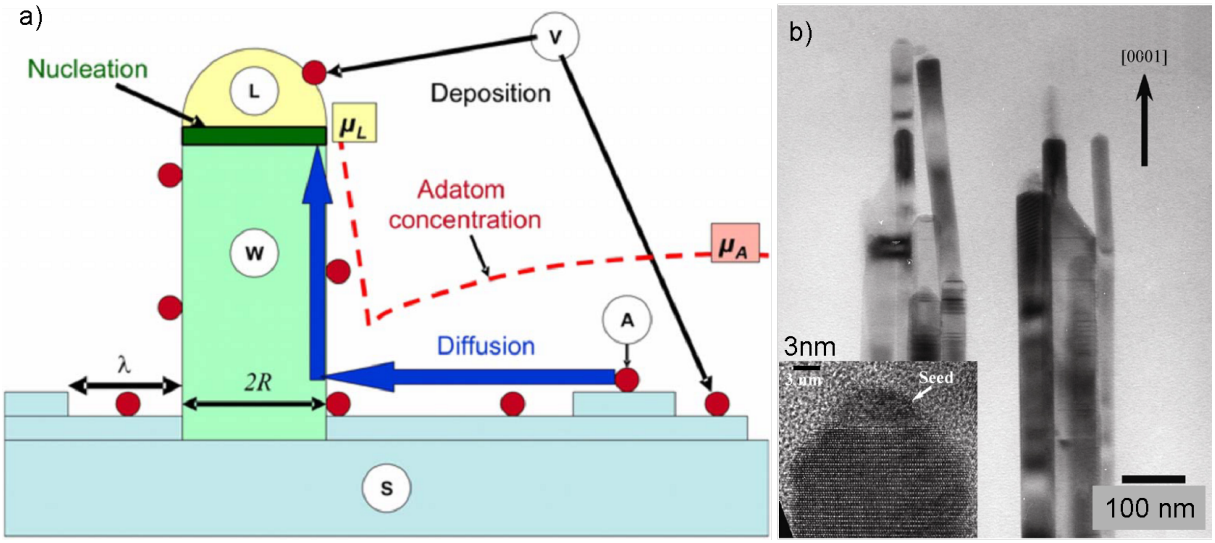


FIGURE 2.3.1: a) Schéma du mécanisme de croissance VLS, d'après [128]. b) micrographie HR-TEM de nanofils GaN obtenus par croissance MBE catalysée. Noter la présence du catalyseur sur le zoom. D'après [91]

effort de recherche conséquent. On trouve également des travaux à bases de PA-MBE couplée à l'utilisation de catalyseurs.

Croissance PA-MBE catalysée

La croissance catalysée de nanofils est généralement expliquée par un mécanisme de type « *Vapeur-Liquide-Solide* » (ou « *Vapeur-Solide-Solide* » dans certains cas - respectivement nommés « VLS » et « VSS » dans la littérature). Ce mécanisme, proposé pour la première fois par Wagner et Ellis [123], nécessite l'existence d'une gouttelette nanométrique de catalyseur - Au dans le cas des nanofils Si [124], InAs [125] ou II/VI [126] par exemple, Fe pour des nanofils Si ou Ge [127] - dans lequel les adatomes se concentrent jusqu'à atteindre la sursaturation. Les adatomes en excès se condensent alors à la base de la gouttelette : le diamètre du cristal ainsi formé est donc fixé par celui de la gouttelette (voir fig. 2.3.1). La croissance est alimentée par la diffusion des adatomes sur les flancs du nanofil. Pour une description théorique de la croissance, voir la référence [128] et les articles qui y sont cités.

La croissance MBE de nanofils GaN catalysée par du nickel, sur substrat saphir se fait sous conditions riches azote (comme la croissance spontanée) [129] ; un passage en conditions riches métal conduit à un élargissement marqué. Les auteurs expliquent cela par l'accumulation dans le catalyseur d'adatomes Ga uniquement : la vitesse de croissance au contact du catalyseur est limitée par le flux d'azote actif. Hors du catalyseur, la vitesse de croissance est limitée par le flux de gallium, qui est faible. En conditions riches métal au contraire, les adatomes Ga sont présents en grand nombre sur la surface de l'échantillon

et la croissance est limitée partout par le flux d'azote actif : elle n'est donc pas favorisée au niveau du catalyseur.

Les nanofils obtenus par croissance catalysée sont orientés suivant l'axe $\boldsymbol{c}$, avec des facettes plan m [130], leur polarité a été déterminée par CBED comme étant Ga [91] (mais le faible diamètre des nanofils nous conduit à prendre ce résultat avec précaution : la même polarité a été trouvée dans la même étude pour les nanofils obtenus par croissance spontanée, ce qui est exclu d'après [92]). On remarque que dans certaines conditions, on peut localement observer des facettes latérales différentes des facettes plan m habituelles [130] ainsi qu'une diminution graduelle du diamètre vers le sommet du fil. De façon générale, la croissance des nanofils catalysés est plus rapide que celle des nanofils spontanément formés quel que soit le substrat [130]. On observe toujours la particule de catalyseur au sommet des nanofils [129, 91].

MOCVD

La croissance de nanocolonnes nitrures par MOCVD a tout d'abord été réalisée par un mécanisme de croissance vapeur-liquide-solide (VLS) catalysé [131], mais de nombreuses études se focalisent maintenant sur la croissance non-catalysée [132, 133, 134, 135]. En effet, un tel mécanisme est plus naturellement compatible avec la croissance localisée des nanofils : dans ce cas le positionnement des nanocristaux est obtenu par l'utilisation d'un masque, alors qu'il est plus difficile de contrôler la position des billes de catalyseur. De plus, des atomes de catalyseur peuvent être incorporés dans le matériau, et plus généralement la consommation du catalyseur peut mener à une réduction du diamètre au cours de la croissance (par exemple dans le cas des nanofils de silicium [136]). De façon générale, le diamètre et la longueur des nanofils obtenus par MOCVD non-catalysée sont très supérieurs à ceux des nanofils MBE, et peuvent atteindre respectivement plusieurs centaines de nanomètres et plusieurs dizaines de microns [135, 134, 132].

La croissance d'InGaN sur des nanofils GaN par MOCVD donne lieu à une croissance latérale aussi bien qu'axiale : on observe donc une coexistence de puits quantiques de différentes orientations aussi bien non-polaires et semi-polaires que polaires (voir fig. 2.3.2) , dont les longueurs d'onde d'émission sont différentes [134, 137]. Du fait du diamètre important qui limite la relaxation élastique des contraintes dans ces structures , on y observe des dislocations qui génèrent ensuite des fautes d'empilement dans l'hétérostructure radiale [138].

2.4 Dispositifs à base de nanofils

On a vu les limitations actuelles des LED InGaN/GaN : diminution du rendement à forte puissance et performances insuffisantes de l'émission dans la gamme vert-jaune : bien

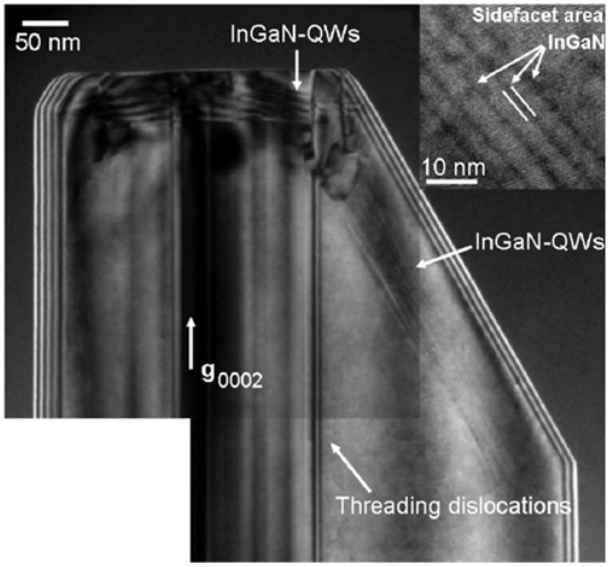


FIGURE 2.3.2: Micrographie HR-TEM du sommet de fils GaN MOCVD présentant des puits quantiques InGaN/GaN (noter les différentes orientations présentes) [134].

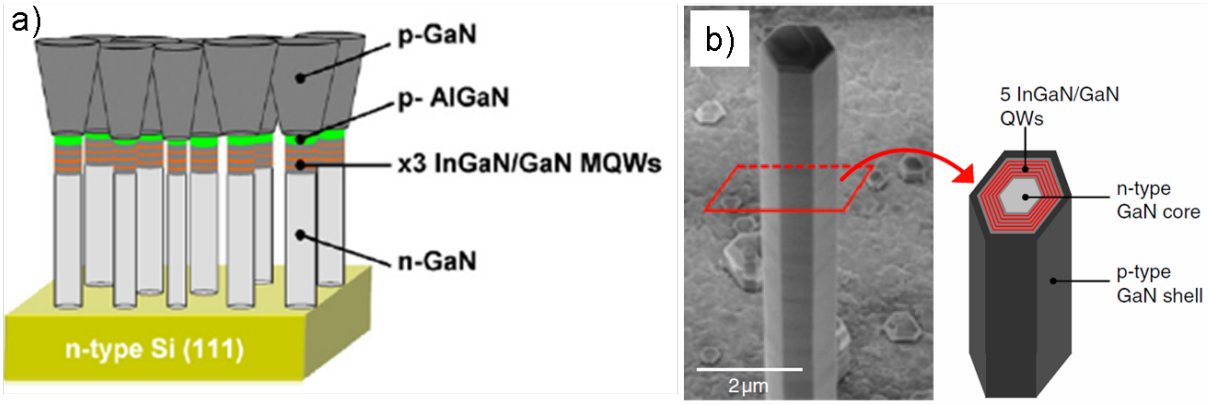


FIGURE 2.4.1: a) schéma de principe d'une LED InGaN/GaN à nanofils (hétérostructure axiale obtenue par Pa-MBE) [139]. b) hétérostructure radiale obtenue par MOCVD [140]

qu'aucune explication définitive ne fasse consensus, plusieurs facteurs laissent penser que des LEDs à base de nanofils pourraient atteindre des performances supérieures à celles des couches planaires. Deux types de structures sont envisagées, selon que l'hétérostructure est radiale ou axiale (fig. 2.4.1).

Une haute qualité structurale pour de très bonnes propriétés optiques

Les deux phénomènes que l'on a présentés ici comme cause potentielle de la dégradation des performances des LEDs à fort taux d'indium sont liés à la contrainte dans

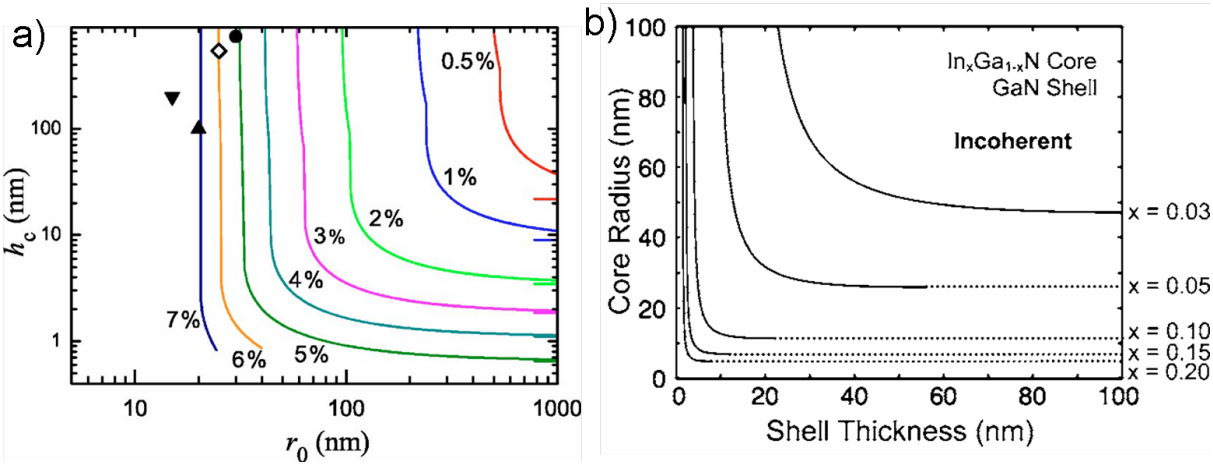


FIGURE 2.4.2: a) calcul de l'épaisseur critique d'une hétérostructure axiale dans un nanofil en fonction du rayon de la base et du désaccord de maille ($\nu = 1/3$) D'après [141]. b) calcul des dimensions critiques pour la croissance cohérente d'hétérostructures de nanofils cœur-coquille [142]

l'hétérostructure InGaN/GaN : il est donc important de minimiser celle-ci. Or le grand rapport d'aspect des nanofils permet une accomodation de la contrainte sans passer par une relaxation plastique. Des calculs montrent, pour des structures filaires, une augmentation significative de l'épaisseur critique d'une hétérostructure axiale par rapport aux couches 2D [141] . La relaxation des contraintes est évidemment d'autant plus facile que le diamètre des nanofils est faible, et l'épaisseur critique peut même devenir infinie en-dessous d'un certain diamètre [141] (fig. 2.4.2 - a).

Dans le cas d'hétérostructures radiales, on prédit également des épaisseurs critiques importantes : ici aussi on peut avoir (pour un cœur de rayon assez faible) une croissance cohérente quelle que soit l'épaisseur de la coquille [142] (fig. 2.4.2 - b). La géométrie nanofils permet donc théoriquement la croissance d'hétérostructures de bonne qualité malgré un désaccord de maille important.

Cette approche est surtout valable pour les très petits diamètres (quelques dizaines de nm) [141, 142], mais les nanofils de plus grande dimension présentent également un intérêt en termes de qualité de matériau ; il a été observé que certaines dislocations traversantes présentes à la base des fils (provenant par exemple du substrat dans le cas d'une homoépitaxie) s'incurvent et viennent se terminer à la surface latérale au lieu de se propager le long du fil [134].

La figure 2.4.4 présente le spectre de photoluminescence à basse température de nanofils GaN PA-MBE déposés sur Si(111), centré sur la zone 3,33-3,50 eV (dite « bord de bande »). Il est dominé par un pic à 3,472 eV (pic 1, largeur à mi-hauteur 1,4 meV ici), attribué à l'exciton lié à un donneur neutre (D^0X) [76] ; la position spectrale correspond à celle du GaN relaxé [143, 144], et la faible largeur à mi-hauteur montre l'homogénéité

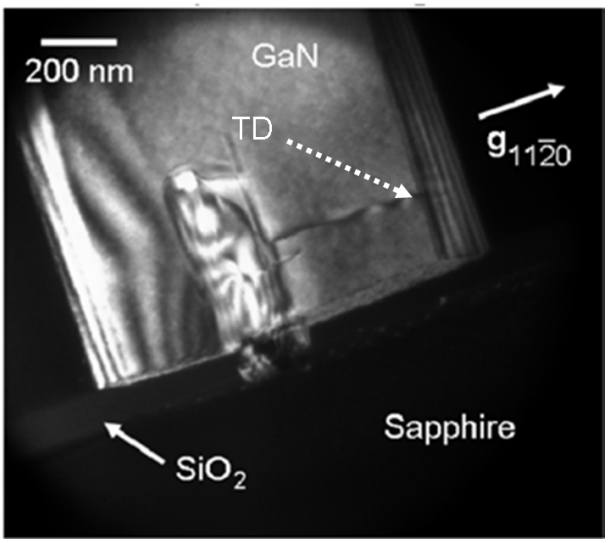


FIGURE 2.4.3: Micrographie HR-TEM d'une nanofil MOCVD réalisé en homoépitaxie l'inclinaison d'une dislocation traversante et sa terminaison sur la surface latérale [134].

du matériau : on remarquera que malgré la faible épaisseur de matériau déposé (moins de 1 µm) sur un hétérosubstrat en fort désaccord de maille, la qualité cristalline est très bonne, même si elle n'atteint pas celle des meilleures couches homoépitaxiales [143]. La largeur à mi-hauteur de ce pic dépend du degré de coalescence des nanocolonnes [145] : en effet, celle-ci crée des micro-contraintes locales qui influent naturellement sur la valeur de la bande interdite, et la largeur de raie reflète donc la distribution des contraintes dans les colonnes. On distingue également ici les épaulements correspondants aux excitons libres A, B et C. Les pics à 3,41 eV et 3,36 eV sont liés à la présence de fautes d'empilement - éventuellement créées par la coalescence de colonnes proches [146]. Aucune explication définitive n'est pour l'instant avancée pour le pic de photoluminescence à 3,45 eV bien qu'il ait été démontré qu'il est lié à la grande surface libre des nanofils [147, 148].

Méthodes de photoluminescence

La photoluminescence est une des pricipales techniques de caractérisation utilisées par la suite pour sonder les propriétés optiques de nos structures ; elle consiste à détecter le spectre lumineux émis par l'échantillon excité par un laser. Dans le cas des nanofils elle est en général effectuée sur les nanofils « bruts de croissance » (« as-grown »), encore fixés au substrat, mais peut également être faite sur des nanofils décollés de leur substrat et reportés sur un autre support. Le diamètre de la zone excitée varie suivant les montages, allant d'un micron (« micro-photoluminescence », où le faisceau est focalisé par un objectif de microscope) à plusieurs dizaines (« macro-photoluminescence »). Dans notre cas, sauf précision contraire, les spectres présentés sont des spectres de macro-photoluminescence sur échantillons « as-grown ». L'excitation est faite à 244 nm, avec une puissance d'exci-

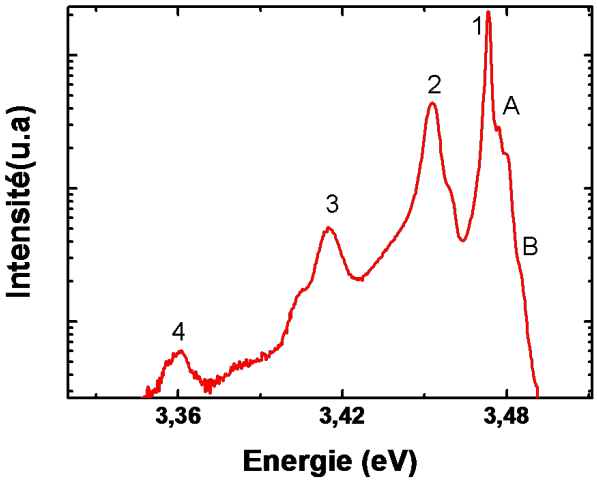


FIGURE 2.4.4: Spectre de photoluminescence du bord de bande de nanofils GaN à 7K

tation de 20 µm environ dans la plupart des cas (la zone excitée mesure environ 50 µm de diamètre). On trouvera également quelques spectres de micro-photoluminescence, où la zone excitée fait environ 2 µm de diamètre.

Quelques spectres présentés dans ce manuscrit sont des spectres d'*Excitation de photoluminescence* (*Photoluminescence Excitation*, PLE). Il s'agit d'une technique qui consiste à mesurer l'intensité de la photoluminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour déterminer où sont générés les porteurs qui participent à la luminescence. Pour cela on utilise une lampe au xénon de 400 W, qui émet un spectre continu sur toute la gamme visible et proche - UV. L'utilisation d'un monochromateur permet de faire varier la longueur d'onde d'excitation. Cependant, la puissance d'excitation résultante est faible, en particulier pour les longueurs d'ondes inférieures à 400 nm.

Enfin, la *photoluminescence résolue en temps* (Time-Resolved Photoluminescence, TRPL) utilise un laser pulsé à 76 MHz (on peut diminuer la férquence grâce à un « cavity dumper », qui ne sélectionne qu'une partie des impulsions). On mesure alors le temps de déclin de l'émission, et donc la dynamique de recombinaison des paires électron-trou formées par l'impulsion laser.

Toutes ces mesures sont effectuées dans un cryostat à doigt froid, permettant de varier la température entre 5 K et 300 K. Les montages utilisés pour ces différentes expériences sont détaillés dans la référence [149].

Le cas des nanofils GaN diphasiques wurtzite / blende de zinc

Il a été démontré dans plusieurs matériaux que la croissance en géométrie nanofil peut modifier drastiquement la structure cristalline du matériau. En particulier, les arseniures (AlAs, GaAs, InAs) croissent spontanément dans la phase blende de zinc, mais les nanofils de GaAs et InAs sont dans de nombreux cas de phase wurtzite [150, 151, 152], ou

contiennent un mélange de ces deux phases [152]. Le passage fréquent et aisé d'une phase à l'autre génère donc une grande densité de fautes d'empilement [153], néfaste pour les propriétés optiques de ces structures.

On l'a vu, la croissance de nitrures se fait préférentiellement en phase wurtzite (voir paragraphe 1.2) ; les croissances en phase blende de zinc sont possibles, mais contiennent souvent des inclusions de matériau en phase wurtzite. De façon générale, les couches de GaN cubiques sont d'une plus basse qualité cristalline car la température de croissance est abaissée (pour éviter la formation de la phase wurtzite plus stable) [154][9]. De plus, l'absence de substrat adapté mène, ici aussi, à la présence d'une contrainte résiduelle importante. La phase blende de zinc présente pourtant un intérêt technologique certain : la mobilité des électrons et des trous y est plus élevée qu'en phase wurtzite [155], le dopage p maximum plus élevé et le clivage plus aisé faciliterait la réalisation de dispositifs optoélectroniques. La bande interdite plus faible du GaN - 3,27 eV - permettrait théoriquement de réaliser des diodes électroluminescentes à plus faible teneur en indium, et donc de meilleure qualité cristalline.

Nous avons pu obtenir la croissance de GaN blende de zinc sur des nanofils GaN wurtzite en abaissant la température de croissance à 590°C (au lieu de 840°C pour le pied de wurtzite, température correspondant à un temps de désorption de gallium de 6,7 s - voir chap. 3), dans des conditions modérément riches azote. La morphologie de l'échantillon est montrée fig. 2.4.5 - a : la croissance à basse température donne lieu à l'apparition d'une couche rugueuse épaisse entre les nanofils, favorisée par la faible diffusion des adatomes de gallium à cette basse température. Au sommet des nanofils, on observe une croissance irrégulière, sans facettes privilégiées. La masse terminale de GaN est distinguable par son élargissement par rapport à la base : à basse température, la croissance est dominée par des considérations cinétiques et non thermodynamiques. La croissance est donc comparativement plus isotrope, voir partie 2.2.

Le diagramme RHEED correspondant (fig ; 2.4.5 - b) montre la coexistence de phases wurtzite et blende de zinc ; dans la géométrie nanofils il est difficile d'en tirer une conclusion définitive car le faisceau balaye à la fois la partie terminale des fils et la base (si la densité n'est pas très importante, comme dans ce cas). Ce diagramme pourrait donc tout aussi bien correspondre à la croissance de GaN purement blende de zinc au sommet de nanocolonnes wurtzite ou à un mélange des deux phases - sous la forme de domaines bien définis ou juste de fautes d'empilement.

Une micrographie prise par *microscopie électronique en transmission haute-résolution* (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM* - pour plus de détails concernant cette technique, voir [156]) permet de distinguer clairement les différentes phases présentes (fig. 2.4.6) : l'interface wurtzite - blende de zinc présente de nombreuses faures d'empilement (SF-1). On remarque également une seconde zone (SF-2), située dans une

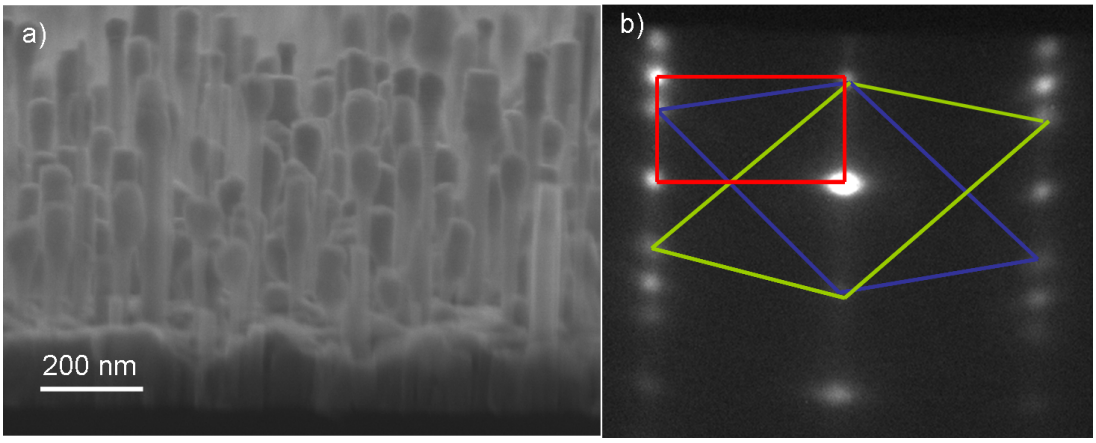


FIGURE 2.4.5: a) vue MEB de nanofils GaN wurtzite sur lesquelles on a fait croître du GaN blende de zinc. b) Diagramme RHEED enregistré lors de la croissance du même échantillon ; on a mis en évidence la superposition des contributions du GaN wurtzite (rouge) et des deux macles de GaN blende de zinc. Echantillon n° 1130.

autre famille de plans {111}. Bien que ces zones fautées soient assez étendues, le reste du cristal cubique présente peu de défauts étendus.

Le spectre de photoluminescence à 7K de cet échantillon est présenté fig. 2.4.7. Il présente une superposition de signaux provenant des deux phases : le bord de bande wurtzite provenant de la base présente un pic D^0X_A fin (n°4, moins de 2 meV de largeur à mi-hauteur), ainsi qu'un épaulement correspondant à l'exciton libre A. Le grand nombre de fautes d'empilement visibles fig. 2.4.6 se traduit par une forte intensité des pics traditionnellement associés à 3,41-3,42 eV (n° 3, fautes d'empilement dans le plan de base {0001}) et à 3,33 eV (n°2, fautes d'empilement prismatiques dans le plan a) [157]. Plus intéressant, le pic intense à 3,269 eV correspond à l'exciton lié à un donneur neutre dans la phase blende de zinc : la largeur à mi-hauteur de 1,6 meV est la preuve d'une excellente qualité cristalline. On voit ici que la croissance dans la géométrie colonnaire, qui nous permet de nous affranchir des contraintes résiduelles liées à l'absence de substrat adapté à la croissance de nitrures cubiques, donne une amélioration conséquente de la qualité cristalline (le pic D^0X le plus fin reporté auparavant avait une largeur à mi-hauteur de 5 meV). Cette grande qualité de matériau a permis de mesurer une énergie de liaison du D^0X de 6,6 meV- le lecteur intéressé trouvera plus de détails dans la référence [158].

La possibilité de champs électriques internes réduits

On l'a vu dans la partie 1.3, la présence de champs électriques internes dans les hétérostructures diminue nettement la probabilité de recombinaison des porteurs. Or les principaux substrats disponibles pour la croissance de nitrures donnent lieu à une croissance plan c : les substrats non- ou semi-polaires ne sont pas disponibles sur des grandes

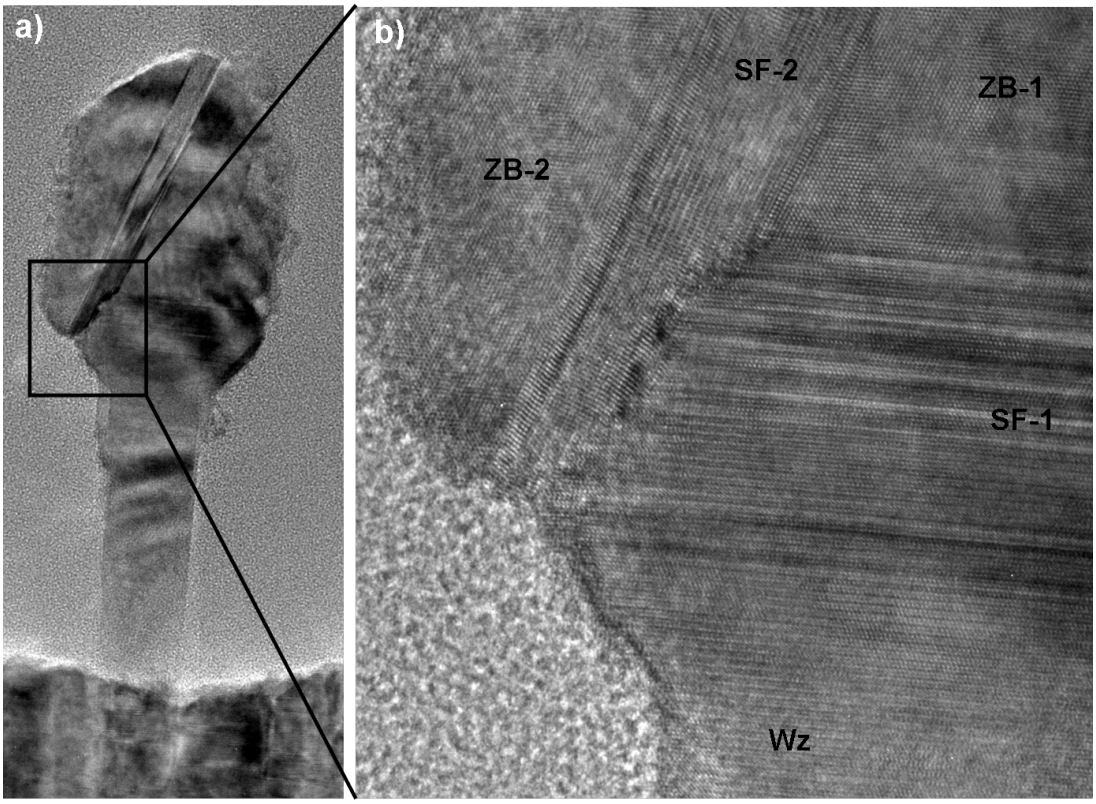


FIGURE 2.4.6: a) Micrographie HRTEM d'un nanofil GaN diphasique. Sur le zoom (b) on distingue clairement les frontières des différents domaines hexagonal (Wz) ou cubiques (ZB), séparées par des zones fautées (SFs).

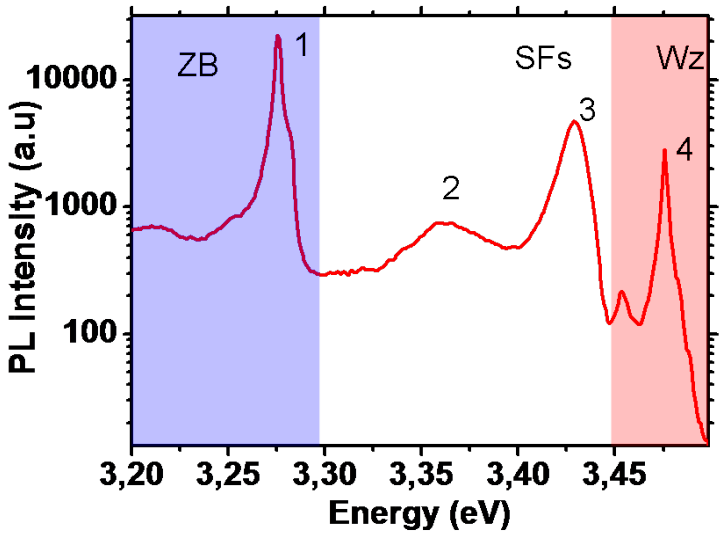


FIGURE 2.4.7: Spectre de photoluminescence à 7K d'un échantillon de nanofils GaN diphasiques.

surfaces.

La croissance sur des structures 3D nanométriques - nanofils ou nanopyramides par exemple - offre une possibilité de contourner ce problème : sur un substrat orienté dans une direction polaire, on observe des surfaces semi-polaires (cas des facettes $[10\bar{1}\bar{1}]$ des pyramides) ou non-polaires (surfaces latérales plan m des nanofils) de bonne qualité cristalline, sur lesquelles on peut espérer faire croître une hétérostructure à champ électrique réduit. C'est particulièrement vrai en MOCVD, où l'on observe naturellement une forte croissance latérale qui n'a jamais été démontrée dans de telles proportions en MBE (voir le mécanisme de croissance proposé en 2.2 et l'influence de la géométrie [104]).

Si la MBE est pour l'instant confinée à des hétérostructures polaires dans la géométrie nanofil, elle permet elle aussi une diminution du champ électrique interne. En effet, le diamètre des nanofils obtenus par MBE est bien plus faible que celui des nanofils MOCVD ; le rayon de 15 à 30 nm généralement observé permet une très forte relaxation élastique des contraintes. En conséquence, la polarisation piézoélectrique doit y être plus faible que dans les hétérostructures planaires. On a effectivement démontré que l'effet Stark confiné quantique est plus faible dans les hétérostructures quantiques de nanofils GaN/AlN que dans leur équivalent planaire [111]. De même, le temps de vie des porteurs dans les hétérostructures de nanofils InGaN/GaN a été signalé comme étant plus court que celui de puits 2D réalisés dans les mêmes conditions [121] : bien qu'un effet Stark confiné quantique soit observé ici aussi [159, 160, 114, 161], il semble donc être réduit par rapport au cas 2D. De fait, la nanostructuration d'une couche 2D semble permettre une augmentation siginicative de l'IQE de photoluminescence à température ambiante, accompagnée d'un décalage de l'émission vers les hautes énergies, également cohérent avec une diminution de la polarisation de la structure [162, 113, 163, 164, 165].

Amélioration de l'efficacité d'extraction

L'extraction de la lumière émise par la zone active d'une LED n'est pas triviale. En particulier, du fait de l'indice optique des nitrures, plus élevé que celui de l'air (environ 2,4 pour l'InGaN par exemple), les phénomènes de réflexion totale à l'interface GaN/air et l'absorption par le substrat peuvent diminuer drastiquement le rendement final : sur une structure simple, seuls environ 30 % des photons émis sont effectivement extraits [166]. Plusieurs méthodes sont utilisées pour améliorer cette extraction, telles que l'insertion d'un miroir à l'interface substrat/GaN ou la rugosification de la surface.

L'utilisation de structures unidimensionnelles promet également une extraction potentiellement plus aisée : un nanofil isolé de grand diamètre tel que ceux réalisés par MOCVD (plusieurs centaines de nanomètres) peut posséder des propriétés de guide d'onde [167, 168] : un bon couplage entre les dipoles de la zone active et les modes guidés de la structure permettrait donc une émission plus directionnelle et un rendement d'extraction

potentiellement élevé. Un ensemble de nanofils de plus petites dimensions - diamètre très petit par rapport à la longueur d'onde des photons émis, comme c'est le cas pour des nanofils MBE de 30-80 nm de diamètre émettant dans le visible - doit lui être considéré comme un milieu homogène auquel on peut associer un indice optique effectif [169]. Les effets de guide d'onde ne peuvent donc pas être considérés. Cependant la morphologie de cette couche fait que ce milieu est fortement anisotrope, et la propagation des photons y est favorisée dans la direction parallèle à l'axe des nanofils. On peut donc ici aussi atteindre un rendement d'extraction important (variant suivant le taux de remplissage, entre autres) [169].

Utilisation de substrats conducteurs et moins coûteux

Jusqu'à présent, la croissance de LEDs commerciales se fait principalement sur des substrats en saphir dont le prix reste élevé. De plus, ces susbtrats sont isolants, et il est donc nécessaire d'effectuer plusieurs étapes complexes pour graver la couche supérieure de la LED et venir prendre un contact sur la partie dopée n (voir fig. 1.3.1). Ces étapes sont longues et coûteuses. Enfin, pour obtenir un matériau de bonne qualité sur ces substrats, il est nécessaire de faire croître des couches épaisses afin de relâcher la contrainte épitaxiale. L'utilisation de structures basées sur des nanofils permettrait donc un grand nombre de progrès : la relaxation aisée des contraintes permet d'obtenir une très bonne qualité de matériau sur des substrats à fort désaccord de maille tels que Si(111), qui ont également l'intérêt d'être peu coûteux, disponibles en grandes dimensions et conducteurs. La réalisation de telles structures serait donc *a priori* plus courte et moins complexe que leurs équivalents 2D, ce qui en fait un système très intéressant industriellement même à performances égales.

Etat de l'art des LEDs à nanofils InGaN/GaN

La réalisation de LEDs visibles à base de nanofils InGaN/GaN a été signalée pour la première fois par Kim et al. par MOVPE [170] et l'équipe du Pr Kishino par Pa-MBE [171]. De manière générale, les LEDs obtenues par MBE sont composées de nanofils de petites dimensions - environ 1 µm de long pour une centaine de nanomètres de diamètre au niveau de la zone active - et de forte densité , qui ont tendance à coalescer au sommet [139, 172, 171, 173, 174]. Il est donc possible de déposer un contact directement sur la surface coalescée, sans avoir besoin de remplir l'espace entre les colonnes [139, 171]. Au contraire, les nanofils CVD sont plus gros (plusieurs centaines de nm) et plus épars [135, 134, 138, 133]. Il est donc nécessaire d'utiliser un produit de remplissage pour pouvoir planariser la structure [170, 140] et donc obtenir une émission sur une grande surface.

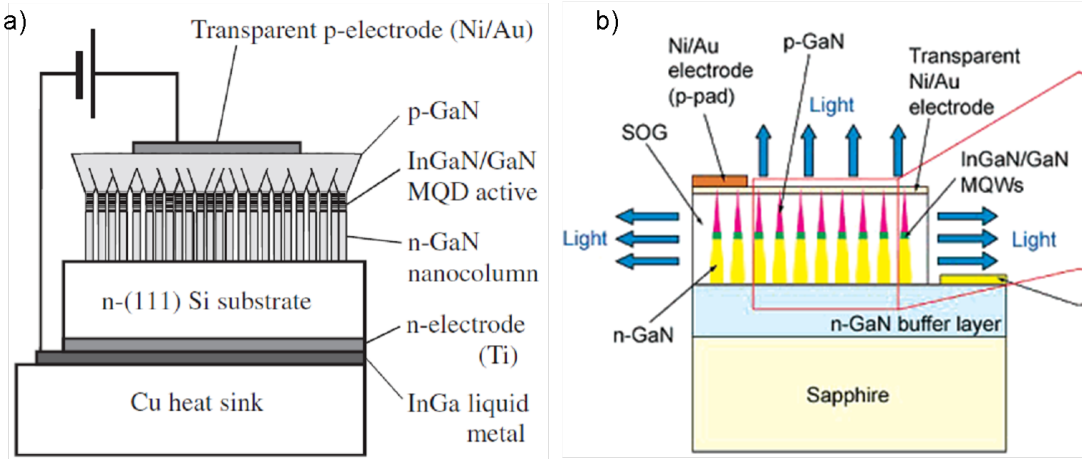


FIGURE 2.4.8: Structures de LEDs à base de nanofils InGaN/GaN réalisées par Pa-MBE (a [171]) et par MOVPE (b [170])

Un résultat intéressant a été démontré par Samsung sur des nanofils cœur-coquille MOCVD [175], tirant profit des différentes facettes présentes : en variant la densité de courant, les zones InGaN sont stimulées différemment et la longueur d'onde émise varie. Aucun rendement n'a été donné, mais cette approche originale ouvre des perspectives autant dans l'optique de LEDs à longueur d'onde ajustable que pour l'affichage (possibilité de réaliser des pixels rouge, vert ou bleu en changeant la surface de l'électrode et donc la densité de courant). Cependant, dans cet exemple l'espace entre les nanofils est rempli par du GaN dopé p : cette approche permet ensuite une prise de contact aisée, mais supprime en partie l'intérêt des nanofils en termes de relaxation des contraintes ou d'amélioration de l'extraction.

La plupart des résultats démontrés jusqu'à présent sur des LEDs de grande surface (par opposition aux nanofils connectés individuellements) se concentre donc sur les nanofils MBE. La croissance de LEDs blanches a été démontrée, la zone active étant composée soit d'une seule insertion InGaN de composition graduée [172] soit plusieurs insertions fines de différentes compositions [176, 173, 174]. Il est très intéressant de constater que plusieurs équipes constatent l'absence (ou la très faible amplitude) de dégradation du rendement à fort courant [177, 174] : si ces performances se confirment, il semble donc que cette géométrie permette une amélioration des performances sur un axe inattendu.

Le Pr. K. Kishino a présenté l'été dernier à la conférence « ICNS 2011 » les premières LEDs à nanofils InGaN/GaN obtenues par croissance localisée : la variation du taux effectif d'indium dans les flux avec le diamètre et la densité des fils a permis la réalisation sur un même substrat de LEDs bleues, vertes et rouges. Par l'utilisation d'un empilement de couches InGaN/GaN (1,5 nm/1,5 nm), une IQE à température ambiante de 77 % dans le vert (proche des performances des puits planaires bleus MOCVD) a été démontrée - sans que des chiffres aient été avancés, il semble que les performances des LEDs rouges

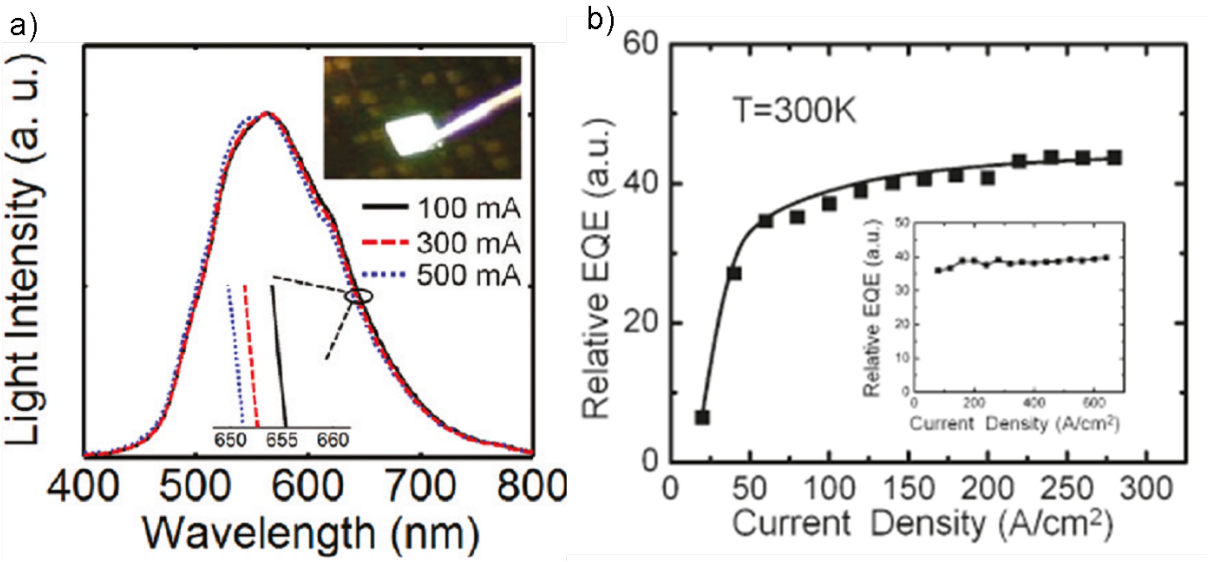


FIGURE 2.4.9: a) Spectre d'électroluminescence d'une LED blanche à base de nanofils InGaN/GaN ; b) son efficacité quantique externe à température ambiante en fonction de la densité de courant (insertion : idem à 5K). D'après [174].

soient moins bonnes. Ces données devraient être disponibles sous peu dans *Applied Physics Express*. A la même conférence, une LED blanche à nanofils InGaN/GaN dont l'IQE à température ambiante atteignait 57 % en dopant p les barrières GaN a été présentée par l'équipe de l'université McGill [174].

Conclusions

Nous avons exposé le principe et les spécificités de l'épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma, ainsi que les caractéristiques des nanostructures filaires qu'elle permet d'obtenir. Cette géométrie unidimensionnelle permet d'obtenir une grande qualité cristalline ainsi que des propriétés optiques excellentes ; les nanocristaux de GaN en phase blende de zinc ainsi obtenus représentent l'état de l'art en termes de propriétés optiques. Nous avons également abordé la réalisation d'hétérostructures axiales comportant un matériau ternaire et mis en évidence qu'au vu du mécanisme de croissance, un contrôle précis de leur position et de leur diamètre est indispensable pour obtenir une composition homogène de l'insertion d'un fil à l'autre. La croissance de nanofils nitrures par MOCVD permet, elle, de réaliser aisément des hétérostructures radiales ; le diamètre de ces structures est cependant bien plus important.

La géométrie « nanofil » présente un certain nombre d'avantages qui font espérer la possibilité de réaliser des diodes électroluminescentes InGaN/GaN plus efficaces que leurs équivalents 2D à un coût potentiellement moindre.

Dans cet objectif, les structures réalisées par MBE et MOCVD ont des avantages distincts : relaxation aisée des contraintes et simplicité de la prise de contacts dans un cas contre grande vitesse de croissance et hétérostructures non-polaires dans l'autre.

Chapitre 3

Dynamique du dépôt de Ga sur Si(111)

Le contrôle de la température a toujours été l'un des points les plus délicats de la croissance MBE. En particulier, les différentes techniques utilisées pour mesurer la température ne permettent pas de comparer efficacement les mesures prises dans différents bâtis : la pyrométrie optique dépend de la géométrie du bâti (en particulier de l'angle entre l'axe optique et le substrat), et l'utilisation d'un thermocouple dépend du contact avec le substrat ou le porte-substrat ainsi que de l'émissivité de la surface. Cependant, nous avons vu que le diamètre et la densité des nanofils influent nécessairement sur la composition d'un alliage ternaire qu'on ferait croître au sommet, et donc la longueur d'onde d'émission d'une LED dont la zone active serait constituée d'un alliage $In_xGa_{1-x}N$. Or la densité des fils dépend de la température de croissance [79], qu'il est donc nécessaire de contrôler. Nous avons donc développé une autre technique de contrôle de la température, permettant un meilleur transfert des mesures d'un bâti à l'autre ainsi qu'une bonne reproductibilité.

3.1 Reconstruction de surface (7×7) du Si(111)

Il est bien connu que, sous ultra-vide, la surface des semiconducteurs peut adopter une structure différente de celle du matériau massif pour minimiser l'énergie du cristal. En particulier, Schlier et Farnworth [178] ont signalé pour la première fois que la surface (111) du silicium sous ultra-vide présente une reconstruction de surface 7×7. Cette reconstruction a été l'objet de nombreuses études, jusqu'à ce que sa structure soit déterminée avec certitude en 1983 par STM [179] (voir fig. 3.1.1).

Cette reconstruction existe uniquement entre 600°C et 830°C [181], et est donc observable dans les conditions correspondant à la croissance MBE de nanofils GaN. Elle se traduit sur le diagramme RHEED par l'apparition de lignes de périodicité 7 fois inférieure à la périodicité « normale » de la surface Si(111) non reconstruite voir fig.3.1.2.

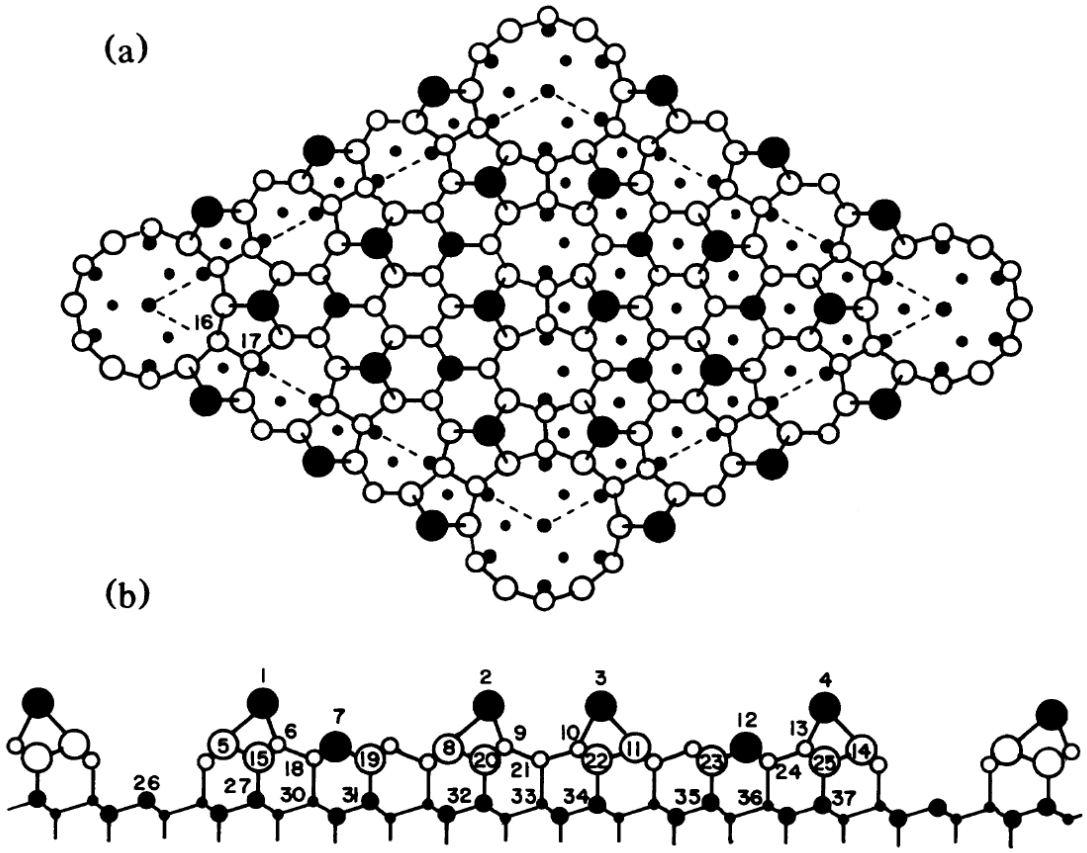


FIGURE 3.1.1: Schéma d'une cellule unitaire de la reconstruction 7×7 du Si(111) tiré de [180]. a) vue de dessus (en pointillé l'unité 7×7) b) vue de côté. Sur les deux figures, une taille décroissante signifie un atome plus lointain.

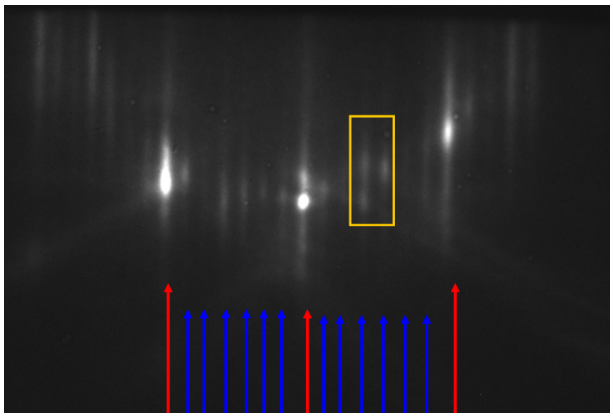


FIGURE 3.1.2: Diagramme RHEED dans la direction ⟨110⟩d'une surface Si(111) présentant une reconstruction de surface 7×7 (flèches bleues). Les flèches rouges sont relatives à la périodicité $\frac{a\sqrt{3}}{2}$ du silicium dans cette direction.

3.2 Description de la technique de calibration

La méthode de calibration de la température est basée sur le dépôt de gallium sur la surface du substrat, et la variation du taux de désorption avec la température. En effet, l'apparition de la reconstruction de surface (qui démontre la pureté de la surface) est une preuve de la désorption de tous les adatomes, et on peut y accéder aisément par le suivi de l'intensité RHEED de la zone correspondant à la reconstruction de surface 7×7 (zone C fig.3.1.2). La variation de l'intensité du RHEED au cours de la procédure est visible fig.3.2.1. En (A), la surface du wafer est nue, et l'intensité est constante. On ouvre donc le cache de la cellule Ga pour exposer la surface à un flux de 0.3 MC/s environ pendant 10 s - il n'est pas nécessaire d'être très précis sur le contrôle du flux utilisé, voir 3.3. La présence des adatomes Ga sur la surface fait disparaître la reconstruction de surface, et très rapidement l'intensité mesurée chute (B). Au bout des 10 s, le flux Ga est interrompu, et la désorption des atomes Ga commence (C). Au bout de quelques secondes, un point d'inflexion marqué est visible dans la courbe : il marque le début de réapparition de la reconstruction (D), qui retrouve au bout de quelques dizaines de secondes son intensité de départ (ou même une intensité supérieure : l'exposition au gallium liquide à haute température permet de désoxyder la surface Si (111) [182]) .

On le voit, c'est la durée de la phase (C) qui est la plus sensible à une variation du taux de désorption du gallium : c'est donc la durée de celle-ci qui est choisie (arbitrairement) comme point de référence pour calibrer la température du substrat. On peut voir fig. 3.2.2 la variation du « temps de désorption » en fonction de la température du substrat : plus la température diminue, plus le temps de désorption augmente. Une température typique permettant la croissance de nanofils GaN équivaut à un temps de 5 à 8 secondes environ.

3.3 Mise en évidence d'un régime auto-régulé de l'adsorption de gallium sur Si(111)

La méthode de calibration que nous proposons se veut simple d'emploi et reproductible : pour cela, il faut s'assurer de sa robustesse, en particulier vis-à-vis de fluctuations possibles du flux utilisé et du temps de dépôt. Pour cela, nous avons étudié la variation du taux de couverture de la surface de Si (111) par le gallium dans les conditions de croissance de nanofils. On peut voir fig.3.3.1 l'évolution de l'intensité du RHEED de la zone (7×7) pour différents flux de gallium. La température du substrat a été fixée pendant toute l'expérience à une valeur constante de 825°C. Par conséquent, les valeurs de flux exposées ici sont indicatives et seront modifiées par tout changement de la température du substrat, mais le comportement est représentatif de la gamme de température de croissance de nanofils.

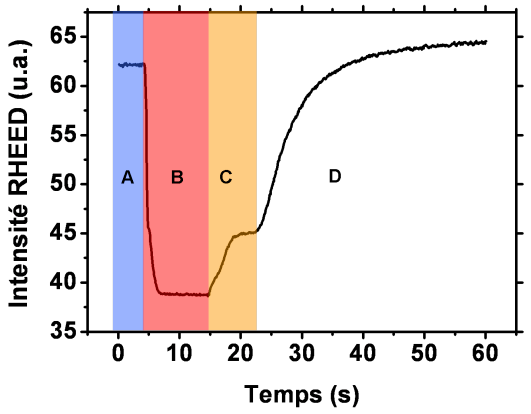


FIGURE 3.2.1: Evolution de l'intensité de la zone du diagramme RHEED présentant la reconstruction 7×7

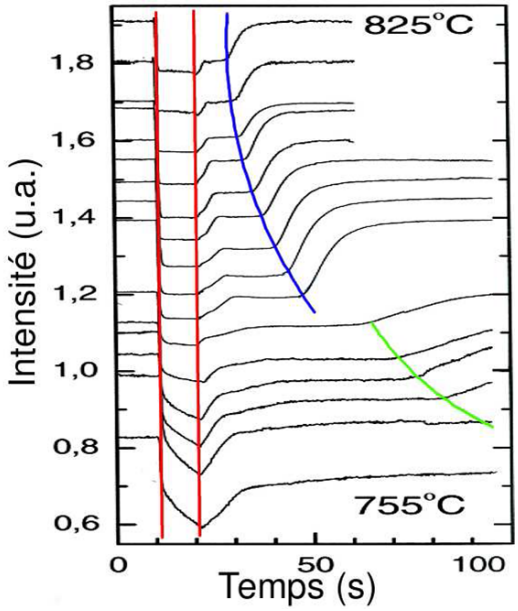


FIGURE 3.2.2: Différentes courbes de calibration en fonction de la température du substrat (pas : 5°C). D'après [70]

On peut distinguer plusieurs régimes. Tout d'abord, si l'on observe la variation de l'intensité *pendant le dépôt* (phase (B)), on voit qu'en-dessous d'un certain flux l'intensité atteint rapidement un palier et n'évolue plus (B1). Au contraire, sous un flux élevé (≥ 0.6 MC/s dans notre cas) l'intensité diminue de façon continue, ce que l'on peut interpréter comme le signe d'une accumulation de gallium liquide à la surface (B2).

Si l'on s'intéresse à la phase (C), donc la variation de l'intensité RHEED *après interruption du flux de gallium*, on peut distinguer trois comportements différents. Dans la gamme des faibles flux (≤ 0.06 MC/s), la durée de la phase (C) augmente avec le flux (C1) : la quantité de gallium adsorbée sur la surface dépend du flux incident. Le temps de désorption est ensuite indépendant du flux utilisé jusqu'à 0.6 MC/s environ (C2). Au-delà (C3), le profil d'intensité change, et présente plusieurs points d'inflexion peu marqués. Néanmoins, ces points d'inflexion se décalent clairement vers des temps plus longs si le flux augmente.

La figure 3.3.2 résume la variation du temps de désorption avec le flux de gallium utilisé. On voit que le temps caractéristique de la désorption du gallium est stable sur une grande plage de flux (environ un ordre de grandeur). Ce comportement peut s'expliquer par l'existence, dans cette plage de flux incident et dans cette gamme de température, d'une auto-régulation du taux de couverture de la surface par les adatomes. En-deçà d'un certain flux (C1) le taux de couverture dépend du flux incident, alors que dans la gamme des très forts flux le taux de désorption des adatomes (C3) ne peut pas compenser le flux incident : on observe une accumulation de gallium sur la surface. Cette hypothèse

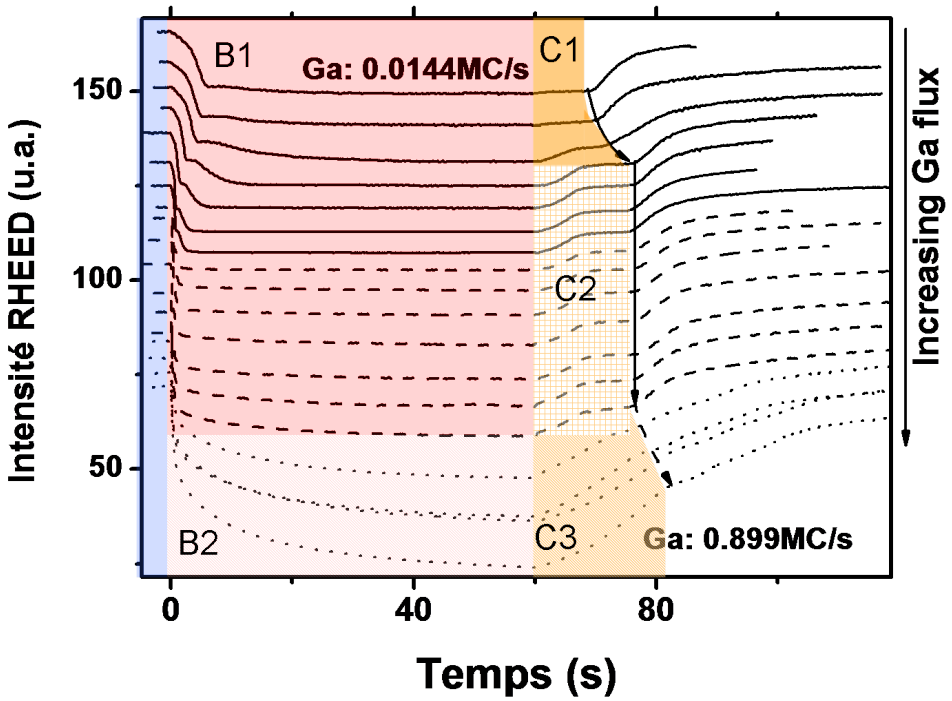


FIGURE 3.3.1: Evolution de l'intensité RHEED de la zone (7×7) suivant un dépôt de 60s de Ga, en fonction du flux incident.

est confirmée par l'absence de palier dans la variation de l'intensité RHEED pendant le dépôt (B2).

On confirme l'autorégulation du taux de couverture de la surface en comparant l'évolution du temps de désorption en fonction du temps de dépôt : pour une valeur de flux correspondant à la plage d'autorégulation, le temps de désorption ne dépend pas du temps de dépôt (fig.3.3.3). Au contraire pour un flux élevé (gamme C3, fig.3.3.4), le temps de désorption augmente avec le flux incident. On le voit fig. 3.2.2, les frontières entre ces différents régimes dépendent de la température du substrat : dans ce cas précis, on passe d'un comportement de type B1-C2 à B2-C3.

3.4 Analyse du régime auto-régulé

L'auto-régulation de la quantité d'adatomes est un phénomène bien connu, par exemple dans le cas de l'adsorption de gallium sur une surface GaN (0001) [183]. En utilisant l'expression donnée dans [183], il est possible de calculer le taux de couverture de la

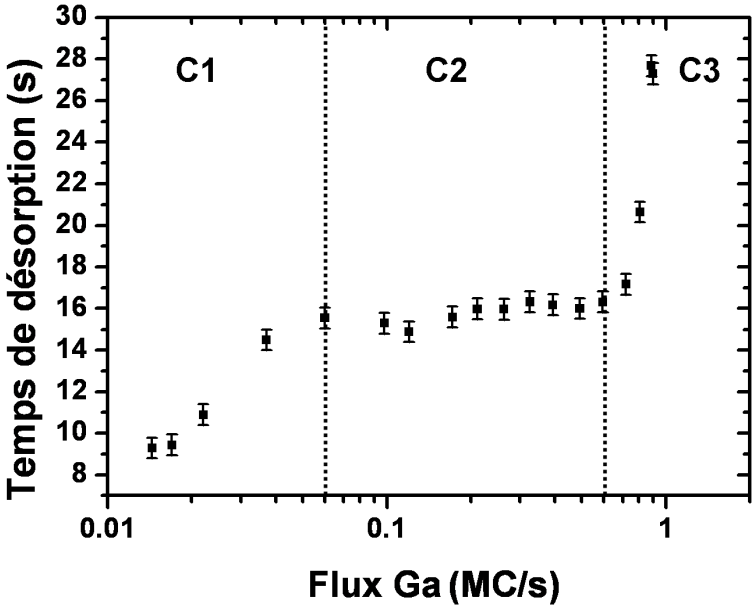


FIGURE 3.3.2: Variation du temps de désorption (défini comme le temps entre l'arrêt du flux et l'arrivée du premier point d'inflexion) en fonction du flux de gallium utilisé, et limites des différents régimes observés.

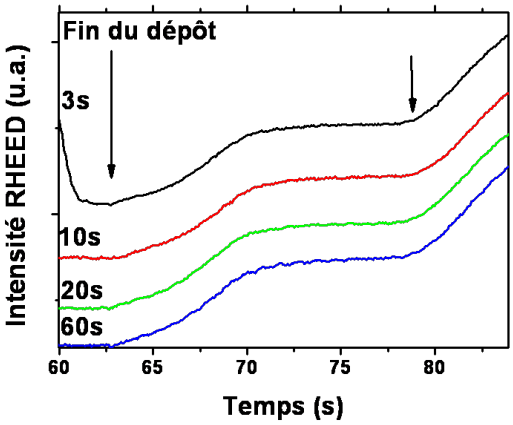


FIGURE 3.3.3: Evolution de l'intensité RHEED de la zone (7×7) pour différents temps de dépôt. Le flux utilisé vaut 0.3 MC/s (C2)

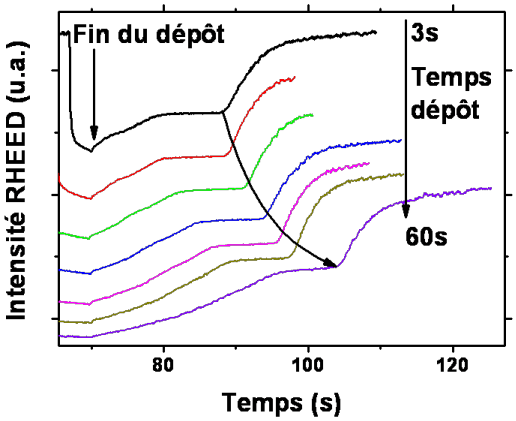


FIGURE 3.3.4: Evolution de l'intensité RHEED de la zone (7×7) pour différents temps de dépôt. Le flux utilisé vaut 0.9 MC/s (C3)

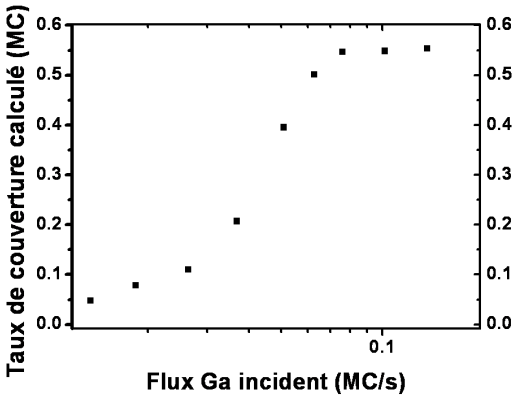


FIGURE 3.4.1: Taux de couverture de Si(111) en fonction du flux de gallium incident, calculé à partir de 3.4.1

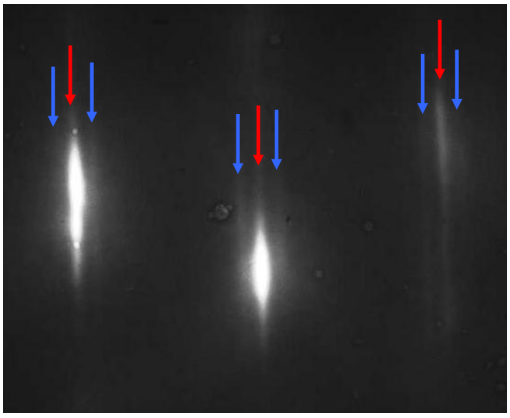


FIGURE 3.4.2: Diagramme RHEED observé pendant le régime auto-régulé

surface par l'expression :

$$c(\phi) = \int_0^{\phi} \phi' \frac{\partial t_{des}}{\partial \phi'} d\phi' \tag{3.4.1}$$

avec c le taux de couverture de la surface (en monocouches atomiques), t_{des} le temps de désorption mesuré et ϕ le flux incident. Cette formule n'est valable que pour une situation d'équilibre (*i. e.* flux de désorption égal au flux incident), c'est à dire pour les gammes de flux C1 et C2. On considère ici que le temps caractéristique mesuré - apparition du premier point d'inflexion, correspondant au début de la réapparition de la reconstruction (7×7) - correspond à la désorption du dernier atome de gallium.

Le résultat de ce calcul est donné fig. 3.4.1. On trouve que la quantité de gallium adsorbée dans le régime auto-régulé est équivalente à environ 0.44 ± 0.1 monocouches (en termes de *densité de sites Ga dans GaN (0001)*, cf calibrations des flux). Il est à noter que dans la littérature, les couvertures sont données par rapport à la *densité de sites Si (111)* et non la densité de sites Ga dans GaN : il faut donc prendre en compte la différence de densité surfacique d'atomes dans les deux matériaux. Le paramètre de maille hexagonal de Si(111) valant 0.3845 nm contre 0.3189 nm pour le paramètre de maille $\boldsymbol{a}$ de GaN (0001), la quantité de gallium adsorbée est donc de 0.64 ± 0.15 MC en termes de *densité de sites Si (111)*.

Pour prendre en compte la contribution des très faibles flux (*i. e.* inférieurs au premier point mesuré dans notre étude), on suppose dans cette gamme une variation linéaire du temps de désorption en fonction du flux de gallium incident. Cependant, la contribution calculée est faible (0.047 MC) : la fonction d'extrapolation choisie n'est pas déterminante.

Le diagramme RHEED correspondant à ce régime auto-régulé est visible fig.3.4.2 : on y voit clairement l'apparition de deux lignes supplémentaire de part et d'autre des

tiges principales (correspondant à la périodicité $\frac{a\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}$ du silicium dans la direction $\langle\bar{1}\bar{1}2\rangle$). L'écartement entre ces tiges liées à la couche de gallium et les tiges principales vaut environ 9.7 $\pm$0.6 % de l'écartement des tiges principales entre elles.

L'adsorption de gallium sur une surface Si (111) a donné lieu à quelques études, les reconstructions observées sont multiples et dépendent du taux de couverture de la surface : $\left(\sqrt{3}\times\sqrt{3}\right)R30°$ (*i. e.* tournée de 30° par rapport à la maille du substrat) pour une couverture de 0.3 MC, (6.3 $\times$ 6.3) à 0.7 MC, (11 $\times$ 11) à 0.7-0.8 MC puis $\left(6.3\sqrt{3}\times 6.3\sqrt{3}\right)R30°$ à 0.8-1.0 MC [184][185]. Cependant, il faut noter que toutes ces études ont été effectuées à des températures bien inférieures à celles que nous utilisons (550-600 °C au maximum contre 800-900 °C) : il est donc difficile d'identifier définitivement la couche auto-régulée que nous observons au regard de cette littérature. On se contentera donc de signaler que l'écartement des tiges reconstruites (environ 9.7% donc) mesuré sur le diagramme RHEED fig.3.4.2 est proche de celui que l'on attendrait pour une reconstruction (11 $\times$ 11) et que la couverture mesurée correspond également aux valeurs données dans la littérature.

Conclusions

Nous avons pu mettre en évidence l'existence d'un régime auto-régulé d'adsorption du gallium sur Si (111), correspondant à un taux de couverture d'environ 0.5 MC. La sensibilité du temps de désorption à la température en fait une technique efficace pour calibrer la température du substrat pour la croissance de fils GaN. L'auto-régulation rend cette technique robuste vis-à-vis d'une variation du flux de gallium utilisé.

Chapitre 4

Nanofils InGaN sur base GaN

La croissance de nanofils GaN est maintenant bien maîtrisée, et ces structures présentent une excellente qualité cristalline aussi bien qu'optique malgré l'absence de substrat en accord de maille (voir chapitre 2). On a donc proposé d'incorporer dans ces structures des insertions InGaN afin de réaliser des LEDs visibles, dans l'espoir de contourner les limitations des dispositifs actuels. Cependant, la croissance et les propriétés de l'InGaN sous forme de nanofils ont fait l'objet de peu d'études jusqu'à présent. De plus, il s'agit là de remplacer une couche bidimensionnelle constrainte (InGaN sur GaN) par une collection de nano-objets de diamètre limité par celui de la base GaN. Dans ce chapitre, nous allons donc étudier les propriétés de nanofils InGaN réalisés sur une base GaN ; nous allons voir que la croissance d'un alliage $In_xGa_{1-x}N$ sur un « nano-substrat » est fondamentalement différente de celle d'une couche bidimensionnelle.

Préambule : mesure du flux d'indium

Comme présenté dans la partie 2.2, la vitesse de croissance d'une couche planaire en MBE peut souvent être mesurée très précisément grâce à la mesure de la variation périodique de l'intensité du faisceau RHEED ; on peut donc effectuer une calibration précise du flux d'adatomes (rapporté à la vitesse de croissance de la couche). Il est donc souvent possible de contrôler précisément la composition des flux nominaux utilisés pendant la croissance. Cependant, la mesure d'oscillations RHEED est difficile dans le cas de l'InN du fait de l'absence de substrat InN massif. L'utilisation d'un substrat (ou pseudo-substrat) GaN permet de faire croître des couches de bonne qualité, mais fait qu'en conditions riches azote on observe une transition Stranski-Krastanow très rapide [186, 187, 188] : on ne peut mesurer que quelques oscillations [186], et la précision de la mesure est donc faible. On notera que l'épaisseur critique de cette transition n'est pas connue avec précision [186, 187], semble même dépendre de la température de croissance [188], et peut donc difficilement être utilisée pour une calibration précise du flux. Dans nos conditions

Echantillon n°	1307	1328	1341	1353	1354	1414	1415	1424	1604
T_{In}(°C)	703	689	650	650	663	693	668	699	650
x_{In}(%)	60	38	10	11	17	35	15	43	17
Temps dépôt (min)	26	26	26	115	115	40	40	40	120

TABLE 4.1: Conditions de croissance des échantillons de nanofils InGaN/GaN : la température du substrat est de 590 °C (sauf n° 1604, 650°C - après changement du thermocouple et du four).–

de croissances très riches azote, nous nous basons dans la suite sur la mesure des quelques oscillations RHEED - dans notre cas entre 2 et 3 - avant transition pour évaluer le flux d'indium utilisé. Le lecteur est donc invité à considérer les valeurs de flux In nominaux avec prudence ; cependant toute variation du flux nominal correspond à une variation des températures des cellules utilisées, et donc à une variation réelle du flux mesuré.

4.1 Influence du flux d'indium sur le mode de croissance

Les structures étudiées dans ce chapitre consistent en des nanofils GaN d'environ 400 nm de logueur, surmontés de plusieurs dizaines de nanomètres d'InGaN. La croissance de l'InGaN s'est faite avec un rapport III/V de 1/6 (conditions similaires à [113]), avec une température de substrat fixée à 590°C. On a fait varier la composition des flux utilisés, comme présenté dans le tableau 4.1. Les nanofils GaN avaient auparavant été réalisés sur une couche tampon d'AlN de 2-3 nm environ, sous un rapport III/V de 0,4. Un grand nombre de résultats décrits dans ce chapitre ont été publiés dans la référence [189].

Comme on le voit fig. 4.1.1, à température de croissance égale le taux d'indium dans les flux influence grandement la morphologie des nanofils. Les nanofils réalisés avec un flux In faible - de l'ordre de 10 à 15 % - ont un sommet effilé (fig. 4.1.1 - c et d) alors qu'un flux In plus élevé (40 % environ , fig. 4.1.1 - a) donne une grande majorité de nanofils à sommet plat (facette $(000\bar{1})$) ave quelques nanofils effilés. Des flux intermédiaires (35 %, fig. 4.1.1 - b) donnent lieu à une coexistence de ces deux types de morphologies : cette coexistence est probablement due à des variations de l'environnement ou du diamètre d'un fil à l'autre qui mènent donc à des flux effectifs d'indium différents au sommet des nanofils, voir 2.2.

Mode de relaxation et influence sur l'incorporation d'indium

Des micrographies HR-TEM de nanofils InGaN/GaN réalisés avec des flux nominaux à forte teneur en indium (qui présentent donc une facette terminale plan c) sont présentées

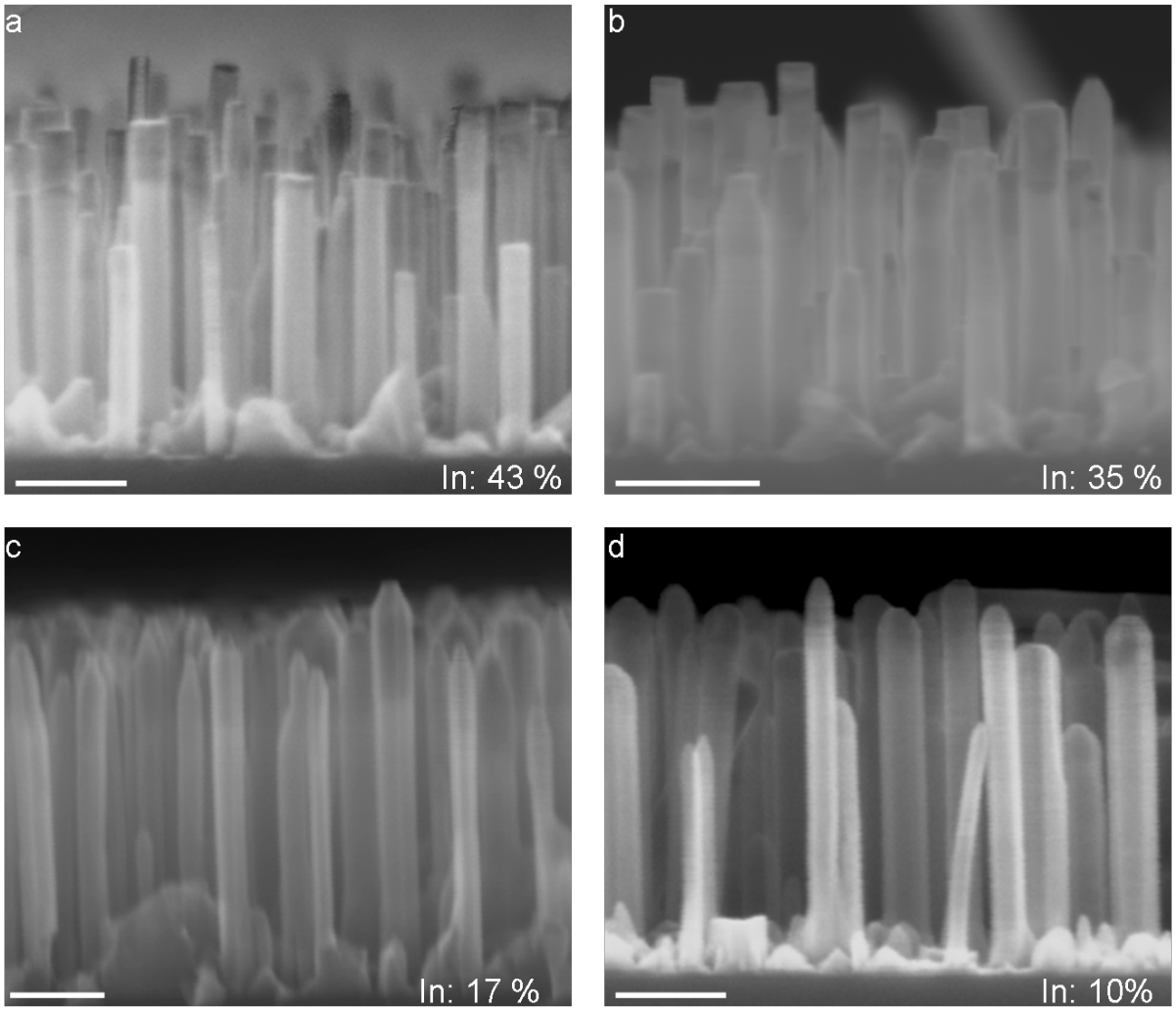


FIGURE 4.1.1: Vues MEB de nanofils InGaN sur base GaN réalisés avec différents taux d'indium dans les flux nominaux. Les barres blanches mesurent 100 nm

fig. 4.1.2 a. Elles montrent une relaxation plastique des contraintes par l'apparition d'une dislocation coin à l'interface GaN/InGaN (voir dans l'insert de 4.1.2 a). Ces dislocations consistent en l'insertion d'un plan $(10\bar{1}0)$ (vecteur de Burgers $\frac{1}{3}\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$) et ont déjà été observées dans les hétérostructures 2D GaN/AlN [190]. Au contraire, les nanofils effilés (réalisés avec des flux moins riches en indium) ne présentent aucune marque de relaxation plastique (fig. 4.1.3).

Les micrographies HR-TEM permettent également de mesurer les variations de paramètre de maille du matériau par la méthode dite *Geometrical Phase Analysis* (« *GPA* ») décrite par exemple dans [191]. On voit fig. 4.1.2 - a que dans le cas de nanofils à sommet plat (qui présentent donc une relaxation plastique) le paramètre de maille a est très homogène sur toute la région InGaN à l'exception d'une très fine coquille latérale. Au contraire, dans le cas des nanofils effilés (qui ne présentent donc qu'une relaxation pure-

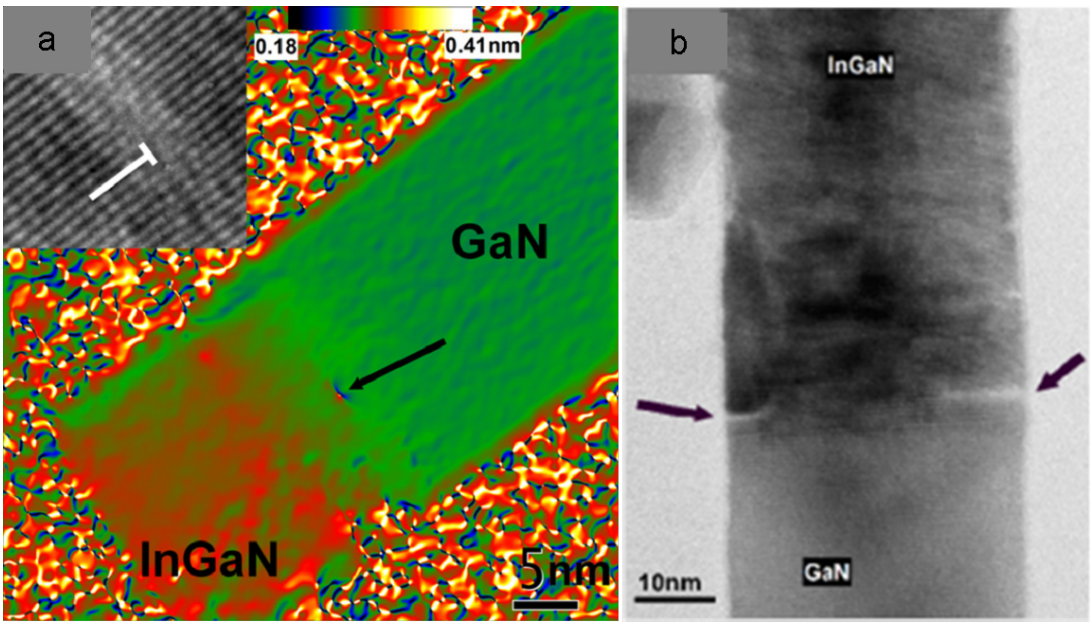


FIGURE 4.1.2: Cartographie du paramètre de maille ***a*** d'un nanofil GaN/InGaN réalisé avec des flux nominaux contenant 60 % d'indium, obtenue par analyse GPA (*Geometric Phase Analysis*). On observe une dislocation à l'interface GaN/InGaN (dont la micrographie HR-TEM est montrée en insert). b) micrographie MEB d'un nanofil du même type présentant des fissures latérales.

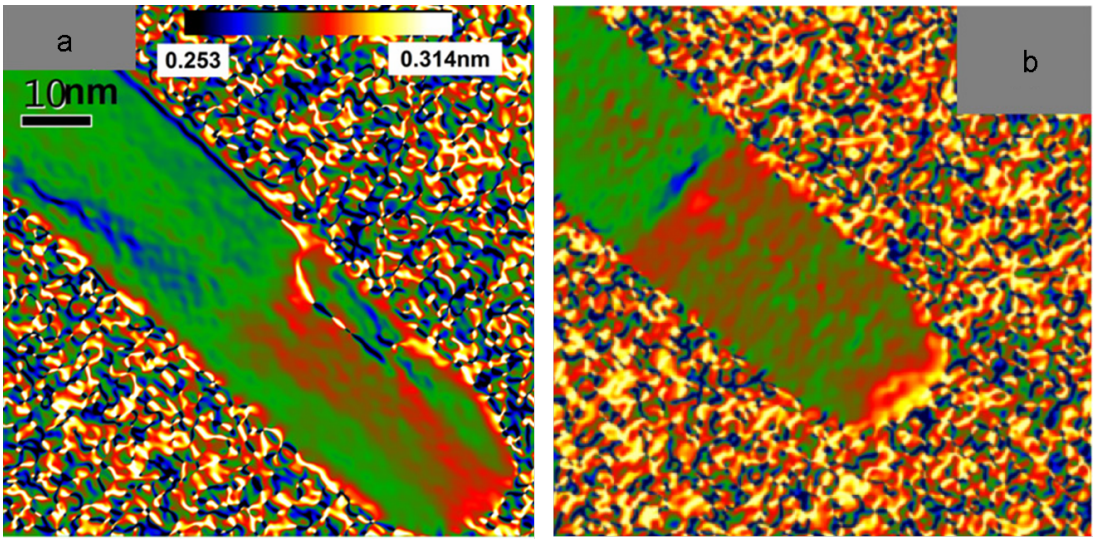


FIGURE 4.1.3: Cartographies du paramètre de maille a (à gauche) et c (à droite) obtenus par la méthode GPA à partir de micrographies HR-TEM de nanofils InGaN/GaN au sommet effilé.

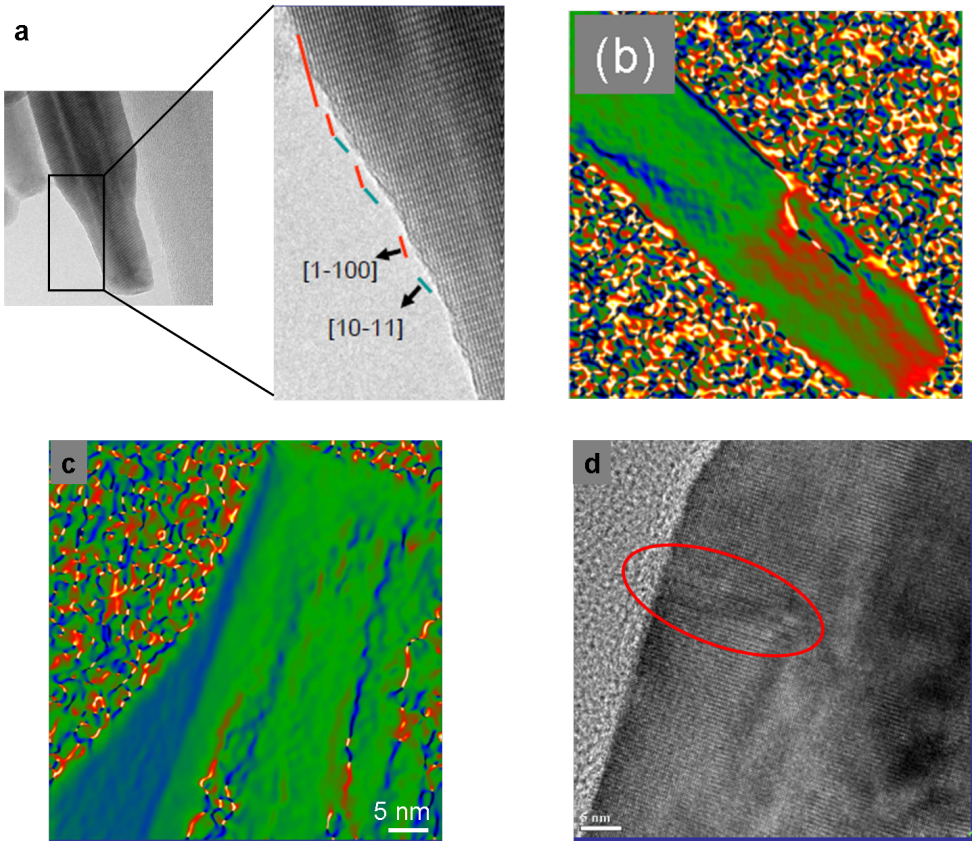


FIGURE 4.1.4: a) Micrographie HR-TEM de la partie terminale d'un nanofil effilé, le rétrécissement est formée d'une succession de facettes $(1\bar{1}00)$ et $(10\bar{1}1)$. b) cartographie du paramètre de maille a d'un nanofil effilé, on voit une épaisseur constante de la coquille sauf au sommet. c) zoom sur le rétrécissement. d) micrographie HR-TEM montrant un défaut cristallin juste avant le rétrécissement.

ment élastique), on observe un fort gradient radial de paramètre de maille a (fig. 4.1.3 -a) : la coquille, de 6 nm d'épaisseur dans ce cas, présente le même paramètre de maille que la base GaN alors que le cœur du nanofil a un paramètre de maille très supérieur. Il semble donc que des flux nominaux contenant peu d'indium mènent à une croissance cœur-coquille spontanée, avec un cœur InGaN entouré d'une coquille de GaN (ou d'InGaN contenant très peu d'indium par rapport au centre). On notera que le paramètre de maille c semble, lui, homogène (figure 4.1.3 b)

La figure 4.1.4- a permet de voir la morphologie précise de la partie terminale des nanofils réalisés avec un faible flux d'indium. Le rétrécissement terminal se fait par une succession de facettes $(1\bar{1}00)$ et $(10\bar{1}\bar{1})$ alors que la surface de la coquille qui précède est faite de facettes $(1\bar{1}00)$. Comme on le voit figure 4.1.4- b, le rétrécissement ne concerne que la coquille : le diamètre du cœur est le même tout au long de la structure. Dans certains

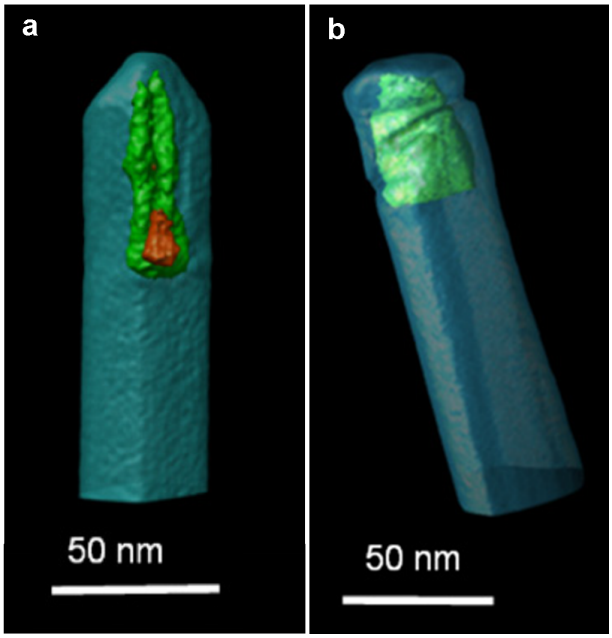


FIGURE 4.1.5: Reconstructions 3D de nanofils a) effilé et b) à sommet plat obtenus par tomographie électronique, sur lesquelles on a tracé des surfaces d'isocomposition ; on observe l'organisation spontanée en une structure cœur-coquille. Mesures et reconstructions effectuées par A. Grenier (CEA - LETI)

cas, le rétrécissement peut se produire avant le sommet (fig. 4.1.4- c) : ici on voit le cas d'un nanofil dont la coquille, d'épaisseur constanted'environ 6-7 nm sur plusieurs dizaines de nm de longueur, s'affine brutalement environ 30 nm avant le sommet, et mesure entre 1 et 2 nm sur les 20 derniers nm. Au contraire, l'épaisseur du cœur ne varie pas, non plus que son paramètre de maille a.

Les observations en microscopie électronique haute-résolution nous donnent une information sur le paramètre de maille des structures réalisées. Cependant, le paramètre de maille dépend à la fois de la composition de l'alliage et de la contrainte ; afin de confirmer que les observations précédentes indiquent effectivement une différence de composition, nous avons cherché à utiliser des techniques sensibles uniquement à la composition chimique et non à la contrainte. La *tomographie électronique* consiste à reconstruire une cartographie 3D d'un échantillon à partir de micrographies STEM (*Scanning Tansmission Electron Microscopy*). Le signal STEM-HAADF est sensible à la composition chimique de l'échantillon : le contraste dépend de l'épaisseur de l'échantillon et du numéro atomique des atomes. L'algorithme de reconstruction peut donc décorréler l'influence de la composition chimique et de la morphologie de l'échantillon pour obtenir une cartographie 3D de la composition de l'échantillon. Les tomogrammes obtenus sont exposés fig. 4.1.5 ; on observe clairement une structure cœur-coquille avec un cœur plus riche en indium, et une coquille plus épaisse dans le cas de nanofils effilés que pour les nanofils relaxés plastique-

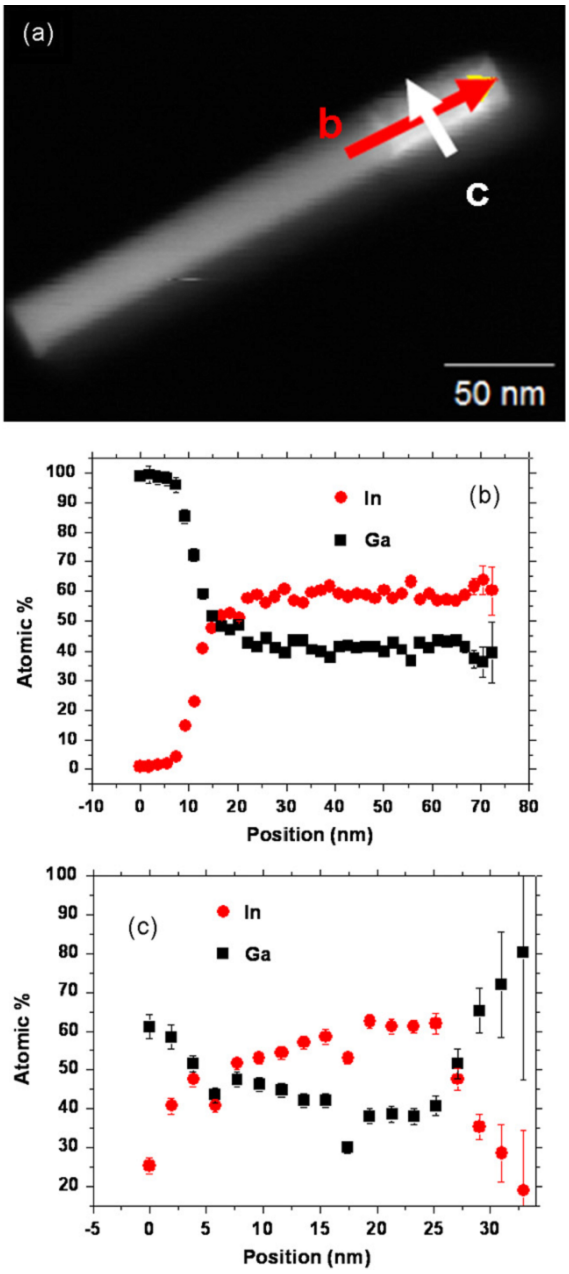


FIGURE 4.1.6: a) micrographie STEM d'un nanofil InGaN/GaN réalisé avec un flux In de 43 % ; scans EDX réalisés b) le long de l'axe du nanofil (flèche rouge) et c) perpendiculairement à l'axe (flèche blanche)

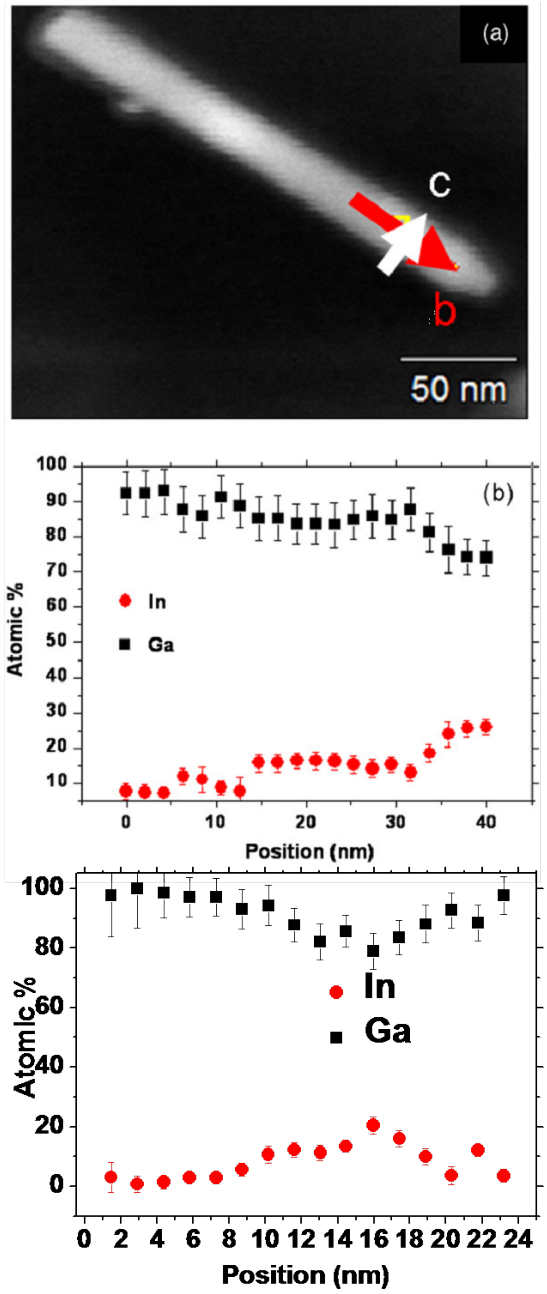


FIGURE 4.1.7: a) micrographie STEM d'un nanofil InGaN/GaN réalisé avec un flux In de 17 % ; scans EDX réalisés b) le long de l'axe du nanofil (flèche rouge) et c) perpendiculairement à l'axe (flèche blanche)

ment. On remarque également que le nanofil effilé est inhomogène, et présente une zone plus riche indium (orange fig. 4.1.5 - a) d'environ 10 nm de diamètre, ce qui n'est pas le cas du nanofil « à sommet plat ».

L'*analyse dispersive en énergie* de rayons x (*Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*, EDX) est une technique complémentaire des précédentes par sa relative simplicité et sa

bonne résolution spatiale. Elle consiste en l'analyse du spectre de rayons X émis lors de l'excitation de l'échantillon par un faisceau électronique : des électrons du nuage électronique des atomes sont expulsés, et les états libres qu'ils laissent derrière eux sont remplis par des électrons provenant de couches supérieures, la différence d'energie entre les deux niveaux étant compensée par l'émission d'un photon X. L'énergie de ces photons est donc caractéristique de l'élément excité. L'excitation par un faisceau électronique a lieu au cours d'une observation de microscopie électronique (à balayage ou en transmission), et permet de réaliser des cartographies de la composition avec une très bonne résolution (qui dépend de l'énergie du faisceau d'excitation ainsi que de la morphologie de l'échantillon).

Des profils de concentration en gallium et indium obtenus par EDX sur deux nanofils représentatifs sont exposés fig. 4.1.6 et 4.1.7. Les valeurs mesurées ne sont pas absolues car les mesures ont été réalisées sans utiliser de standards, mais permettent d'obtenir un ordre de grandeur de la composition et surtout d'observer ses variations relatives.

Dans le cas d'un nanofil à sommet plat, on détecte un taux d'indium élevé et le profil axial de concentration est homogène ; la transition entre 0 et 56 % d'indium se faisant sur environ 10 nm. Au contraire, le nanofil effilé contient entre 10 et 30 % d'indium, le taux augmentant de l'interface GaN/InGaN jusqu'au sommet. On distingue également des fluctuations de composition, compatibles avec la présence de zones enrichies en indium. Les profils radiaux montrent l'existence d'une coquille pauvre en indium autour du cœur InGaN dans les deux cas, plus fine dans le cas des nanofils à fort taux In (approximativement 3 nm) que dans les nanofils effilés (environ 8 nm dans ce cas). On notera que l'épaisseur de coquille mesurée par EDX est à prendre avec précaution car le signal est moyenné sur un volume non négligeable lié à la diffusion du faisceau d'électrons dans le matériau.

Etat de contrainte des structures

L'analyse par GPA du paramètre de maille c (fig. 4.1.3 -b) de nanofils cœur-coquille ne révèle aucune inhomogénéité : l'ensemble de l'hétérostructure adopte un paramètre de maille c commun, alors que le paramètre de maille a de la coquille est proche de celui de GaN relaxé. Cette situation est similaire au cas des nanofils GaN recouverts d'une coquille latérale d'AlN [192]. Cependant, les observations en microscopie électronique en transmission se font nécessairement sur un nombre réduit de nanofils (un quinzaine dans notre cas), ce qui peut laisser planer un doute sur la valeur statistique des observations. Afin d'obtenir une information globale, nous avons effectué une étude par diffraction de rayons X en collaboration avec C. Leclere et H. Renevier (INP Grenoble).

La figure 4.1.8 montre des cartographies de l'espace réciproque d'un échantillon de nanofils InGaN/GaN à fort taux d'indium (n° 1424, flux In nominal 43 %, a) et d'un échantillon cœur-coquille spontané (n° 1354, flux In nominal 17 %, b), réalisées par dif-

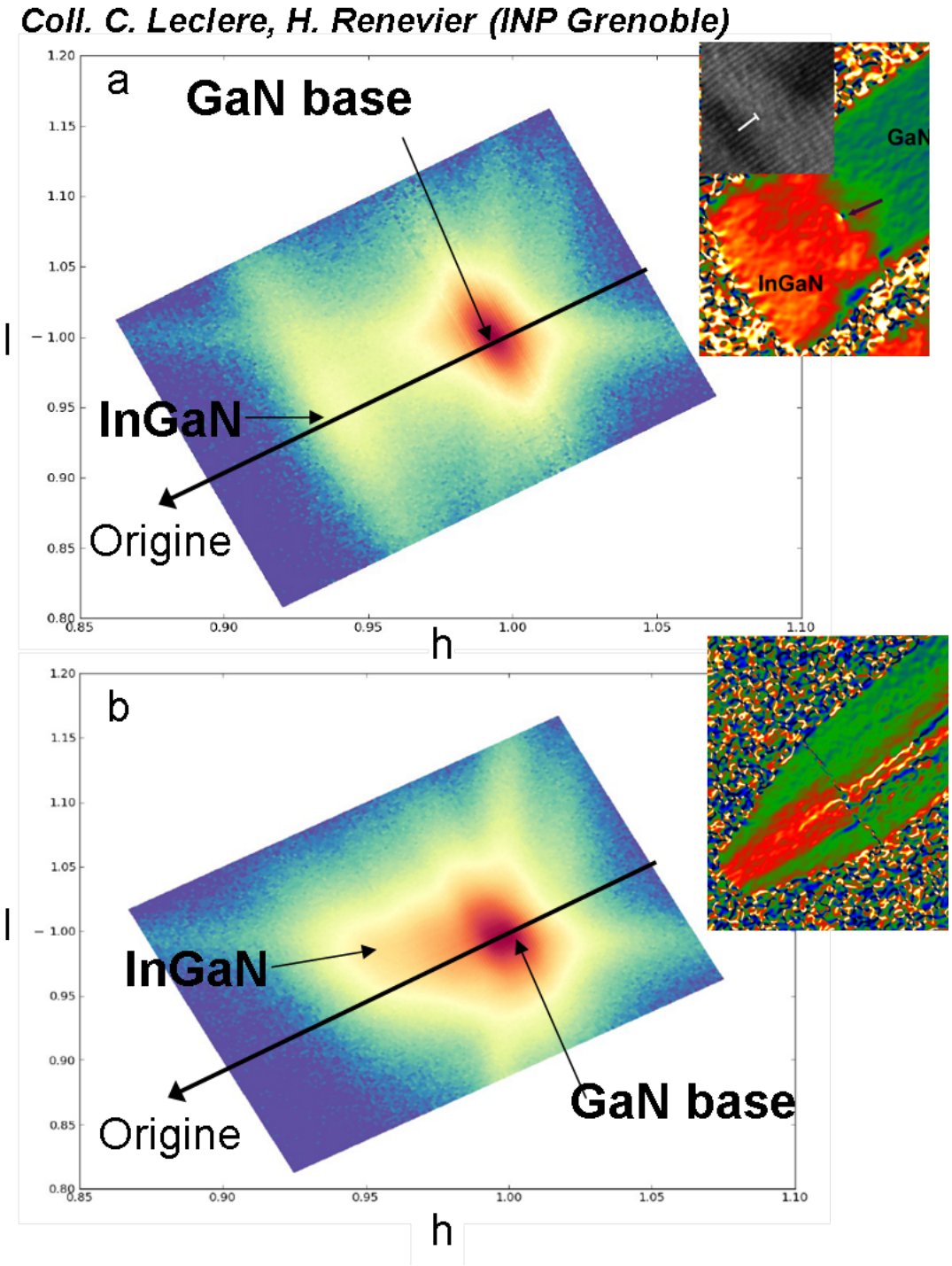


FIGURE 4.1.8: Cartographies de l'espace réciproque autour de la réflexion $(10\bar{1}1)$ de deux échantillons de nanofils InGaN/GaN réalisés avec des taux d'indium dans les flux nominaux de respectivement a) 43 % et b) 17 %.

fraction de rayons X autour de la réflexion $(10\bar{1}1)$. Les axes sont donnés en unités du réseau réciproque du GaN, l'abscisse (« h ») étant proportionnelle à $\frac{1}{a}$ et l'ordonnée (« l ») à $\frac{1}{c}$: la tâche de diffraction $(10\bar{1}1)$ attibuée à la base GaN (considérée comme parfaitement relaxée) se trouve aux coordonnées (1,1). Dans les deux cas, le balayage a été effectué sur un axe reliant la tâche $(10\bar{1}1)$ de GaN à l'origine ; la tâche de diffraction $(10\bar{1}1)$ d'un matériau wurtzite parfaitement relaxé doit donc se trouver sur cet axe - matérialisé par une flèche sur nos diagrammes. Dans le cas des nanofils à faible taux d'indium (fig.4.1.8-b), le signal provenant de l'InGaN apparaît à une valeur de h inférieure à celle de GaN, comme attendu du fait de son plus grand paramètre de maille c. La valeur de l correspondante est, elle quasiment égale à celle de la base GaN : l'alliage est clairement contraint et doit adopter un paramètre de maille c proche de celui de la base GaN alors que leurs paramètres de maille a sont très différents. Au contraire, dans les nanofils réalisés avec un taux nominal d'indium élevé (fig.4.1.8- a), la position du centre de la tâche de diffraction correspondant à l'InGaN tombe bien sur la position attendue pour une maille wurtzite non déformée.

Des scans de diffraction de rayons X autour des tâches $(20\bar{2}0)$ et $(000\bar{4})$ de ces mêmes échantillons sont présentés fig. 4.1.9. On distingue clairement les contributions de la base GaN, du cœur InGaN (noté « C ») et de la coquille (« S ») sur le balayage de la raie asymétrique de l'échantillon n° 1354 (fig.4.1.9 - a), alors que sur la raie $(000\bar{4})$ une seule contribution est séparée d'un pic GaN élargi. Sur l'échantillon n° 1424 au contraire, seuls deux pics sont visibles sur la raie asymétrique : un pic large associé à la base GaN et une faible contribution qui provient de l'InGaN. On peut extraire de ces courbes des valeurs de paramètre de maille pour chacune des parties de l'échantillon (*i. e.* base GaN, cœur InGaN et coquille), rassemblées dans le tableau 4.2. On peut en tirer plusieurs tendances :

- Les nanofils qui contiennent un taux d'indium élevé sont bien relaxés (bonne concordance entre les valeurs de paramètre de maille a et c), et présentent un taux d'indium proche du taux nominal.

- Au contraire, les nanofils réalisés avec un taux d'indium faible sont très contraints ; le cœur semble concentrer préférentiellement l'indium pour atteindre un taux très supérieur à celui prédit par la valeur des flux.

Les expériences de diffraction de rayons X nous donnent accès aux paramètres de maille de nos structures, sensibles à l'état de contrainte de la structure ; afin d'obtenir une mesure directe de la composition de l'alliage nous avons effectué une mesure de *structures fines en conditions de diffraction* (Diffraction-Anomalous -Fine-Structure, DAFS) à l'ESRF. Cette technique (dont la théorie dépasse le champ de cette thèse mais peut être trouvée dans les références [193, 70]) consiste en la mesure de l'intensité d'une tâche de diffraction de rayons X en faisant varier la longueur d'onde du faisceau autour d'un seuil d'absorption d'un des types d'atomes présents dans le matériau - excitation de certains

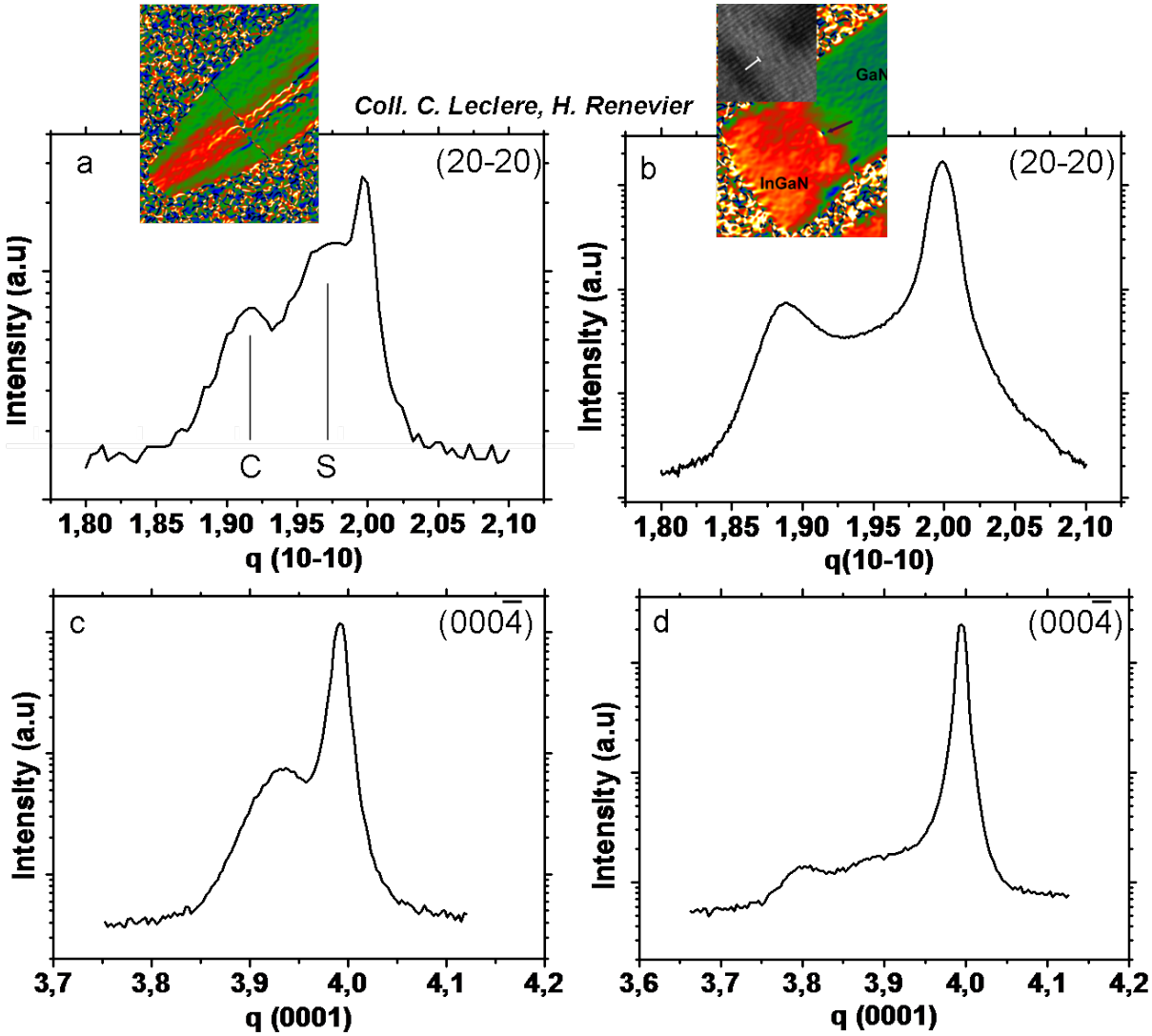


FIGURE 4.1.9: Scans de diffraction de rayons X autour des tâches (20$\bar{2}$0) et (000$\bar{4}$) d'échantillons cœur-coquille spontanés (n° 1354, à gauche) et à fort taux In (n° 1424, à droite). L'échelle des abscisses est en unités du réseau réciproque du GaN.

électrons du nuage électronique en particulier. Lorsque le faisceau incident atteint une énergie suffisante pour interagir avec ces électrons, on observe une variation de l'intensité diffractée due à l'augmentation de l'absorption. On peut analyser cette variation pour en tirer la composition globale du matériau - et on peut donc la corréler avec la valeur du paramètre de maille donnée par la position de la tâche dans l'espace réciproque.

Dans notre cas, on travaille sur la tâche (11$\bar{2}$2) attribuée au cœur InGaN de l'échantillon n° 1354, à une énergie proche du seuil d'absorption K du gallium (10,367 keV). Le spectre correspondant est présenté fig. 4.1.10 : le bruit important rend la mesure peu précise, et en particulier ne permet pas d'analyser les oscillations de la courbe au-dessus de 10,4 keV. Néanmoins, la profondeur du creux d'absorption correspond à une teneur en

n°	Taux In nominal	a cœur (Å)	a coquille (Å)	c cœur (Å)
1353	11%	3,2310	3,2034	5,2475
		[12 %]	[4 %]	[12 %]
1354	17 %	3,3233		5,2656
		[39 %]		[16 %]
1424	43 %	3,3617		5,4314
		[50 %]		[48 %]

TABLE 4.2: Valeurs de paramètres de mailles extraites des spectres de diffraction de rayons X : entre crochets, le taux d'indium d'un alliage InGaN relaxé de même paramètre de maille.

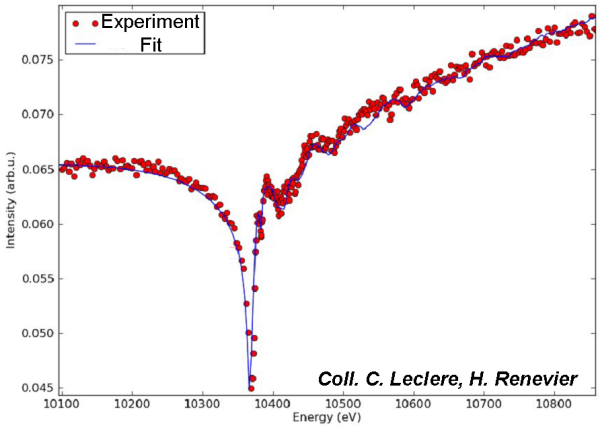


FIGURE 4.1.10: Spectre de diffraction anomale de rayons X (DAFS, Diffraction Anomalous Fine Structure) réalisé sur la partie de la réflection $(11\bar{2}2)$ attribuée au cœur InGaN de l'échantillon n°1354, autour du seuil d'absorption du gallium. On en tire un taux d'indium dans l'alliage de 33 %.

indium de 33 %, proche de la valeur extraite du paramètre de maille a. Cette expérience permet donc de confirmer que le taux d'indium incorporé dans le cœur est bien supérieur à celui des flux nominaux.

Relaxation des contraintes dans les structures cœur-coquille InGaN/GaN

La relaxation plastique des nanofils cœur-coquille a été étudiée théoriquement dans les références [142, 194], ou dans le cas plus précis du système Si/SiGe dans les références [195, 196] (pour un résumé, voir [197]). On y considère généralement que la relaxation se fait par l'apparition de dislocations « coin » dont le vecteur de Burgers peut être parallèle à l'axe du fil (« boucle ») ou perpendiculaire - tout en restant tangent à l'interface, la dislocation se propageant donc le long de l'axe du fil (« ligne »). Ces deux types de dislocations, présentées schématiquement figure 4.1.11 - b, ont déjà été observées dans les nanofils

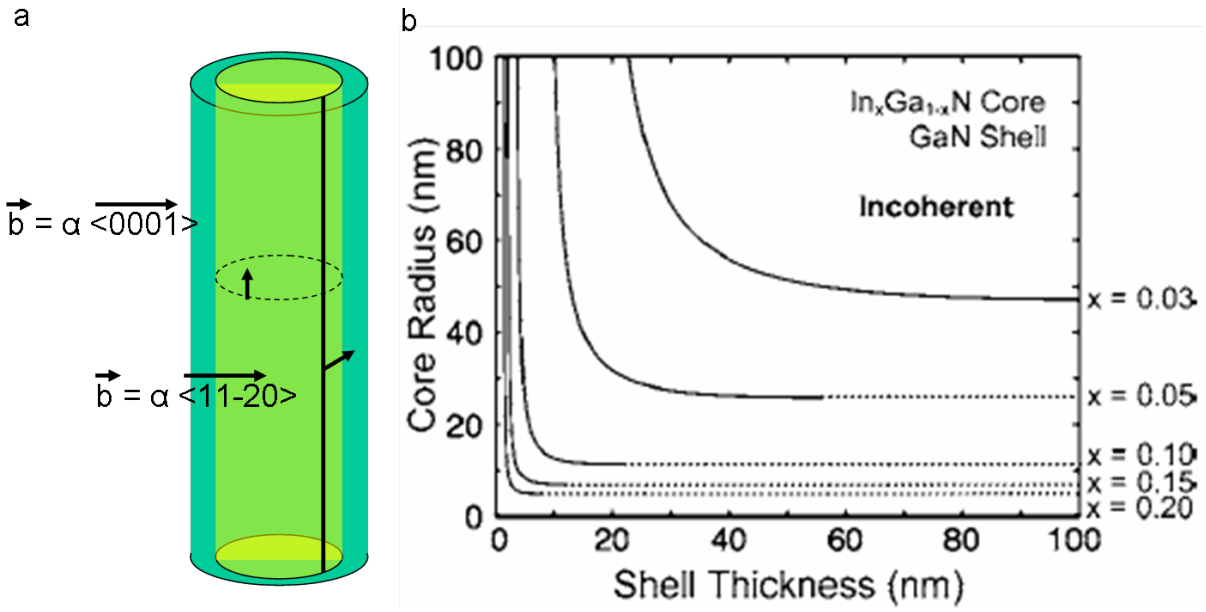


FIGURE 4.1.11: a) dislocations « boucle » et « coin » dans une hétérostructure cœur-coquille de nanofil wurtzite ; b) Dimensions critiques théoriques de nanofils cœur-coquille InGaN/GaN [142] : pour chaque tracé, la croissance est cohérente en-dessous de la ligne, et il y a relaxation plastique au-dessus.

cœur-coquille InAs/GaAs [198] ; dans les nitrures seules des dislocations « boucle » ont été signalées dans la littérature, dans les nanofils GaN/AlN [199, 192] (pour les nanofils cœur-coquille GaN/InGaN, les auteurs de la référence [138] signalent des fautes d'empilement dans l'hétérostructure, dont il est possible qu'elles soient générées par des dislocations à la première interface).

Si l'on se tient à ces prédictions théoriques, un cœur InGaN de 10-15 nm de diamètre contenant 30 % d'indium (similaire à l'échantillon n° 1354 au vu des valeurs extraites des expériences de diffraction de rayons X) aurait une épaisseur critique quasi-nulle (voir fig. 4.1.11 - b). Or nous n'observons aucune dislocation dans nos structures cœur-coquille spontanées : la relaxation des contraintes semble être purement élastique. Cependant, il faut considérer que la théorie exposée est valable pour des hétérostructures de matériaux homogènes, or il est probable qu'il existe un gradient radial de composition dans le cœur InGaN (voir le mécanisme de croissance en 4.1). En effet, à une hétérointerface on observe dans certains systèmes comme InAs/InP [200, 201] ou InAs/GaAs [202] un échange d'atomes, permettant la formation d'un alliage ternaire afin de réduire la contrainte : par exemple, les boîtes quantiques Stranski-Krastanow InAs déposées sur InP sont en fait $InAs_xP_{1-x}$. Dans les alliages, on prédit dans certaines conditions l'apparition d'une modulation spatiale de la composition le long d'une hétérointerface afin de réduire l'énergie du système [203, 204] ; un tel phénomène serait cohérent avec l'irrégularité des surfaces isocomposition visibles fig. 4.1.5. Dans le cas de l'InGaN, l'alliage (relaxé) est instable

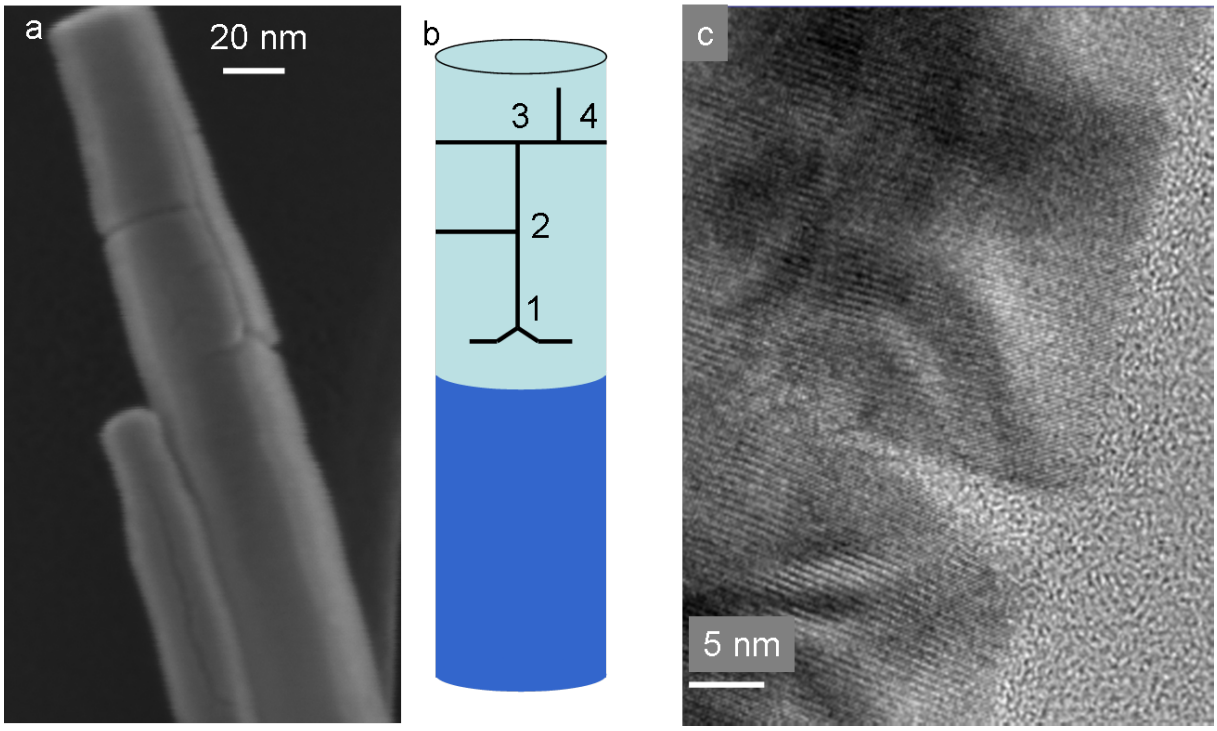


FIGURE 4.1.12: a) Vue MEB de nanofils à fort taux In présentant des fissures dans la coquille. b) schéma montrant les différents types de fissures observées : 1 fissures inclinées à la base d'une fissure axiale, 2 fissure périphérique se terminant à sa rencontre avec une fissure axiale, 3 terminaison d'une fissure axiale sur une fissure périphérique, 4 fissure axiale se terminant spontanément. c) micrographie HR-TEM d'une fissure perpendiculaire à l'axe du fil.

sur une grande plage de composition et de températures [205, 206, 207] et il est plus intéressant énergétiquement de faire cohabiter une phase riche gallium et une autre riche indium que de former un alliage de composition intermédiaire (voir en 5.3 pour plus de détails). Cependant nous avons vu que, dans le cas des échantillons effilés, le cœur et la coquille sont contraints ; une contrainte élastique peut inhiber la séparation de phases, en particulier pour une interface InGaN/GaN parallèle à l'axe $\boldsymbol{c}$, comme c'est le cas dans nos structures [208]. Un mélange des deux phases (GaN et InGaN) pour créer une interface graduelle est donc thermodynamiquement possible en l'absence de relaxation plastique.

À défaut de dislocations, on peut observer sur certains échantillons « à sommet plat » (*i. e.* contenant un taux d'indium élevé) des fissures dans la coquille GaN (fig. 4.1.12). Ces fissures peuvent être parallèles à la direction [0001] ou perpendiculaires. On remarque souvent à la base des fissures qui se propagent le long de l'axe du fil des fissures inclinées (*i. e.* non perpendiculaires) par rapport à l'axe du fil. De manière générale, les fissures axiales ne se propagent pas nécessairement sur toute la longueur de la coquille, et les

fissures périphériques ne font pas nécessairement le tour complet des nanofils ; les deux types de fissures se terminent en général en rencontrant une autre fissure déjà existante.

Mécanisme de croissance

On a vu que la croissance d'InGaN en conditions riches azote sur une base GaN donne lieu à une séparation de phases entre un cœur InGaN et une coquille GaN (ou InGaN à faible taux In). Cette séparation est d'autant plus marquée si la relaxation des contraintes est purement élastique ; dans ce cas on assiste même à une concentration de l'indium au centre de la structure, avec un taux supérieur à celui des flux utilisés. La croissance spontanée d'une structure cœur-coquille a été signalée en MOCVD pour des nanofils AlGaN [209, 210] et InGaN [211], et dans les nanofils AlInN obtenus par sputtering [212]. Il est intéressant de constater que dans tous ces exemples, l'élément de plus grand numéro atomique est concentré dans le cœur de la structure, ce qui est contre-intuitif : on s'attendrait au contraire à ce que la relaxation des contraintes soit plus aisée en concentrant le matériau au plus grand paramètre de maille à la surface. On ne trouve jusqu'à présent pas d'explication pour cette structure cœur-coquille spontanée, aussi nous allons ici exposer plusieurs mécanismes qui peuvent contribuer (individuellement ou parallèlement) à la création d'une telle structure.

Diffusion limitée du gallium

La diffusion des espèces métalliques joue un rôle important dans la croissance des nanofils (voir 2.2), et une faible diffusion des adatomes peut mener à une croissance latérale plus importante (voir 2.2). Par exemple, la croissance d'AlN sur des fils GaN pré-existants mène à une croissance latérale importante [84, 192]. Dans notre cas, la température de croissance de l'InGaN - 590 °C - est bien plus basse que la température classique de croissance des nanofils GaN - la base a été réalisée à 840 °C par exemple - et la diffusion des adatomes Ga est donc limitée. On peut donc proposer que la coquille GaN soit formée spontanément au cours de la croissance par un tel phénomène : si les adatomes In qui sont déposés sur les côtés diffusent jusqu'au sommet alors que les adatomes Ga, dont la mobilité est plus faible, s'incorporent sur place, il se formera naturellement une couche de GaN sur les faces latérales du nanofil InGaN (voir fig. 4.1.13). Cependant, la morphologie des structures à coquille épaisse (fig. 4.1.3) ne peut pas être expliquée par ce seul mécanisme. En effet, dans le cas des structures cœur-coquilles artificielles (*i. e.* réalisées en deux étapes de croissance, comme dans les références [84, 92]) l'épaisseur de la coquille est constante sur toute la longueur du nanofil, excepté à la base, où il faut prendre en compte les effets d'ombrage des nanofils environnants, car le temps de croissance est le même sur toute la structure. Au contraire, dans notre cas la croissance se fait en une seule étape, et la coquille qui se forme à la base de l'InGaN aura donc plus de temps pour

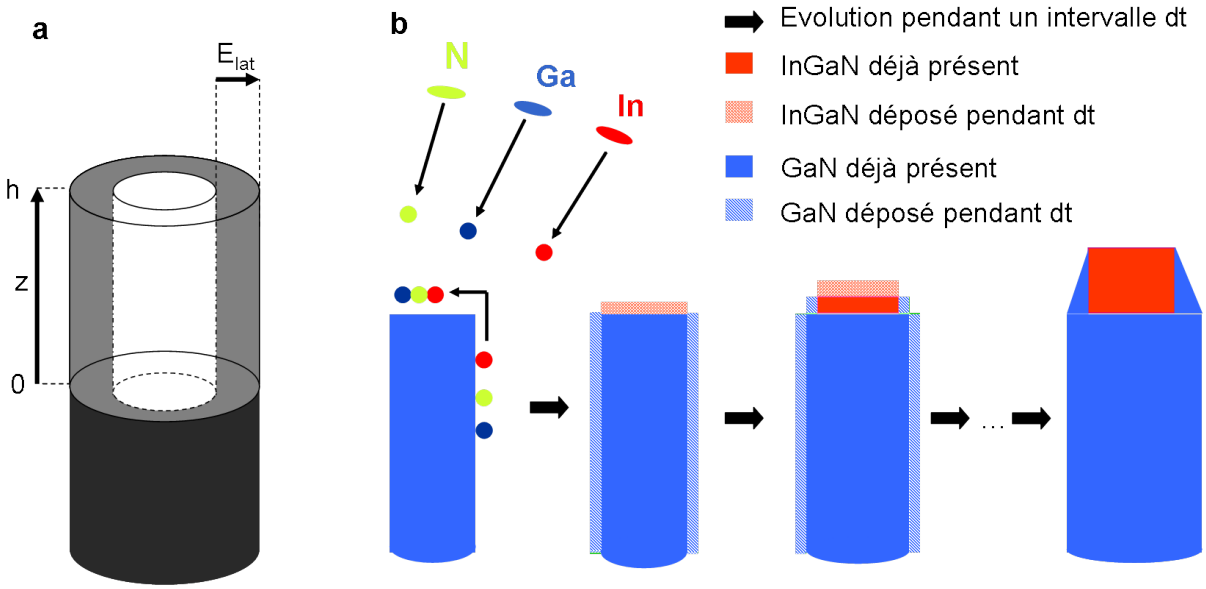


FIGURE 4.1.13: a) paramètres du calcul de l'épaisseur d'une coquille cinétique, b) principe du modèle.

se développer que celle qui se forme au sommet du fil, *i. e.* à la toute fin de la croissance. Si l'on considère une vitesse de croissance axiale de l'InGaN V_{ax} et latérale du GaN V_{lat} constantes, un temps de croissance total t_c qui aboutit à une longueur d'InGaN h (voir figure 4.1.13 - a), on peut calculer l'épaisseur de la coquille E_{lat} en tout point du fil :

$$E_{lat}(z) = \int_{t(z)}^{t_c} V_{lat} dt \tag{4.1.1}$$

où z est la distance à la base de l'InGaN (voir fig. 4.1.13 - b) et $t(z) = (V_{ax})^{-1} l$ l'instant où la longueur de l'InGaN atteint l (la coquille peut donc croître pendant $t_c - t(l)$. On peut simplement écrire :

$$E_{lat}(z) = \int_{z}^{h} \frac{V_{lat}}{V_{ax}} dl = (h - z)\frac{V_{lat}}{V_{ax}} \tag{4.1.2}$$

L'épaisseur de la coquille doit donc décroître linéairement depuis la base de l'InGaN jusqu'au sommet, comme sur le schéma fig. 4.1.13 - b. Or, au vu des figures 4.1.3 et 4.1.5, les nanofils à coquille épaisse (réalisés sous flux In faible) ne correspondent pas à cette configuration : l'épaisseur de la coquille est constante sur la plus grande partie de la longueur de la coquille, et l'amincissement n'apparaît qu'au sommet. Un effet d'ombrage pourrait dans certains cas donner lieu à une telle géométrie en interrompant l'arrivée des atomes sur la partie inférieure du fil, et limitant donc le temps de croissance de la coquille mais au vu de la densité faible des fils et de la faible inclinaison de la cellule gallium

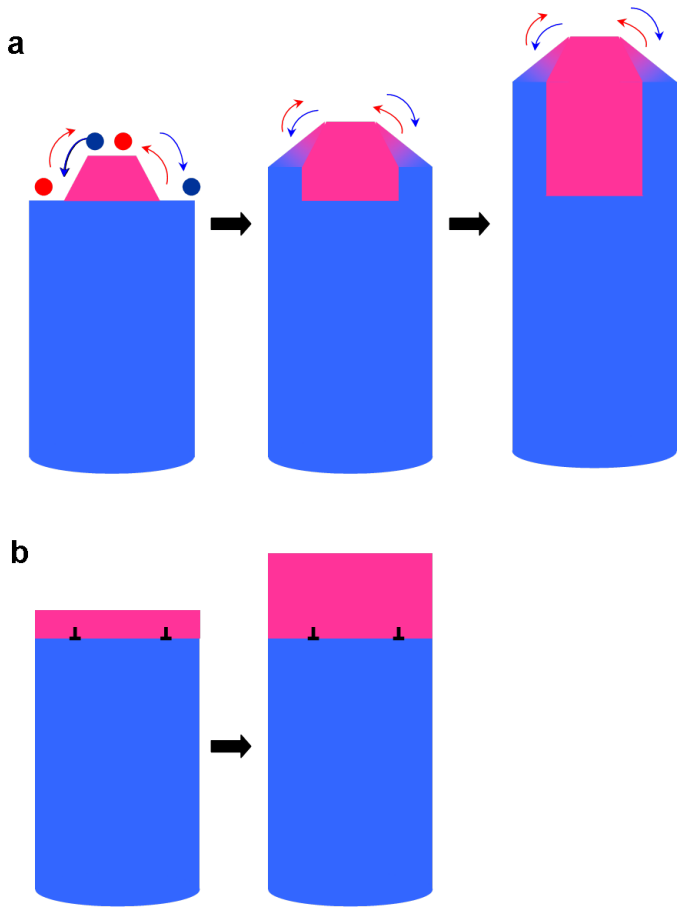


FIGURE 4.1.14: Description de l'influence de l'incorporation différente des différents adatomes dans le cas a) d'un îlot 3D InGaN de type Volmer-Weber au sommet d'un fil GaN, b) d'une couche InGaN continue relaxée plastiquement.

(environ 20 °), ce n'est pas le cas ici. De plus, un tel modèle ne permet pas d'expliquer la modification de l'épaisseur de la coquille visible fig. 4.1.4.

Influence de la cinétique de croissance sur la ségrégation InN/GaN

Si l'on se penche sur les différences entre les morphologies de nanofils que nous avons décrits dans ce chapitre, on remarquera que la présence d'une coquille épaisse s'accompagne toujours d'une concentration d'indium supérieure au flux nominal dans le cœur, alors qu'une coquille fine est observée dans les cas où la composition observée est proche du flux In nominal (élevé), et mène à une relaxation plastique des contraintes. Cette constatation nous a menés à envisager un mécanisme de séparation de phases basé sur le type de relaxation des contraintes (*i. e.* plastique ou élastique) présente dans la structure, allié à l'influence de la cinétique de croissance.

On le verra plus en détails dans la partie 5.3, la grande différence de paramètre de maille entre InN et GaN mène à une tendance à la séparation de phases [205, 213] :

un matériau relaxé aura tendance à favoriser la coexistence de zones à haute teneur en indium et de zones riches gallium plutôt qu'un alliage homogène. Or le dépôt d'InGaN à faible teneur nominale en indium sur des fils GaN en conditions riches azote mène à la nucléation d'îlots facettés et non de couches planes ; la relaxation progressive des contraintes imposées par le substrat fait que l'incorporation de l'indium (du gallium) sera favorisée sur les zones de grand (petit) paramètre de maille, et on observe donc un gradient de composition le long de l'insertion comme décrit dans [214, 215]. Le mécanisme de croissance que nous proposons (figure 4.1.14) se base sur cette observation, et met en jeu les mêmes phénomènes : s'il existe un gradient radial de paramètre de maille au sommet de la structure (tel que l'existence au centre de la facette supérieure d'un îlot InGaN), l'incorporation de l'indium sera plus favorable au centre de la facette (*i. e.* au sommet de l'îlot). Au contraire, le gallium sera incorporé préférentiellement près du bord, soit sur la surface Ga $(000\bar{1})$ libre soit sur les flancs de l'îlot - la relaxation y étant moins marquée qu'au sommet. Ce mécanisme se répète donc indéfiniment, chaque monocouche répliquant le gradient radial de composition de la couche précédente (4.1.14 - a).

Dans le cas d'une couche InGaN à plus forte teneur en indium, l'augmentation du paramètre de maille peut mener à une relaxation plastique des contraintes par l'apparition de dislocations à l'interface InGaN/GaN, et non à la nucléation d'un îlot 3D. Dans ce cas, on peut former une couche homogène qui mouille le sommet du nanofil : il n'y a alors pas de raison que l'indium s'incorpore préférentiellement au centre, et il n'y a pas de séparation de phases spontanée (4.1.14 - b). La fine coquille que nous observons alors peut être expliquée par le mécanisme présenté figure 4.1.13.

Au vu de ce mécanisme, on peut supposer qu'il n'y aura pas de séparation de phases spontanée pour des flux d'indium très faibles, pour lesquels la contrainte est assez faible pour pouvoir être accomodée élastiquement par un nanofil homogène, sans devoir former un îlot 3D au sommet du fil. De même, on sait que l'InN déposé sur GaN en conditions riches azote forme des îlots 3D à la base desquels on trouve des dislocations (même après apparition de dislocations, la contrainte résiduelle est assez forte pour induire un mode de croissance Stranski-Krastanow [216, 217]) : il est donc possible que des flux In très élevés donnent à nouveau lieu à une séparation de phases spontanée.

4.2 Propriétés optiques des nanofils InGaN/GaN

La figure 4.2.1 - a montre les spectres de photoluminescence (abrégé par « PL » par la suite) de deux échantillons représentatifs des deux catégories déjà décrites : l'échantillon n° 1353 est constitué de nanofils InGaN effilés à coquille épaisse, alors que l'échantillon n° 1424 comporte une grande majorité de nanofils à sommet plat. L'échantillon réalisé avec un taux nominal In de 11 % présente un pic intense vers 2,29 eV, ainsi qu'une bande

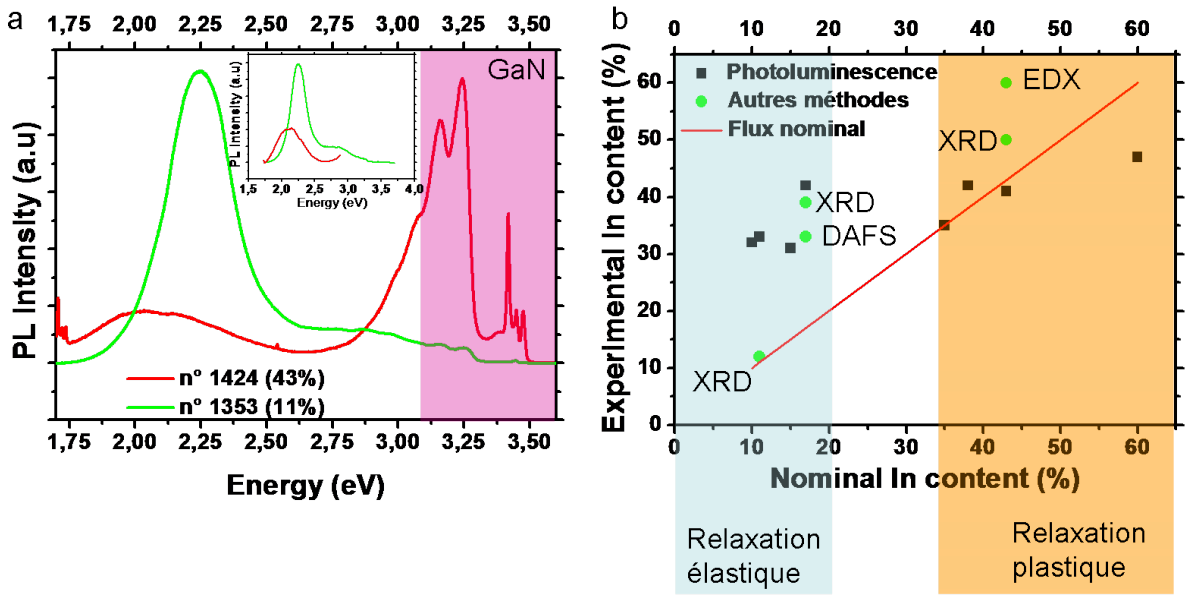


FIGURE 4.2.1: a) Comparaison des spectres de photoluminescence à 7 K d'un échantillon de nanofils InGaN sur substrat Si(111) réalisés avec un taux nominal d'indium de 11 % (n° 1353) et 43 % (n° 1424) - en insert les spectres pris dans les mêmes conditions pour comparaisons des intensités, corrigés pour tenir compte de la différence de quantité de matière déposée ; b) Evolution de la position du pic de PL à7 K en fonction du flux nominal d'indium pendant la croissance, et comparaison avec les valeurs obtenues par d'autres méthodes (cf tableau 4.3). Le taux d'indium extrait de la PL correspond à la formule 1.2.4, en supposant un alliage relaxé.

n°	x_{In} nominal	Pic PL (eV)	x_{In}PL	$x_{In}(20\bar{2}0)$	Autres méthodes
1341	10 %	2,3	32 %		
1353	11 %	2,29	33 %	12 %	
1415	15 %	2,3	31 %		
1354	17 %	1,99	42 %	39 %	33 % (DAFS)
1414	35 %	2,17	35 %		
1328	38 %	1,97	42 %		
1424	43 %	1,99	41 %	50 %	60 % (EDX)
1307	60 %	1,85	47 %		

TABLE 4.3: Résumé des positions spectrales de l'émission principale des échantillons de nanofils InGaN, et taux In associé [25]. On a également noté les taux In extraits des autres méthodes de caractérisation utilisées, en particulier la diffraction de rayons X (composition extraite par une loi de Vegard, en considérant que le paramètre de maille a est relaxé)

large qui se prolonge de 2,6 eV à 3,15 eV environ. On observe très peu de signal provenant du GaN (au-delà de 3,1 eV, voir figure 2.4.4 pour identifier les pics).

Dans le cas de l'échantillon réalisé avec un flux In important, le signal attribué à l'InGaN est très large (500 meV de largeur à mi-hauteur), et peu intense. On observe un signal important provenant du GaN, que l'on peut attribuer à deux facteurs : tout d'abord, la quantité d'InGaN déposée est plus faible (voir tableau 4.1), et la base est donc excitée avec une plus forte puissance. De plus, le signal provenant de l'InGaN est peu intense et le signal du GaN ressort donc proportionnellement plus.

Variation avec le flux d'indium

On a représenté fig. 4.2.1- b le taux d'In dans l'alliage dont la bande interdite correspond à la longueur d'onde d'émission en photoluminescence (PL) des nanofils InGaN sur base GaN, en fonction du flux nominal. La longueur d'onde d'émission augmente avec le flux nominal, mais l'amplitude de cette variation est bien plus faible - elle correspond à un taux d'indium de 30 à 45 %, au lieu des 10 à 60 % des flux nominaux. Cependant, il est intéressant de remarquer que le taux d'indium extrait d'autres techniques de caractérisation est plus faible que celui donné par la PL à faible flux In et plus élevé à fort flux.

Tout d'abord, la diffusion de l'indium étant plus aisée, on s'attend à ce que les adatomes déposés sur les flancs des fils puissent diffuser jusqu'au sommet alors que ce n'est pas le cas pour les adatomes de gallium, enrichissant donc la partie terminale des fils par rapport au flux nominal utilisé (voir partie 2.2). Cependant, on voit ici que le comportement de la luminescence est qualitativement différent, en particulier si le flux nominal d'indium est élevé. Ensuite, la température de croissance peut également limiter l'incorporation de l'indium (voir ref [218] pour la polarité métal et [219] pour la polarité azote) . On pourrait donc proposer que la teneur en indium des échantillons réalisés avec des flux nominaux élevés soit limitée par la température mais d'autres méthodes de caractérisation - EDX et diffraction de rayons X en particulier - indiquent une teneur en indium supérieure à celle indiquée par la longueur d'onde d'émission. Autre point intéressant, la photoluminescence est une technique dominée par la relaxation des porteurs (voir fig. 1.1.1 -b) : elle permet donc de sonder les états de plus basse énergie du système, et non les états à la plus forte densité. On s'attend donc à ce que la recombinaison des porteurs se fasse dans les zones du matériau les plus riches en indium (celles où la bande interdite est la plus faible), et donc à ce que le taux In extrait de la photoluminescence soit plus élevé que la composition moyenne de l'alliage. L'existence de tels effets de localisation donne lieu à un décalage entre les positions spectrales de la photoluminescence et du front d'absorption d'un même échantillon d'InGaN (on fait couramment référence à ce phénomène sous le nom de « Stokes Shift ») : l'absorption a lieu sur les états les plus nombreux, alors que

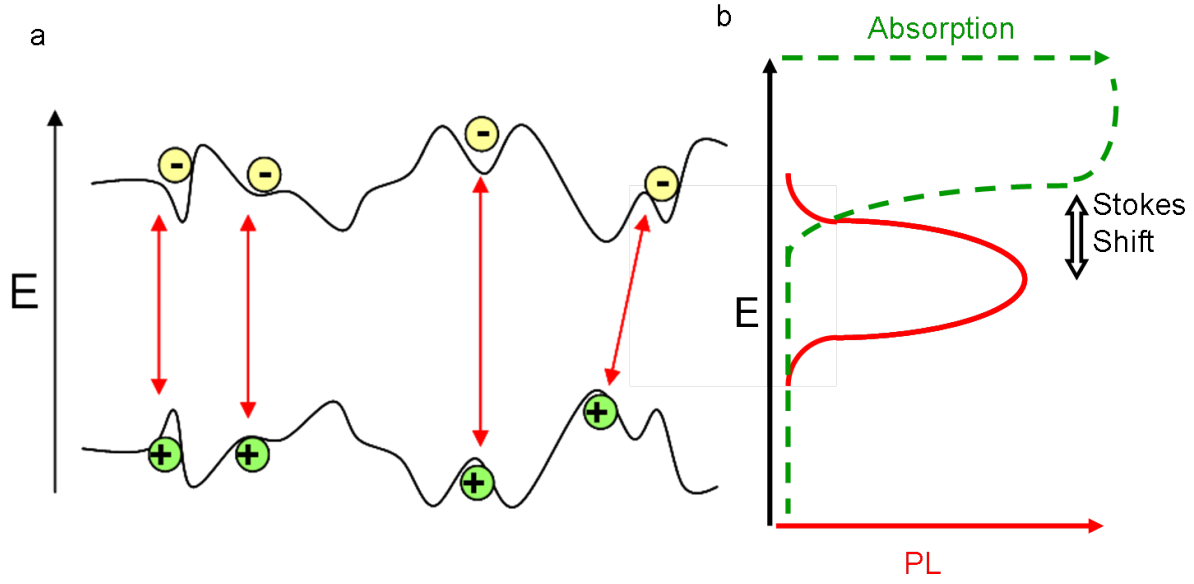


FIGURE 4.2.2: Principe du « Stokes Shift » : les porteurs se recombinent sur des états localisés (a). b) schéma de la courbe d'absorption (pointillé) et de photoluminescence montrant leur décalage spectral.

la luminescence a lieu sur les états les plus profonds [220, 221]. On peut donc utiliser une expérience d'absorption pour avoir accès à la valeur de bande interdite « réelle » de l'alliage, et définir une « profondeur de localisation » comme étant la différence avec l'énergie de photoluminescence (figure 4.2.2). Cette vision est en accord avec les résultats pour les échantillons à faible taux In nominal, mais pas dans le cas des échantillons réalisés avec un flux In important.

En comparant la différence d'intensité d'émission des deux échantillons présentés fig. 4.2.1, on constate que l'intensité émise par l'échantillon réalisé avec un flux In élevé est faible. Cette différence s'explique par le fait que la croissance sous un taux nominal d'indium important résulte en un mélange de nanofils cœur-coquille effilés et de nanofils à coquille très fine où la contrainte est relaxée plastiquement. Or aucun signal provenant de l'InGaN n'a pu être détecté sur des nanofils « à sommet plat » (*i. e.* où la contrainte est relaxée plastiquement) observés en cathodoluminescence à 150 K, au contraire des nanofils effilés.

On peut donc décrire l'évolution de la longueur d'onde d'émission en fonction du flux utilisé comme suit :

- à faible taux nominal d'indium, celui-ci se concentre au cœur de la structure, et la luminescence se fait sur les zones de plus faible gap ; l'énergie d'émission est donc plus faible que la composition moyenne ne le laisse présager.

- à taux d'indium plus élevé, seuls les nanofils cœur-coquille sans relaxation plastique (*i. e.* les nanofils de teneur en indium la plus faible) luminescent ; la longueur d'onde

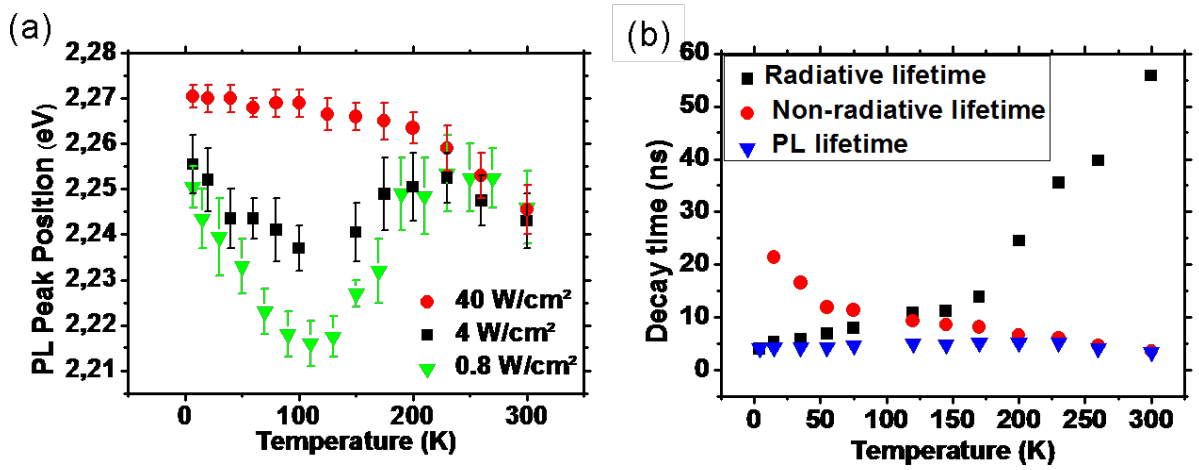


FIGURE 4.2.3: a) Position du pic de photoluminescence en fonction de la température, à trois puissances d'excitation différentes. L'excitation se fait à 244 nm. b) Résultats de photoluminescence résolue en temps sur ce même échantillon (PL Lifetime) dont on extrait les temps de vie associés aux transitions radiatives et non-radiatives.

d'émission correspond donc à une teneur en indium inférieure à la teneur moyenne de l'échantillon.

Phénomènes de localisation

La figure 4.2.3- a présente l'évolution en température de la photoluminescence sous basse puissance d'excitation de l'échantillon n° 1353 (teneur nominale en indium :11 %) ; on observe un décalage d'abord vers le rouge, puis vers de plus hautes énergies, puis encore vers les basses énergies. Ce comportement - dit « luminescence en S » -est très différent de l'évolution classique (monotone) du gap d'un semi-conducteur décrit par la formule de Varshni 1.2.5. Il est le signe de l'existence d'états localisés très radiatifs dans la bande interdite [222, 51]. On voit qu'à des densités de puissance d'excitation plus importantes, on sature progressivement les états localisés, ce qui diminue l'amplitude de la variation jusqu'à retrouver une courbe monotone qui correspond à la seule variation de la bande interdite en fonction de la température.

La courbe « en S » peut s'expliquer par la variation de l'occupation des niveaux localisés en fonction de la température [223, 224]. A très basse température, les porteurs photogénérés relaxent vers des états localisés. Il existe naturellement des barrières de potentiel à franchir pour quitter un état localisé, et à 7 K l'énergie thermique est trop faible pour qu'ils puissent explorer plusieurs états successifs : en conséquence, la répartition des porteurs est aléatoire, et les états les plus profonds ne sont pas nécessairement occupés. Si la température augmente (entre 7 et 100 K dans notre exemple), les porteurs peuvent plus aisément quitter un niveau localisé. On déplace donc la population de porteurs vers

les états de plus basse énergie, et l'énergie de la transition diminue. On remarquera que l'amplitude de la variation observée est très importante par rapport à la variation de la bande interdite sur la même plage de température.

Si on continue à augmenter la température, l'énergie thermique apportée aux porteurs est suffisante pour non seulement quitter le niveau localisé où ils sont liés mais également explorer des niveaux de plus haute énergie ; on commence donc à peupler des niveaux d'énergie plus importante (entre 100 et 200 K sur la figure 4.2.3 - a) et l'énergie moyenne de la transition augmente. Cette délocalisation est visible figure 4.2.3 - b : y sont représentés les résultats d'une étude de photoluminescence résolue en temps. On y mesure le temps de déclin de l'émission, et on en extrait les temps de vie radiatif et non-radiatif :

$$\tau_r(T) = \frac{\tau(T)}{\eta_{int}(T)} \tag{4.2.1}$$

$$\tau_{nr}(T) = \frac{\tau(T)}{1 - \eta_{int}(T)} \tag{4.2.2}$$

où τ, τ_r et τ_{nr} sont les temps de vie (respectivement) mesuré, radiatif et non-radiatif, et η_{int} l'efficacité quantique interne (on fait ici l'approximation $\eta_{int}(T) = \frac{Intensité(T)}{Intensité(4K)}$) [225]. On voit que l'évolution du temps de vie radiatif est faible entre 0 et 175 K mais que la pente augmente brusquement au-delà : ce changement de pente brutal est le signe du changement de dimensionnalité des excitons [225] qui quittent les états localisés pour rejoindre le continuum.

Enfin, à plus haute température, l'énergie de la transition suit la variation de la bande interdite en fonction de la température, qui devient prépondérante par rapport aux effets de localisation.

La description théorique de ce modèle peut être trouvée dans les références [224, 226], et une théorie simplifiée décrivant le comportement à haute température dans la référence [222]. La variation en température de l'énergie d'émission y est décrite par la formule :

$$E(T) = E_g(0\,K) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} - \frac{\sigma^2}{k_B T} \tag{4.2.3}$$

dans laquelle les deux premiers termes du membre de droite sont une loi de Varshni, et σ est un paramètre qui décrit la déviation standard de la densité d'états localisés (considérée comme une gaussienne). Dans notre cas, un ajustement donne une valeur de σ d'environ 30 meV, en accord avec les valeurs de la littérature [222, 224, 227].

On observe également les effets de localisation dans le comportement en puissance de cet échantillon (fig. 4.2.4). On observe un décalage vers le bleu de la luminescence à haute puissance d'environ 15 nm, ainsi qu'une diminution importante de la largeur à mi-hauteur qui passe de 310 meV à 160 meV. On peut l'expliquer par la saturation des états localisés à basse énergie, alors que les états dans la bande de conduction sont bien plus nombreux :

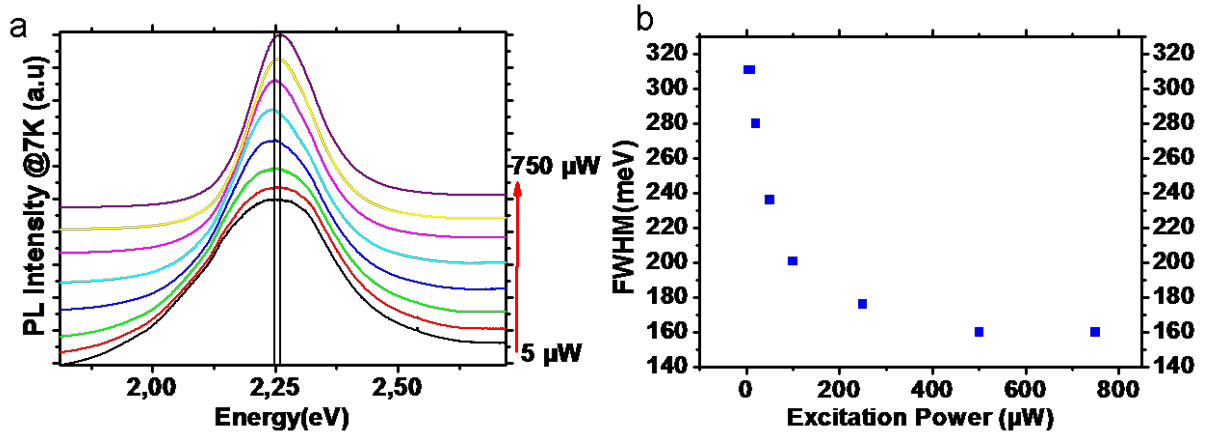


FIGURE 4.2.4: a) Spectres de photoluminescence normalisés de l'échantillon n° 1353 (flux nominal In 11 %, fils effilés) pris à différentes puissances d'excitation (excitation 244 nm). b) Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic principal.

la largeur à mi-hauteur à haute puissance d'excitation reflète donc la distribution des états délocalisés du continuum. On voit d'ailleurs clairement que la queue à basse énergie du pic de PL diminue, alors que la pente du côté des hautes énergies est moins affectée.

Sur aucun des échantillons on n'observe (à basse puissance d'excitation) une diminution monotone de l'énergie de photoluminescence telle que décrite par la loi de Varshni : la localisation joue donc un rôle important dans la luminescence de tous nos échantillons. La courbe « en S » ne peut pas être observée de façon aussi marquée sur tous les échantillons, ce que nous attribuons à la relative largeur des pics observés, qui contiennent parfois plusieurs contributions. L'importance des effets de localisation est visible dans une étude de la tenue en température de la luminescence. En effet, la recombinaison non-radiative des porteurs se fait sur des impuretés ou des défauts [6], en particulier les dislocations [228, 229] : la localisation des porteurs est donc un phénomène très important car elle empêche leur diffusion jusqu'aux centres de recombinaison non-radiatifs [230]. De fait, l'intensité de l'émission diminue quand la température augmente car la longueur de diffusion des excitons augmente progressivement. La valeur du « Stokes Shift », c'est à dire la profondeur de localisation, est connue pour augmenter avec le taux d'indium aussi bien dans les puits quantiques InGaN/GaN [231] que dans les couches épaisses [221] ; en conséquence nous observons une meilleure tenue en température de la luminescence quand le taux nominal d'indium augmente (fig. 4.2.5 - a).

Enfin, on voit figure 4.2.5 - b que l'existence de ces états localisés augmente considérablement la tenue en température de l'émission provenant de l'InGaN par rapport à celle du GaN (représenté ici par le signal du bord de bande et par l'émission des paires donneur-accepteur, notées DAP sur la figure) : le rapport d'intensité entre 7 et 300 K est d'un ordre de grandeur plus important pour l'InGaN. On notera que l'émission dans la

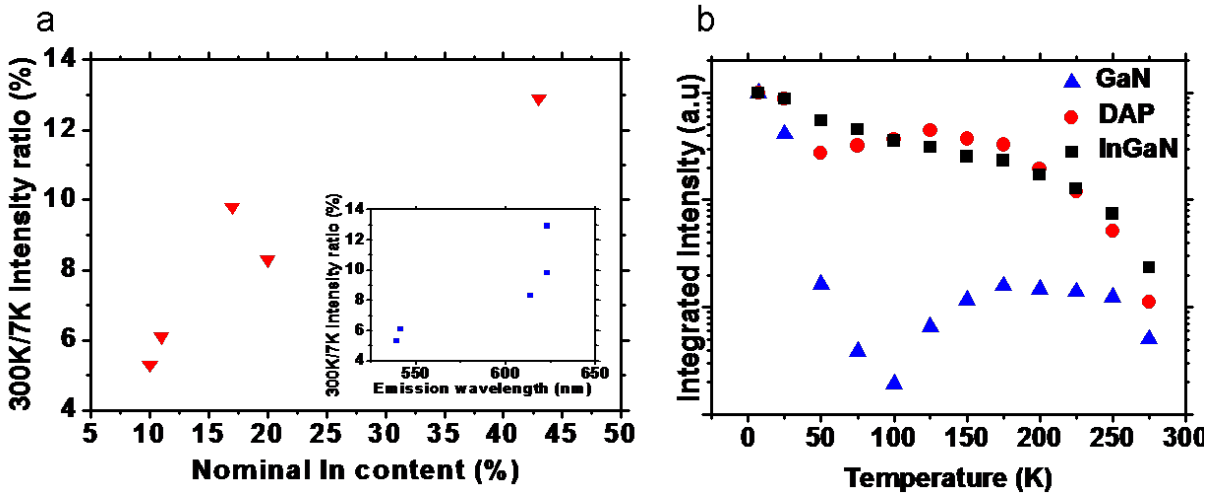


FIGURE 4.2.5: a) Variation de l'intensité relative à température ambiante en fonction du taux d'indium dans les flux nominaux (insert : en fonction de la longueur d'onde d'émission). b) variation de l'intensité relative des différentes contributions d'un spectre de photoluminescence de nanofils InGaN/GaN (échantillon n° 1341)

gamme 3,0 - 3,3 eV, attribuée aux paires donneur accepteur peut inclure également une contribution de la bande non-identifiée décrite en 4.2.

On remarquera que les effets de localisation/délocalisation ne sont pas visibles sur les échantillons réalisés avec un flux In important (n° 1424 par exemple, fig.4.2.6) : l'énergie d'émission est très peu affectée par la variation de la température et la largeur du pic ne varie pas avec la puissance d'excitation sur une gamme comparable avec la figure 4.2.4 (qui menait sur un échantillon sans relaxation plastique à une diminution de la largeur de l'émission d'un facteur 2). Si la grande largeur de l'émission peut rendre une « courbe en S » moins visible, on devrait pouvoir observer une variation de largeur à mi-hauteur. Nous pouvons l'expliquer de deux façons : soit la densité d'états localisés dans chaque nanofil est beaucoup plus importante sur l'échantillon réalisé avec un flux In élevé et on ne peut les saturer à densité de puissance d'excitation égale, soit nous sommes sensibles à une distribution de composition d'un nanofil à l'autre plus large.

On a représenté figure 4.2.7 les spectres de micro-photoluminescence de nanofils InGaN/GaN dispersés (couchés) sur un substrat Si : par l'utilisation d'un objectif de microscope, on peut focaliser le faisceau laser sur une zone de l'ordre d'un micron de diamètre, et donc observer la luminescence d'un nanofil unique ou de quelques nanofils. On observe alors une luminescence large, ainsi que des pics très fins (entre 1 et 4 meV de largeur à mi-hauteur dans notre exemple) attribués à des états localisés. Comme visible figure 4.2.7 - b, les pics fins à plus haute énergie disparaissent lorsque la température augmente, signe que les porteurs localisés sur ces états sont thermiquement excités et rejoignent les états de plus basse énergie.

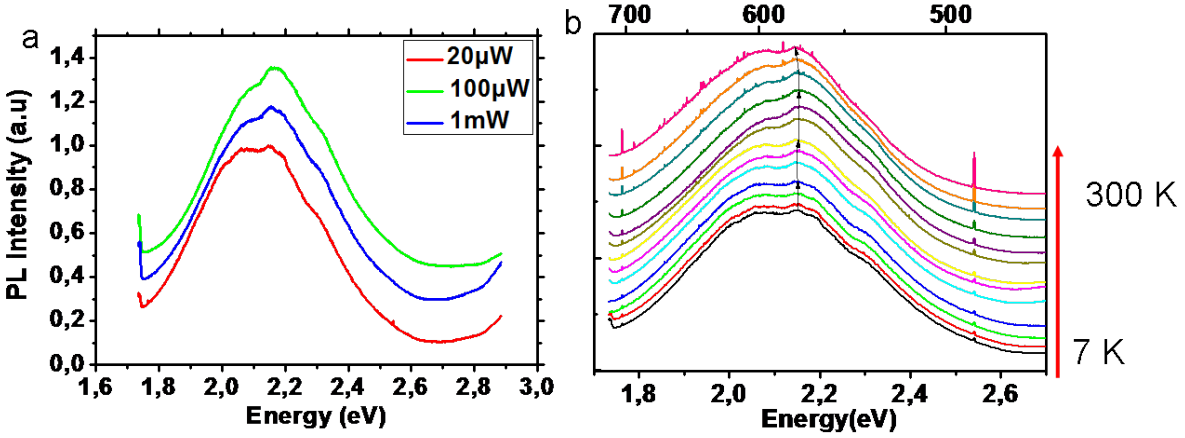


FIGURE 4.2.6: Spectres de photoluminescence de l'échantillon n° 1424 (mélange de nanofils relaxés plastiquement et élastiquement) pris a) à différentes puissances et b) à différentes températures.

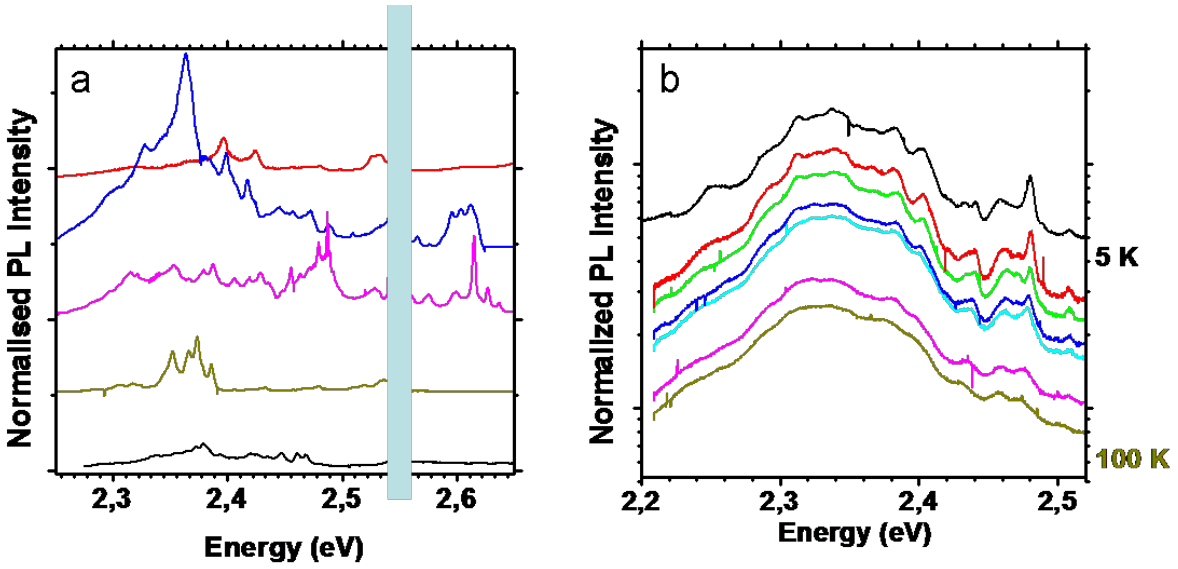


FIGURE 4.2.7: a) spectres de micro-photoluminescence de nanofils InGaN/GaN uniques à 7 K (excitation laser 244 nm). On a caché le second ordre du laser à 2,55 eV. b) Spectres de micrp-PL d'un nanofil InGaN/GaN pris à différentes températures.

Origine de la localisation

La localisation des porteurs joue un rôle très important dans les performances des LEDs InGaN/GaN : elle limite la diffusion des porteurs jusqu'aux nombreuses dislocations présentes dans les hétérostructures. L'origine de ces niveaux localisés est encore peu claire ; on a longtemps proposé l'existence de variations locales importantes de la composition formant des agrégats InN (ou InGaN riches In) de plusieurs nanomètres dans le matériau, mais des études récentes de tomographie par sonde atomique sur des puits quantiques InGaN/GaN ont montré que les agrégats observés en TEM sont causés par l'exposition au flux électronique [232, 233] et que dans les structures non exposées les fluctuations locales de composition sont faibles et ne diffèrent pas de ce que l'on attend d'un alliage aléatoire [234].

Si l'on doit éliminer l'hypothèse de fluctuations importantes de la composition locale, on peut néanmoins envisager des mécanismes de localisation alternatifs. On a prédit la possibilité d'une localisation des trous sur des chaînes In-N-In formées spontanément lors de la croissance [235, 236] - *i. e.* sur des centres de localisation résultant de l'arrangement local aléatoire des atomes, sans nécessiter de déviation par rapport à la composition moyenne ni de force menant à une organisation de l'alliage. Des expériences indépendantes d'annihilation de positrons [237] et de photoluminescence [238] ont montré la très faible échelle de la localisation, ce qui semble corréler cette hypothèse. Nous considérons donc qu'il s'agit du principal facteur de localisation des porteurs dans nos structures.

D'autres mécanismes ont été avancés pour expliquer la localisation dans les puits quantiques : fluctuations de l'épaisseur (d'une monocouche) [232] ou passivation des dislocations par une réduction locale de celle-ci [46]. S'ils ne peuvent s'appliquer à nos structures, ces mécanismes peuvent coexister avec l'influence des chaînes In-N-In dans les puits, et à eux tous expliquer la très bonne luminescence des puits InGaN bleus à température ambiante (pour donner un exemple, dans la référence [237] l'intensité à 300 K de puits $In_{0,15}Ga_{0,85}N/GaN$ vaut 80 % de sa valeur à 7 K, contre 0,3 % pour la même structure sans indium). Pour un résumé de la littérature sur le sujet, voir par exemple [45].

Emission autour de 3 eV

Certains échantillons de nanofils InGaN/GaN réalisés avec un taux In nominal faible (*i. e.* dont la majorité des nanofils présentent un sommet effilé) présentent en photoluminescence une bande large entre 2,6 et 3,2 eV (390 - 480 nm), dont l'intensité augmente avec la température et est maximale entre 100 et 180 K environ, avant de disparaître complètement (voir fig. 4.2.8, dans le cas d'un échantillon au taux nominal d'In de 17 %). Nous attribuons cette augmentation d'intensité à une alimentation thermiquement activée des centres (quels qu'ils soient) qui participent à l'émission de cette bande ; la disparition

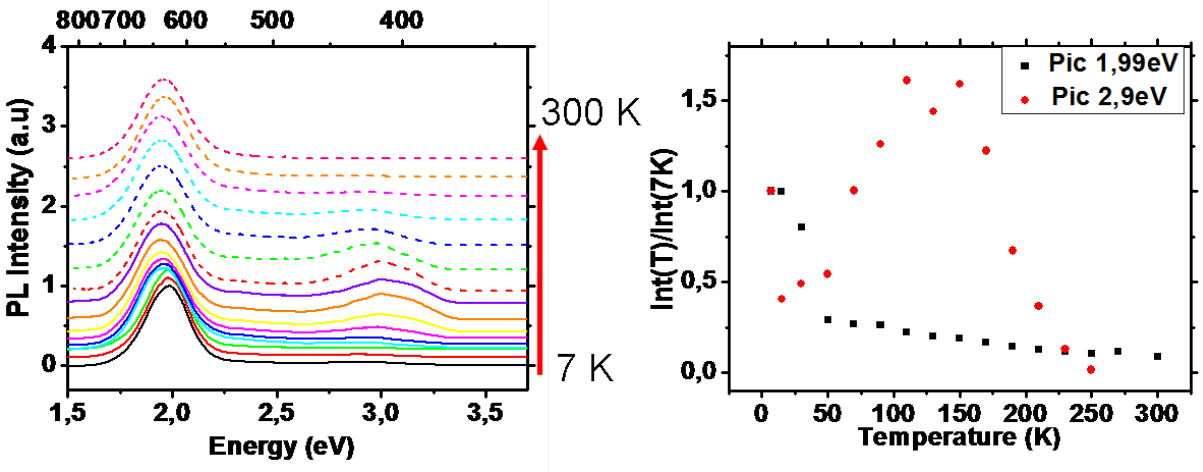


FIGURE 4.2.8: a) spectres de photoluminescence de l'échantillon n° 1354 (taux In nominal :17 %) pris à différentes températures. b) évolution en température des intensités respectives des deux bandes d'émission visibles (normalisées à leur valeur à 7 K)

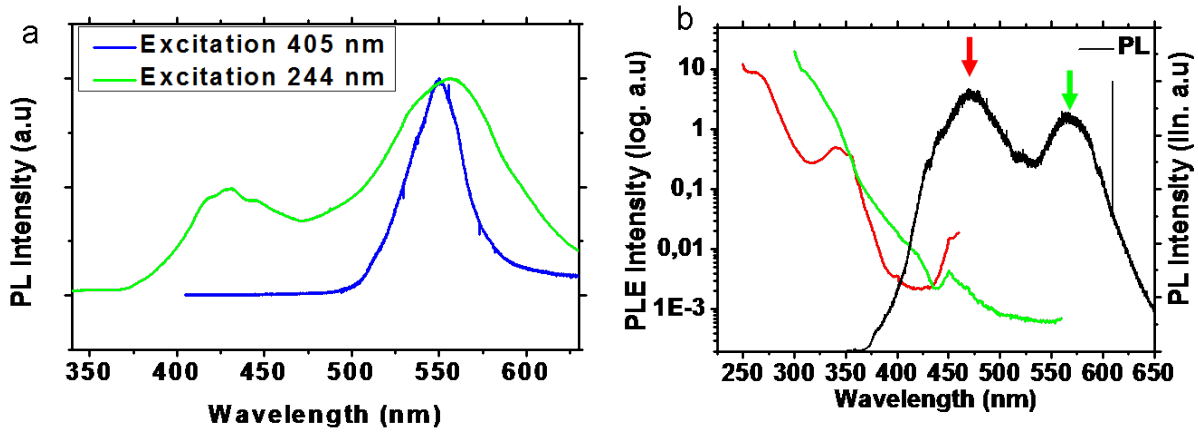


FIGURE 4.2.9: a) spectres de photoluminescence à 150 K de l'échantillon n° 1353 réalisés en excitant avec un laser à 244 nm ou à 405 nm : dans le premier cas seulement on détecte une bande de luminescence entre 2,6 et 3,2 eV (390 - 475 nm environ). b) Spectre de photoluminescence à 150 K (en noir) réalisé avec une excitation à 340 nm et spectres d'excitation de photoluminescence à 470 nm et 570 nm normalisés à l'intensité d'émission de la lampe utilisée (respectivement rouge et vert).

de cette émission à haute température est due à l'activation de centres de recombinaison non-radiatifs. Un tel comportement a été observé pour des boîtes quantiques InAs/GaAs [239, 240], et récemment dans des couches ZnMgO [241].

Afin de déterminer d'où provient cette luminescence et d'où proviennent les porteurs qui contribuent à cette alimentation thermiquement activée, nous avons réalisé des études de photoluminescence en variant l'énergie d'excitation (figures 4.2.9 - a et -b). Tout d'abord, il est marquant de constater fig. 4.2.9 - a qu'en excitant avec un laser à 405 nm,

donc à une énergie inférieure au gap de GaN, on n'observe aucune contribution dans la gamme 2,6-3,2 eV (390 - 480 nm) à 150 K, alors que l'émission inconnue atteint pourtant son amplitude maximale à cette température quand on excite l'échantillon à 244 nm. Les porteurs qui vont produire cette émission sont donc photogénérés dans une phase dont la bande interdite se situe entre 3,5 eV (gap de GaN, le plus grand des matériaux en présence) et 3,06 eV (soit l'énergie des photons à 405 nm). Une expérience d'excitation de photoluminescence pourrait sans doute apporter plus de précisions, mais nous n'avons pas pu identifier clairement cette émission lors de nos mesures (fig. 4.2.9 -b) : en excitant au-dessus du gap de GaN, nous retrouvons sur ce montage le pic à 570 nm déjà décrit, mais également une bande large à 470 nm jusqu'à présent non observée. Nous n'expliquons pas pour le moment cette disparité ; la puissance d'excitation très faible sur le montage de PLE est la principale différence notable, mais la bande que nous cherchons à étudier est bien visible sur les spectres pris sur l'autre montage à faible puissance. Nous considérons que l'excitation à 340 nm utilisée sur le montage de PLE suffit à exciter tous les matériaux qui composent le nanofil. Malgré cette différence dans les spectres observés, on peut tout de même tirer quelques indication intéressantes. En particulier, le spectre de PLE mesuré en détectant l'émission à 570 nm (*i. e.* sur le pic d'émission principal) montre une absorption continue sans augmentation notable quand l'énergie passe au-dessus de la bande interdite de GaN (autour de 360 nm) : si l'on considère qu'une partie non-négligeable du rayonnement est alors absorbée dans le GaN qui forme la base des structures et la coquille, il semble donc qu'il y ait peu de transfert de porteurs vers le cœur InGaN. Seuls les porteurs photogénérés dans l'InGaN s'y recombinent.

Conclusions

Nous avons réalisé des nanofils InGaN sur base GaN en conditions riches azote, et observé une variation marquée de la morphologie en fonction du taux nominal d'indium. Un flux nominal faible mène à une concentration de l'indium au centre des nanofils, dont le sommet est effilé. La séparation de phases radiale spontanée permet d'obtenir une relaxation des contraintes entièrement élastique malgré une différence de paramètre de maille importante entre le cœur **InGaN et le GaN qui forme la base et la coquille. Un flux plus élevé donne naissance à un mélange avec des nanofils à sommet plat où la relaxation des contrainte est plastique et la composition homogène. Nous avons proposé un mécanisme de croissance qui met en jeu l'interaction de la cinétique de croissance et de la tendances de l'InGaN à la séparation de phases : après la nucléation d'un îlot 3D au sommet de la base GaN, les adatomes In s'incorporent préférentiellement sur les zones de paramètre de maille élevé.**

Dans tous les cas, la luminescence semble se limiter aux nanofils où la

relaxation des contraintes est uniquement élastique. La luminescence est dominée par des effets de localisation qui permettent une bonne tenue en température de l'émission (IQE entre 5 et 14 %) mais entraîne une sensibilité importante à la température et à la puissance d'excitation.

Chapitre 5

Insertions nanométriques d'InGaN dans les nanofils GaN

On a vu dans le chapitre précédent comment la croissance de sections longues d'InGaN sur des nanofils GaN peut résulter en une séparation de phases spontanée qui permet une bonne efficacité radiative en dépit de l'absence de confinement. Nous avons donc réalisé des insertions fines (entre 3 et 15 nm) dans les mêmes conditions de croissance, dans le but de mettre à profit ces bonnes propriétés optiques. De telles insertions fines nous permettent également d'étudier plus en détails le processus de nucléation de l'InGaN sur les nano-colonnes GaN. Un grand nombre de résultats de ce chapitre ont été décrits dans la référence [242].

5.1 Croissance

Nous avons fait croître des nanofils GaN au sommet desquels nous avons déposé 3 insertions InGaN séparées par des barrières GaN ; dans certains cas de l'InGaN non recouvert

n°	Ts (°C)	InGaN (nm)	Barrières (nm)	GaN final (nm)	Notes
1389	590	3-4	15	80	In nominal : 17 %
1619	650	15	5	15	
1621	650	8	5	15	
1649	650	15	10	20	
1666	665	15	10	20	
1671	665	3	10	15	
1672	665	3	5	15	In nominal 5%

TABLE 5.1: Structure et conditions de croissance des échantillons d'insertions InGaN/GaN. Les dimensions ont été mesurées par TEM. On a déposé respectivement 15 et 4 nm d'InGaN - composition nominale 11 % In - au sommet des échantillons 1671 et 1672.

de GaN a été déposé au sommet dans des conditions similaires à celles des insertions. La séquence de croissance la plus courante est visible fig. 5.1.1 -a. Toutes les insertions (sauf exceptions précisées dans le tableau 5.1) ont été réalisées avec un taux nominal In de 11 % dans des conditions riches azote (rapport III/V d'environ 1/6), *i. e.* dans des conditions similaires aux nanofils InGaN sans relaxation plastique décrits dans le chapitre 4. Au contraire, les barrières GaN ont été déposées en conditions riches métal (III/V ∼1,1) pour maximiser la diffusion des adatomes [103] et obtenir un matériau de bonne qualité malgré la température faible (650°C). En effet, l'incorporation de l'indium n'est possible que dans une gamme de température nettement inférieure à la température de croissance des nanofils GaN - bien que dans le cas des nanofils GaN MBE, la croissance polarité azote permet d'incorporer l'indium à plus haute température qu'en polarité métal [243, 219] (fig.5.1.1 -b) . La température a été maintenue constante pendant la croissance de l'hétérostructure afin d'éviter toute décomposition de l'InGaN. Une première couche de GaN a été déposée à basse température avant la première insertion InGaN afin de recouvrir les impuretés qui auraient pu se déposer sur la facette terminale du nanofil GaN au cours du temps nécessaire à la baisse de 150°C de la température du substrat (environ 10 min) ; chaque étape de croissance de GaN en conditions riches métal a été suivie d'une interruption de la croissance sous flux d'azote actif pendant 15 s pour consommer le gallium en excès.

Dans la suite de ce manuscrit, on trouvera parfois l'appellation « nano-dots » pour les insertions InGaN : ce terme est choisi par analogie avec les boîtes quantiques (« quantum dots ») régulièrement décrites dans la littérature. L'épaisseur importante de nos insertions fait que nous attendons un confinement quantique faible (voire inexistant), aussi nous n'utilisons pas le terme « boîte quantique ».

5.2 Morphologie

On trouvera fig. 5.2.1 les micrographies HRTEM de nanofils représentatifs des échantillons n° 1621 et 1619. Les insertions InGaN (plus sombres sur les images) sont enchâssées dans le corps du nanofil et séparées de la surface par une couche latérale de GaN. Elles ont la forme de pyramides tronquées et présentent des flanc inclinés assimilables à des facettes $(1\bar{1}0x)$, avec un sommet plat (facette $(000\bar{1})$). Cette forme est comparable à celle des boîtes quantiques obtenues par un mode de croissance Stranski-Krastanow sur substrat GaN [244], mais le rapport hauteur/diamètre est bien plus élevé dans le cas des insertions dans les fils [245, 244]. Dans notre cas, l'angle entre les surfaces latérales et les plans $\{000\bar{1}\}$ est compris entre 45 ° et 55 °, et augmente avec l'épaisseur (donc le volume) de l'insertion. Les facettes latérales sont donc bien plus inclinées que dans le cas des îlots Stranski-Krastanow - voir par exemple qu'en MOCVD les facettes latérales sont de type

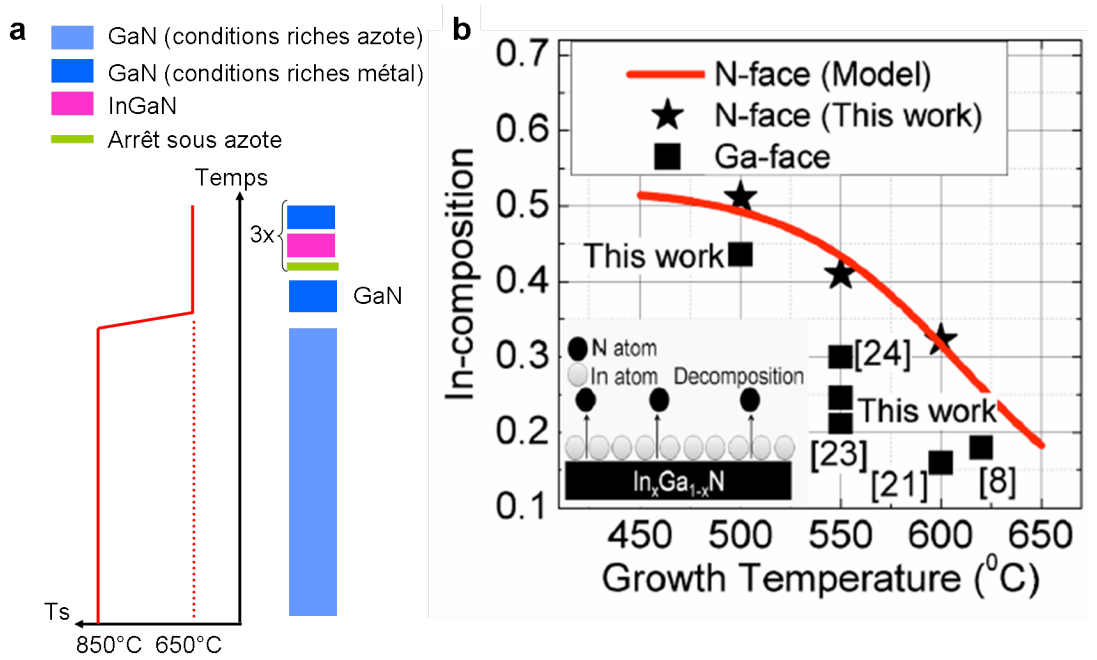


FIGURE 5.1.1: a) schéma des structures réalisées et évolution de la température du substrat pendant la croissance. b) Taux maximal d'indium incorporé dans les deux polarités pendant la croissance plan c d'un alliage InGaN en fonction de la température du substrat. Tiré de [219] - « this work » se réfère donc à cette référence.

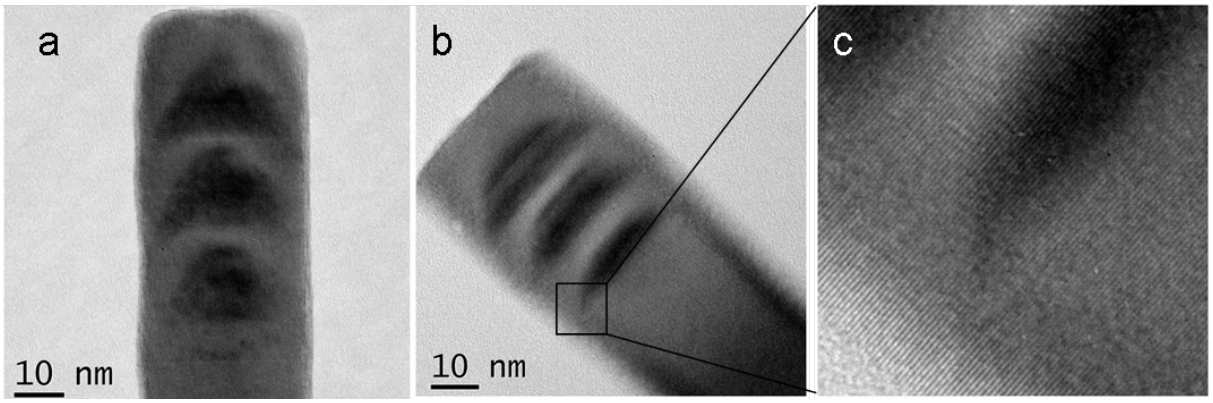


FIGURE 5.2.1: Micrographies HRTEM d'insertions InGaN dans des nanofils GaN. a) épaisseur : 15nm environ (éch. n° 1619), b) épaisseur 8 nm environ (ech. n° 1621). c) zoom sur une des insertions de l'échantillon n° 1621.

$(1\bar{1}03)$, inclinées de 32 ° par rapport aux plans c.

Influence de la contrainte sur le rapport d'aspect

L'augmentation de l'inclinaison des facettes avec le volume a déjà été observée pour des nanostructures obtenues par un mode de croissance Stranski-Krastanow (boîtes quantiques InAs/GaAs [246] ou InGaN/GaN [247] par exemple). Cette tendance indique que

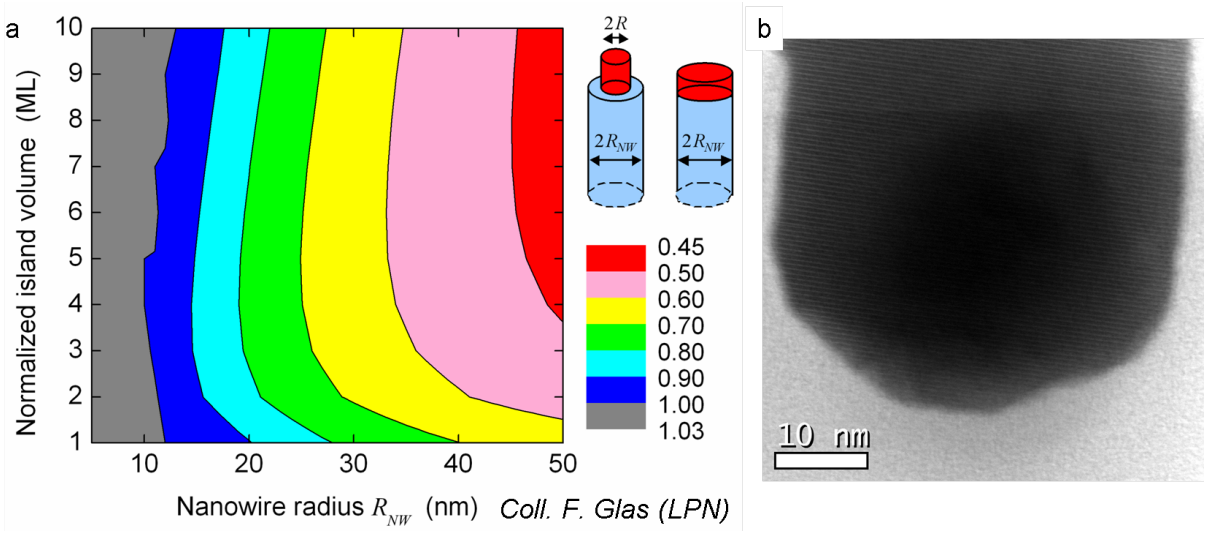


FIGURE 5.2.2: a) Rapport entre l'énergie d'un îlot cylindrique InGaN au sommet d'un nanofil GaN et l'énergie du même volume d'InGaN dont le diamètre est égal à celui de la base (désaccord de maille avec GaN dans les deux cas :4%). b) Micrographie STEM de l'échantillon n° 1671 montrant la dernière boîte InGaN non recouverte.

la relaxation des contraintes joue un rôle important dans la morphologie de ces nanostructures. En effet, comme décrit dans les références [248] et [249] la forme d'un îlot tridimensionnel est fixée par le rapport entre les énergies des différentes facettes et l'énergie élastique stockée dans le cristal (qui augmente avec son volume). L'énergie élastique stockée dans le cristal peut être écrite

$$E_{el} = \Sigma_0 m^2 V R \tag{5.2.1}$$

où Σ_0 est une combinaison des coefficients élastiques du matériau, m le désaccord de maille, V le volume de l'îlot et R un paramètre qui prend en compte la relaxation élastique de la contrainte (si $R = 0$, la relaxation est complète et si $R = 1$ l'îlot est parfaitement contraint sur le substrat) [249]. R dépend bien évidemment de la forme de l'îlot, et diminue si le rapport hauteur/diamètre de l'îlot augmente. De manière générale, au cours de la croissance d'un îlot tridimensionnel contraint sur un substrat, des facettes latérales plus inclinées deviennent de plus en plus favorables même si leur énergie est supérieure à celle d'autres facettes moins inclinées. Sans la nécessité de relaxer la contrainte emmagasinée, il n'y a pas de force poussant à une modification de l'orientation des facettes des nanostructures - l'énergie de surface des facettes ne varie pas au cours de la croissance. Si la forme générale de la structure doit être modifiée - par exemple à cause du diamètre fini de la base GaN - on verra d'autres facettes moins favorables apparaître, mais sans faire disparaître les facettes déjà présentes.

On voit donc que la morphologie de nos insertions InGaN est dominée par la relaxation des contraintes : si le faible diamètre de la base permet d'accomoder plus aisément les

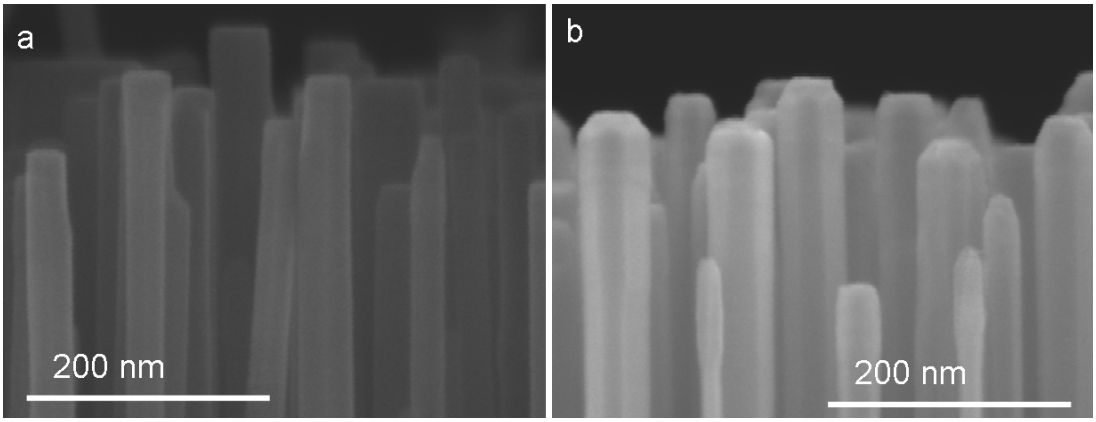


FIGURE 5.2.3: Micrographies MEB du sommet de nanofils GaN contenant trois insertions InGaN de a) 8 nm et b) 15 nm d'épaisseur (échantillons n° 1621 et 1619, respectivement)

contraintes en laissant la base se déformer, l'énergie élastique restante est suffisante pour entraîner une modification de la forme de l'insertion. Cette observation est confirmée par une étude théorique (réalisée par F. Glas au *Laboratoire de Photonique et Nanostructures* à Marcoussis) qui visait à calculer l'énergie d'un îlot cylindrique d'InGaN placé au sommet d'une colonne GaN. L'énergie élastique de la structure est calculée par éléments finis et l'énergie de surface des facettes latérales de l'îlot est prise égale à 1.8 $J.m^{-2}$ [250] ; le diamètre de l'îlot a été laissé libre de varier. On peut ensuite comparer l'énergie de la configuration la plus favorable à celle d'un disque InGaN de même volume et même composition mais de diamètre égal à celui de la base GaN. Les résultats de ce calcul sont présentés figure 5.2.2 - a pour un désaccord de maille de 4 % (correspondant à une teneur en indium de 35 % environ). On voit qu'au-delà d'un certain diamètre de nanofil, faire nucléer un îlot au sommet de la colonne GaN permet un gain énergétique substantiel par rapport à une couche homogène qui recouvre toute la facette terminale. Le modèle utilisé est trop simple (par exemple par l'utilisation d'une géométrie cylindrique) pour être utilisé de façon quantitative, mais l'importance de la réduction d'énergie calculée - jusqu'à 55 % - nous rend confiants quant à la robustesse de la conclusion que nous en tirons.

Sur les micrographies HR-TEM telles que figure 5.2.1 - c on n'observe pas de couche de mouillage, ce qui laisse supposer que la croissance de l'InGaN est du type Volmer-Weber plutôt que Stranski-Krastanow. Afin d'obtenir plus d'information sur le mode de croissance, nous avons observé au STEM des nanofils InGaN/GaN au sommet desquels on a déposé une dernière couche d'InGaN similaire aux insertions encapsulées dans le corps du fil (fig. 5.2.2 - b). On voit que l'InGaN au sommet est bien sous la forme d'un îlot facetté, dont il est difficile de dire avec certitude s'il occupe toute la surface supérieure.

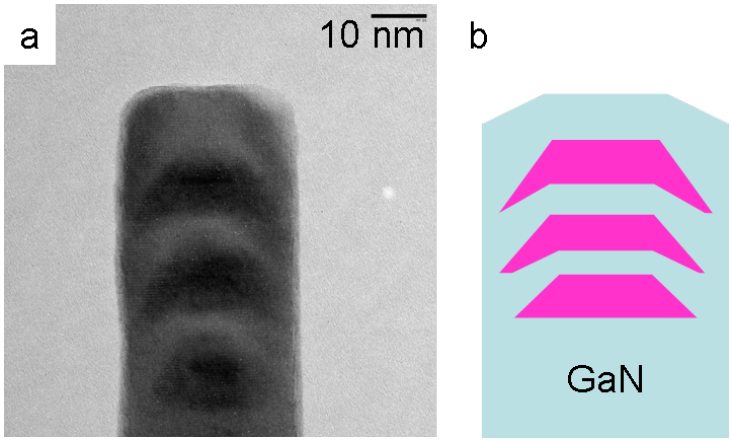


FIGURE 5.2.4: a) Micrographie HRTEM d'un nanofil de l'échantillon n° 1619 ; b) schéma de la morphologie des insertions

Encapsulation des insertions

Si l'on compare la morphologie des échantillons n° 1619 et n° 1621 (respectivement figure 5.2.3 - b et - a), on remarquera que les nanofils présents sur le premier présentent un sommet facetté alors que le second échantillon - dont les insertions sont épaisses de 8 nm environ contre 15 nm pour le n° 1619 - présente des nanofils à sommet plat. Nous attribuons cela à une encapsulation conforme des insertions par les barrières GaN : dans le cas des boîtes quantiques GaN Stranski-Krastanow encapsulées par AlN, l'encapsulation débute par un mouillage conforme de l'îlot par la barrière jusqu'à une épaisseur de 3-4 monocouches avant de commencer à remplir préférentiellement l'espace entre les îlots pour aboutir à une surface plane [251]. Dans notre cas, si la quantité de GaN déposée est faible et les insertions épaisses, la surface supérieure de la barrière reproduit en partie la morphologie facettée de l'îlot sous-jacent. Cette encapsulation conforme est visible également dans la morphologie de l'interface inférieure des insertions (fig. 5.2.4). Au vu des conditions de croissance -basse température de substrat, conditions riches gallium - on s'attend à une encapsulation aussi bien latérale qu'axiale du fait d'une croissance latérale non-négligeable de GaN (voir en 6.1 pour plus de détails). Cette encapsulation latérale permet d'isoler complètement l'insertion de la surface libre, on s'attend donc à une influence limitée des états de surface sur la luminescence des nano-dots InGaN dans les nanofils GaN.

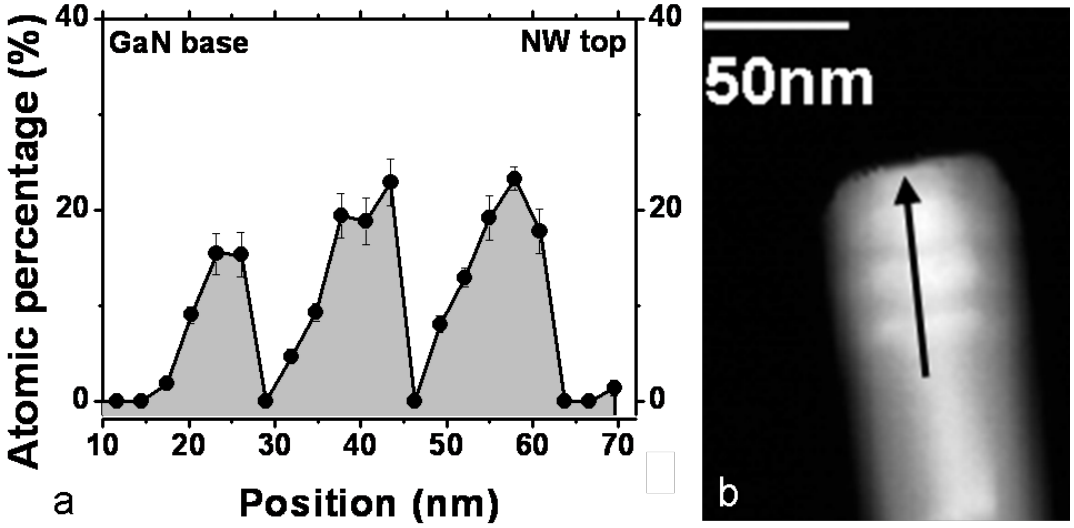


FIGURE 5.3.1: a) Variation du taux d'indium dans le matériau mesuré au cours d'un balayage EDX le long de l'axe du nanofil, b) micrographie STEM de ce nanofil montrant la direction du balayage.

5.3 Interaction contrainte - composition dans les insertions InGaN

La figure 5.3.1 présente la variation du taux d'indium le long d'un nanofil GaN contenant trois insertions InGaN (échantillon n° 1649). On y distingue clairement les trois insertions ; le taux d'indium redescend à 0 entre les insertions, ce qui indique que le volume excité par le faisceau est plus petit que l'épaisseur de la barrière GaN (environ 10 nm). On peut remarquer deux tendances marquantes : tout d'abord le profil de concentration de chaque insertion est asymétrique, et la concentration en indium est plus importante au sommet qu'à la base ; ensuite la première insertion est moins riche en indium et plus fine que les suivantes. Cette dernière tendance est également discernable sur les images HR-TEM fig. 5.2.1 - a et - b.

L'enrichissement en l'espèce de plus grand paramètre de maille du sommet des îlots par rapport à la base a déjà été observé dans les boîtes Stranski-Krastanow Ge/Si [252] et InGaAs/GaAs [253]. Un phénomène similaire a également été signalé dans des structures comparables aux nôtres par une équipe du *Paul-Drude Institut für Festkorperelektronik* de Berlin, qui l'a attribuée à l'incorporation d'indium liquide qui surnagerait à la surface pendant la croissance. Nous ne considérons pas que cette explication soit valable pour nos structures car si un film d'indium liquide couvrait la surface on s'attendrait à une morphologie très différente (voir chapitre 6.1). Nous proposons donc que le gradient observé est causé par un mécanisme différent, et nous allons ici tenter de proposer des éléments d'explication.

La croissance d'un alliage est un phénomène complexe, et la composition finale du matériau ne reflète pas nécessairement les flux atomiques utilisés. On a déjà vu que la température peut limiter l'incorporation d'un des éléments : dans le cas de l'InGaN, c'est l'incorporation de l'indium qui sera sensible à la température [218, 219], du fait de la liaison In-N plus longue et plus faible que Ga-N. Les adatomes en excès vont surnager en surface [254], et peuvent former une couche continue à la surface qui influence de façon importante la croissance en facilitant la diffusion des adatomes [255] (voir chap. 6). De manière générale, la différence de longueur des différentes liaisons va influencer à la fois l'incorporation des différents types d'adatomes dans l'alliage, et la capacité de celui-ci à former une phase homogène. Nous allons ici décrire brièvement deux phénomènes qui peuvent expliquer le gradient de composition observé en EDX.

Tendance naturelle à la démixion

Dans la description classique d'un alliage, comme dans celle d'une solution liquide, la miscibilité des phases est décrite par l'évolution d'une fonction d'état thermodynamique (« Energie libre d'excès ») qui est définie comme la différence d'énergie entre l'état de la solution - liquide ou solide - et une solution idéale parfaitement homogène. Celle ci est exprimée sous la forme classique

$$G^E = H^E - TS^E \tag{5.3.1}$$

où H^E est la modification de l'enthalpie, *i. e.* de l'énergie nécessaire pour séparer tous les atomes les uns des autres, et S^E celle de l'entropie du système. On voit aisément de quelle manière la miscibilité d'un alliage agira sur son entropie ; le terme $H^E = \Omega x(1-x)$ recouvre lui principalement la contrainte microscopique présente dans l'alliage. En effet, l'insertion dans un réseau cristallin de plusieurs types d'atomes occupant les mêmes sites (dans notre cas In et Ga) implique de faire cohabiter dans le réseau des liaisons atomiques de longueurs différentes. Le réseau cristallin sera donc localement distordu, les liaisons étirées, comprimées ou déviées. Le terme Ω, dit *paramètre d'interaction* mesure l'intensité de cette contrainte, il a été évalué théoriquement autour de 25000-26000 joules/mole pour l'InGaN [205, 208].

La stabilité des alliages $In_xGa_{1-x}N$ a été étudiée par plusieurs groupes [205, 208], qui ont montré qu'InN et GaN sont immiscibles sur une grande gamme de composition : on a longtemps proposé que la localisation des porteurs observée dans les puits quantiques InGaN/GaN par des études de luminescence se faisait sur des zones très riches en indium formées par décomposition spinodale. Cependant, cette tendance n'est vraie que pour un matériau relaxé : dans le cas de la croissance d'une couche contrainte, il faut prendre en compte l'énergie élastique engendrée par la relation d'épitaxie avec le substrat [256, 257, 208, 258]. Il a été montré que la croissance sur un substrat GaN peut supprimer la

séparation de phase, et rendre la croissance d'un alliage homogène favorable pour des taux d'indium allant au-delà de 50 % [208, 258] - de fait, des études récentes tendent à prouver que les puits quantiques InGaN/GaN sont formés d'un alliage homogène [232, 233]. Dans le cas d'îlots tridimensionnels, le degré de contrainte varie selon la distance par rapport au substrat : au sommet des nanostructures, la séparation de phases peut être favorisée, et on peut donc y voir apparaître des zones de forte concentration en indium [259, 213].

A l'intérieur de la zone d'instabilité, on va s'intéresser à la concavité de la fonction $G^E(x)$: si $\frac{\partial^2 G^E}{\partial x^2}$ est positive (courbe convexe), toute séparation de phase augmentera l'énergie libre du système, au contraire si cette valeur est négative il est intéressant énergétiquement de former deux phases distinctes (même si l'amplitude de la séparation est infinitésimale). Dans le premier cas, on peut donc avoir un alliage métastable, alors que dans l'autre partie de la zone d'instabilité on pourra avoir une séparation de phase complète de l'alliage, commencant par une variation infinitésimale de composition (si la diffusion est suffisamment importante dans le matériau). Ce mécanisme de séparation de phase est couramment appelé *décomposition spinodale* (du nom de la courbe séparant les zones de stabilité et d'instabilité).

« Compositional pulling »

L'hétéroépitaxie de deux matériaux de paramètres de maille différents s'accompagne nécessairement de l'apparition d'une contrainte élastique, comme nous l'avons décrit en 1.2. Si le matériau déposé est un semiconducteur binaire - GaN, InP, AlAs, etc - la couche peut relaxer ces contraintes en adoptant un mode de croissance en îlots ou par l'apparition de dislocations à l'interface. Dans le cas de la croissance d'un alliage ternaire $A_xB_{1-x}C$, le niveau de contrainte dépendra naturellement de la composition (si les deux binaires AC et BC ont des paramètres de maille différents). Un modèle a été développé par Larché et Cahn [260] pour traiter le cas d'une méthode de croissance en équilibre (épitaxie en phase liquide). On peut alors exprimer l'énergie libre d'excès par mole G^E pour une couche d'alliage (très mince, et complètement contrainte sur le substrat) sous la forme [256, 260] :

$$G(x) = x\mu_{AC} + (1-x)\mu_{BC} + \eta^2\sigma(x-x_0)^2 \tag{5.3.2}$$

avec $\mu_{\alpha\beta}$ le potentiel chimique de la phase $\alpha\beta$, σ une combinaison des coefficients élastiques du matériau (qui dépend de l'orientation et de la structure cristalline), $\eta = \frac{1}{a}\frac{\partial a}{\partial x}$ un coefficient d'extention chimique du paramètre de maille et x_0 la valeur de composition donnant un accord de maille parfait avec le substrat. Avec une telle approche, et en considérant l'équilibre entre une phase liquide qui contient les éléments qui vont participer à la croissance on peut alors calculer la composition effective x de l'alliage sous la forme

$$x - x_0 = Q(x_{nom} - x_0) \tag{5.3.3}$$

où x_{nom} est la composition de la phase liquide et Q un facteur complexe qui fait intervenir σ, η et le paramètre d'interaction du matériau Ω déjà présenté.

On voit donc que dans le cas d'une croissance en équilibre avec une phase liquide, la composition de l'alliage est « tirée » vers la valeur minimisant l'énergie élastique du système - d'où l'appellation anglophone de « *compositional pulling* » ou de « lattice latching ». Ce modèle a été développé pour l'étude de couches bidimensionnelles fines, dans lesquelles la contrainte est homogène, et donc également la composition ; au cours de la croissance de couches épaisses, l'apparition de dislocations permet de relaxer progressivement les contraintes, et au-delà d'une certaine épaisseur (où l'on observe une relaxation totale des contraintes) on a $x = x_{nom}$. Dans le cas d'îlots tridimensionnels, la théorie que nous avons présenté ne peut naturellement pas s'appliquer telle quelle, mais on doit retrouver un comportement similaire : l'incorporation des différentes espèces sera fonction de la contrainte qu'elle engendre dans la couche. En conséquence, on s'attend (dans le cas d'îlots InGaN sur substrat GaN) à ce que l'incorporation d'indium soit plus importante au sommet des îlots [259, 213].

La théorie décrite ci-dessus est valable pour une croissance en équilibre avec un réservoir « infini » d'atomes pouvant participer à la croissance. Or ce n'est pas le cas de l'épitaxie par jets moléculaires, qui est fréquemment vue comme une croissance contrôlée par la cinétique. Cependant, on trouve également dans la littérature une approche qui fait intervenir l'équilibre avec une phase vapeur qui mène à des prédictions similaires [261, 262]. Le « compositional pulling » a également été décrit théoriquement et observé expérimentalement [263] pour des couches InGaN obtenues par MOCVD.

Inhomogénéités de composition inter- et intra-insertions

Une approche intéressante combinant les deux phénomènes décrits ci-dessus a été proposée par une équipe de l'université de l'Utah dans les références [214, 215]. L'interdiffusion en volume est très faible dans les nitrures, ce qui limite toute réorganisation dans le matériau ailleurs qu'à la surface. En conséquence, les auteurs de ces articles considèrent l'influence de la cinétique de croissance en limitant l'équilibre thermodynamique à une ou plusieurs monocouches en surface des îlots (les atomes de chaque nouvelle monocouche se répartissent afin de minimiser l'énergie du système). L'intérieur de la structure reste fixé dans la configuration la plus favorable énergétiquement lors de son dépôt. Les profils de composition obtenus varient en fonction du mode de croissance des îlots (fig. 5.3.2), mais montrent toujours une tendance nette à une séparation de phase qui enrichit en indium à chaque itération (*i. e.* monocouche déposée) les zones les plus relaxées - *i. e.* là où l'incorporation de l'indium créera la contrainte la plus faible possible dans la couche. On obtient donc un gradient microscopique de concentration en indium allant de la base au sommet de l'îlot, généré par l'interaction au cours de la croissance de chaque monocouche de la

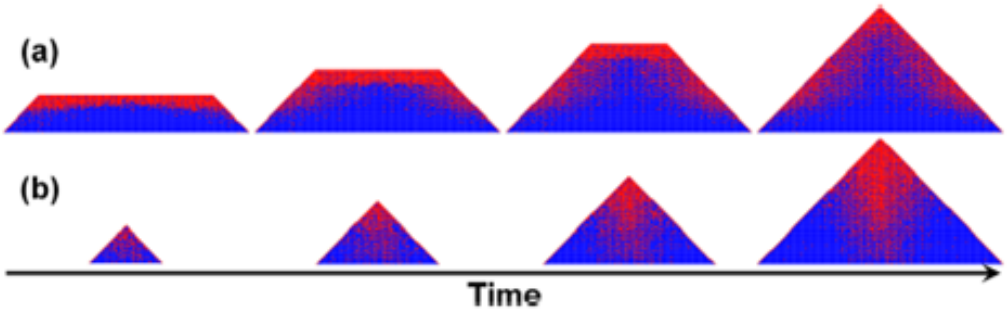


FIGURE 5.3.2: Profils de composition (InN en rouge, GaN en bleu) obtenus par une simulation Monte-Carlo de l'influence de la cinétique de croissance sur la composition d'îlots $In_{0,5}Ga_{0,5}N$ sur substrat GaN. On considère deux modes de croissance différents selon qu'on fixe le diamètre et qu'on croît couche par couche au sommet (a) ou que la forme de la structure est fixée dès le départ b). Figure extraite de [215]

tendance du matériau à la séparation de phases et du « compositional pulling ». C'est le même raisonnement que l'on a appliqué qualitativement pour expliquer le mécanisme de croissance des nanofils InGaN sans relaxation plastique sur une base GaN (voir chapitre 4).

L'influence du « compositional pulling » peut être avancée pour expliquer la faible teneur en indium de la première insertion. En effet, les insertions suivantes croissent sur un espaceur fin de GaN (environ 5 nm), et sont donc sensibles au champ de contraintes généré par la première insertion. Il est donc possible dès le début de la croissance d'incorporer plus d'indium que dans l'insertion qui a a été déposée sur un nanofil GaN parfaitement relaxé. Si l'on considère que l'on est toujours en conditions riches azote, une incorporation plus importante de l'indium peut également expliquer l'augmentation du volume des deux dernières insertions - si la quantité de gallium incorporée ne change pas.

5.4 Propriétés optiques des insertions

On a représenté figure 5.4.1- a les spectres de photoluminescence de nanofils contenant des boîtes quantiques InGaN/GaN. Le bord de bande de GaN est visible entre 3,4et 3,5 eV, ainsi qu'un signal intense provenant de paires donneur-accepteur dans GaN à 3,17 et 3,26 eV. L'émission des insertions InGaN se traduit par un pic large autour de 2,3 eV. On remarque que l'intensité de ce pic augmente quand l'épaisseur des insertions augmente ; aucune émission n'a pu être observée pour des insertions de moins de 8 nm. Cette observation est en contradiction avec le comportement usuel des hétérostructures nitrures : le champ électrique interne augmente le temps de vie radiatif des porteurs à l'intérieur de la zone active, et diminue donc l'efficacité quantique interne quand l'épaisseur de l'insertion augmente [49, 51]. Nous attribuons cet effet à un mauvais transfert des

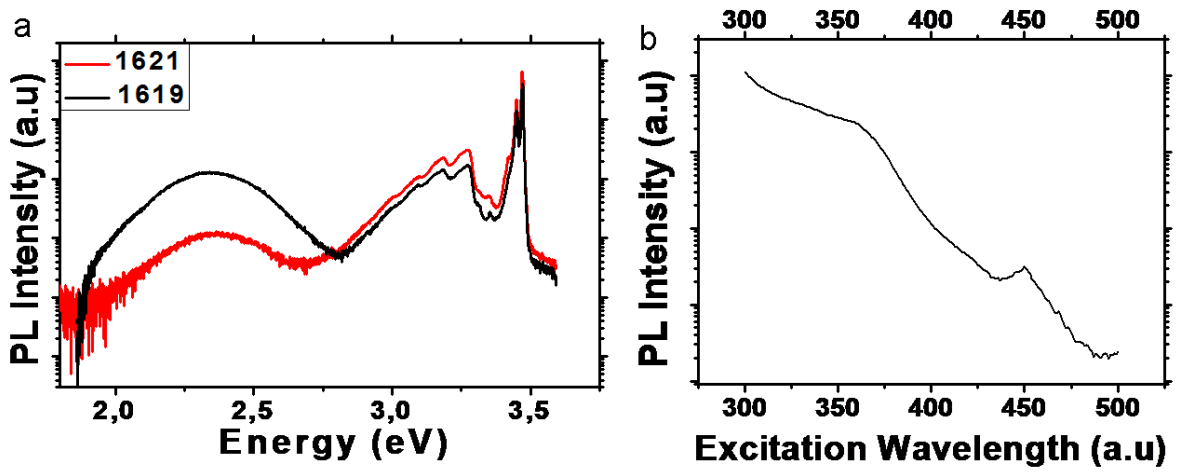


FIGURE 5.4.1: a) Spectres de photoluminescence à 7K des échantillons n° 1619 (insertions 15 nm) et 1621 (8 nm), sous une excitation laser à 244 nm. b) Spectre de PLE à 5 K de l'échantillon n° 1619, en détectant l'émission attribuée aux insertions InGaN (520 nm, 2,3 eV environ) . Echantillon n° 1619.

porteurs du GaN aux insertions InGaN : seule une faible proportion des porteurs photogénérés dans les barrières ou dans la base atteignent l'InGaN et participent à l'émission de l'insertion. Plus la quantité de porteurs générés dans l'InGaN est importante (par exemple à cause d'une plus grande quantité de matière), plus l'émission est intense. Les porteurs générés dans le GaN peuvent être capturés par des états localisés ; on voit par l'intensité de l'émission des paires donneur-accepteur qu'il existe dans nos structures une grande densité d'états de ce type. Ils peuvent être causés par la croissance à basse température des barrières qui entourent les insertions InGaN.

Un spectre de PLE à 5 K mesuré sur l'émission des nano-dots de l'échantillon n° 1619 est présenté figure 5.4.1 -b. On y voit une augmentation régulière de l'intensité d'émission sur la gamme 350-450 nm, cohérente avec l'augmentation du coefficient d'absorption. L'absence d'augmentation marquée de l'intensité de luminescence autour du gap de GaN (353 nm) montre que les porteurs générés dans les barrières et la base contribuent peu à l'émission des insertions à 5 K.

On a représenté figure 5.4.2 l'évolution de l'intensité intégrée du pic de photoluminescence attribuée aux nano-dots InGaN de l'échantillon n° 1619, pour deux longueurs d'onde d'excitation correspondant à des énergies respectivement au-dessus et en-dessous du gap GaN - 244 nm et 405 nm. Dans le premier cas, des porteurs sont générés dans toute la structure, y compris les barrières GaN et la base, alors que dans le second l'absorption est limitée aux seules insertions InGaN. On voit une différence significative de tenue en température, qui résulte en une intensité à 300 K qui vaut 8 % de sa valeur à 7 K quand l'excitation est à 244 nm contre 18 % à 405 nm. Nous l'interprétons comme le signe

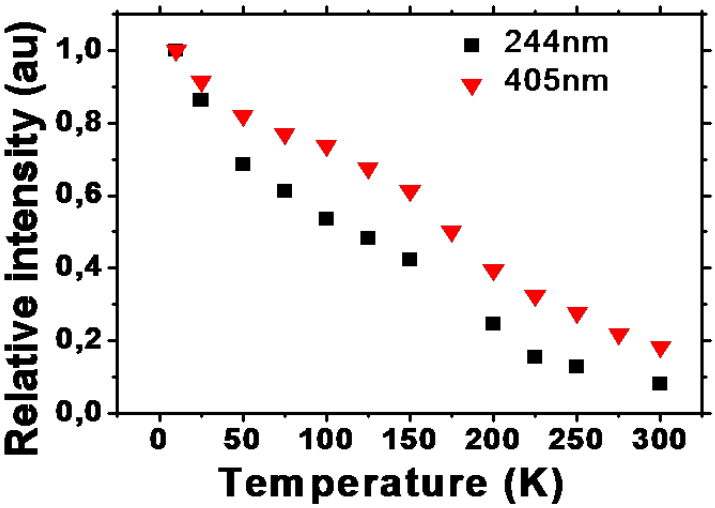


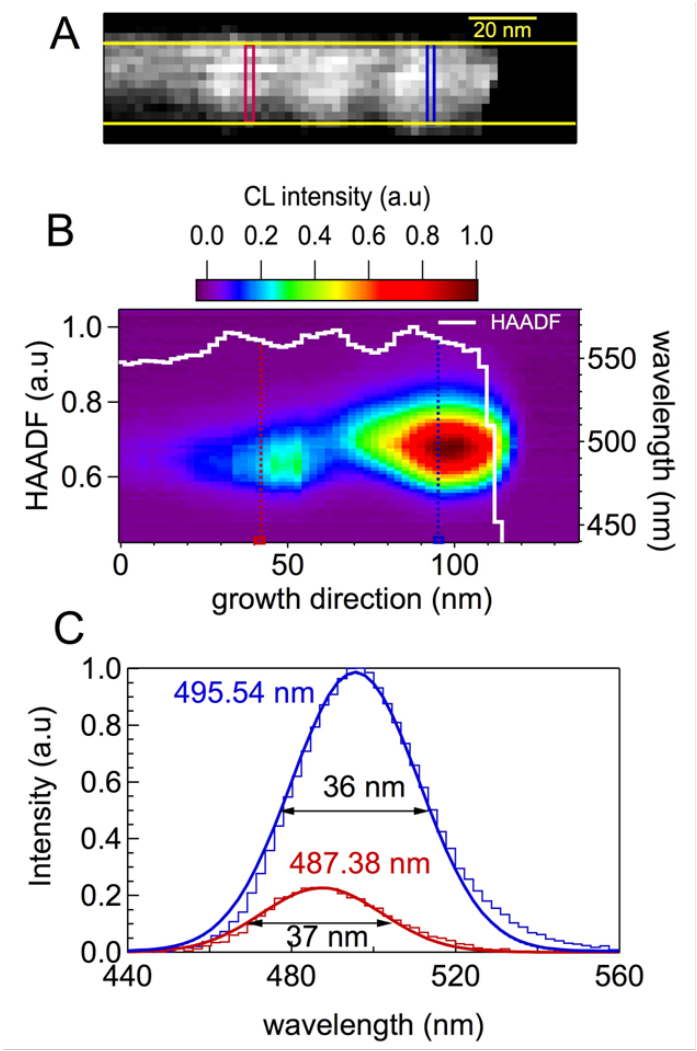
FIGURE 5.4.2: Comparaison de l'évolution en fonction de la température de l'intensité intégrée du pic de photoluminescence à 2,3 eV sous excitation à 244 nm et 405 nm. Echantillon n° 1619

qu'une partie des porteurs photogénérés dans le GaN participent à l'émission des insertions à basse température. A haute température, l'activation des processus non-radiatifs dans GaN est plus importante que dans InGaN du fait des effets de localisation dans celui-ci (voir plus de détails sur ces phénomènes dans le chapitre 4), et la contribution de ces porteurs diminue, ce qui réduit en proportion l'intensité d'émission.

On considère généralement que les phénomènes non-radiatifs sont nuls à basse température si l'intensité d'émission est constante en-dessous d'une certaine température, ce qui n'est pas le cas ici : l'approximation (décrite en 1.1) $IQE(T) = \frac{intensité(T)}{intensité(7K)}$ n'est donc pas valable.

Emission localisée au sommet des insertions

Nous avons mis en évidence ci-dessus l'existence de variations importantes de la composition des insertions d'une insertion à l'autre, ainsi qu'à l'intérieur de chacune d'entre elles. De telles variations doivent nécessairement influencer les propriétés optiques de ces structures. La cathodoluminescence est une technique qui permet une imagerie de l'échantillon par microscopie électronique tout en détectant la luminescence associée, avec une résolution spatiale (suivant les montages) de 1 à quelques dizaines de nanomètres. Nos échantillons ont donc été étudiés en cathodoluminescence à 150 K au *Laboratoire de Physique des Solides* par S. Meuret, L.F. Zagonel, Z. Mahfoud et M. Kociak : dans ce cas, l'observation s'est faite dans un montage spécifique basé sur un microscope électronique en transmission, qui permet une résolution spatiale de l'ordre de l'ordre du nanomètre [264]. On peut également coupler l'information sur la luminescence avec des observations



Coll. S. Meuret, L.F Zagonel, Z. Mahfoud, M. Kociak, LPS

FIGURE 5.4.3: a) Micrographie STEM-HAADF d'un nanofil GaN contenant trois insertions InGaN (échantillon n° 1649). b) Cartographie de cathodoluminescence de ce nanofil (intégrée sur le diamètre) et profil d'intensité STEM-HAADF. Les trois insertions apparaissent comme plus intenses au STEM. b) Comparaison des spectres de cathodoluminescence attribués aux deux insertions luminescentes.

STEM-HAADF, qui permettent dans notre cas d'étudier la luminescence de chaque insertion dans un fil unique.

Une micrographie STEM d'un nanofil GaN contenant trois insertions InGaN est représentée figure 5.4.3 - a, où les nano-dots sont distinguables par une plus grande intensité du signal (reliée à une diffusion plus importante des électrons par les atomes In plus lourds). En - b, on trouve une cartographie du signal de cathodoluminescence, qui montre que la luminescence apparaît lors de l'excitation de deux zones distinctes. Celles-ci correspondent à la première et à la troisième insertion, et la luminescence est maximale quand on excite la partie supérieure des nano-dots. Dans le cas de ce fil, aucun signal détectable

ne provient de la seconde insertion. On observe un décalage vers le rouge de la dernière insertion, ce qui confirme que la teneur en indium est inférieure dans la première nano-dot. A contrario, l'émission de chaque zone est spectralement homogène : on n'observe pas de décalage vers le bleu à la base des insertions. L'émission se fait donc toujours dans la même zone de l'insertion, quelle que soit la zone excitée. Le signal de cathodoluminescence varie fortement sur des distances inférieure à l'épaisseur d'une insertion (15 nm environ), ce qui indique une longueur de diffusion des porteurs inférieure à 15 nm. Les porteurs générés à la base des insertions ne peuvent donc atteindre le sommet - la zone dont on observe la luminescence -, et que leur recombinaison dans l'InGaN de plus faible composition à la base est uniquement non-radiative, comme indiqué par l'absence de décalage spectral de l'émission dans cette zone. Ce comportement est inattendu car dans la littérature on observe en général une luminescence plus faible à taux d'indium élevé [221] - la raison n'en est pas claire, mais est sans doute liée à une plus grande densité de dislocations, ou à l'existence d'une plus grande densité de défauts ponctuels [221] peut-être liée à la croissance à plus basse température. Dans notre cas, il est possible que la localisation, plus profonde dans des alliages à forte teneur en indium [231], diminue la diffusion des porteurs au sommet des insertions et y limite donc l'influence des défauts ponctuels.

Polychromatricité intrinsèque de l'émission

On a représenté figure 5.4.4 la longueur d'onde de cathodoluminescence des insertions observées sur 14 nanofils différents, en fonction de la position de l'insertion dans l'hétérostructure (*i. e.* . première, deuxième ou troisième). La longueur d'onde moyenne d'émission de la première insertion est plus petite que celle des insertions suivantes, en accord avec la variation moyenne de la composition. Cependant, ce comportement moyen ne se retrouve pas sur tous les nanofils. De plus, un certain nombre d'insertions ne luminescent pas (6 sur 42 dans notre cas), sans qu'on observe de corrélation avec la position de l'insertion ; l'origine de ces recombinaisons non-radiatives est inconnue. Aucune relaxation plastique n'a pu être observée dans nos structures, aussi on assignera cet effet à l'existence d'une forte densité de défauts ponctuels.

On observe une grande dispersion de l'émission, avec 400 meV (70 nm) entre la plus basse et la plus haute des énergies mesurées, et jusqu'à 64 nm entre insertions situées à la même position. Cette dispersion peut avoir des causes multiples : on citera l'influence du diamètre des nanofils sur le flux effectif d'adatomes au sommet de la structure (voir en 2.2) et celle de la localisation des porteurs. De plus, on a vu comment la contrainte de la structure influence le taux d'indium au sommet des insertions. Nous proposons donc que, la relaxation des contraintes dépendant du diamètre du nanofil, la composition des insertions peut également être influencée par le diamètre du nanofil même à flux effectif d'atomes constant.

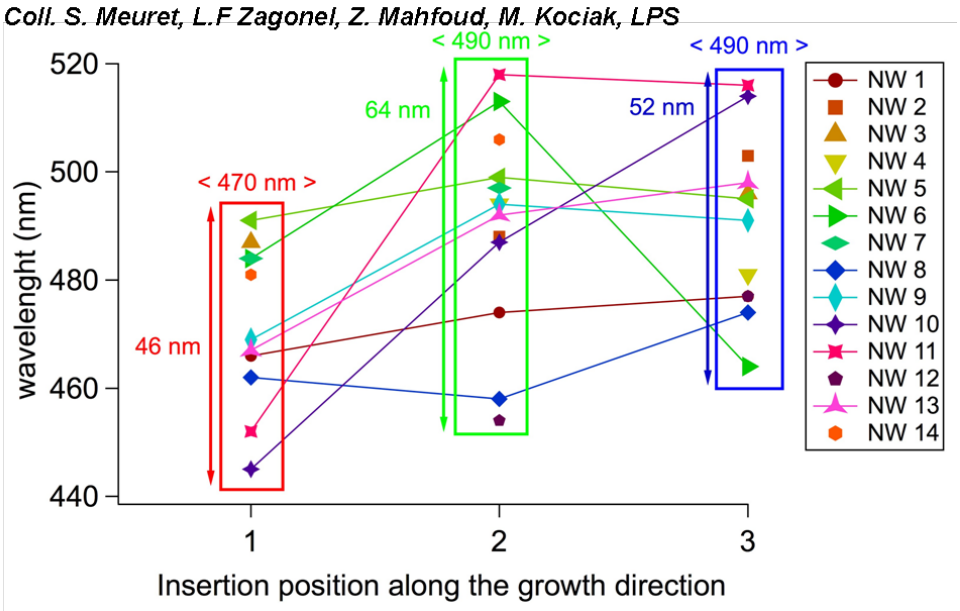


FIGURE 5.4.4: Longueur d'onde de cathodoluminescence des insertions InGaN mesurées sur 14 fils GaN, en fonction de leur position dans l'hétérostructure.

Localisation dans les insertions InGaN

On a vu comment les effets de localisation dans l'alliage influent sur la tenue en température des nanofils InGaN sur base GaN ; on peut voir sur la figure 5.4.5 - a le rapport entre les intensités à 7 K et à 300 K des différents échantillons de nano-dots (ainsi que celui des différents échantillons de nanofils InGaN pour comparaison). On retrouve une augmentation de « l'IQE » des structures avec la longueur d'onde d'émission, qui suit la même tendance que dans le cas des nanofils InGaN : il semble donc que la plus petite dimension des structures n'a pas d'effet sur la tenue en température, qui est dominée par la localisation dans l'alliage. Une telle similitude de comportement est attendue du fait de la grande épaisseur des insertions.

La référence [114] montrait déjà l'existence d'états localisés dans des insertions similaires aux nôtres, ainsi que d'un effet Stark confiné quantique important se traduisant par un décalage vers le bleu de l'émission et une diminution importante du temps de vie des porteurs sous forte puissance d'excitation. Nous retrouvons également un décalage vers le bleu de l'émission quand la puissance d'excitation augmente (figure 5.4.5 -b), qui s'accompagne d'une réduction de la largeur à mi-hauteur du pic associé. La diminution de la largeur à mi-hauteur de l'émission est moins importante que dans le cas de nanofils InGaN sur base GaN qui émettent à une énergie proche (figure 4.2.4 - b), ce qui peut reflèter une distribution plus large des états localisés d'un îlot InGaN à l'autre. Dans notre cas, il est difficile d'attribuer ces variations à l'effet Stark ou à la localisation des porteurs ; une étude par photoluminescence résolue en temps pourrait s'avérer intéressante.

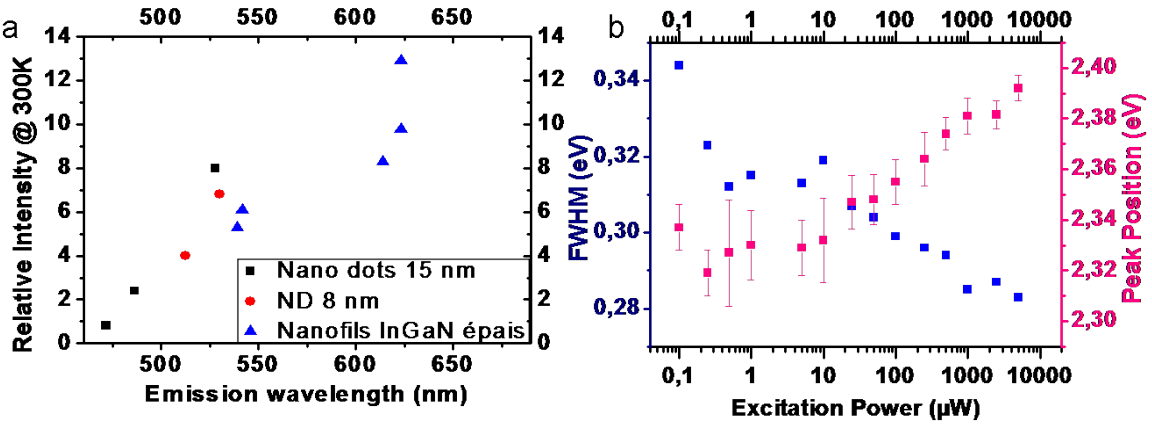


FIGURE 5.4.5: a) « IQE » à température ambiante des échantillons de nanofils GaN avec insertions InGaN - de 8 et 15 nm d'épaisseur - et des nanofils InGaN du chapitre 4, mesurée par photoluminescence. b) Variation de l'énergie du pic d'émission des nano-dots de l'échantillon n° 1619 à 7 K, en fonction de la puissance d'excitation.

Conclusions

Nous avons montré que malgré le faible diamètre de ces structures, la relaxation des contraintes fixe la morphologie et le rapport d'aspect des insertions InGaN dans les nanofils GaN. Ces observations et des simulations corroborent notre proposition faite dans le chapitre précédent que la nucléation de l'InGaN se fait sous la forme d'un îlot 3D. La contrainte influe également sur l'incorporation de l'indium dans l'alliage, résultant en une augmentation de la concentration de la base vers le sommet de chaque insertion ; la composition de l'alliage est également très sensible à la présence ou non d'une insertion InGaN sous-jacente. La luminescence se fait uniquement dans la partie supérieure (riche en indium) des insertions, et est dominée par les mêmes phénomènes de localisation que pour les structures épaisses. La sensibilité de la compositon à l'état de contrainte résulte en une grande dispersion spectrale de l'émission des insertions.

Chapitre 6

Recroissances sur nanofils GaN

Nous avons vu que la croissance en conditions très riche azote d'InGaN sur des nanofils de GaN permet de conserver une géométrie filaire. Cependant, la faible vitesse de croissance associée aux faibles flux de métaux peut être un inconvénient pour la réalisation industrielle de composants. Il est donc intéressant de se pencher sur la croissance d'hétérostructures avec des flux de métaux plus importants, proches du flux d'azote ou même supérieurs - en résumé, de s'éloigner des conditions de croissance de nanofils. On traitera donc dans cette partie le dépôt de GaN et d'InGaN en conditions riches métal sur une base de nanofils GaN pré-existante, ainsi que d'insertions InGaN réalisées dans ces conditions.

6.1 Recroissance GaN en conditions riche métal sur des nanofils GaN

La figure 6.1.1 - a montre la morphologies de nanofils GaN sur lesquels on a déposé du GaN en conditions riches métal (rapport III/V nominal : 1,1) à température suffisamment basse pour éviter la désorption des adatomes de gallium (620 °C). Cette température basse limite également la diffusion des adatomes - la température est environ 200°C plus basse que lors de la croissance de la base GaN. On voit sur la figure 6.1.1 -a que cela entraîne une croissance latérale marquée, tout en conservant la géométrie colonnaire. Cet élargissement, déjà rapporté dans la littérature [265, 84, 266], est conforme aux prédictions théoriques. Des simulations atomistiques ont démontré une plus grande probabilité d'incorporation du gallium sur la facette terminale $(000\bar{1})$ des nanofils GaN en conditions riches azote, à cause de l'instabilité des adatomes N sur les surfaces non-polaires [102] alors qu'ils peuvent être stabilisés cinétiquement sur les surfaces polaires [103] ; le plus long temps de résidence des adatomes N sur la facette terminale les rend plus susceptibles de capturer un adatome Ga. Si les surfaces sont recouvertes d'adatomes métalliques au contraire, on

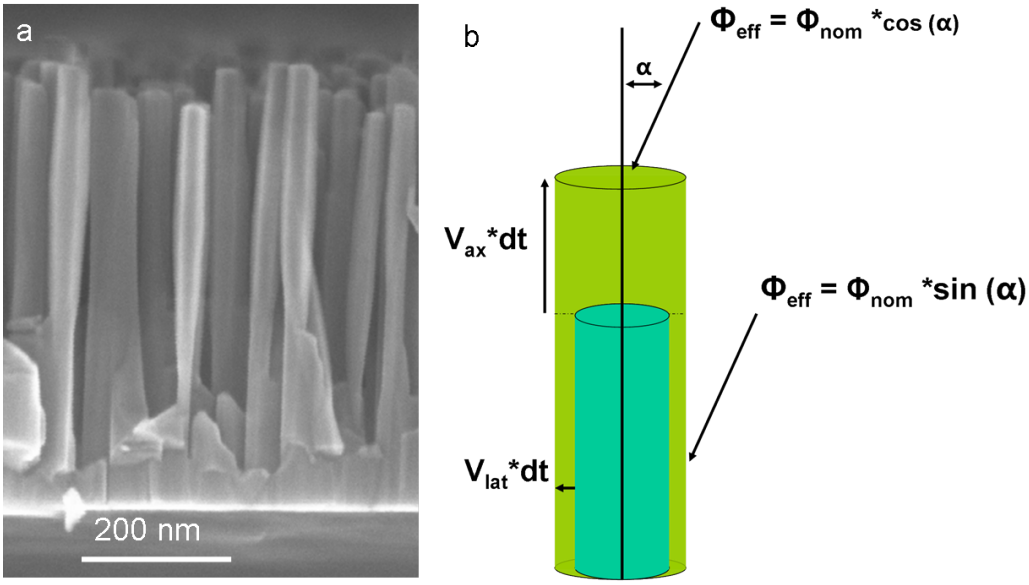


FIGURE 6.1.1: a) Micrographie MEB de nanofils GaN sur lesquels on a déposé du GaN en conditions riches métal sans surfactant - échantillon n° 1549 -, b)

perd cette sélectivité et on s'attend donc à une croissance plus isotrope qu'en conditions riche azote [250].

Cependant, du fait de l'orientation des flux, on a vu qu'une géométrie colonnaire pré-existante devrait être conservée même si toutes les facettes sont équivalentes et la diffusion négligeable comme dans notre cas (voir 2.2 et la référence [104]) : même en conditions riches métal, le flux d'azote incident est plus faible sur les surfaces latérales, et la croissance devrait donc y être plus lente que dans la direction $\boldsymbol{c}$, comme présenté fig. 6.1.1 -b.

On a d'après ce modèle un ratio des vitesses de croissance axiale/latérale de :

$$\frac{v_{ax}}{v_{lat}} = \frac{\pi}{tan(\alpha)} \tag{6.1.1}$$

avec α l'angle entre la direction du flux incident et l'axe des nanofils (considérés perpendiculaires au substrat). Les adatomes d'azote diffusent peu sur les surfaces polaires du GaN [103], et des études sur la croissance des nanofils GaN/AlN par MBE ont démontré expérimentalement que c'est le cas également sur les surfaces plan m [84] qui forment les facettes latérales des fils. En conséquence, le flux effectif d'adatomes azote sur les surfaces des nanofils est constant et fixé uniquement par le flux directement incident $\phi_N^{incident}$ (modulé du facteur géométrique que l'on vient d'évoquer). Or dans notre bâti, la cellule azote occupe une position centrale : l'angle α est donc très faible - théoriquement nul, expérimentalement quelques degrés seulement suivant l'orientation du substrat - et la vitesse de croissance axiale est donc nettement supérieure à la vitesse de croissance latérale. On conserve donc bien la morphologie colonnaire.

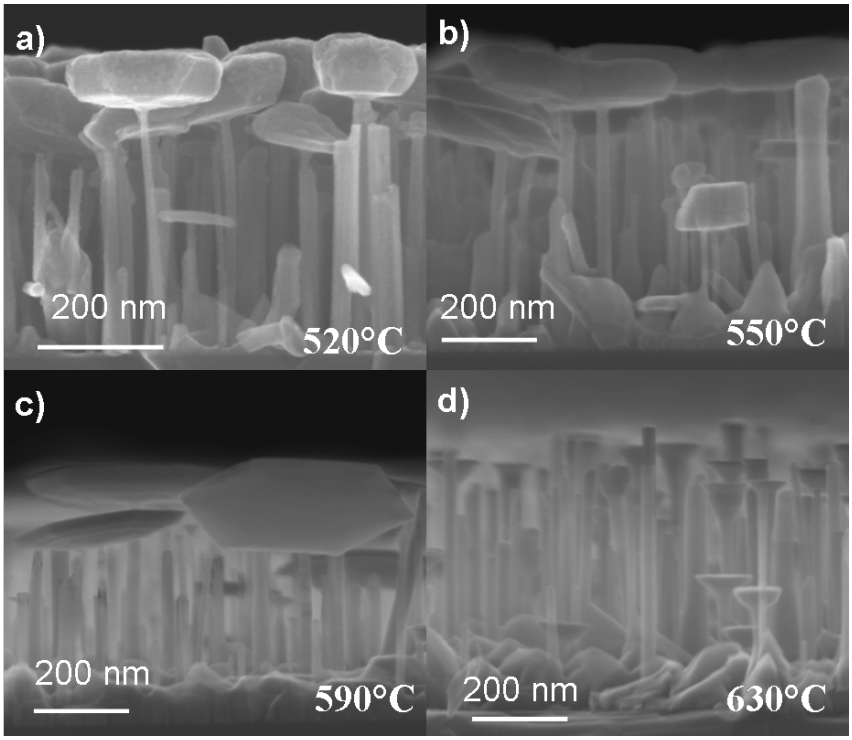


FIGURE 6.2.1: a-d : Evolution de la morphologie de nanofils InGaN en fonction de la température du substrat pendant la croissance : vue de la tranche au MEB.

On notera que la morphologie des échantillons est très différente de celles des superstructures GaN réalisées à plus haute température dans les références [265] et [266], qui présentent un élargissement important au sommet (plus proches des superstructures InGaN étudiées dans la suite de ce chapitre). Nous l'expliquons par la température du substrat plus faible dans notre cas, qui empêche la diffusion des adatomes Ga jusqu'au sommet : la croissance a donc lieu là où les adatomes se déposent.

6.2 Superstructures InGaN

Tous les échantillons décrits ici ont été réalisés avec un flux de gallium équivalent à 0.1 MC/s, pour un flux d'azote de 0.25 MC/s. Tous les échantillons comportent une couche tampon AlN. On a fait varier la température du substrat pendant la croissance (voir le tableau 6.1). La morphologie des nanofils obtenus est très différente de celle des nanofils réalisés en conditions riche azote : on observe au sommet d'un certain nombre de fils ($\sim$ 1/3) une forte croissance latérale, résultant en l'obtention de structures planaires parfois dénommées « nano-parasols » qui peuvent atteindre plusieurs centaines de nanomètres de diamètre (figure 6.2.1).

n°	Temp. substrat (°C)	Φ_{Ga}(MC/s)	Φ_{In}(MC/s)	Φ_N(MC/s)	Temps de dépôt
1221	520	0.1	0.1	0.26	30 min
1249	550	0.1	0.1	0.26	30 min
1251	590	0.1	0.1	0.26	30 min
1254	630	0.1	0.1	0.26	30 min

TABLE 6.1: Conditions de croissance des nanofils InGaN/GaN à fort flux de métaux.

La température du substrat pendant la croissance a une influence marquée sur la morphologie des « nano-parasols » InGaN/GaN (voir fig. 6.2.1). De 520 à 590°C, on évolue vers des structures plus larges et moins épaisses, jusqu'à obtenir des superstructures de plus de 500 nm de diamètre pour 40 nm d'épaisseur. Au-delà, on observe un changement de tendance : l'élargissement est moins marqué, et le volume total de chaque superstructure diminue. On peut supposer que cette perte de matière est liée à la forte décomposition de l'InGaN à ces températures [218]. La morphologie des superstructures évolue également, bien que la géométrie hexagonale soit conservée. Dans tous les cas, on observe une couche rugueuse épaisse (plusieurs dizaines de nm) entre les nanofils.

Superstructures de symétrie 3

Dans le cas des superstructures réalisées à basse température (520°C, n°1221) on voit cohabiter deux types de superstructures (fig. 6.2.2-b) : des hexagones de plusieurs centaines de nanomètres de diamètre, et des triangles équilatéraux. Ceux-ci sont systématiquement de plus petites dimensions que les hexagones (facettes d'environ 100 nm de long au maximum). Les côtés des hexagones ont la même orientation que les facettes $(1\bar{1}00)$ des fils GaN qui forment la base (voir fig. 6.2.2-c). Les côtés des superstructures triangulaires ont la même orientation : on voit donc fig. 6.2.2-b la coexistence de deux familles de « triangles » tournées de 60° l'une par rapport à l'autre. La présence de ces superstructures triangulaires (donc de symétrie 3) nous conduit à considérer que les superstructures réalisées dans ces conditions sont de phase cubique blende de zinc. Les deux orientations de triangles observées correspondent alors aux deux orientations possibles du cristal cubique (de symétrie 3) par rapport au pied de GaN hexagonal (symétrie 6) suivant le mécanisme décrit en 1999 par Xie et al. [267]. Le passage d'une croissance wurtzite à une croissance cubique en baissant la température dans des conditions riches métal est une constante des nitrures [154].

Fig. 6.2.3-c, on remarque que les superstructures hexagonales qui coexistent avec les triangles présentent elles aussi une symétrie d'ordre 3 et non 6 (visible au MEB par une

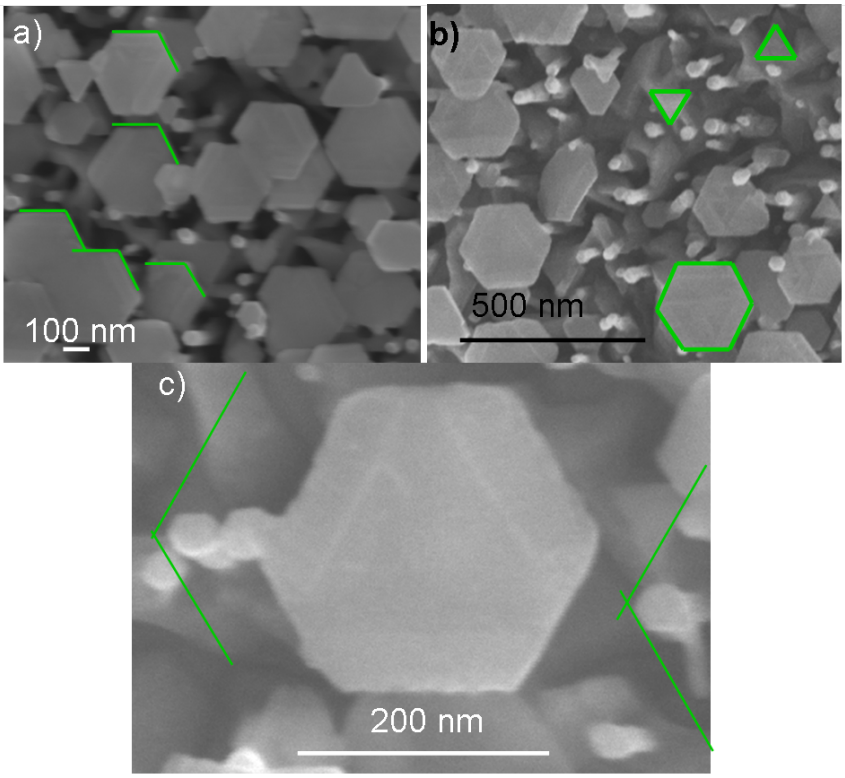


FIGURE 6.2.2: Vues SEM de superstructures InGaN sur nanofils GaN (échantillon n°1221). En a) on a mis en évidence l'orientation similaire des « parasols » hexagonaux dans le plan en surlignant en vert certaines de leurs facettes b) on peut observer les différentes morphologies, hexagones ou deux familles de triangles (tournées de 60°). c) zoom montrant conjointement un « nano-parasol » hexagonal et deux fils sans superstructure : les faces de l'hexagone sont parallèles aux facettes $[1\bar{1}00]$ qui forment les flancs des fils (pour plus de clarté on a rajouté des lignes vertes parallèles aux facettes des fils sans superstructures)

différence de contraste entre deux côtés successifs de la structure). On peut donc ici encore retrouver les deux orientations possibles des superstructures dans le plan. Une vue de côté des structures permet de distinguer des excroissances orientées hors du plan de l'hexagone, qui sont responsables du changement de contraste MEB visible fig. 6.2.3-c. Il est délicat d'identifier exactement l'orientation des excroissances du fait de l'épaisseur importante des structures et de leur irrégularité, mais les observations MEB sont compatibles avec une direction [111]. La coexistence de phases cubique et wurtzite dans des nanofils InGaN/GaN a déjà été observée dans [268] : sur un pied de GaN wurtzite, les auteurs ont observé la croissance d'InGaN en phase blende de zinc. Le dépôt de GaN qui suivait menait à la croissance de branches wurtzite autour de l'insertion InGaN, orientées dans les directions [111] de celle-ci.

Si l'on considère que les excroissances observées sont bien orientées dans les directions [111] d'un cristal blende de zinc, on notera que leur croissance se fait en polarité métal (fig. 6.2.3 -d). Dans ce type de structures, des directions de croissances [111] de différentes

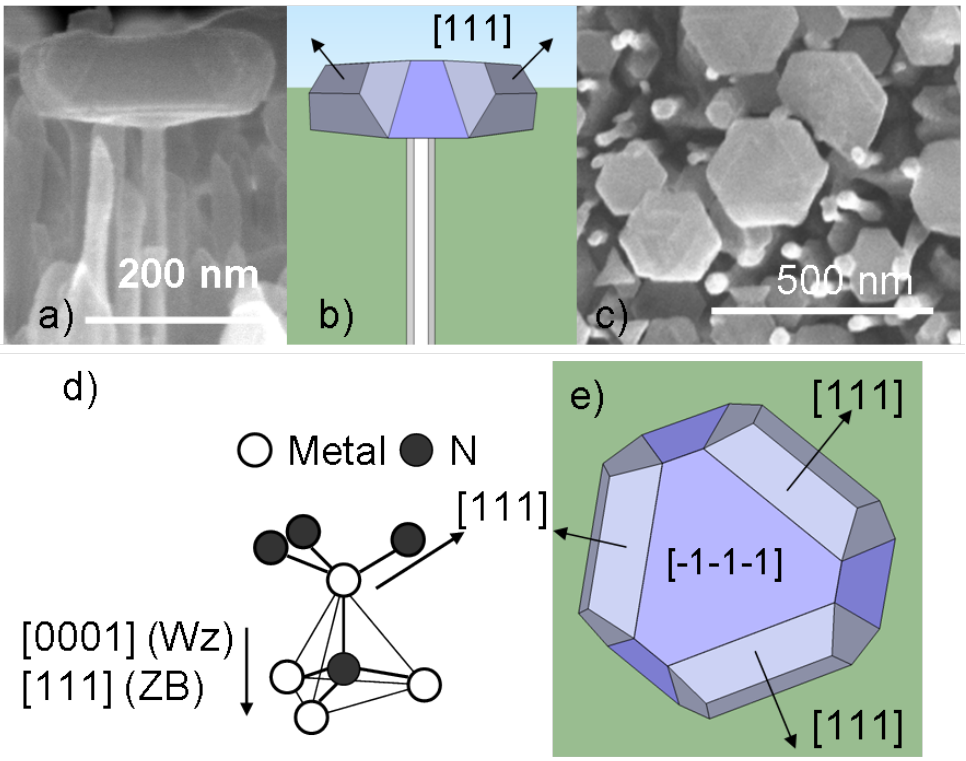


FIGURE 6.2.3: a) vue de côté au MEB d'une superstructure hexagonale de symétrie 3. Echantillon n° 1221. b) schéma d'une structure similaire, c) vue de dessus de superstructures de ce type présentant deux orientations tournées de 60°. d) Illustration de la polarité « azote » d'un tétraèdre élémentaire nitrure. e) Schéma d'une superstructure (vue de dessus) montrant la coexistence de directions de croissances possibles de différentes polarités.

polarités sont pourtant aisément accessibles : la croissance polarité métal semble plus favorable que polarité azote dans ces conditions. On notera que c'est le cas pour la structure wurtzite : lors de la recroissance latérale de GaN $(1\bar{1}00)$ à travers un masque dont les ouvertures sont orientées dans la direction $[11\bar{2}0]$ (perpendiculairement à la direction c, donc), la croissance est plus rapide sur la face (0001) que sur la face $(000\bar{1})$ [269].

Superstructures de symétrie 6

A haute température (590°C, échantillon n° 1251), on observe la coexistence de superstructures hexagonales très larges jusqu'à 600 nm de diamètre et de fils sans superstructures (voir fig. 6.2.4 -a). Comme visible fig. 6.2.4 -c), les fils sans superstructures présentent une croissance d'InGaN au sommet, sous la forme d'un îlot facetté (voir chap. 5).

La finesse des superstructures permet une observation au TEM haute résolution (fig. 6.2.5 -a et -b) : l'usage de la transformation de Fourier sur ces images (fig. 6.2.5-c) permet de déterminer la structure cristalline des superstructures. En effet, la distance mesurée

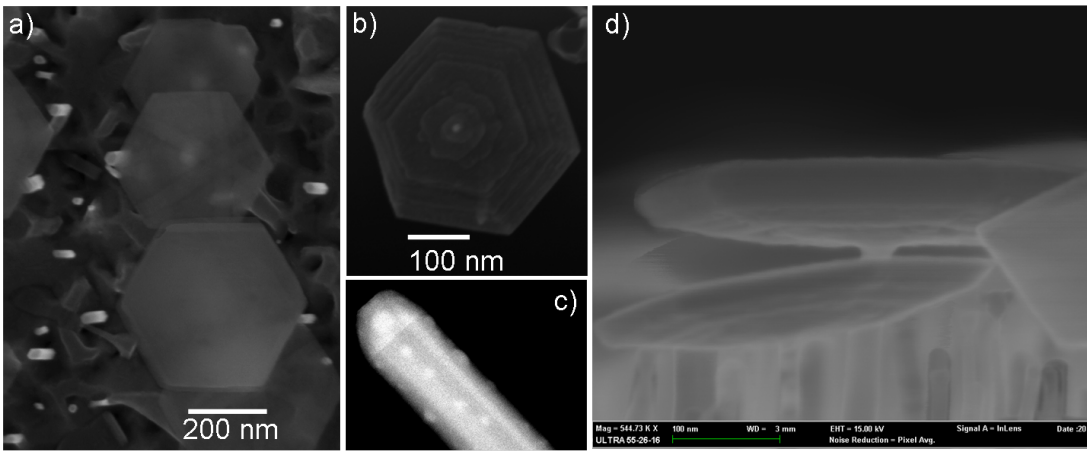


FIGURE 6.2.4: Echantillon 1251 a) vue MEB de dessus présentant la coexistence des superstructures de symétrie 6 et de fils sans superstructures. En b) une superstructure renversée vue au MEB. c) : image STEM d'un nanofil sans superstructure présentant un îlot InGaN facetté et des « gouttes » sur les côtés de la base GaN. d) vue de côté des superstructures au MEB

entre les deux tâches indexées correspond à une périodicité de 2,79 Å. Or, si les transformées de Fourier attendues pour un cristal wurtzite (en axe de zone [0001]) ou un cristal blende de zinc (en axe de zone [111]) ont la même la forme générale, la distance entre les taches (000) et $(20\bar{2})$ du GaN blende de zinc et (0000) et $(10\bar{1}0)$ du GaN wurtzite est différente. Dans le cas du GaN cubique, on peut mesurer une distance de 1,59 Å, dans le GaN wurtzite de 2,76 Å : les superstructures InGaN réalisées à 590 °C sont donc de phase wurtzite. On peut également confirmer de cette façon l'orientation des côtés de l'hexagone dans la direction $[1\bar{1}00]$ du cristal. La morphologie des surfaces supérieure et inférieure des superstructures est très différente : la surface supérieure - facette $(000\bar{1})$ - est lisse alors que la surface inférieure présente des marches et semble constituée d'une succession de facettes $(1\bar{1}0x)$ et (0001) (figure 6.2.4 - b et - d).

De façon générale, la croissance de nanofils GaN est associée à la diffusion des adatomes métalliques sur les flancs des fils jusqu'au sommet, où la facette $(000\bar{1})$ terminale est un lieu d'incorporation préférentielle [81]. On a bien vu dans le chapitre 4 que la croissance d'InGaN en conditions de croissance riche azote se conforme à ce schéma, aucune incorporation d'indium n'étant observée ailleurs qu'au sommet des fils. Dans notre cas, le flux de métaux est bien plus élevé, et le rapport III/V nominal (*i. e.* sans tenir compte de la diffusion) est proche de 1, cf tableau 6.1. On l'a vu dans le chapitre 4, des nanofils InGaN réalisés à une température de substrat de 590 °C ne présentent aucune incorporation d'indium ailleurs qu'au sommet : la diffusion des adatomes In est donc relativement aisée (comparer avec le cas de l'aluminium par exemple, en 2.2). De plus, le flux d'indium est élevé, or l'incorporation d'indium dans l'alliage InGaN peut être limitée par la tempéra-

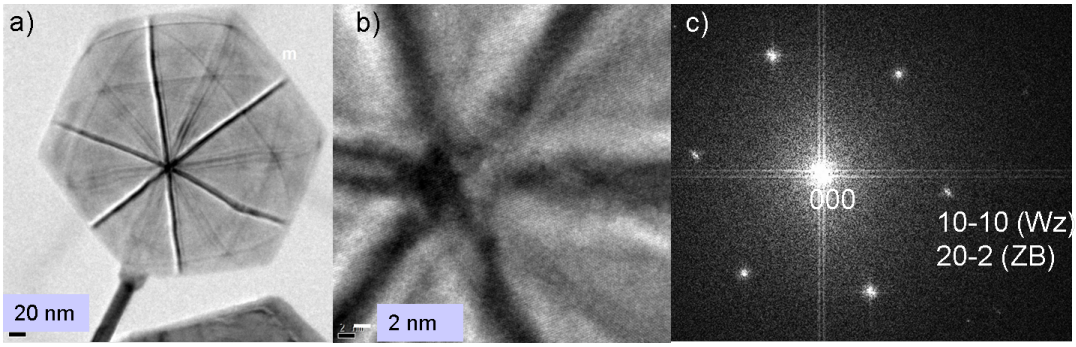


FIGURE 6.2.5: a) micrographie haute résolution d'une superstructure InGaN (échantillon n° 1251), b) zoom sur cette superstructure. On distingue sur les deux des lignes de Kikuchi. c) transformée de Fourier de b) sur laquelle on a indexé certaines taches pour correspondre au schéma de diffraction attendu pour un cristal wurtzite (en axe de zone [0001]) ou un cristal blende de zinc (en axe de zone [111]).

ture [218, 219] : l'indium en excès aura dans ce cas tendance à surnager à la surface [254]. Il est donc raisonnable de supposer des conditions de croissance riches métal au sommet de nos structures : la présence sur nos surfaces d'un film d'indium permet d'expliquer la morphologie de ces recroissances, et serait cohérent avec l'observation de « gouttes »sur certaines de nos structures (figure 6.2.4 - c), gouttes qui seraient composées d'indium.

Modification des énergies de surface

La liaison In-N est plus longue de 11 % que la liaison Ga-N, la présence d'un atome In dans le cristal InGaN crée donc une contrainte locale. De plus, la liaison In-N étant plus faible que Ga-N, l'incorporation de gallium sera facilitée sur les sites de forte coordination [270]. Ces facteurs sont à prendre en compte pour comprendre la morphologie d'une couche InGaN. Par exemple, en présence d'une grande quantité d'indium, les facettes $(10\bar{1}1)$ verront leur énergie abaissée par rapport aux facettes (0001) car elles permettent aux adatomes indium de se lier en formant une liaison In-N plus longue - les sites disponibles sont liés à un ou deux atomes d'azote contre trois pour (0001)[270]. Ce n'est pas le cas pour les facettes $(10\bar{1}\bar{1})$: les sites disponibles sur une surface $(000\bar{1})$ impliquent une seule liaison In-N [270], et la présence d'indium ne stabilise donc pas les facettes semi-polaires [270]. Il est intéressant de regarder les nanofils InGaN/GaN obtenus par croissance localisée sur substrat GaN dans la référence [88], présentés figure 6.2.6 : ils sont très réguliers, et aisément différentiables des nanofils de plus faible diamètre qui ont crû spontanément sur le masque. Les nanofils obtenus par croissance localisée présentent des facettes $(10\bar{1}1)$ au sommet, alors que les nanofils « spontanés » présentent des superstructures semblables aux nôtres. On peut l'expliquer si l'on considère que les nanofils obtenus par croissance spontanée sur le masque ont une polarité azote comme sur substrat Si(111) [92], alors

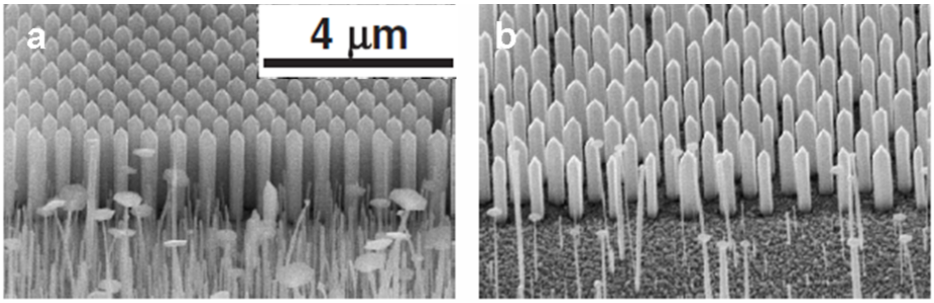


FIGURE 6.2.6: a) et b) Images MEB de nanocolonnes GaN SAG : on voit des superstructures élargies sur les nanofils qui ont crû sur le masque en titane. D'après [88].

que les nanofils obtenus par homoépitaxie sur substrat GaN ont la même polarité que le celui-ci (gallium donc). Dans le cas de la polarité métal, les facettes $(10\bar{1}1)$ sont stabilisées alors qu'en polarité azote la surface $(000\bar{1})$ reste très stable.

Au vu de ces considérations énergétiques, on s'attendrait à observer des superstructures en forme de cônes inversés formés de surfaces $(000\bar{1})$ et $(10\bar{1}1)$ (les surfaces $(1\bar{1}00)$ sont moins stables que les surfaces semi-polaires en présence d'une couche d'adatomes In [271] et permettent une incorporation plus faible de l'indium que sur les surfaces polaires [272]). L'angle entre les facettes $(000\bar{1})$ et $(10\bar{1}1)$ est de 62° : les surfaces inférieures des superstructures de l'échantillon n° 1251 sont trop inclinées pour être des facettes $(10\bar{1}1)$ (fig. 6.2.4 -c), par contre l'échantillon n° 1254 (fig. 6.2.1 d et 6.2.7 -a) est assez proche de cette morphologie. On y observe la coexistence de surfaces latérales semi- ou non-polaires et d'une surface terminale $(000\bar{1})$. La préférence pour les surfaces semi-polaires plutôt que plan m est liée à la présence d'une couche d'adatomes d'In à la surface. Nous proposons donc le mécanisme suivant pour expliquer les élargissements successifs observés sur certains fils :

Quand suffisamment d'indium s'est accumulé pour créer une couche continue, les facettes semi-polaires deviennent plus favorables que les surfaces $(1\bar{1}00)$ et on a donc un élargissement du fil. L'indium en excès peut être incorporé sur ces surfaces. Une fois celui-ci éliminé, les surfaces $(1\bar{1}00)$ sont de nouveau plus stables, et la croissance se poursuit donc à diamètre constant. Quand l'accumulation d'indium est suffisante, l'élargissement reprend.

Ce mécanisme permet également d'expliquer la morphologie des nanofils GaN contenant des insertions d'InGaN réalisées dans ces conditions (fig. 6.2.7 b) : seules les premières insertions s'accompagnent d'un élargissement (le nombre d'élargissements observés varie d'un fil à l'autre). Suivant le modèle que nous proposons, plus le rayon du nanofil est important, plus il faut d'adatomes d'indium pour obtenir une couche d'adatomes à la

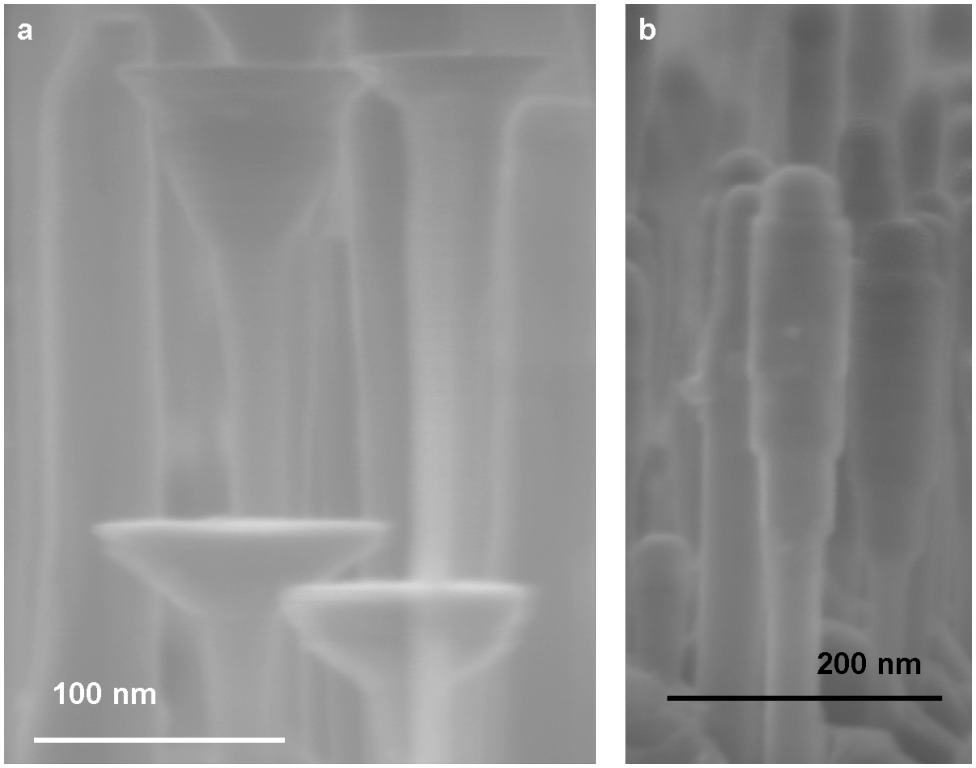


FIGURE 6.2.7: a) Zoom sur une micrographie MEB de l'échantillon n° 1254, b) vue MEB d'un nanofils GaN contenant 5 insertions InGaN réalisées à forts flux de métaux ; certaines des insertions sont accompagnées d'élargissements.

surface. Or, comme on l'a vu dans la partie 2.2, le flux effectif d'adatomes provenant de la diffusion sur les flancs augmente moins vite que la surface à recouvrir : seules les premières insertions (où le diamètre du fil est faible) permettront donc d'obtenir une densité d'adatomes In suffisante pour provoquer un élargissement durant les 45 s de dépôt.

Limitation de la croissance axiale

Si l'on s'intéresse à l'échantillon n° 1251 (fig. 6.2.1 -c), on note que la croissance latérale est très supérieure à la croissance axiale, malgré la grande différence dans la densité d'adatomes qui s'y déposent (au vu de l'orientation des flux) : la vitesse de croissance latérale peut atteindre 250 nm en 45 min, contre moins de 70 nm dans la direction $[000\bar{1}]$ (soit moins que la vitesse correspondant aux seuls flux nominaux utilisés). Il faut donc considérer un mécanisme qui limite la vitesse de croissance axiale de nos structures, et augmente la croissance latérale.

La diffusion des adatomes N est très faible sur les surfaces polaires de GaN [103], mais elle peut être augmentée en présence d'une couche d'adatomes d'indium en polarité gallium [255]. En effet, sur la surface GaN (0001) exposée à un flux d'indium il peut se former dans certaines conditions de croissance une bicouche d'adatomes In sous laquelle la

mobilité des adatomes d'azote est augmentée [255]. Or une grande mobilité augmente la probabilité de rencontre de deux atomes, qui forment alors une molécule N_2 et désorbent : ainsi, une couche de GaN (0001) croît moins vite en présence d'une couche d'adatomes d'In car la quantité d'azote actif y est plus faible [273]. En polarité azote, la littérature est moins abondante, mais suggère qu'une couche d'In peut se former sur une surface InN polarité azote [274], et que la croissance en conditions riches métal augmente la mobilité des adatomes azote aussi bien pour des surfaces InN recouvertes d'indium [275] que GaN recouvertes de gallium [276]. L'effet surfactant d'une couche d'adatomes In sur la croissance de GaN polarité azote n'a pour l'instant été observé qu'en MOCVD [277].

Lors d'une croissance InGaN sous excès d'indium, la surface supérieure $(000\bar{1})$ doit être terminée par des atomes In quelle que soit la composition de l'alliage [278] : nous proposons donc que le comportement de la surface est proche de celui d'une surface InN. Si l'on augmente encore le flux d'In, il doit donc exister une couche d'adatomes In qui passive les liaisons pendantes des atomes In placés à la surface du cristal, limite donc la possibilité pour les atomes N de former une liaison covalente avec ceux-ci et favorise la diffusion [275]. Aucun effet surfactant de l'indium sur les surfaces semi-polaires n'a pour l'instant été démontré à notre connaissance, et la désorption des adatomes d'azote devrait donc y être plus faible. Or on voit fig. 6.2.4 - d que les surfaces latérales des superstructures de l'échantillon n° 1251 sont semi-polaires. Du fait de l'orientation de ces facettes, le flux d'adatomes incident doit y être très faible, et inférieur à celui de la facette $(000\bar{1})$. Or la vitesse de croissance y est très importante : nous proposons donc qu'une partie des atomes participant à la croissance soit fournie par la diffusion (fig. 6.2.8). La diffusion depuis la facette $(000\bar{1})$ est à priori peu favorable car elle implique de franchir une barrière énergétique importante (*Barrière de Schwöbel*), néanmoins nous proposons ce mécanisme pour expliquer l'afflux d'adatomes en quantité suffisante pour expliquer la grande croissance latérale. En effet, la barrière de Schwöbel est en général plus élevée pour un adatome devant *descendre* une marche atomique que pour un adatome devant *monter* la même marche ; cependant dans le cas de GaN (0001) la présence d'une couche d'adatomes Ga à la surface inverse ces barrières [279]. Nous proposons donc que la présence d'adatomes In en grande quantité sur nos structures a un effet similaire, et facilite la diffusion des adatomes depuis la facette terminale vers les facettes latérales.

Facette inférieure

Si l'on fait le bilan de ces mécanismes, nous avons donc :

- des facettes semi-polaires $(10\bar{1}1)$ plus stables que $(000\bar{1})$ ou $(1\bar{1}00)$;
- une croissance verticale limitée par la diffusion et la désorption des adatomes d'azote ;
- un afflux d'adatomes depuis la facette terminale vers les facettes latérales.

Ces mécanismes permettent d'expliquer complètement la croissance de structures élar-

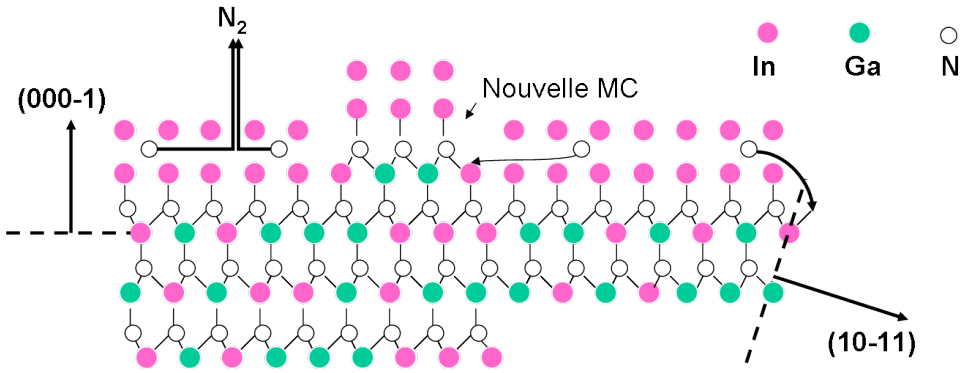


FIGURE 6.2.8: Mécanisme de croissance proposé pour les superstructures InGaN wurtzite.

gies au sommet telles que visibles fig. 6.2.7 - a, mais pas complètement les superstructures très larges (fig. 6.2.4). En particulier, au vu de ces mécanismes les facettes latérales n'ont pas de raison de s'interrompre brusquement en-dessous de nos structures : on devrait obtenir des cônes inversés partant des facettes latérales $(1\bar{1}00)$ de la base GaN. Si la croissance axiale reste grande devant la croissance sur les facettes latérales, on attend des cônes se développant depuis la base de l'InGaN - c'est à diredepuis les arêtes de la facette terminale de la base GaN - comme visible fig. 6.2.9 - a. Si au contraire la diffusion est suffisante pour que la croissance sur les surfaces semi-polaires soit grande devant la croissance axiale, ces facettes devraient « descendre » le long de la base GaN (fig. 6.2.9 - b). L'interruption des facettes semi-polaires et l'apparition de la surface inférieure font donc intervenir d'autres mécanismes.

Tout d'abord, l'orientation de cette facette fait que la croissance ne peut y avoir lieu : aucun adatome ne peut y parvenir directement depuis les cellules, les seules sources potentielles sont la désorption d'adatomes depuis le substrat ou la diffusion. La diffusion depuis le substrat est nécessairement très faible car l'ombre de la superstructure empêche toute arrivée d'adatomes sur le pied GaN ou à proximité. La diffusion depuis les facettes latérales implique ici aussi de franchir une barrière de Schwöbel. Si l'on considère que les adatomes présents sur les surfaces latérales proviennent de la diffusion à partir de la surface terminale, le flux d'adatomes sur la face inférieure des superstructure doit être très faible (du fait du franchissement peu probable de deux barrières de Schwöbel). En conséquence, une fois apparue une surface « inférieure » distincte des surfaces latérales, la croissance y est quasi-nulle. Du fait de la croissance sur les surfaces latérales, la surface inférieure augmente donc progressivement, sans jamais que la discontinuité ne soit comblée.

Nous ne pouvons pas à l'heure actuelle expliquer avec certitude l'apparition de cette discontinuité. La croissance d'InGaN sur GaN plan m a déjà été démontrée (voir ref. [272] par exemple). Un élément à prendre en compte est que la diffusion sur les surfaces semi-polaires latérales peut être plus faible que sur la surface terminale : en effet, aucune étude

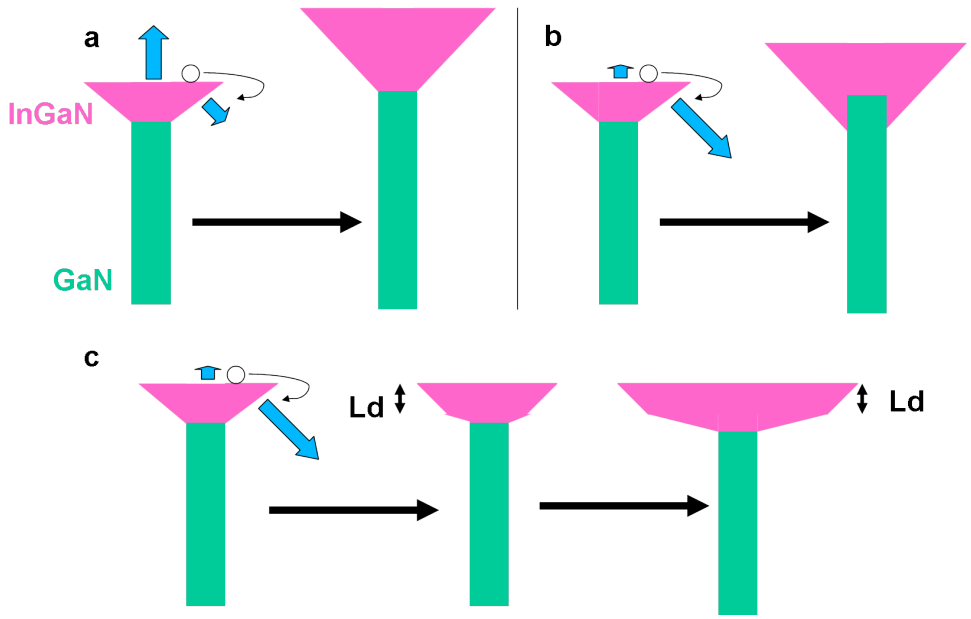


FIGURE 6.2.9: Schémas de différentes morphologies de superstructure attendues et mécanismes de croissance. a) croissance axiale importante ; b) croissance importante sur les surfaces semi-polaires ; c) influence d'une longueur de diffusion (notée Ld) faible des adatomes provenant de la surface supérieure.

n'a pour l'instant démontré l'effet surfactant de l'indium sur les plans semi-polaires. Si la diffusion d'un type d'adatomes est faible, la croissance ne peut donc avoir lieu que sur une certaine zone proche de l'arète sommitale. L'interruption de la croissance en-dessous mène naturellement à une discontinuité dans les facettes présentes, l'inclinaison de la face inférieure des structures étant donnée par le ratio des vitesse de croissance axiale/latérale (fig. 6.2.9 - c).

Des rugosités sont visibles sur la surface inférieure des superstructures : il s'agit d'une constante de la croissance de nitrures semi-polaires et non-polaires [280] [281]. Dans le GaN plan m, on a corrélé de telles rugosités à l'apparition de fautes d'empilement lors de la recroissance latérale (Epitaxial Lateral OverGrowth) dans la direction $(000\bar{1})$ [269] : de façon similaire, nous proposons que des fautes d'empilement sont à l'origine des marches observées figure 6.2.4 - b et - d.

Transition wurtzite/blende de zinc dans les superstructures InGaN

On l'a vu, les superstructures InGaN réalisées à basse température croissent dans la phase cubique blende de zinc, alors qu'à partir de 590° C elles croissent dans la phase wurtzite, hexagonale. Or cette température de 590 °C correspond à la température de croissance des nanofils diphasiques GaN déjà présentés : il semble donc que la présence d'indium dans les flux favorise la croissance dans la phase wurtzite. De fait, l'effet surfactant de l'indium déjà présenté améliore la qualité des couches wurtzite, en limitant

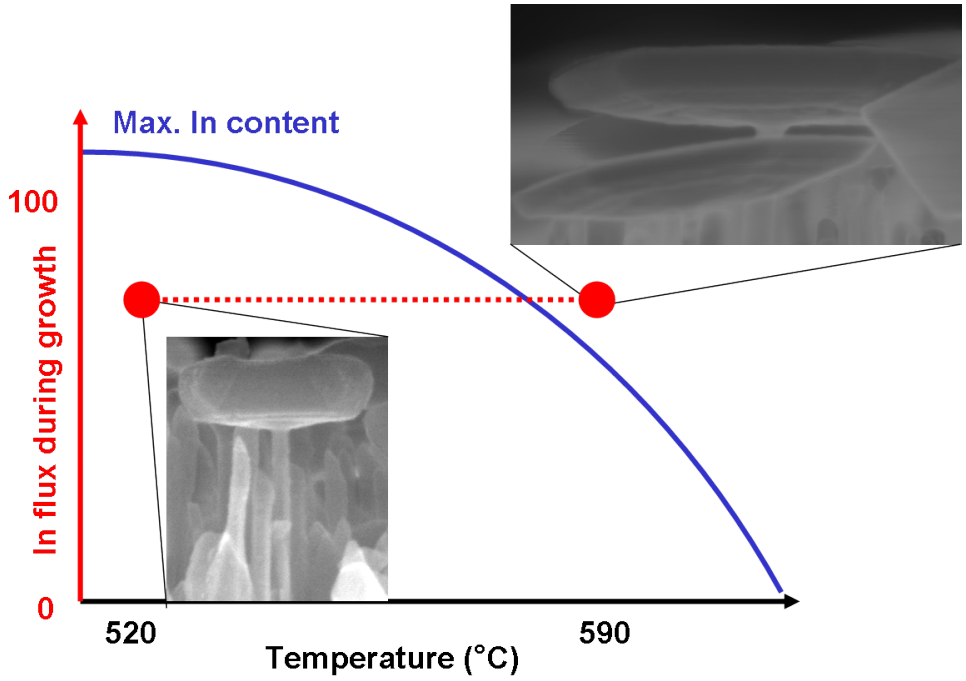


FIGURE 6.2.10: Les échantillons de superstructures InGaN ont été réalisés à différentes températures de substrat : à 520°C, on obtient des superstructures de phase blende de zinc alors qu'elles croissent dans la phase wurtzite à 590°C et au-dessus. Nous proposons qu'à haute température, le taux d'indium dans les flux est trop important pour que tous les atomes In soient incorporés dans l'alliage, ce qui résulte en la présence d'un film d'indium sur la surface, agissant comme surfactant.

l'apparition des fautes d'empilement [282] et donc la transition d'une phase wurtzite à une phase blende de zinc. Nous proposons donc que les superstructures InGaN réalisées à 590 °C croissent dans la phase wurtzite à cause de l'existence d'un tel film d'indium (déjà évoqué). Le fait que les superstructures réalisées à plus basse température sont de phase cubique suggère qu'un tel film In est absent lors de leur croissance : il semble donc que ce film est généré par la croissance à plus haute température, qui limite l'incorporation de l'indium dans l'alliage (voir fig. 6.2.10), et que la température de 590 °C soit trop importante pour que tout le flux d'indium employé soit incorporé [219].

Caractérisation optique multi-échelles

On peut voir fig. 6.2.11 -a les spectres de photoluminescence à 7 K des échantillons réalisés à différentes températures de substrat, qui présentent plusieurs contributions. Les pics à 357 nm sont aisément attribuables aux nanofils GaN qui forment la base de nos structures, mais la complexité des autres contributions pose question. On remarque un décalage vers le bleu de celles-ci quand la température de croissance augmente, ce qui nous conduit à les attribuer à l'InGaN : en effet, on sait que l'incorporation de l'indium

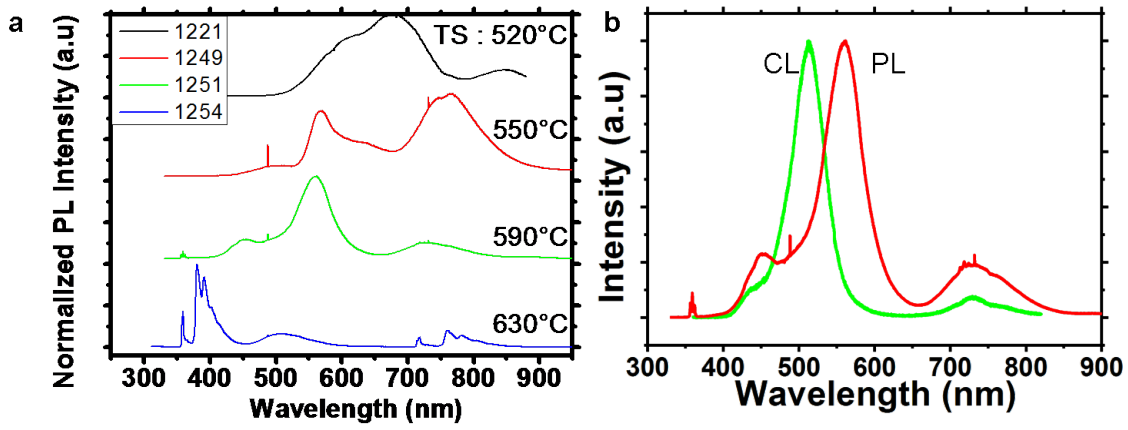


FIGURE 6.2.11: a) spectres de photoluminescence des différents échantillons présentés. b) spectres de luminescence à 7K de l'échantillon n°1251 : en rouge, macro-PL, en vert CL intégrée sur une zone de 20µm^2 (10kV)

dans l'alliage diminue quand la température augmente [218, 219].

La croissance sous flux de métaux (en particulier In) élevés donne lieu on l'a vu à la création de plusieurs types de structures (fils avec et sans superstructures, couche 2D importante). Cette morphologie particulière des échantillons les rend difficiles à analyser par des méthodes de caractérisation macroscopiques : à quoi attribuer le signal mesuré ? Il est alors très intéressant d'utiliser la cathodoluminescence pour attribuer aux différentes structures observées les différentes contributions détectées.

Un spectre de CL à 7K intégré sur une zone de 20 µm^2 de l'échantillon n°1251 est comparé à un spectre de macro-photoluminescence fig. 6.2.11. On y distingue deux contributions principales, l'une à 510 nm (avec un épaulement à 435 nm) et l'autre vers 730 nm. On remarque que les contributions visibles en PL à 450 et 560 nm sont décalées vers le bleu par rapport au spectre de PL à la même température. Il est difficile de l'expliquer avec certitude : cela pourrait venir de la faible étendue de la zone mesurée (20 µm^2 contre environ 7500 µm^2 pour la PL), ou d'effets intrinsèques à la cathodoluminescence (forte puissance d'excitation par rapport à la PL, génération de charges libres dans le matériau). Quelle que soit l'origine de ce décalage spectral entre les deux expériences, il n'empêche pas d'attribuer les différentes contributions aux différentes structures présentes sur l'échantillon.

Afin d'identifier les différentes composantes des spectres de la figure 6.2.11, nous avons réalisé des cartographies de cathodoluminescence à 7K. On voit fig. 6.2.12 - a une image MEB de la surface de l'échantillon n° 1251 sur laquelle on distingue clairement un fil porteur d'une superstructure hexagonale de 300-400 nm de diamètre environ, ainsi que des fils sans superstructures (taches blanches). Les cartographies de cathodoluminescence correspondant à la même zone sont présentées fig. 6.2.12 - b à - d ; elles montrent l'intensité

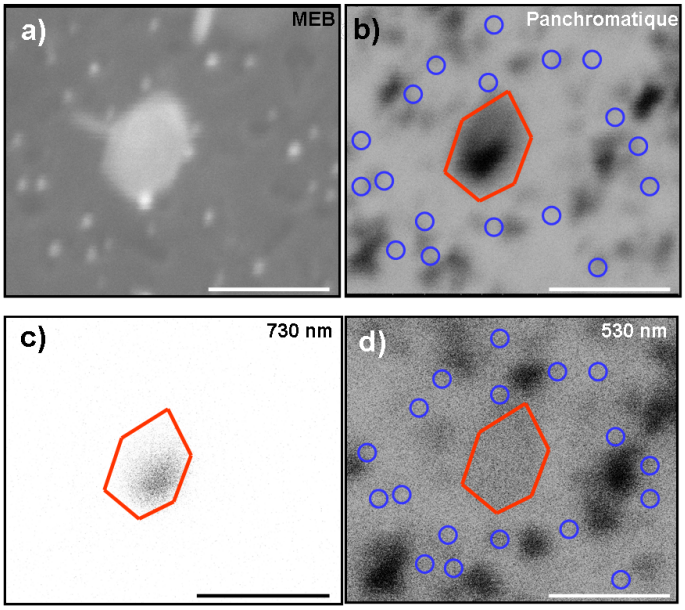


FIGURE 6.2.12: a) Imagerie SEM de la surface de l'échantillon n°1251 (vue de dessus), montrant un fil porteur d'une superstructure (au centre), et des fils sans superstructures (points blancs). b) Cartographie CL panchromatique de la même zone à 7K, la superstructure est soulignée en rouge et les fils sans superstructures en bleu. La tension d'accélération était de 30 kV. c) Cartographie CL à 730 nm (7 K, 10 kV). d) Cartographie CL à 530 nm (7 K, 10 kV). Les barres d'échelle mesurent 500 nm.

du signal optique détecté en chaque point balayé par le faisceau électronique : elles peuvent être soit panchromatiques (fig.6.2.12 - b), soit mesurer uniquement le signal à une longueur d'onde donnée (fig.6.2.12 - c et - d).

Fig. 6.2.12 - b, on a représenté en rouge la position de la superstructure, des cercles bleus marquant la position des fils sans superstructures. Il est intéressant de remarquer qu'aucun signal ne semble provenir de ceux-ci, quelle que soit la longueur d'onde. Les cartographies à 730 et 530 nm (c et d) montrent que la contribution à 730 nm provient des superstructures. Au contraire, le signal à 530 nm qui domine les spectres macroscopiques semble généré en des zones précises de la couche rugueuse qui s'est déposée entre les nanofils. La localisation de l'émission dans des couches 2D [283, 284] et surtout puits quantiques d'InGaN [228, 47, 46] est bien connue. Dans les puits 2D elle est attribuée à l'auto-passivation des dislocations, qui génèrent une barrière de potentiel via l'apparition de défauts en V [46] ; dans les couches plus épaisses on met en avant la variation de composition générée par la relaxation de la contrainte autour d'une dislocation [284].

Il semble donc que les superstructures observées contiennent un taux d'indium très élevé, correspondant aux flux nominaux et bien supérieur à celui de la couche rugueuse qui se dépose entre les fils (52 % contre 31 % d'après la formule de [30]). Plusieurs explications peuvent être avancées pour expliquer cette différence de concentration. Tout d'abord,

l'incorporation d'indium dans la couche rugueuse peut être limitée par un phénomène de type « lattice pulling » [213]. Au contraire, la relaxation aisée des contraintes dans les nanofils permet l'incorporation d'un taux d'indium plus important. La polarité de la surface influence également l'incorporation d'indium (plus élevée en polarité azote, et possible à plus haute température [243, 219]). Or la polarité de la couche tampon AlN (et par extension celle de la couche rugueuse qui croît dessus) est incertaine : en MOCVD elle est systématiquement polarité Al [285], en Pa-MBE sa polarité peut dépendre des conditions de croissance [286, 287]. Dans notre cas, les conditions de croissances sont proches de celles donnant une polarité azote d'après la référence [286], mais au vu de la littérature il est difficile de conclure avec certitude.

Conclusion

Nous avons étudié la recroissance de GaN et d'InGaN en conditions riches métal sur des nanofils GaN pré-existants. Si la recroissance de GaN mène à une conservation du rapport d'aspect important (liée purement à des critères géométriques), l'adjonction d'indium fait apparaître un élargissement important au sommet des nanofils. Nous pouvons l'expliquer par une stabilisation des facettes semi-polaires $(10\bar{1}1)$ dans ces conditions de croissance, ainsi qu'à une diffusion des adatomes facilitée. A plus basse température nous obtenons également un élargissement mais la superstructure croît dans la phase blende de zinc métastable au lieu de la phase wurtzite, thermodynamiquement favorisée. Une étude des propriétés optiques met en évidence une concentration en indium plus importante dans ces superstructures que dans la couche rugueuse qui croît entre les fils, que nous attribuons à une différence de polarité ou à un effet de « compositional pulling ».

Conclusions et perspectives

L'objectif de ce travail a été d'étudier la croissance de nanofils InGaN/GaN sur des substrats Si(111), dans l'optique de réaliser des LEDs efficaces dans la gamme jaune-vert. En particulier, on s'est attaché à déterminer comment le faible diamètre de la base GaN influence l'incorporation de l'indium dans l'alliage et la relaxation des contraintes dans une telle hétérostructure, et en quoi les propriétés optiques de ces nano-objets en dépendent.

Dans le chapitre III, nous nous sommes intéressés à mettre en évidence la robustesse de la méthode de calibration de la température du substrat. En effet, la température de croissance influence fortement la densité et le diamètre des nanofils GaN, qui elle même influe sur la composition des flux effectifs d'adatomes au sommet des fils. La température du susbtrat est calibrée en mesurant par RHEED le temps de désorption d'une couche de gallium déposée *in-situ* à la surface du substrat Si(111). Nous avons mis en évidence l'existence d'un régime auto-régulé sur une grande plage de flux, qui rend cette méthode robuste vis-à-vis d'une variation du flux de gallium ou du temps de dépôt utilisés. La quantité d'atomes de gallium sur la surface dans ce régime a été évaluée à environ 0,6 monocouches (en termes de densité de sites Si(111)).

Nous nous sommes ensuite attachés à la croissance en conditions riches azote de sections cylindriques d'InGaN de plusieurs dizaines de nanomètres de long sur une base de nanofils GaN, dans le but de définir les conditions de croissances les plus adéquates pour une luminescence intense (voir chapitre IV). La morphologie des nanofils s'est révélée dépendre fortement du taux d'indium utilisé dans les flux. A taux nominal d'indium faible celui-ci se concentre dans le cœur du fil, ce qui résulte en une structure cœur-coquille InGaN-GaN spontanée. Malgré le taux d'indium important (et donc un désaccord de maille entre cœur et coquille d'environ 3-4 %), la relaxation des contraintes y est entièrement élastique. Au contraire, à plus fort flux nominal d'indium il y a relaxation plastique des contraintes et aucune séparation de phase n'est observée. La luminescence semble se concentrer dans les nanofils présentant une structure cœur-coquille, et est dominée par des effets de localisation de porteurs qui donnent lieu à une bonne tenue en température pour des structures non confinées.

L'étude d'insertions plus fines permet de confirmer le mécanisme de croissance des structures cœur-coquille (chapitre V). En effet, la modification de l'inclinaison des fa-

cettes des insertions quand le volume augmente suggère que la nucléation de l'InGaN est dominée par la nécessité de relaxer les contraintes, et se fait sous la forme d'un îlot 3D. Des simulations confirment le gain énergétique possible pour une telle nucléation 3D par rapport à une couche homogène. Il en résulte une incorporation préférentielle de l'indium au sommet de l'îlot, et donc un gradient radial de composition qui se développe en structure cœur-coquille spontanée au cours de la croissance. La contrainte mène également à une concentration d'indium plus faible dans la première insertion. La luminescence se fait dans la partie sommitale des insertions (dont la bande interdite est plus faible), et est ici encore dominée par la localisation des porteurs. Il en résulte, comme dans les sections longues, une tenue en température qui augmente avec le taux d'indium dans l'alliage.

Le maintien de la géométrie filaire (et des propriétés de relaxation de contraintes qui l'accompagnent) nécessite une croissance de l'InGaN en conditions riches azote : la croissance en conditions riches métal entraîne un élargissement très important. Celui-ci est nettement plus marqué dans le cas d'InGaN que de GaN : l'indium en excès a un effet surfactant qui limite la croissance axiale et favorise la croissance latérale. Les structures obtenues dépendent de la température pendant la croissance ; à basse température nous obtenons également un élargissement mais la superstructure croît dans la phase blende de zinc métastable au lieu de la phase wurtzite, thermodynamiquement favorisée. Une étude des propriétés optiques met en évidence une concentration en indium plus importante dans ces superstructures que dans la couche rugueuse qui croît entre les fils, que nous attribuons à une différence de polarité ou à un effet de « compositional pulling ».

De manière générale, on a mis en évidence dans les chapitres IV et V qu'en dépit du faible diamètre, la croissance des hétérostructures de nanofils nitrures est dominée par des effets liés à la contrainte : si le taux d'indium est suffisant pour qu'il y ait relaxation plastique, les propriétés optiques de ces structures sont très dégradées. Cependant, la séparation de phase radiale observée dans certains cas permet la réalisation de structures entièrement cohérentes malgré une teneur en indium importante, correspondant à une émission dans la gamme vert-orange ; il reste une grande marge avant d'atteindre des performances acceptables pour une application industrielle, mais ces premiers résultats confirment le potentiel de ces structures et appellent une exploration plus poussée.

Les nanofils offrent la possibilité d'étudier des nano-objets uniques relativement aisément en les dispersant sur un substrat : on a ainsi pu mettre en évidence que toutes les insertions ne luminescent pas, par exemple, sans pouvoir l'expliquer définitivement. Pour l'instant, ces études ont été faites sur des nanofils uniques distincts : la prochaine étape sera donc d'utiliser ces différentes techniques sur le même nanofil (par exemple par l'utilisation de grilles TEM repérées) afin de corréler leurs propriétés optiques et structurales avec la plus grande précision. En termes de croissance, le contrôle précis de la position, de la densité et du diamètre des nanofils est une étape cruciale afin de minimiser la dispersion

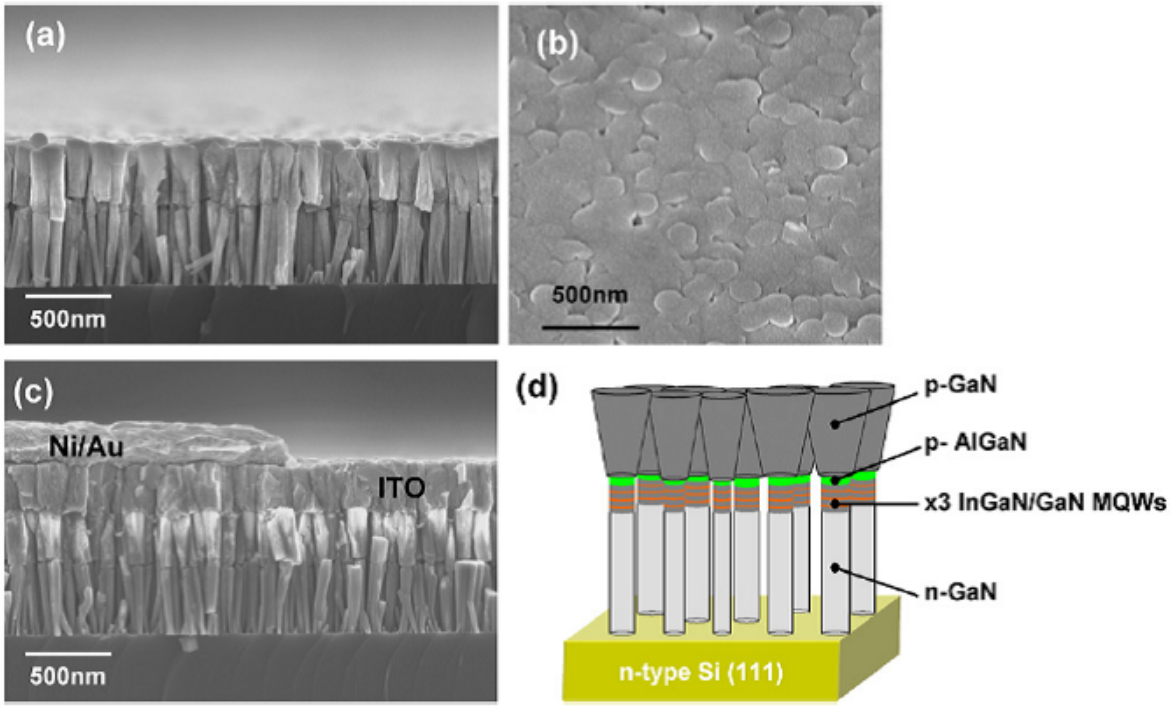
très importante d'un nanofil à l'autre en termes de propriétés structurales et/ou optiques, et c'est dans cette direction que les études à venir devraient se diriger, dans l'optique de réaliser des dispositifs efficaces.

Annexe : LEDs à base de nanofils InGaN/GaN

Au cours de la première partie de ce travail de thèse, nous avons également réalisé des LEDs à base de nanofils InGaN/GaN, dont la structure est décrite fig. A.1 - d. Elles consistent en une base de nanofils GaN dopés *n,* une hétérostructure comprenant trois insertions InGaN d'environ 3 nm d'épaisseur dans une matrice GaN puis une couche bloqueuse d'électrons en $Al_{0,15}Ga_{0,85}N$ dopée p et enfin plusieurs centaines de nanomètres de GaN dopé p. Les performances de ces structures LEDs ont été étudiées au LETI/DOPT dans le cadre de la thèse d'Anne-Laure Bavencove (2012), aussi allons-nous présenter succintement les résultats obtenus en nous concentrant sur les problématiques liées à la croissance ; pour plus d'informations, le lecteur est invité à se référer au manuscrit mentionné ci-dessus.

Le dopage p cause un élargissement marqué de la structure, et donc une coalescence du sommet des colonnes qui finissent par former une couche continue assez rugueuse (fig. A.1 -a et -c). Cet élargissement dépend de la présence de magnésium à la surface, et est d'autant plus marqué que le flux de Mg est élevé. En effet, il est connu que le magnésium augmente le temps de résidence du gallium sur les surfaces GaN (0001) en conditions riches azote [288], ce qui induit en une augmentation de la quantité d'adatomes à la surface. Il semble donc qu'un effet similaire se produise sur les facettes latérales des nanofils, et que la croissance latérale y est donc plus importante en présence de magnésium. Du fait de la coalescence de la partie supérieure des fils, la prise de contacts se fait comme pour les LEDs 2D, sans qu'il y ait besoin de remplir l'espace entre les nanofils ni de planariser la structure. Cependant, ces observations ont été faites sur des structures sur lesquelles le flux de magnésium n'a pas été optimisé : la température de cellule Mg menant à une coalescence était de 380 °C, alors que des études préliminaires sur le dopage p semblent indiquer un niveau de dopage maximal autour de 220 °C. Or un flux de magnésium faible ne provoque pas un tel élargissement [87] : il pourra donc être nécessaire de développer une technique spécifique pour la prise de contacts, telle que proposée dans les références [174, 172] par exemple.

On voit figure A.2 que l'émission se fait sur des zones très limitées de chaque LED ;



a

Figure A.1 : Micrographies MEB d'un échantillon de LEDs à base de nanofils InGaN/GaN, vues de profil avant (a) et après (b) dépot des contacts. b) vue de dessus avant dépôt des contacts, montrant la coalescence des colonnes pour former une couche continue. d) schéma de la structure réalisée. D'après [139]

l'extension spatiale de ces points lumineux est limitée par la résolution de l'expérience, mais pourrait correspondre à la luminescence d'un seul nanofil. La longueur d'onde d'émission de chacun de ces « points » varie sur tout le spectre visible. On peut comprendre cette dispersion au vu des résultats de ce manuscrit : le diamètre et la densité locale de nanofils influe sur le flux effectif d'adatomes lors de la croissance de la zone active, menant potentiellement à une variation de la composition de celle-ci (voir en 2.2). Parallèlement, on a vu qu'à conditions de croissances égales le niveau de contrainte de la structure peut influer sur la composition de la zone active InGaN : ici encore, la dispersion naturelle du diamètre des nanofils peut mener à une polychromaticité de l'émission. On voit donc comment le contrôle de la position et du diamètre des nanofils est cruciale dans l'optique de maîtriser la longueur d'onde d'émission des LEDs à base de nanofils.

On notera une dispersion notable des courbes I-V obtenues sur les différentes zones contactées d'une plaque de LEDs à nanofils. Ici encore, le diamètre des nanofils peut influer sur les propriétés (électriques cette fois) des LEDs : en effet, il a été montré qu'il existe une couche libre de porteurs près de la surface latérale des nanofils GaN [289] : la conduction des nanofils peut donc dépendre de leur diamètre si celui-ci est assez petit (moins de quelques centaines de nanomètres [289]).

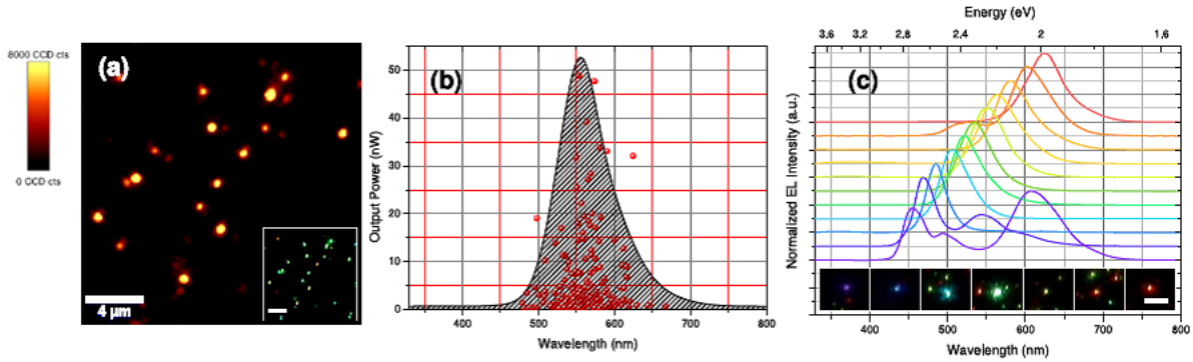


Figure A.2 : a) observation microscopique de l'électroluminescence d'une LED à nanofils, montrant la répartition spatiale de l'émission (on a représenté l'intensité d'émission) : on voit que l'émission se fait sur un grand nombre de zones distinctes séparées par des zones obscures. En insert, l'image associée montrant la couleur de chaque point. b) Corrélation longueur d'onde/intensité d'émission de chaque point (hachuré : le spectre global d'émission). c) spectres correspondants à différents points luminescents individuels. On voit la grande polychromaticité de l'émission. Ces figures sont extraites de [140].

Index

Analyse dispersive en énergie, 77

Barrière de Schwöbel, 129
Blende de zinc, 19

Cellule à effusion, 23
Compositional pulling, 110
Couche tampon, 39
Croissance par avancée de marches, 23

Décomposition spinodale, 109
Dislocations, 22

Effet Stark Confiné Quantique, 31
Efficacité d'alimentation, 16
Efficacité d'extraction, 16
Efficacité d'injection, 15
Efficacité quantique externe, 16
Efficacité quantique interne, 15
Efficiency droop, 33
Electroluminescence, 13
Epaisseur critique, 24
Epitaxie, 22
Epitaxie en phase liquide, 22
Epitaxie par Jets Moléculaires, 23
Epitaxie par jets moléculaires, 35
Excitation de photoluminescence, 53
Exciton, 12

Gap, 11
Gap direct, 11
Gap indirect, 11
Geometric Phase Analysis, 74
Green Gap, 30

Hétéroépitaxie, 24

Indice de rendu de couleur, 17

Jonction p-n, 13

Loi de Hooke, 21
Loi de Vegard, 20

Mécanisme de recombinaison Shockley-Read-Hall, 15
Microscopie électronique en transmission haute-résolution, 54
Mode de croissance Frank - van der Merwe, 24
Mode de croissance Stranski-Krastanow, 25
Mode de croissance Volmer-Weber, 24

Paramètre d'interaction, 108
Photoluminescence, 11
photoluminescence résolue en temps, 53
Polarisation piézoélectrique, 28
Polarisation spontanée, 28

Recombinaison Auger, 15
Reconstruction de surface, 63
Rendement lumineux, 17
RHEED, 36

Température de couleur, 17
Tomographie électronique, 76

Vapeur-Liquide-Solide, 48

Wall-Plug Efficiency, 14
Wurtzite, 19

Bibliographie

[1] I Akasaki. et al. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, (129) :851–856, 1992.

[2] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, and T. Mukai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, (31) :1258, 1992.

[3] I. Akasaki. *J. Crys. Gro.*, 300 :2, 2007.

[4] A. Khan. *Nat Photon*, 3(8) :432–434, 2009.

[5] M Kneissl, T Kolbe, C Chua, V Kueller, N Lobo, J Stellmach, A Knauer, H Rodriguez, S Einfeldt, Z Yang, N M Johnson, and M Weyers. *Semic. Sci. Technol.*, 26(1) :014036, 2011.

[6] E. Rosencher and Vinter B. *Optoelectronics*. Cambridge University Press, 2002.

[7] J Y Tsao, H D Saunders, J R Creighton, M E Coltrin, and J A Simmons. *J. Phys. D*, 43(35) :354001, September 2010.

[8] C. Stampfl and C. G. Van de Walle. *Phys. Rev. B*, 59(8) :5521–5535, February 1999.

[9] CY Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger. *Phys. Rev. B*, 46(16) :10086–10097, October 1992.

[10] B. Daudin, G. Feuillet, J. Huübner, Y. Samson, F. Widmann, A. Philippe, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, E. Bustarret, G. Bentoumi, and A. Deneuville. *J. Appl. Phys.*, 84(4) :2295, 1998.

[11] X. L. Sun, Y. T. Wang, Hui Yang, L. X. Zheng, D. P. Xu, J. B. Li, and Z. G. Wang. *J. Appl. Phys.*, 87(8) :3711, 2000.

[12] A. F. Wright. *J. Appl. Phys.*, 82(10) :5259, 1997.

[13] I. Vurgaftman and J. R. Meyer. s. *J. Appl. Phys.*, 94(6) :3675, 2003.

[14] O Ambacher. *J. Phys. D*, 31(20) :2653–2710, October 1998.

[15] M Yamaguchi, T Yagi, T Azuhata, T Sota, K Suzuki, S Chichibu, and S Nakamura. *J. Phys : Cond. Mat.*, 9(1) :241–248, January 1997.

[16] C. Deger, E. Born, H. Angerer, O. Ambacher, M. Stutzmann, J. Hornsteiner, E. Riha, and G. Fischerauer. *Appl.Phys. Lett.*, 72(19) :2400, 1998.

[17] KS Kim, W.. Lambrecht, and B. Segall. *Phys. Rev. B*, 53(24) :16310–16326, June 1996.

[18] A. F. Wright. *J. Appl. Phys.*, 82(6) :2833, 1997.

[19] L.E. McNeil, M. Grimsditch, and R.H. French. *J.Am. Cer. Soc.*, (76) :1132, 1993.

[20] F.R. Chien, X.J. Ning, Stemmer S., Pirouz P., Bremser M.D., and Davis R.F.. *Appl.Phys. Lett.*, (68) :2678, 1996.

[21] D Kapolnek, X.H. Wu, B. Heying, S. Keller, B.P. Keller, U.K. Mishra, S.P. DenBaars, and J.S. Speck. *Appl.Phys. Lett.*, (67) :1541, 1995.

[22] H. Sugahara, T.and Sato, M. Hao, Y.i Naoi, S.i Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K.i Nishino, L. Romano, and S. Sakai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37(Part 2, No. 4A) :L398–L400, April 1998.

[23] S. Nakamura, M. Senoh, S. I. Nagahama, N Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho. *Jpn. J. Appl. Phys.*, (36) :1568, 1997.

[24] P. Gibart. *Reports on Progress in Physics*, 67(5) :667–715, 2004.

[25] JQ Wu. *J. Appl. Phys.*, 106 :011101, 2009.

[26] H Morkoc. *Nitride semiconductors and devices.* Springer, 1999.

[27] T Inushima, V.V Mamutin, V.A Vekshin, S.V Ivanov, T Sakon, M Motokawa, and S Ohoya. *J. Crys. Gro.*, 227-228(0) :481–485, July 2001.

[28] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, Hai Lu, and William J. Schaff. *Phys. Rev. B*, 66(20) :201403, November 2002.

[29] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager, S. X. Li, E. E. Haller, Hai Lu, and William J. Schaff. *J. Appl. Phys.*, 94(7) :4457, 2003.

[30] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, Hai Lu, and William J. Schaff. *Appl. Phys. Lett.*, 80(25) :4741, 2002.

[31] S. T. Liu, X. Q. Wang, G. Chen, Y. W. Zhang, L. Feng, C. C. Huang, F. J. Xu, N. Tang, L. W. Sang, M. Sumiya, and B. Shen. *J. Appl. Phys.*, 110(11) :113514, 2011.

[32] V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, V.V. Emtsev, D.A. Kurdyukov, S.V. Ivanov, V.A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmöller, J. Aderhold, J. Graul, A.V. Mudryi, H. Harima, A. Hashimoto, A. Yamamoto, and E.E. Haller. *phys. stat. sol. (b)*, 234(3) :787–795, December 2002.

[33] F. Bernardini and V. Fiorentini. *Phys. Rev. B*, 64(8) :085207, 2001.

[34] F. Bernardini and V. Fiorentini. *Phys. Rev. B*, 65(12) :129903, March 2002.

[35] Fabio Bernardini, Vincenzo Fiorentini, and David Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, 56(16) :R10024–R10027, October 1997.

[36] O. Ambacher, B. Foutz, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, A. J. Sierakowski, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, A. Mitchell, and M. Stutzmann. *J. Appl. Phys.*, 87(1) :334, 2000.

[37] K. Shimada. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45(No. 12) :L358–L360, March 2006.

[38] A. Hangleiter, F. Hitzel, S. Lahmann, and U. Rossow. *Appl.Phys. Lett.*, 83(6) :1169, 2003.

[39] SH Park. *J. Appl. Phys.*, 91(12) :9904, 2002.

[40] H. J. Round. *Electr. World*, (49) :308, 1907.

[41] O. V.. Losev. *Telegrafiya i Telefoniya bez Provodov*, (44) :485–494, 1927.

[42] Holonyak N. et Bevacqua S.F. *Appl.Phys. Lett.*, (1) :82, 1962.

[43] S. F. Chichibu, A. Uedono, T. Onuma, T. Sota, B. A. Haskell, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and S. Nakamura. *Appl. Phys. Lett.*, 86(2) :021914, 2005.

[44] A.H. Herzog. *J.Appl. Phys.*, 43(2) :600, 1972.

[45] R A Oliver, S E Bennett, T Zhu, D J Beesley, M J Kappers, D W Saxey, A Cerezo, and C J Humphreys. *J. Phys. D*, 43(35) :354003, September 2010.

[46] A. Hangleiter, C. Netzel, D. Fuhrmann, F. Hitzel, L. Hoffmann, H. Bremers, U. Rossow, G. Ade, and P. Hinze. *Phil. Mag.*, 87(13) :2041, 2007.

[47] F. Hitzel, G. Klewer, S. Lahmann, U. Rossow, and A. Hangleiter. *Phys. Rev. B*, 72(8) :081309, 2005.

[48] A. Avramescu, T. Lermer, J. Müller, C. Eichler, G. Bruederl, M. Sabathil, S. Lutgen, and U. Strauss. *Appl. Phys. Ex.*, 3(6) :061003, June 2010.

[49] J. Simon, N. T. Pelekanos, C. Adelmann, E. Martinez-Guerrero, R. André, B. Daudin, Le Si Dang, and H. Mariette. *Phys. Rev. B*, 68(3) :035312, July 2003.

[50] D. Fuhrmann, C. Netzel, U. Rossow, A. Hangleiter, G. Ade, and P. Hinze. *Appl.Phys. Lett.*, 88(7) :071105, 2006.

[51] J. Bai, T. Wang, and S. Sakai. *J. Appl. Phys.*, 88(8) :4729, 2000.

[52] F. Bernardini and V. Fiorentini. *Phys. Rev. B*, 57(16) :R9427–R9430, April 1998.

[53] V. Fiorentini, F. Bernardini, F. Della Sala, A. Di Carlo, and P. Lugli. *Phys. Rev. B*, 60(12) :8849–8858, 1999.

[54] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura. *Appl.Phys. Lett.*, 69(27) :4188, 1996.

[55] M. Schmidt, KC Kim, H. Sato, N. Fellows, H. Masui, S. Nakamura, S.. DenBaars, and J. Speck. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46(No. 7) :L126–L128, February 2007.

[56] Y. Zhao, S.i Tanaka, CC Pan, D. Fujito, K.and Feezell, J.. Speck, S. DenBaars, and S.i Nakamura. *Appl. Phys. Ex.*, 4(8) :082104, July 2011.

[57] Y. Zhao, J. Sonada, I. Koslow, CC Pan, H. Ohta, JS Ha, S. DenBaars, and S. Nakamura. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 49(7) :070206, July 2010.

[58] M. V. Durnev, A. V. Omelchenko, E. V. Yakovlev, I. Yu. Evstratov, and S. Yu. Karpov. *Appl.Phys. Lett.*, 97 :051904, 2010.

[59] Y.C. Shen, G.O. Müller, S. Watanabe, N.F. Gardner, A. Munkolm, and M.R. Krames. *Appl.Phys. Lett.*, 91(14) :141101–141101–3, October 2007.

[60] M. Schubert, S. Chhajed, J. K. Kim, E. Schubert, D. Koleske, M. Crawford, S. R. Lee, A. Fischer, and M. Thaler, G.and Banas. *Appl.Phys. Lett.*, 91(23) :231114–231114–3, December 2007.

[61] Y.-L. Li, Y.-R. Huang, and Y.-H. Lai. *Appl.Phys. Lett.*, 91(18) :181113, 2007.

[62] Min-Ho Kim, M.. Schubert, D. Qi, E. Schubert, J. Piprek, and YJ Park. *Appl.Phys. Lett.*, 91(18) :183507–183507–3, October 2007.

[63] W. Sun, M. Shatalov, J. Deng, J. Yang., A. Lunev, Y. Bilenko, M. Shur, and R. Gaska. *Appl.Phys. Lett.*, 96(6) :061102–061102–3, February 2010.

[64] F. Bertazzi, M. Goano, and E. Bellotti. *Appl.Phys. Lett.*, 97(23) :231118–231118–3, December 2010.

[65] P.and Delaney K. Kioupakis, E.and Rinke and C. Van de Walle. *Appl.Phys. Lett.*, 98(16) :161107, 2011.

[66] M. Brendel, A. Kruse, H. Jönen, L. Hoffmann, H. Bremers, U. Rossow, and A. Hangleiter. *Appl.Phys. Lett.*, 99(3) :031106, 2011.

[67] JQ Xie, XF Ni, Q Fan, R. Shimada, and H. Özgur, Ü.and Morkoc. *Appl.Phys. Lett.*, 93(12) :121107–121107–3, September 2008.

[68] M. Schubert, JR Xu, JK Kim, MH Schubert, E.and Kim, SK Yoon, SM Lee, CS Sone, T. Sakong, and YJ Park. *Appl.Phys. Lett.*, 93(4) :041102, 2008.

[69] X. Ni, X. Li, J. Lee, S. Liu, V. Avrutin, Ü. Özgür, H. Morkoc, A. Matulionis, T. Paskova, G. Mulholland, and K. R. Evans. *Appl.Phys. Lett.*, 97(3) :031110, 2010.

[70] Landré O. *Etude de la nucléation et de la croissance de structures filaires GaN et AlN*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2010.

[71] I. Hernandez-Calderon and H. Höchst. *Phys. Rev. B*, 27(8) :4961–4965, April 1983.

[72] H. P. Maruska. *Appl.Phys. Lett.*, 15(10) :327, 1969.

[73] H. M. Manasevit, F. M. Erdmann, and W. I. Simpson. *J. Electrochem. Soc.*, 118(11) :1864, 1971.

[74] S. Yoshida, S. Misawa, and A. Itoh. *Appl.Phys. Lett.*, 26(8) :461, 1975.

[75] D. K Gaskill, N. Bottka, and M. C Lin. *Appl.Phys. Lett.*, 48(21) :1449, May 1986.

[76] E. Calleja, M. A. Sanchez-Garcia, F. J. Sanchez, F. Calle, F. B. Naranjo, E. Munoz, U. Jahn, and K. Ploog. *Phys. Rev. B*, 62(24) :16826, December 2000.

[77] M.i Yoshizawa, A. Kikuchi, M.i Mori, N. Fujita, and K. Kishino. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36(Part 2, No. 4B) :L459–L462, April 1997.

[78] M.A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Monroy, F.J. Sanchez, F. Calle, E. Munoz, and R. Beresford. *J. Cryst. Gro.*, (183) :23, 1998.

[79] R. Songmuang, O. Landré, and B. Daudin. *Appl.Phys. Lett.*, 91(25) :251902, December 2007.

[80] T. Gotschke, T. Schumann, F. Limbach, T. Stoica, and R. Calarco. *Appl.Phys. Lett.*, 98(10) :103102, March 2011.

[81] R. K. Debnath, R. Meijers, T. Richter, T. Stoica, R. Calarco, and H. LÃŒth. *Appl. Phys. Lett.*, 90(12) :123117, 2007.

[82] L. Cerutti, J. Ristic, S. Fernandez-Garrido, E. Calleja, A. Trampert, K. H Ploog, S. Lazic, and J. M Calleja. *Appl.Phys. Lett.*, 88(21) :213114, May 2006.

[83] T Aschenbrenner, C Kruse, G Kunert, S Figge, K Sebald, J Kalden, T Voss, J Gutowski, and D Hommel. *Nanotechnology*, 20(7) :075604, February 2009.

[84] R. Songmuang, T. Ben, B. Daudin, D. Gonzalez, and E. Monroy. *Nanotechnology*, 21(29) :295605, 2010.

[85] L Largeau, D L Dheeraj, M Tchernycheva, G E Cirlin, and J C Harmand. *Nanotechnology*, 19(15) :155704, April 2008.

[86] O. Landré, R. Songmuang, J. Renard, E. Bellet-Amalric, H. Renevier, and B. Daudin. *Appl. Phys. Lett.*, 93(18) :183109, November 2008.

[87] F. Furtmayr, M. Vielemeyer, M. Stutzmann, J. Arbiol, S. Estrade, F. Peiro, Morante J.R., and M. Eickhoff. *J.Appl. Phys.*., (104) :034309, 2008.

[88] H. Sekiguchi, K. Kishino, and A. Kikuchi. *Appl. Phys. Exp.*, 1 :124002, 2008.

[89] H. Sekiguchi, K. Kishino, and A.i Kikuchi. *Appl. Phys. Lett.*, 96(23) :231104, 2010.

[90] S. Fernandez-Garrido, J. Grandal, E. Calleja, M. A Sanchez-Garcia, and D. Lopez-Romero. *J.Appl. Phys.*, 106(12) :126102–126102–3, December 2009.

[91] C. Cheze, L. Geelhaar, O. Brandt, W. Weber, H. Riechert, S. Münch, R. Rothemund, S. Reitzenstein, A. Forchel, T. Kehagias, P. Komninou, G. Dimitrakopulos, and T. Karakostas. *Nano Res.*, 3(7) :528–536, July 2010.

[92] K. Hestroffer, C. Leclere, C. Bougerol, H. Renevier, and B. Daudin. *Phys. Rev. B*, 84(24) :245302, December 2011.

[93] S. Fernandez-Garrido, G. Koblmüller, E. Calleja, and J. S Speck. *J.Appl. Phys.*, 104(3) :033541–033541–6, August 2008.

[94] C. Cheze, L. Geelhaar, A. Trampert, and H. Riechert. *Appl.Phys. Lett.*, 97(4) :043101, July 2010.

[95] O Landre, C Bougerol, H Renevier, and B Daudin. *Nanotechnology*, 20(41) :415602, October 2009.

[96] V. Consonni, M. Knelangen, L. Geelhaar, A. Trampert, and H. Riechert. *Phys. Rev. B*, 81(8) :085310, February 2010.

[97] M Knelangen, V Consonni, A Trampert, and H Riechert. *Nanotechnology*, 21(24) :245705, June 2010.

[98] V. Consonni, A. Trampert, L. Geelhaar, and H. Riechert. *Appl.Phys. Lett.*, 99(3) :033102–033102–3, July 2011.

[99] V. Consonni, M. Hanke, M. Knelangen, L. Geelhaar, A. Trampert, and H. Riechert. *Phys. Rev. B*, 83(3) :035310, January 2011.

[100] V. Jindal and F. Shahedipour-Sandvik. *J.Appl. Phys.*, 106(8) :083115–083115–7, October 2009.

[101] T. Stoica, E. Sutter, R. Meijers, R. Debnath, R. Calarco, H. Lüth, and D. Grützmacher. *Small*, 4(6) :751–754, June 2008.

[102] L. Lymperakis and J. Neugebauer. *Phys. Rev. B*, 79(24) :241308, June 2009.

[103] T. Zywietz, J. Neugebauer, and T. Scheffler. *Appl. Phys. Lett.*, 73(4) :487, 1998.

[104] C.T Foxon, S.V. Novikov, J.L. Hall, R.P. Campion, D. Cherns, I. Griffiths, and S. Khongphetsak. *J. Cryst Gro.*, 311(13) :3423–3427, June 2009.

[105] T. Stoica, R. Meijers, R. Calarco, T. Richter, E. Sutter, and H. Lüth. *Nano Lett.*, 6(7) :1541–1547, 2006.

[106] Y.H. Kim, W.S. Yun, H. Ruh, C.S. Kim, J.W. Kim, Y.H. Shin, M.D. Kim, and J.E. Oh. *J. Cryst Gro.*, 312(5) :662–666, February 2010.

[107] T Gotschke, E O Schäfer-Nolte, R Caterino, F Limbach, T Stoica, E Sutter, K Jeganathan, and R Calarco. *Nanotechnology*, 22(12) :125704, March 2011.

[108] I. Mahboob, T.D. Veal, C.F. McConville, H. Lu, and W.J. Schaff. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :036804, 2004.

[109] V. Jindal, J. Grandusky, N. Tripathi, M. Tungare, and F. Shahedipour-Sandvik. *MRS Online Proceedings Library*, 1040, 2007.

[110] M Tchernycheva, C Sartel, G Cirlin, L Travers, G Patriarche, J-C Harmand, Le Si Dang, J Renard, B Gayral, L Nevou, and F Julien. *Nanotechnology*, 18(38) :385306, September 2007.

[111] J. Renard, R. Songmuang, G. Tourbot, C. Bougerol, B. Daudin, and B. Gayral. *Phys. Rev. B*, 80(12) :121305, 2009.

[112] J. Ristic, E. Calleja, M. A. Sanchez-Garcia, J. M. Ulloa, J. Sanchez-Paramo, J. M. Calleja, U. Jahn, A. Trampert, and K. H. Ploog. *Phys. Rev. B*, 68(12) :125305, 2003.

[113] H. J. Chang, Y. P. Hsieh, T. T. Chen, Y. F. Chen, C.-T. Liang, T. Y. Lin, S. C. Tseng, and L. C. Chen. *Opt. Ex.*, 15(15) :9357–9365, July 2007.

[114] J. Lähnemann, O. Brandt, C. Pfüller, T. Flissikowski, U. Jahn, E. Luna, M.l Hanke, M. Knelangen, A. Trampert, and H. Grahn. *Phys. Rev. B*, 84(15) :155303, October 2011.

[115] M Knelangen, M Hanke, E Luna, L Schrottke, O Brandt, and A Trampert. *Nanotechnology*, 22(36) :365703, September 2011.

[116] K. Kishino and K. Kamimura, J.and Kamiyama. *Appl.Phys. Ex.*, 5(3) :031001, February 2012.

[117] R. Calarco, R. Meijers, R. Debnath, T. Stoica, E. Sutter, and H. LÃŒth. *Nano Lett.*, 7(8) :2248–2251, 2007.

[118] H. Kishino, K.and Sekiguchi and A. Kikuchi. *J. Cryst Gro.*, 311(7) :2063–2068, March 2009.

[119] A. Bengoechea-Encabo, F. Barbagini, S. Fernandez-Garrido, J. Grandal, J. Ristic, M.A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, U. Jahn, E. Luna, and A. Trampert. *J. Cryst Gro.*, 325(1) :89–92, June 2011.

[120] T. Kouno, K. Kishino, K. Yamano, and A. Kikuchi. *Opt. Ex.*, 17(22) :20440–20447, October 2009.

[121] Y. Kawakami, S. Suzuki, A. Kaneta, M. Funato, A. Kikuchi, and K. Kishino. *Appl.Phys. Lett.*, 89(16) :163124, 2006.

[122] G. Koblmüller, C. S Gallinat, and J. S Speck. *J.Appl. Phys.*, 101(8) :083516–083516–9, April 2007.

[123] R.S. Wagner and W.C. Ellis. *Appl.Phys.Lett.*, 4 :89, 1964.

[124] J. Westwater. *J. Vac Sci Technol B*, 15(3) :554, May 1997.

[125] M. Yazawa, M. Koguchi, A. Muto, M. Ozawa, and K. Hiruma. *Appl.Phys. Lett.*, 61(17) :2051–2053, October 1992.

[126] M. den Hertog, M. Elouneg-Jamroz, E. Bellet-Amalric, S. Bounouar, C. Bougerol, R. Andr, Y. Genuist, J.P. Poizat, K. Kheng, and S. Tatarenko. *J. Cryst Gro.*, 323(1) :330–333, May 2011.

[127] A. Morales and C. Lieber. *Science*, 279(5348) :208 –211, January 1998.

[128] V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, J. C. Harmand, and F. Glas. *Phys. Rev. B*, 78(23) :235301, December 2008.

[129] L. Geelhaar, C. Cheze, W. M Weber, R. Averbeck, H. Riechert, Th Kehagias, Ph Komninou, G. P Dimitrakopulos, and Th Karakostas. *Appl. Phys. Lett.*, 91(9) :093113–093113–3, August 2007.

[130] C. Cheze, L. Geelhaar, B. Jenichen, and H. Riechert. *Appl.Phys. Lett.*, 97(15) :153105, 2010.

[131] Z.i Zhong, F. Qian, D. Wang, and C. Lieber. *Nano Lett.*, 3(3) :343–346, 2003.

[132] X. J Chen, G. Perillat-Merceroz, D. Sam-Giao, C. Durand, and J. Eymery. *Appl.Phys. Lett.*, 97(15) :151909–151909–3, October 2010.

[133] X. J Chen, B. Gayral, D. Sam-Giao, C. Bougerol, C. Durand, and J. Eymery. *Appl.Phys. Lett.*, 99(25) :251910–251910–3, December 2011.

[134] W Bergbauer, M Strassburg, Ch Kölper, N Linder, C Roder, J Lähnemann, A Trampert, S Fündling, S F Li, H-H Wehmann, and A Waag. *Nanotechnology*, 21(30) :305201, July 2010.

[135] R. Koester, J. S. Hwang, C. Durand, D. Le Si Dang, and J. Eymery. *Nanotechnology*, 21(1) :015602, January 2010.

[136] J. B. Hannon, S. Kodambaka, F. M. Ross, and R. M. Tromp. *Nature*, 440(7080) :69–71, March 2006.

[137] G. Jacopin, A. De Luna Bugallo, P. Lavenus, L. Rigutti, F. Julien, L. Zagonel, M. Kociak, C. Durand, D. Salomon, XJ Chen, and M. Eymery, J.and Tchernycheva. *Appl. Phys. Ex.*, 5(1) :014101, January 2012.

[138] R. Koester, JS Hwang, D. Salomon, XJ Chen, C. Bougerol, J-P Barnes, LS Dang, L. Rigutti, A. de Luna Bugallo, G. Jacopin, M. Tchernycheva, C. Durand, and J. Eymery. *Nano Lett.*, 11(11) :4839–4845, 2011.

[139] A-L Bavencove, G Tourbot, J Garcia, Y Desieres, P Gilet, F Levy, B Andre, B Gayral, B Daudin, and Le Si Dang. *Nanotechnology*, 22(34) :345705, August 2011.

[140] A.-L Bavencove, D. Salomon, M. Lafossas, B. Martin, A. Dussaigne, F. Levy, B. Andre, P. Ferret, C. Durand, J. Eymery, Le Si Dang, and P. Gilet. *Electron. Lett.*, 47(13) :765–767, June 2011.

[141] F. Glas. *Phys. Rev. B*, 74(12) :121302, 2006.

[142] S. Raychaudhuri and E. T. Yu. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 24(4) :2053, 2006.

[143] K. Kornitzer, T. Ebner, K. Thonke, R. Sauer, C. Kirchner, V. Schwegler, M. Kamp, M. Leszczynski, I. Grzegory, and S. Porowski. *Phys. Rev. B*, 60(3) :1471–1473, July 1999.

[144] D. Volm, K. Oettinger, T. Streibl, D. Kovalev, M. Ben-Chorin, J. Diener, B. K. Meyer, J. Majewski, L. Eckey, A. Hoffmann, H. Amano, I. Akasaki, K. Hiramatsu, and T. Detchprohm. *Phys. Rev. B*, 53(24) :16543–16550, June 1996.

[145] B Jenichen, O Brandt, C Pfüller, P Dogan, M Knelangen, and A Trampert. *Nanotechnology*, 22(29) :295714, July 2011.

[146] V. Consonni, M. Knelangen, U. Jahn, A. Trampert, L. Geelhaar, and H. Riechert. *Appl.Phys. Lett.*, 95(24) :241910–241910–3, December 2009.

[147] P. Lefèbvre, S. Fernandez-Garrido, J. Grandal, J. Ristić, M.-A. Sanchez-Garcia, and E. Calleja. *Appl.Phys. Lett.*, 98(8) :083104, 2011.

[148] P. Corfdir, P. Lefèbvre, J. Ristić, P. Valvin, E. Calleja, A. Trampert, J.-D. Ganiere, and B. Deveaud-Pledran. *J.Appl. Phys.*, 105(1) :013113, 2009.

[149] J. Renard. *Optical properties of GaN quantum dots and nanowires.* PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2009.

[150]

[151] F. Glas, J.-C. Harmand, and G. Patriarche. *Phys. Rev. Lett.*, 99(14) :146101, October 2007.

[152] D. Spirkoska, J. Arbiol, A. Gustafsson, S. Conesa-Boj, F. Glas, I. Zardo, M. Heigoldt, M. H. Gass, A. L. Bleloch, S. Estrade, M. Kaniber, J. Rossler, F. Peiro, J. R. Morante, G. Abstreiter, L. Samuelson, and A. Fontcuberta i Morral. *Phys. Rev. B*, 80(24) :245325, December 2009.

[153] K. A. Dick, K. Deppert, T. Martensson, B. Mandl, L. Samuelson, and W. Seifert. *Nano Lett.*, 5(4) :761–764, 2005.

[154] B. M. Shi, M. H. Xie, H. S. Wu, N. Wang, and S. Y. Tong. *Appl. Phys. Lett.*, 89 :151921, 2006.

[155] P. Das and D.K. Ferry. *Solid-State Electron.*, 19 :851, 1976.

[156] Eirini Sarigiannidou. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2004.

[157] R. Liu, A. Bell, F. A Ponce, C. Q Chen, J. W Yang, and M. A Khan. *Appl.Phys. Lett.*, 86(2) :021908–021908–3, January 2005.

[158] J. Renard, G. Tourbot, D. Sam-Giao, C. Bougerol, B. Daudin, and B. Gayral. *Appl.Phys. Lett.*, 97(8) :081910–081910–3, August 2010.

[159] M. Holmes, Y. Park, J. Warner, and R. Taylor. *Appl.Phys. Lett.*, 95(18) :181910, 2009.

[160] Y. Park, M. Holmes, T. Kang, and R. Taylor. *Nanotechnology*, 21(11) :115401, March 2010.

[161] M. Holmes, Y. Park, X Wang, C. Chan, A. Jarjour, R. Taylor, J. Warner, J. Luo, H. A. R. El-Ella, and R. A. Oliver. *J.Appl. Phys.*, 109(6) :063515, 2011.

[162] HS Chen. *Nanotechnology*, 17(5).

[163] C H Chiu, T C Lu, H W Huang, C F Lai, C C Kao, J T Chu, C C Yu, H C Kuo, S C Wang, C F Lin, and T H Hsueh. *Nanotechnology*, 18(44) :445201, November 2007.

[164] CY Wang, LY Chen, CP Chen, YW Cheng, MY Ke, MY Hsieh, HM Wu, LH Peng, and JJ Huang. *Opt. Ex.*, 16(14) :10549–10556, July 2008.

[165] V. Ramesh, A. Kikuchi, K. Kishino, M. Funato, and Y. Kawakami. *J. Appl. Phys.*, 107(11) :114303, 2010.

[166] M. R. Krames, O.B. Schchekin, R. Mueller-Mach, Mueller G.O., G. Zhou, Ling and-Harbers, and M.G. Craford. *J. Disp. Technol.*, 3 :160, 2007.

[167] C. Barrelet, A. Greytak, and C. Lieber. *Nano Lett.*, 4(10) :1981–1985, 2004.

[168] A.-L. Henneghien, B. Gayral, Y. Desieres, and J.-M. Gerard. *J. Opt. Soc. Am. B*, 26(12) :2396–2403, December 2009.

[169] A.-L. Henneghien, G. Tourbot, B. Daudin, O. Lartigue, Y. Desieres, and J.-M. Gerard. *Opt. Ex.*, 19(2) :527–539, January 2011.

[170] HM Kim, YH Cho, HS Lee, SI Kim, SR Ryu, DYg Kim, TW Kang, and KS Chung. *Nano Lett.*, 4(6) :1059–1062, June 2004.

[171] A. Kikuchi, M. Kawai, M. Tada, and K. Kishino. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43(No. 12A) :L1524–L1526, November 2004.

[172] W. Guo, M. Zhang, A. Banerjee, and P. Bhattacharya. *Nano Lett.*, 10(9) :3355–3359, 2010.

[173] HW Lin, YJ Lu, HY Chen, HM Lee, and S Gwo. *Appl.Phys. Lett.*, 97(7) :073101, 2010.

[174] H. P. T. Nguyen, S. Zhang, K. Cui, X. Han, S. Fathololoumi, M. Couillard, G. A. Botton, and Z. Mi. *Nano Lett.*, 11(5) :1919–1924, May 2011.

[175] YJ Hong, CH Lee, A. Yoon, M. Kim, HK Seong, HJ Chung, C. Sone, YJ Park, and GC Yi. *Adv. Mat.*, 23(29) :3284–3288, August 2011.

[176] W. Guo, A. Banerjee, P. Bhattacharya, and B. S. Ooi. InGaN/GaN disk-in-nanowire white light emitting diodes on (001) silicon. *Appl.Phys. Lett.*, 98(19) :193102, 2011.

[177] W. Guo, P. Zhang, M.and Bhattacharya, and J. Heo. *Nano Lett.*, 11, 2011.

[178] R.E. Schlier and H.E. Farnsworth. *J. Chem Phys*, 30(4) :917, 1959.

[179] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. *Phys. Rev. Lett*, 50(2) :120, January 1983.

[180] K.D. Brommer, M. Needels, B. Larson, and J.D. Joannopoulos. *Phys. Rev. Lett*, 68(9) :1355, March 1992.

[181] S. Ino. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19(7) :1277–1290, 1980.

[182] C.F. Huang, R.P.G. Karunasiri, K L Wang, and T W Wang. *Proc. 2d Int.Symp. Si. M.B.E.*, pages 501–512, 1988.

[183] C. Adelmann, J. Brault, G. Mula, B. Daudin, L. Lymperakis, and J. Neugebauer. *Phys. Rev. B*, 67(16) :165419, April 2003.

[184] M. Otsuka and T. Ichikawa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24 :1103, 1985.

[185] M Y Lai and Wang Y L. *Phys. Rev. B.*, 61 :12608, 2000.

[186] Y. F. Ng, Y. G. Cao, M. H. Xie, X. L. Wang, and S. Y. Tong. *Appl. Phys. Lett.*, 81(21) :3960, 2002.

[187] C. Nörenberg, R.A. Oliver, M.G. Martin, L. Allers, M.R. Castell, and G.A.D. Briggs. *phys. stat. sol. (a)*, 194(2) :536–540, 2002.

[188] E. Dimakis, E. Iliopoulos, K. Tsagaraki, Th. Kehagias, Ph. Komninou, and A. Georgakilas. *J.Appl. Phys.*, 97(11) :113520, 2005.

[189] G. Tourbot, C. Bougerol, A. Grenier, M. Den Hertog, D. Sam-Giao, D. Cooper, P. Gilet, B. Gayral, and B. Daudin. *Nanotechnology*, 22(7) :075601, February 2011.

[190] A. Bourret, C. Adelmann, B. Daudin, J.-L. Rouviere, G. Feuillet, and G. Mula. *Phys. Rev. B*, 63(24) :245307, June 2001.

[191] M. Hÿtch, E. Snoeck, and R. Kilaas. *Ultramicroscopy*, 74 :131, 1998.

[192] K. Hestroffer, R. Mata, D. Camacho, C. Leclere, G. Tourbot, Y.-M. Niquet, A. Cros, C. Bougerol, H. Renevier, and B. Daudin. *Nanotechnology*, 21(41) :415702, October 2010.

[193] M. G. Proietti, H. Renevier, J. L. Hodeau, J. Garcia, J. F. Berar, and P. Wolfers. *Phys. Rev. B*, 59(8) :5479–5492, February 1999.

[194] J. Colin. *Phys. Rev. B*, 82(5) :054118, 2010.

[195] Y. Liang, W.D. Nix, P. B. Griffin, and J.D. Plummer. *J.Appl. Phys.*, 97(4) :043519, 2005.

[196] R. N. Musin and X-Q Wang. *Phys. Rev. B*, 71(15) :155318, April 2005.

[197] K. Kavanagh. *Semic. Sci. Technol.*, 25(2) :024006, February 2010.

[198] K. Kavanagh, J. Salfi, I. Savelyev, M. Blumin, and H. E. Ruda. *Appl. Phys. Lett.*, 98(15) :152103–152103–3, April 2011.

[199] C. Bougerol, R. Songmuang, D. Camacho, Y. M. Niquet, R. Mata, A. Cros, and B. Daudin. *Nanotechnology*, 20(29) :295706, July 2009.

[200] J. Brault, M. Gendry, G. Grenet, G. Hollinger, Y. Désières, and T. Benyattou. *Appl. Phys. Lett.*, 73(20) :2932–2934, November 1998.

[201] J. Brault, M. Gendry, G. Grenet, G. Hollinger, Y. Desieres, and T. Benyattou. *J. Crys. Gro.*, 201-202 :1176–1179, May 1999.

[202] B. A. Joyce, J. L. Sudijono, J. G. Belk, H. Yamaguchi, X. M. Zhang, H. T. Dobbs, A. Zangwill, D. D. Vvedensky, and T. S. Jones. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36(Part 1, No. 6B) :4111–4117, June 1997.

[203] J. Tersoff. *Phys. Rev. Lett.*, 74(3) :434–437, January 1995.

[204] F. Glas. *Phys. Rev. B*, 55(17) :11277–11286, May 1997.

[205] I. Ho and G. B. Stringfellow. *Appl. Phys. Lett.*, 69(18) :2701, 1996.

[206] S. Y. Karpov, N. I. Podolskaya, I. A. Zhmakin, and A. I. Zhmakin. *Phys. Rev. B*, 70(23) :235203, December 2004.

[207] C. K. Gan, Y. P. Feng, and D. J. Srolovitz. *Phys. Rev. B*, 73(23) :235214, June 2006.

[208] S. Y. Karpov. *MRS Internet J. Nit. Semic. Res.*, 3 :16, 1998.

[209] H.-J. Choi, J. C. Johnson, R R He, S-K Lee, F. Kim, P. Pauzauskie, J. Goldberger, R. J. Saykally, and P. Yang. *J. Phys. Chem. B*, 107(34) :8721–8725, 2003.

[210] J. Su, M. Gherasimova, G. Cui, H. Tsukamoto, J. Han, T. Onuma, M. Kurimoto, S. F. Chichibu, C. Broadbridge, Y. He, and A. V. Nurmikko. *Appl. Phys. Lett.*, 87(18) :183108, 2005.

[211] X M Cai, Y H Leung, K Y Cheung, K H Tam, A. B. Djurisic, M H Xie, H Y Chen, and S Gwo. *Nanotechnology*, 17(9) :2330–2333, May 2006.

[212] C L Hsiao, J. Palisaitis, M. Junaid, R S Chen, P. O. Persson, P. Sandström, P.-O. Holtz, L. Hultman, and J. Birch. *Appl. Phys. Exp.*, 4(11) :115002, October 2011.

[213] G.B. Stringfellow. *J. Cryst Gro.*, 312(6) :735–749, March 2010.

[214] X. B. Niu, G. B. Stringfellow, and F. Liu. *Phys. Rev. Lett.*, 107(7) :076101, 2011.

[215] X. Niu, G. B. Stringfellow, and F. Liu. *Appl. Phys. Lett.*, 99(21) :213102–213102–3, November 2011.

[216]

[217] J. G. Lozano, A. M. Sanchez, R. Garcia, D. Gonzalez, O. Briot, and S. Ruffenach. *Appl. Phys. Lett.*, 88(15) :151913, 2006.

[218]

[219] D.N. Nath, E. Gür, S.A. Ringel, and S. Rajan. *Appl. Phys. Lett.*, 97(7) :071903, 2010.

[220] R.W. Martin, P.G. Middleton, K. P. O Donnell, and W. Van der Stricht. *Appl. Phys. Lett.*, 74(2) :263–265.

[221] R. Kudrawiec, M. Siekacz, M. Krysko, G. Cywinski, J. Misiewicz, and C. Skierbiszewski. *J.Appl. Phys.*, 106(11) :113517–113517–6, December 2009.

[222] P. G. Eliseev, P. Perlin, J. Lee, and M. Osinski. *Appl. Phys. Lett.*, 71(5) :569, 1997.

[223] Y-H Cho, G. H. Gainer, A. J. Fischer, J. J. Song, S. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars. *Appl. Phys. Lett.*, 73(10) :1370, 1998.

[224] Q Li, S. J Xu, M. H Xie, and S. Y Tong. *Europhys. Lett.*, 71(6) :994–1000, September 2005.

[225] Y. Narukawa, Y. Kawakami, S. Fujita, and S. Nakamura. *Phys. Rev. B*, 59(15) :10283–10288, April 1999.

[226] Q Li, S J Xu, M H Xie, and S Y Tong. *J. Phys. Cond.Mat.*, 17(30) :4853–4858, August 2005.

[227] X. H Zheng, H. Chen, Z. B Yan, D. S Li, H. B Yu, Q. Huang, and J. M Zhou. *J.Appl. Phys.*, 96(4) :1899–1903, August 2004.

[228] M. Sugahara, T.and Hao, T. Wang, D. Nakagawa, Y. Naoi, K. Nishino, and S. Sakai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37 :L1195–L1198, October 1998.

[229] Q. Dai, M. F Schubert, M. H Kim, J. K Kim, E. F Schubert, D. D Koleske, M. H Crawford, S. R Lee, A. J Fischer, G. Thaler, and M. A Banas. *Appl. Phys. Lett.*, 94(11) :111109, March 2009.

[230] S. F Chichibu, H. Marchand, M. S Minsky, S. Keller, P. T Fini, J. P Ibbetson, S. B Fleischer, J. S Speck, J. E Bowers, E. Hu, U. K Mishra, S. P DenBaars, T. Deguchi, T. Sota, and S. Nakamura. *Appl. Phys. Lett.*, 74(10) :1460–1462, March 1999.

[231] B. Damilano, N. Grandjean, J. Massies, L. Siozade, and J. Leymarie. *Appl. Phys. Lett.*, 77(9) :1268–1270.

[232] M. J. Galtrey, R. A. Oliver, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, P. H. Clifton, D. Larson, D. W. Saxey, and A. Cerezo. *J.Appl. Phys.*, 104(1) :013524, 2008.

[233] C. J. Humphreys. *Phil. Mag.*, 87(13) :1971, 2007.

[234] S. E. Bennett, D. W. Saxey, M. J. Kappers, J. S. Barnard, C. J. Humphreys, G. Smith, and R. A. Oliver. *Appl. Phys. Lett.*, 99(2) :021906–021906–3, July 2011.

[235] L. Bellaiche, T. Mattila, L.-W. Wang, S.-H. Wei, and A. Zunger. *Appl. Phys. Lett.*, 74(13) :1842, 1999.

[236] P. R. C. Kent and Alex Zunger. *Appl. Phys. Lett.*, 79(13) :1977, 2001.

[237] S. F. Chichibu, A. Uedono, T. Onuma, B. A. Haskell, A. Chakraborty, T. Koyama, P. T. Fini, S. Keller, S. P. DenBaars, J. S. Speck, U. K. Mishra, S. Nakamura, S. Yamaguchi, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, J. Han, and T. Sota. *Nat Mater*, 5(10) :810–816, October 2006.

[238] D. M. Graham, P. Dawson, M. J. Godfrey, M. J. Kappers, and C. J. Humphreys. *Appl. Phys. Lett.*, 89(21) :211901, 2006.

[239] A. Polimeni, A. Patane, M. Henini, L. Eaves, and P. C. Main. *Phys. Rev. B*, 59(7) :5064–5068, February 1999.

[240] W. H Jiang, X. L Ye, B. Xu, H. Z Xu, D. Ding, J. B Liang, and Z. G Wang. *J.Appl. Phys.*, 88(5) :2529–2532, September 2000.

[241] H. Zhu, C. X Shan, B. H Li, Z. Z Zhang, J. Y Zhang, B. Yao, D. Z Shen, and X. W Fan. *J.Appl. Phys.*, 105(10) :103508–103508–4, May 2009.

[242] G. Tourbot, C. Bougerol, .F Glas, L. F. Zagonel, Z. Mahfoud, S. Meuret, P. Gilet, M. Kociak, B. Gayral, and B. Daudin. *Nanotechnology*, 23(13) :135703, April 2012.

[243] S. Keller, N. A. Fichtenbaum, M. Furukawa, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra. *Appl. Phys. Lett.*, 90(19) :191908, 2007.

[244] J. Bai, Q. Wang, T. Wang, A. G Cullis, and P. J Parbrook. *J.Appl. Phys.*, 105(5) :053505–053505–5, March 2009.

[245] C. Adelmann, J. Simon, G. Feuillet, N. T. Pelekanos, B. Daudin, and G. Fishman. *Appl. Phys. Lett.*, 76(12) :1570, 2000.

[246] H. Saito, K. Nishi, and S. Sugou. *Appl. Phys. Lett.*, 74(9) :1224, 1999.

[247] S. Gangopadhyay, Th. Schmidt, S. Einfeldt, T. Yamaguchi, D. Hommel, and J. Falta. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 25(3) :791, 2007.

[248] I. Daruka, J. Tersoff, and A.-L. Barabasi. *Phys. Rev. Lett.*, 82(13) :2753, March 1999.

[249] P. Müller and R. Kern. *Surface Science*, 457(1-2) :229–253, June 2000.

[250] J. E. Northrup and J. Neugebauer. *Phys. Rev. B*, 53(16) :R10477–R10480, April 1996.

[251] J. Coraux, B. Amstatt, J. A. Budagoski, E. Bellet-Amalric, Jean-Luc Rouviere, V. Favre-Nicolin, M. G. Proietti, H. Renevier, and B. Daudin. *Phys. Rev. B*, 74(19) :195302, November 2006.

[252] T. U. Schülli, G. Vastola, M.-I. Richard, A. Malachias, G. Renaud, F. UhlÃk, F. Montalenti, G. Chen, L. Miglio, F. Schäffler, and G. Bauer. *Phys. Rev. Lett.*, 102(2) :025502, January 2009.

[253] A. Rosenauer, W. Oberst, D. Litvinov, D. Gerthsen, A. Förster, and R. Schmidt. *Phys. Rev. B*, 61(12) :8276, March 2000.

[254] P. Waltereit, O. Brandt, K. H. Ploog, M. A. Tagliente, and L. Tapfer. *Phys. Rev. B*, 66(16) :165322, October 2002.

[255] T. K. Neugebauer, J.and Zywietz, J. E. Scheffler, M.and Northrup, H J Chen, and R. M. Feenstra. *Phys. Rev. Lett.*, 90(5) :056101, February 2003.

[256] B. De Crémoux. *J. Physique*, 43 :C5–19, 1982.

[257] F. Glas. *J.Appl. Phys.*, 62(8) :3201–3208, October 1987.

[258] C. Tessarek, S. Figge, T. Aschenbrenner, S. Bley, A. Rosenauer, M. Seyfried, J. Kalden, K. Sebald, J. Gutowski, and D. Hommel. *Phys. Rev. B*, 83(11) :115316, March 2011.

[259] N. V. Medhekar, V. Hegadekatte, and V. B. Shenoy. *Phys. Rev. Lett.*, 100(10) :106104, March 2008.

[260] F. C Larche and J. W Cahn. *J.Appl. Phys.*, 62(4) :1232–1239, August 1987.

[261] D. M. Wood and A. Zunger. *Phys. Rev. B*, 38(17) :12756–12759, December 1988.

[262] D. M. Wood and A. Zunger. *Phys. Rev. B*, 40(6) :4062–4089, 1989.

[263] S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, K. P. O Donnell, C. Trager-Cowan, F. Sweeney, and E. Alves. *Phys. Rev. B*, 64(20) :205311, November 2001.

[264] L. F. Zagonel, S. Mazzucco, K. Tence, M.and March, R. Bernard, B. Laslier, G. Jacopin, M. Tchernycheva, L. Rigutti, F. H. Julien, R. Songmuang, and M. Kociak. *Nano Letters*, 11(2) :568–573, February 2011.

[265] D. Cherns, L. Meshi, .I Griffiths, S. Khongphetsak, S. V. Novikov, R. .P Campion, C. T. Foxon, C. Liu, P. Shields, and W. N. Wang. *J. Phys. Conf. Ser.*, 209 :012001, February 2010.

[266] P. Dogan, O. Brandt, C. Pfüller, J. Lähnemann, U. Jahn, C. Roder, A. Trampert, L. Geelhaar, and H. Riechert. *Cryst. Gr. and Des.*, 11(10) :4257–4260, 2011.

[267] M. H. Xie, S. M. Seutter, W. K. Zhu, L. X. Zheng, Huasheng Wu, and S. Y. Tong. *Phys. Rev. Lett.*, 82(13) :2749–2752, March 1999.

[268] Y H Kim, J Y Lee, S.H. Lee, J E Oh, H S Lee, and Y Huh. *Chem. Phys. Lett.*, 412(4-6) :454–458, September 2005.

[269] A. Hirai, B. A. Haskell, M. B. McLaurin, F. Wu, M. C. Schmidt, K. C. Kim, T. J. Baker, S. P. DenBaars, S. Nakamura, and J. S. Speck. *Appl. Phys. Lett.*, 90 :121119, 2007.

[270] J. E. Northrup and J. Neugebauer. *Phys. Rev. B*, 60(12) :R8473–R8476, 1999.

[271] J. E. Northrup. *Appl. Phys. Lett.*, 95 :133107, 2009.

[272] Y. Jun Sun, O. Brandt, B. Jenichen, and K. H. Ploog. *Appl. Phys. Lett.*, 83(25) :5178–5180, December 2003.

[273] C. Adelmann, R. Langer, E. Martinez-Guerrero, H. Mariette, G. Feuillet, and B. Daudin. *J.Appl. Phys.*, 86(8) :4322–4325, October 1999.

[274] T. D. Veal, P. D. C. King, P. H. Jefferson, L. F. J. Piper, C. F. McConville, Hai Lu, W. J. Schaff, P. A. Anderson, S. M. Durbin, D. Muto, H. Naoi, and Y. Nanishi. *Phys. Rev. B*, 76(7) :075313, 2007.

[275] Y Z Yao, T. Sekiguchi, Y. Ohgaki, T.and Adachi, N. Ohashi, and M. Okuno, H.and Takeguchi. *Appl. Phys. Lett.*, 95(4) :041913–041913–3, July 2009.

[276] E. Monroy, E. Sarigiannidou, F. Fossard, N. Gogneau, E. Bellet-Amalric, J. -L Rouviere, S. Monnoye, H. Mank, and B. Daudin. *Appl. Phys. Lett.*, 84(18) :3684–3686, April 2004.

[277] D J Won, X J Weng, and J. M. Redwing. *Appl. Phys. Lett.*, 100(2) :021913–021913–4, January 2012.

[278] C K Gan and D. J. Srolovitz. *Phys. Rev. B*, 77(20) :205324, May 2008.

[279] H. Zheng, M. H. Xie, H. S. Wu, and Q. K. Xue. *Phys. Rev. B*, 77(4) :045303, January 2008.

[280] C. D. Lee, R. M. Feenstra, J. E. Northrup, L. Lymperakis, and J. Neugebauer. *Appl. Phys. Lett.*, 82(11) :1793, 2003.

[281] A. Das, S. Magalhaes, Y. Kotsar, P. K. Kandaswamy, B. Gayral, K. Lorenz, E. Alves, P. Ruterana, and E. Monroy. *Appl. Phys. Lett.*, 96 :181907, 2010.

[282] F Widmann, B Daudin, G Feuillet, N Pelekanos, and Rouviere J L. *Appl. Phys. Lett.*, 73(18) :2642, 1998.

[283] S.J. Chua, S. Tripathy, P. Chen, E. Takasuka, and M. Ueno. *Physica E*, 25(4) :356–365, January 2005.

[284] Y. Yamada, T. Saito, N. Kato, E. Kobayashi, T. Taguchi, H. Kudo, and H.i Okagawa. *Phys. Rev. B*, 80(19) :195202, November 2009.

[285] G. Radtke, M. Couillard, G. A. Botton, D. Zhu, and C. J. Humphreys. *Appl. Phys. Lett.*, 97(25) :251901, 2010.

[286] S. Dasgupta, F. Wu, J. S. Speck, and U. K. Mishra. *Appl. Phys. Lett.*, 94(15) :151906, 2009.

[287] S T Lee, B G Park, MD Kim, S G Oh, J Eand Kim, Y H Kim, and W C Yang. *Cur. Appl. Phys.*, 12(2) :385–388, March 2012.

[288] B. Daudin, G. Mula, and P. Peyla. y. *Phys. Rev. B*, 61(15) :10330–10335, 2000.

[289] R. Calarco, M. Marso, T. Richter, A. Aykanat, R. Meijers, A. v.d. Hart, T. Stoica, and H. Lüth. *Nano Lett.*, 5(5) :981–984, 2005.

Résumé

Ce travail a porté sur la croissance par épitaxie par jets moléculaires de nanofils InGaN/GaN sur Si (111).

Le dépôt d'InGaN en conditions riches azote sur des nanofils GaN pré-existants permet de conserver la structure colonnaire. La morphologie des nanofils s'est révélée dépendre fortement du taux d'indium utilisé dans les flux. A faible taux nominal d'indium celui-ci se concentre dans le cœur du fil, ce qui résulte en une structure cœur-coquille InGaN-GaN spontanée. Malgré le taux d'indium important dans le cœur, la relaxation des contraintes y est entièrement élastique. La luminescence est dominée par des effets de localisation de porteurs qui donnent lieu à une bonne tenue en température. Au contraire, à plus fort flux nominal d'indium il y a relaxation plastique des contraintes et aucune séparation de phase n'est observée.

L'étude d'insertions InGaN permet de confirmer que, malgré le faible diamètre des nanofils, la croissance est dominée par la nécessité de relaxation des contraintes, et la nucléation de l'InGaN se fait sous la forme d'un îlot facetté. Il en résulte une incorporation préférentielle de l'indium au sommet de l'îlot, et donc un gradient radial de composition qui se développe en structure cœur-coquille spontanée au cours de la croissance.

Au contraire, la croissance en conditions riches métal entraîne une croissance latérale très importante, nettement plus marquée dans le cas d'InGaN que de GaN : l'indium en excès a un effet surfactant qui limite la croissance axiale et favorise la croissance latérale.

Abstract

This work reports on the molecular-beam-epitaxial growth of InGaN/GaN nanowires on Si (111) substrates.

The deposition of InGaN in nitrogen-rich conditions on preexisting GaN nanowires allows us to maintain the columnar structure. Wire morphology varies strongly with the indium concentration in the fluxes. At low nominal In flux, it concentrates in the wire core, resulting in a spontaneous InGaN-GaN core-shell structure. In spite of the high indium content in the core, strain relaxation is purely elastic in these structures. On the other hand, using higher nominal In fluxes lead to plastic relaxation and no phase separation is observed. Luminescence is dominated by carrier localization phenomena, allowing for a low quenching of the emission up to room temperature.

Studying InGaN insertions confirms that in spite of the small diameter of the wires, growth is dominated by strain relaxation effects, and InGaN nucleates as facetted islands. The incorporation of indium occurs preferentially at the top of the islands, resulting in a radial composition gradient which leads to the spontaneous growth of a core-shell structure.

Growth in metal-rich conditions results in a very strong lateral growth, far superior for InGaN than for GaN : excess In has a surfactant effect limiting the axial growth rate and promoting lateral growth.