



**HAL**  
open science

**Propriétés structurales et optiques de nanostructures  
III-N semiconductrices à grand gap : nanofils  
d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N synthétisés par épitaxie par jets  
moléculaires et nanostructures de nitrure de bore.**

A. Pierret

► **To cite this version:**

A. Pierret. Propriétés structurales et optiques de nanostructures III-N semiconductrices à grand gap : nanofils d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N synthétisés par épitaxie par jets moléculaires et nanostructures de nitrure de bore.. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013. Français. NNT: . tel-01020119

**HAL Id: tel-01020119**

**<https://theses.hal.science/tel-01020119>**

Submitted on 7 Jul 2014

**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.

**THESE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Physique et Chimie des Matériaux - ED 397

Présentée par

**Aurélie PIERRET**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Sujet de la thèse :

**Propriétés structurales et optiques de nanostructures III-N  
semiconductrices à grand gap : Nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  synthétisés par  
épitaxie par jets moléculaires et nanostructures de nitrure de bore**

soutenue le 25 Octobre 2013

devant le jury composé de :

M Bruno DAUDIN

M Bernard GIL

Mme Annick LOISEAU

M Gilles PATRIARCHE

Mme Agnès TRASSOUDAINÉ

M Christophe VOISIN

M Ludger WIRTZ

Chercheur - CEA

Directeur de recherche - CNRS

Directrice de recherche - ONERA

Directeur de recherche - CNRS

Professeur - Université d'Auvergne

Professeur - Paris VII

Professeur - Université du Luxembourg

Co-directeur de thèse

Rapporteur

Directrice de thèse

Examineur

Rapporteuse

Président

Examineur





---

# Remerciements

Une thèse, c'est long, encore plus en 4 ans ; surtout lorsqu'elle se déroule entre plusieurs laboratoires sur plusieurs villes. C'est un parcours semé d'embûches et il est bon d'être bien entourée pour arriver jusqu'au bout. Il est donc venu le moment de remercier ces personnes qui ont fait que le point final de ce manuscrit ait pu être posé.

Cette thèse s'est déroulée entre le laboratoire de Nanophysique des Semiconducteurs (NPSC), unité mixte CEA - CNRS, à Grenoble, et le Laboratoire d'Etude des Microstructures (LEM), unité mixte ONERA - CNRS, à Châtillon. Je tiens donc à remercier Jean-Michel GÉRARD et Henri MARIETTE, respectivement chef de service et de laboratoire à Grenoble, et Alphonse FINEL et Denis GRATIAS puis Yann LE BOUAR, du LEM, pour leur accueil dans leur laboratoire respectif. Ainsi vu le nombre de personnes côtoyées, que la personne que j'aurai par mégarde omise, m'excuse par avance.

J'aimerais tout d'abord exprimer toute ma gratitude envers mes directeurs de thèse, Annick LOISEAU du LEM et Bruno DAUDIN de NPSC pour m'avoir, chacun à leur manière, amener au bout. Annick, merci pour ton soutien jusqu'à la fin, pour avoir essayé de me suivre malgré la distance et ton emploi du temps de ministre, pour m'avoir familiarisé avec diverses techniques de microscopie électronique et pour les triturations de l'esprit autour de la structure des tubes, et enfin pour avoir, par la relecture entière de mon manuscrit, essayé de contrecarrer mon manque de neurones littéraires (!). Bruno, je tiens sincèrement à te remercier pour ton soutien et ta disponibilité sans faille pour mon travail sur l'AlGaN, pour le partage de tes connaissances sur la croissance MBE des nitrures afin que nous réussissions à comprendre in fine la structure et croissance des fils, et pour la relecture de ma thèse.

Aussi, cette thèse n'aurait jamais pu aboutir sans le soutien du début à la fin d'Henri MARIETTE. Merci pour ta disponibilité malgré un emploi du temps de ministre (et oui encore un!), ton intérêt pour l'ensemble de ma thèse, pour m'octroyer quelques précieuses heures d'explications/cours ou de corrections de manuscrit. Les petites subtilités sur l'optique des semiconducteurs qui se trouve dans cette thèse viennent pour beaucoup de toi, alors un grand merci !

La réalisation d'une thèse étant dépendante de l'octroi d'une bourse, merci Annick LOISEAU d'avoir eu confiance en moi et pour ta persévérance à toute épreuve. Merci ensuite à Henri MARIETTE, Bruno DAUDIN et Isabelle SCHUSTER pour avoir cru au projet et en moi et pour votre ténacité. Cette thèse ne serait pas aussi riche sans la complémentarité des compétences des deux labos. Ayant été un peu plus longue que prévue, merci à Alphonse FINEL et surtout Annick pour les prolongations de financement.

Je tiens ensuite à remercier mon jury, et en premier lieu, mes rapporteurs Bernard GIL et Agnès TRASSOUDAINÉ pour leur rapport (sur mes 230 pages ...). Merci à Christophe VOISIN pour l'avoir présidé ainsi qu'à Gilles PATRIARCHE et Ludger WIRTZ pour leur participation et discussions.



J'en viens maintenant aux collaborateurs intra-labos. Côté NPSC, je remercie sincèrement Yoann CURÉ, et Yann GENUIST plus occasionnellement, pour les trucs et astuces et être toujours aux petits soins sur cette machine un peu terrifiante aux premiers abords qu'est la MBE, avec patience et disponibilité. Merci à Vincent FELLMANN (mon prédécesseur "AlGaN"), Gabriel TOURBOT (mon prédécesseur "nanofils d'alliage nitrure") et Karine HESTROFFER, pour la formation afin de me la rendre plus familière et pour votre disponibilité pour les discussions autour de cette brave machine et de ses échantillons. Et merci Gab' pour la relecture du chapitre AlGaN (je vais essayer d'arrêter de m'auto-flageller;). Bonne chance à Thomas AUZELLE, mon successeur direct sur la MBE (j'espère que ma formation aura été suffisante...). Mes remerciements vont aussi à Bruno GAYRAL pour ta contribution à mon encadrement, sur les manip de PL, pour les conseils sur la micro-PL et la relecture du manuscrit. Un grand merci aussi à Diane SAM-GIAO, ma comparse côté optique des nitrures, pour te rendre disponible pour les bugs sur la manip de PL et les alignements de micro-PL, mais aussi pour les discussions sur nos résultats ou le développement du porte-échantillon pour grilles TEM. Merci aussi Catherine BOUGEROL de NPSC pour les analyses de microscopie électronique sur mes fils et pour avoir accepté que je reste à tes côtés pendant celles-ci.

Pour continuer du côté du TEM, au LEM cette fois-ci, merci à Loïc PATOUT puis Frédéric FOSSARD pour m'y avoir formé ou épaulé. Enfin merci à François DUCASTELLE pour les discussions sur la théorie de physique du solide et d'optique du BN et pour la relecture du manuscrit.

Une des expériences au cœur de cette thèse étant localisée dans l'unité Sources Laser et Métrologie (SLM) du Département de Mesures Physiques (DMPH) à l'ONERA Palaiseau, j'aimerais remercier son chef Michel LEFÈVRE puis Alexandre BRESSON pour l'accueil. Merci à Nelly DORVAL pour l'aide technique sur la manip et ta disponibilité, et bien sûr Brigitte TRÉTOU pour te rendre disponible avec dynamisme et bonne humeur pour les discussions pour son amélioration et pour mon encadrement. Merci à Sylvain MAINE et Périne JAFFRENNOU (malgré la distance) pour la formation sur cette manip. Merci Périne pour les quelques heures au téléphone pour me transmettre tes connaissances sur l'optique du BN, et sur le reste. Merci pour l'aide passagère des post-docs Gurvan BRASSE et Hanond NONG, et de Jorge LOAYZA, qui ont permis que les manip sur le BN, en particulier de CL, avancent et puissent en fin de compte faire partie intégrante de mon travail.

Je souhaite aussi bon courage aux p'tits jeunes qui prennent la suite de mon (mes?) sujet : Zhihua FANG et Matthias pour l'AlGaN et Léonard SCHUÉ pour le BN.

Pour finir avec les collaborateurs scientifiques intra-labos, je remercie Jean DUSSAUD de NPSC, Bernard WILLOT du LEM et Thomas SCHMID et Jean-Pierre FALENI de DMPH pour l'assistance technique et les commandes.

De plus, une thèse entre plusieurs labos et villes étant synonyme de quelques tracasseries administratives, en particulier un nombre conséquent de missions, ... et donc d'ordres de missions (presque le double de missions effectives ...), je remercie chaleureusement les petites mains que sont les secrétaires/gestionnaires pour leurs patience et attentions : Carmelo CASTAGNA et Cécile BLANC pour le CEA, et Xavier JOURDAN puis Micheline FOUGERAY pour le LEM. Aussi, pour faire des missions, il faut des sous (c'est mieux!). Je remercie donc tout particulièrement Annick LOISEAU et Henri MARIETTE pour s'être toujours arrangé pour que ce soit le cas, d'une part, et d'autre part les différents contrats et C'Nano Rhône-Alpes et Ile-De-France pour les financements. Enfin, Isabelle SCHUSTER du CEA, merci beaucoup pour le soutien et discussions sur ma thèse, sur la partie "non-scientifique".

Il me faut maintenant exprimer toute ma gratitude envers les nombreuses collaborations qui ont permis une grande richesse de résultats.

Pour celles faites autour des nanofils d'AlGaN, j'aimerais remercier Ana CROS et Sonia MURCIA-MASCAROS de l'université de Valencia pour les mesures Raman, Hubert RENEVIER

et Cédric LECLERE du LMGP Grenoble pour les manips de diffraction RX au synchrotron ESRF, Mathieu KOCIAK du LPS Orsay pour les manips de CL dans un STEM, Martien DEN HERTOOG de l'Institut Néel pour la manip sur le STEM Titan et enfin Pierre LEFEBVRE du L2C Montpellier pour les essais de TRPL.

Pour les collaborations côté BN, je remercie Luc MUSEUR et Andrei KANAIEV de l'université Paris XIII/Villetaneuse pour les mesures de luminescence au synchrotron DESY d'Hamburg, Ovidiu ERSEN et Simona MOLDOVAN de l'IPCMS Strasbourg pour la tomographie TEM, Bernard PLAÇAIS et Andrea BETZ du LPA Paris pour l'exfoliation de poudre de h-BN, ainsi que Takashi TANIGUCHI et Kenji WATANABE du NIMS (Japon) pour l'échantillon de h-BN et Cheol PARK et Kevin JORDAN de la NASA (USA) et Dmitri GOLBERG du NIMS pour les échantillons de tubes.

Merci à vous tous pour votre temps passé sur les mesures et interprétations et les nombreuses discussions que nous avons pu avoir autour des résultats.

Et, last but not least, je remercie très chaleureusement Julien BARJON du GEMaC Meudon puis Versailles pour l'accès à la manip de CL à 5K et pour les discussions pour l'interprétation de la spectroscopie du h-BN et des tubes. Je garderai en mémoire ton enthousiasme et dynamisme, ta disponibilité malgré la surcharge de travail entre les cours et tes autres sujets de recherche, les discussions (pourquoi pas autour d'une bière!), ou encore les heures au téléphone pour la relecture "aux petits oignons" du chapitre h-BN au milieu des grandes vacances.

Les discussions en lien ou non avec la recherche étant souvent une source d'oxygène en milieu de journée, j'aimerais remercier toutes les personnes que j'ai pu côtoyer dans les divers laboratoires. Tout d'abord, pour mes co-bureaux : Yann GENUIST mon co-bureau grenoblois, pour m'avoir octroyé un peu d'espace pendant 3 ans, pour les discussions sur à peu près tout ce qui peut se passer dans un labo (la technique, la politique, l'organisation de conf', ...). Côté Paris, merci Hakim AMARA pour m'avoir fait descendre du "pigeonnier" et intégrer le QG du LEM, et ensuite Riccardo GATTI et Benoit DEVINCRE pour m'avoir laissé une place dans le bureau du bas, parfaite pour la rédaction de thèse.

J'aimerais remercier aussi l'ensemble des chercheurs des 3 labos (NPSC, LEM et DMPH), qui font que les repas du midi et pauses sont toujours dans la bonne humeur et souvent très instructives.

Merci aux autres thésards partageant la plus ou moins même galère, avec en premier lieu Vincent, Gabriel, Karine et Diane pour les discussions "coup de gueule". Merci aussi pour les sorties, soirées, rando, et toutes ces choses qui rendent la vie grenobloise si joyeuse, auxquels j'associe bien sûr les post-docs et stagiaires de NPSC. Merci pour vos canapés pour quelques nuits en fin de thèse. Merci aussi aux parisiens du LEM pour les verres, repas et soirées.

De peur d'oublier certains et car je suis déjà en bas de la 3<sup>ème</sup> page, je ne vous nommerai pas tous, mais que chaque femme (oui il y en a!! même s'il faut parfois un peu les chercher), barbu, non barbu, chauve ou non, reçoive ici toute ma gratitude. Et merci aux grenoblois organisateurs de sorties labo raquettes (avec ou sans d'ailleurs ... mais toujours un bon resto au bout!).

Pour finir, de chaleureux remerciements vont vers mes 6 coloc grenoblois. Merci pour les bons moments, les p'tites bouffes tranquilles, les sorties montagne, votre bienveillance (et participation!) pour les soirées. Merci à Sophie pour mon hébergement quelques weekends de fin de thèse et de mes dernières affaires à Gre de si long mois.

Merci aussi aux 124, thésards ou non, en particulier la troupe des filles/miss/meufs /meuf(1)ettes/poulettes et Céline, les autres grenoblois, les castelroussines, Elise, la team basket, pour tous ces moments qui permettent de sortir la tête de la thèse.

Et un grand merci final pour ma famille, en particulier mes parents, qui continue à me soutenir même après presque 30 ans, même s'il se demande bien ce que je fabrique. Merci, ainsi qu'à mon oncle et parrain Philippe, pour avoir fait le déplacement à ma soutenance et pour la préparation du pot.



---

# Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| Table des matières  | v         |
| Introduction  | vii       |
| <b>1 Semiconducteurs III-N : propriétés et croissance</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1 Propriétés structurales   | 2         |
| 1.1.1 La structure hexagonale du nitrure de bore  | 3         |
| 1.1.2 La structure wurtzite des nitrures standard   | 4         |
| 1.1.3 Le cas des alliages ternaires   | 6         |
| 1.1.4 Les différents nano-objets  | 8         |
| 1.2 Propriétés optiques   | 11        |
| 1.2.1 Structure de bandes   | 11        |
| 1.2.2 Les différentes transitions dans un semiconducteur  | 17        |
| 1.2.3 Le cas des alliages ternaires   | 25        |
| 1.2.4 Influence de la dimensionnalité du matériau   | 29        |
| 1.3 Méthodes de croissance  | 36        |
| 1.3.1 Les méthodes par épitaxie   | 36        |
| 1.3.2 Croissance non épitaxiée : Cas des méthodes de synthèse des matériaux à base de nitrure de bore | 43        |
| 1.3.3 Conclusion : Présentation des échantillons étudiés  | 46        |
| <b>2 Détails expérimentaux</b>  | <b>51</b> |
| 2.1 Méthode de croissance : Epitaxie par jets moléculaires assistée par plasma                        | 52        |
| 2.1.1 Présentation de la machine de MBE   | 52        |
| 2.1.2 Procédures de préparation des échantillons et calibrations                                      | 54        |
| 2.1.3 Croissance de nanofils de GaN   | 58        |
| 2.1.4 Croissance d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  | 61        |
| 2.2 Caractérisations structurales : Microscopie électronique  | 63        |
| 2.2.1 Microscopie électronique à balayage - MEB   | 64        |
| 2.2.2 Microscopie électronique en transmission à balayage - STEM                                      | 65        |
| 2.2.3 Microscopie électronique en transmission - TEM  | 66        |
| 2.2.4 Spectroscopie dans un microscope électronique : EDX et CL                                       | 70        |
| 2.2.5 Préparation des échantillons  | 71        |
| 2.3 Caractérisations optiques   | 72        |
| 2.3.1 Photoluminescence   | 72        |
| 2.3.2 Excitation de la photoluminescence  | 77        |
| 2.3.3 Cathodoluminescence   | 77        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| <b>3</b> | <b>Propriétés optiques des matériaux III-N de base</b>  | <b>81</b>  |
| 3.1      | Propriétés optiques des nitrures standard . . . . .   | 82         |
| 3.1.1    | GaN : matériau massif et nanofils . . . . .   | 82         |
| 3.1.2    | AlN : matériau massif et nanofils . . . . .   | 84         |
| 3.2      | Propriétés optiques du h-BN . . . . .   | 92         |
| 3.2.1    | Etat des connaissances sur le h-BN avant le début de cette thèse . . . . .  | 92         |
| 3.2.2    | Résultats . . . . .   | 97         |
| 3.2.3    | Discussions et conclusions . . . . .  | 106        |
| <b>4</b> | <b>Nanofils d'<math>\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}</math></b>   | <b>113</b> |
| 4.1      | Démarche expérimentale de croissance . . . . .  | 114        |
| 4.2      | Nanofils denses . . . . .   | 116        |
| 4.2.1    | Luminescence moyenne des fils . . . . .   | 117        |
| 4.2.2    | Détermination de la composition moyenne des fils . . . . .  | 118        |
| 4.2.3    | Retour sur les propriétés de luminescence : Mise en évidence d'états localisés dans l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . . . . . | 123        |
| 4.2.4    | Analyse de la localisation des porteurs dans les nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . . . . .                           | 132        |
| 4.3      | Etude de fils moins denses . . . . .  | 137        |
| 4.3.1    | Stratégie de croissance . . . . .   | 137        |
| 4.3.2    | Compréhension de la luminescence des fils : étude à l'échelle du fil unique . . . . .   | 139        |
| 4.3.3    | Propriétés structurales fines des fils . . . . .  | 148        |
| 4.4      | Discussions et conclusions : vers un modèle de croissance . . . . .   | 151        |
| 4.4.1    | Propriétés optiques des fils . . . . .  | 151        |
| 4.4.2    | Morphologie des fils . . . . .  | 155        |
| 4.4.3    | Modèle de croissance . . . . .  | 161        |
| 4.4.4    | Perspectives . . . . .  | 161        |
| <b>5</b> | <b>Nanostructures de BN</b>   | <b>167</b> |
| 5.1      | Les nanofeuillets de BN . . . . .   | 167        |
| 5.1.1    | Etude structurale des échantillons exfoliés . . . . .   | 168        |
| 5.1.2    | Recombinations excitoniques dans les feuilletts de BN . . . . .   | 169        |
| 5.2      | Les nanotubes de BN . . . . .   | 173        |
| 5.2.1    | Etat des connaissances de leurs propriétés optiques avant le début de cette thèse . . . . .   | 173        |
| 5.2.2    | Etude en cathodoluminescence des tubes multiparois . . . . .  | 175        |
| 5.2.3    | Structure des tubes multiparois . . . . .   | 180        |
| 5.2.4    | Corrélation propriétés de cathodoluminescence et structure . . . . .  | 187        |
| 5.2.5    | Etude en photoluminescence sur des ensembles de tubes multiparois . . . . .   | 191        |
| 5.2.6    | Discussion sur les propriétés de photoluminescence des tubes multiparois . . . . .  | 192        |
| 5.2.7    | Nanotubes de BN avec peu de feuilletts . . . . .  | 198        |
|          | <b>Conclusion générale</b>  | <b>203</b> |
| <b>A</b> | <b>Etude structurale des deux échantillons de poudre de h-BN</b>  | <b>207</b> |
|          | <b>Bibliographie</b>  | <b>213</b> |



---

# Introduction

## Contexte général

Les semiconducteurs sont le sujet d'intenses recherches, que ce soit au niveau académique ou industriel. Le fruit de ces recherches sur plus de cinq décennies rend les matériaux III-V arséniures ou phosphures ou les II-VI très bien maîtrisés et connus. De ce fait ces derniers sont maintenant largement utilisés dans les dispositifs optoélectroniques. Néanmoins les matériaux III-V nitrures (les III-N : InN, GaN, AlN et BN) n'ont connu un intérêt, et donc suscités un effort de recherche, que plus récemment. Ce retard est en particulier dû à la difficulté de contrôler leur qualité cristalline. Les méthodes usuelles de croissance de matériaux massifs (Czochralski, Bridgman, ...) se sont pas applicables aux nitrures et en particulier au GaN, car ils se décomposent avant de fondre ( $T_{décomposition}(GaN) = 900\text{ °C}$ ) [Den06]. Cela a conduit au développement de méthodes spécifiques, qui nécessitent tout de même des conditions de température et de pression élevées. Bien que d'autres voies de synthèse, en particulier par épitaxie sur un substrat hôte, aient été développées, les recherches sur cette classe de matériau sont longtemps restées confidentielles.

C'est la découverte, au début des années 90, de la potentialité du GaN et de ses alliages ternaires et quaternaires (avec l'AlN et l'InN) pour des diodes électro-luminescentes (LED) à haut rendement et brillance et des transistors à haute fréquence [Nak91, Kha93], qui a amené un intérêt soudain de la communauté scientifique et industrielle sur les nitrures. Cela a conduit à un gros effort de recherche qui perdure depuis vingt ans. Les croissances se font par épitaxie de couches sur un substrat hôte contenant des puits ou boîtes quantiques. Bien que les propriétés des nitrures apparaissent comme étant relativement peu sensibles aux défauts structuraux comme les dislocations, le manque de substrat adéquat rend les dispositifs encore trop peu efficaces. Cela a amené la communauté à s'intéresser aux nanofils, qui, grâce à un grand rapport surface sur volume, relaxent facilement les contraintes et permettent d'avoir un matériau de bien meilleure qualité structurale. Les recherches se sont d'abord focalisées sur le GaN, qui est maintenant bien maîtrisé. Pour moduler ses propriétés, en particulier optiques, on peut fabriquer des alliages avec l'InN ou l'AlN, pour former de l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ou de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , pour obtenir des bandes interdites intermédiaires entre celle du GaN et celle de l'InN d'une part, et de l'AlN d'autre part. La bande interdite du GaN étant de 3.5 eV (350 nm), celle de l'InN de 0.78 eV (1560 nm) et celle de l'AlN de 6.1 eV (200 nm), le spectre électromagnétique du proche infrarouge aux ultraviolets C est couvert par cette classe de matériau.

Le GaN et ses alliages avec l'InN et l'AlN constituent ce que nous appellerons les nitrures standard. Le quatrième nitrure, le BN, est encore plus à part dans la famille des semiconducteurs. Plusieurs éléments sont à l'origine de la singularité de ce composé : (i) Sa synthèse est encore

plus difficiles que pour les nitrures standard. Le BN n'est pas un composé naturel, et comme les autres nitrures, il se décompose avant de fondre. Il n'existe aussi pas de source de bore pour réaliser des croissances par les procédés par épitaxie par jets moléculaires. (ii) Les composés de la famille B-V, comme le borure de phosphore ou d'arsenic, sont réputés avoir des bandes interdites indirectes et de ce fait ont été moins attractifs. (iii) Sa structure cristallographique la plus stable est différente. La liaison BN est en effet en hybridation  $sp^2$  et non  $sp^3$ , rendant la forme graphitique le polymorphe le plus stable, et non la forme wurtzite ou zinc-blende comme dans les autres semiconducteurs. Cela rapproche ce composé plutôt de la communauté du carbone et des matériaux lamellaires apparentés.

Le carbone en hybridation  $sp^2$  existe à l'état naturel sous la structure du graphite, qui est la matière de la pointe de nos crayons. Bien que des recherches aient été menées dans les années 60-80 sur les composés d'intercalation, les composés carbonés ont connu un réel intérêt pour la recherche et les applications à la fin des années 80, avec la découverte en 1985 des fullerènes, ou  $C_{60}$  [Kro85]. En 1991, la découverte des nanotubes de carbone dans les sous-produits des synthèses de fullerènes [Iij91] a ouvert un nouveau champ d'investigation, qui a conduit (ou conduira dans un futur proche) à des applications comme détecteurs, canons à électrons, transistors, ou dans des dispositifs d'affichage, de batteries Li-ion, ou encore dans des matériaux composites pour ses propriétés mécaniques, thermiques ou électriques. Plus récemment, en 2004, la découverte du graphène (un plan de graphite) et la mise en évidence expérimentale de ses propriétés uniques (de transport par ses électrons se comportant au niveau de Fermi comme des particules relativistes sans masse, de résistance mécanique, d'absorption optique, . . .), ont été couronnées par le Prix Nobel de Physique en 2010 [Nov04].

Le BN a suivi la même évolution, mais avec un temps de retard. Sa synthèse est développée depuis les années 60, mais principalement sous forme de poudre, et ce n'est qu'en 2004 que des cristaux de taille conséquente ont été fabriqués avec succès [Wat04]. La stabilité des nanotubes de BN a été prédite en 1994 [Bla94], tandis que la première synthèse date de 1995 [Cho95]. Un plan de BN isolé, ou graphène blanc, a été mis en évidence en 2008 [Han08]. Alors obtenu uniquement à partir d'exfoliation de cristaux, un gros effort est consenti pour sa synthèse. Cet effort est motivé par l'intérêt que présente le BN comme support du graphène, dont il préserve les propriétés électroniques à l'inverse de supports plus usuels comme la silice [Dea10, Xue11, Gan11, Dec11].

## Démarche de recherche

Mon travail de recherche s'intéresse aux nitrures d'éléments III à grand gap, c'est-à-dire émettant dans l'UV. Les applications visées sont les dispositifs luminescents à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm (et supérieures à 200 nm, la lumière étant ensuite absorbée par l'oxygène de l'air). Ces longueurs d'onde ayant une action anti-bactérienne, on envisage à terme l'utilisation de ces matériaux pour la purification de l'eau ou de l'air. Grâce à des possibilités de focalisation de faisceaux à une taille de spot plus petite que les tailles actuellement atteintes, ces sources pourraient aussi être utilisées pour la nanofabrication en nanotechnologie. Les principales sources actuellement disponibles dans ces longueurs d'onde étant à gaz (lampe au mercure, deutérium ou laser excimère), elles sont peu transportables, nocives pour l'environnement et peu efficaces [Kha08, Tan10]. Ainsi le développement de sources UV est d'un fort intérêt commercial. Les nitrures sont pour cela des matériaux de choix, le gap de l'AlN étant de 6.1 eV (200 nm), celui du BN de 6.4 eV (190 nm) et celui du GaN de 3.5 eV (350 nm). Nous allons donc nous intéresser aux propriétés optiques du BN, de l'AlN, et de l' $Al_xGa_{1-x}N$ . Comprendre les propriétés

nécessitant de savoir contrôler, ou tout du moins connaître, les structures de ces matériaux, une partie du travail a été consacré à la caractérisation structurales des objets étudiés.

La réduction de dimensionnalité donnant des propriétés meilleures ou nouvelles, l'accent est plus particulièrement mis sur les nanostructures issues de ces matériaux, et les différences par rapport au massif sera le point central de mon travail. Selon la structure cristalline du matériau massif, les structures stables à une et deux dimensions sont différentes. Ainsi pour les nano-objets 2D, les matériaux wurtzite se présentent en couches minces et les lamellaires en nanofeuillets, tandis que les objets 1D sont en nanofils pour les matériaux wurtzite et en nanotubes lorsqu'ils sont de structure lamellaire. Ainsi nous étudierons principalement des nanofils d'AlN et d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Leur synthèse étant peu développée, un travail sur leur croissance par épitaxie par jets moléculaires a été réalisé. Pour le BN, nous nous intéresserons surtout aux nanotubes, même si, suite au fort développement du graphène pendant le cours de cette thèse, l'étude des nanofeuillets a été initiée. Ce matériau présentant des propriétés optiques particulières et peu connues, un approfondissement sur le matériau massif est aussi proposé.

## Organisation du manuscrit

Le chapitre 1 présente les bases des propriétés structurales et optiques et les méthodes de croissance des matériaux III-N étudiés dans cette thèse. Après avoir présenté la structure cristallographique de base (wurtzite et graphitique), nous décrirons les alliages ternaires wurtzite, puis la nomenclature des différents nano-objets étudiés. Ces différences structurales induisent des structures de bandes et par suite des propriétés optiques différentes, qui seront présentées dans une deuxième partie. Nous donnerons alors les bases de l'optique des semiconducteurs, en abordant le cas des alliages et en mettant en avant l'influence de la réduction de la dimensionnalité. Enfin, nous présenterons dans un troisième volet les méthodes de croissance, tout d'abord par épitaxie, qui est la méthode utilisée pour fabriquer les nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , puis celles permettant la synthèse de BN et de ses nanostructures. Un état de l'art sera fait sur ce point et nous conclurons en présentant les échantillons de BN étudiés dans cette thèse.

Dans un deuxième chapitre, nous présenterons l'ensemble des méthodes expérimentales utilisées dans ce travail. Tout d'abord la machine d'épitaxie par jets moléculaires, les mécanismes de croissance et les techniques in-situ associés seront détaillés. Puis les principales méthodes de caractérisations structurales, présentement la microscopie électronique, seront introduites. Enfin les bancs optiques de photoluminescence, excitation de la photoluminescence et cathodoluminescence seront décrits ainsi que les améliorations techniques que j'ai pu apporter au cours de ce travail.

Le chapitre 3 aborde les propriétés optiques des matériaux III-N de base, avec une mise en relief de l'influence de la réduction de dimensionnalité dans les nanofils. Ainsi les propriétés de luminescence des nanofils de GaN sont mises en regard de celles des couches 2D de la littérature. Puis, des couches et des nanofils d'AlN sont étudiés, avec un approfondissement sur les nanofils synthétisés dans cette thèse. Enfin, après la présentation de l'état des connaissances des propriétés optiques du h-BN, nous détaillerons les résultats complémentaires que nous avons pu obtenir grâce à l'étude des cristaux de grande qualité. En particulier le rôle des défauts structuraux sera approfondi et la valeur et la nature du gap ainsi que le type d'excitons dans ce matériau seront discutés.

Cela nous amène au chapitre 4, qui présente les résultats obtenus sur les nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Nous détaillerons tout d'abord la problématique de la croissance par épitaxie par jets moléculaires de telles structures. Les nanofils synthétisés avec différentes conditions expérimentales seront caractérisés aussi bien structurellement qu'optiquement, en essayant de corrélérer ces deux



propriétés. Cela nous amènera à en discuter dans une dernière partie, en proposant un modèle de croissance pour les expliquer.

Enfin, dans le dernier et cinquième chapitre, nous donnerons les résultats obtenus sur les nanostructures de BN, en commençant par les nanofeuillets. Leurs propriétés seront mises en relief avec celles du massif afin de voir si un effet de réduction de dimension est visible, en comparaison avec les calculs théoriques. Dans un deuxième temps, les nanotubes de BN seront étudiés après avoir résumé l'état de l'art sur la compréhension de leur luminescence. Nous corrélerons la localisation de leur luminescence avec leur structure, qui a nécessité une investigation particulière.

Une conclusion viendra clore le tout, où nous reprendrons l'ensemble des résultats et les mettrons en perspectives. Nous proposerons des axes d'ouverture sur l'étude des matériaux à grand gap en prolongement de ce travail.

# Semiconducteurs III-N : propriétés et croissance

*Ce premier chapitre a pour but de donner les bases de la structure, des propriétés optiques et des méthodes de croissance des objets étudiés dans cette thèse, les semiconducteurs nitrures d'éléments III. Dans une première partie, nous présenterons la structure cristalline de ces matériaux et nano-objets étudiés. Ensuite, nous présenterons les éléments permettant de comprendre l'émission de lumière dans les semiconducteurs en général, et des nitrures en particulier. Le cas des alliages sera aussi abordé ainsi que l'influence que peut avoir la réduction de dimensionnalité sur les propriétés optiques des nano-structures. Dans une dernière partie, nous présenterons les méthodes de croissance et leur état de l'art en terme de maîtrise de la qualité cristalline des nitrures. Nous commencerons par les méthodes par épitaxie, en nous concentrant sur l'épitaxie par jets moléculaires, qui est la technique entreprise dans cette thèse pour les nanofils de nitrure d'aluminium et de gallium. Enfin, nous présenterons les autres méthodes, en nous focalisant sur celles ayant permis la synthèse des échantillons de nitrure de bore que nous avons étudiés, ce qui nous permettra de conclure en présentant ces derniers.*

## Sommaire

|         |  |    |
|---------|--|----|
| 1.1     | Propriétés structurales . . . . .  | 2  |
| 1.1.1   | La structure hexagonale du nitrure de bore . . . . .                     | 3  |
| 1.1.2   | La structure wurtzite des nitrures standard . . . . .                    | 4  |
| 1.1.3   | Le cas des alliages ternaires . . . . .                                  | 6  |
| 1.1.4   | Les différents nano-objets . . . . .                                     | 8  |
| 1.1.4.1 | Nanostructures 2D . . . . .  | 8  |
| 1.1.4.2 | Nanofils . . . . .   | 8  |
| 1.1.4.3 | Nanotubes . . . . .  | 9  |
| 1.2     | Propriétés optiques . . . . .  | 11 |
| 1.2.1   | Structure de bandes . . . . .  | 11 |
| 1.2.1.1 | Structure de bande d'un matériau wurtzite . . . . .                      | 13 |
| 1.2.1.2 | Structure de bande du nitrure de bore hexagonal . . . . .                | 14 |
| 1.2.1.3 | Modification de la valeur du gap par des paramètres extérieurs . . . . . | 16 |
| 1.2.2   | Les différentes transitions dans un semiconducteur . . . . .             | 17 |
| 1.2.2.1 | Les transitions excitoniques intrinsèques . . . . .                      | 17 |
| 1.2.2.2 | Les transitions excitoniques extrinsèques : les excitons liés . . . . .  | 21 |
| 1.2.2.3 | Transitions plus profondes . . . . .                                     | 23 |
| 1.2.2.4 | Influence des phonons . . . . .  | 25 |
| 1.2.3   | Le cas des alliages ternaires . . . . .                                  | 25 |
| 1.2.3.1 | Largeur à mi-hauteur des bandes des alliages . . . . .                   | 26 |

|       |         |  |    |
|-------|---------|--|----|
|       | 1.2.3.2 | Décalage de Stokes . . . . .   | 28 |
| 1.2.4 |         | Influence de la dimensionnalité du matériau . . . . .  | 29 |
|       | 1.2.4.1 | Cas des nanofils . . . . .   | 31 |
|       | 1.2.4.2 | Cas des matériaux lamellaires . . . . .  | 31 |
|       | 1.2.4.3 | Cas des nanotubes . . . . .  | 32 |
|       | 1.2.4.4 | Influence de la surface dans les nanostructures . . . . .  | 34 |
| 1.3   |         | Méthodes de croissance . . . . .   | 36 |
|       | 1.3.1   | Les méthodes par épitaxie . . . . .  | 36 |
|       |         | 1.3.1.1 Croissance des matériaux nitrures standard . . . . .   | 38 |
|       |         | Croissance de couches . . . . .  | 38 |
|       |         | Croissance de nanofils . . . . .   | 40 |
|       |         | 1.3.1.2 Croissance du nitrure de bore . . . . .  | 42 |
|       |         | Croissance de couches épaisses . . . . .   | 42 |
|       |         | Croissance de nanofeuillets . . . . .  | 43 |
|       | 1.3.2   | Croissance non épitaxiée : Cas des méthodes de synthèse des matériaux<br>à base de nitrure de bore . . . . . | 43 |
|       |         | 1.3.2.1 Matériau massif . . . . .  | 43 |
|       |         | Sous forme de poudre . . . . .   | 43 |
|       |         | Sous forme de monocristal . . . . .  | 43 |
|       |         | 1.3.2.2 Nanofeuillets . . . . .  | 44 |
|       |         | 1.3.2.3 Nanotubes . . . . .  | 45 |
|       |         | Les méthodes haute température . . . . .   | 45 |
|       |         | Les méthodes très haute température . . . . .  | 46 |
|       | 1.3.3   | Conclusion : Présentation des échantillons étudiés . . . . .   | 46 |

## 1.1 Propriétés structurales

Les matériaux III-V sont formés d'un élément de la colonne XIII (B, Al, Ga, In) et d'un élément de la colonne XV (N, P, As, Sb). Ils sont isoélectroniques des éléments de la colonne XIV (C, Si, Ge, Sn) et partagent donc certaines propriétés, comme la structure cristalline ou le caractère semiconducteur. Etant tétravalents, ils forment une liaison chimique par hybridation  $sp^3$ . Selon que l'empilement compact est hexagonal (empilement ABAB...) ou cubique (empilement ABCABC...), on forme des cristaux de structure respectivement wurtzite (groupe d'espace  $P6_3mc - C_{6v}$ ) ou zinc-blende (groupe d'espace  $F\bar{4}3m - T_d$ ). Les semiconducteurs nitrures III-N rentrent dans cette classe de matériau. Le BN est cependant un peu particulier car il peut aussi se former avec une hybridation  $sp^2$ , tout comme le carbone (qui forme alors du graphite). Si l'empilement est hexagonal, on forme la structure dite "graphitique"<sup>1</sup> de groupe d'espace  $P6_3/mmc (D_{6h})$  et si l'empilement est cubique, on forme la structure rhomboédrique (groupe d'espace  $R3m$ ).

La structure la plus stable pour l'InN, le GaN et l'AlN est la structure wurtzite, mais de peu, car le gain en énergie n'est que de l'ordre de 15 meV/atome par rapport à la structure zinc-blende [Yeh92]. Ainsi cette dernière structure peut se former facilement, accidentellement par l'introduction d'une faute d'empilement dans la structure wurtzite (un plan C dans l'empilement ABAB), ou de manière plus étendue en changeant les conditions de croissance [Ren10]. Pour le BN, la structure la plus stable est la structure graphitique. Dans cette thèse, ce sont ces phases stables qui ont été étudiées. Dans toute la suite, on ne précisera donc plus la structure. Le BN graphitique étant appelé dans la littérature BN hexagonal (h-BN), on le nommera ainsi.

1. même si elle diffère de la structure du graphite comme on le verra en 1.1.1.

On voit donc que le GaN, l'AlN et l'InN ont des structures stables semblables, tandis que celle du BN est différente. Cela induit des propriétés, en particulier optiques, sensiblement différentes, comme on le verra par la suite. Ainsi lorsque les auteurs de la communauté des semi-conducteurs parlent de semi-conducteurs nitrures, ils n'incluent pas le BN. Dans cette thèse, on adoptera en général aussi cette séparation, mais à un degré moindre : Lorsque l'on parlera des nitrures "standard", on parlera du GaN, de l'AlN et de l'InN, mais le terme "nitrure" inclura le BN.

Dans cette thèse, au niveau des nitrures standard, nous nous sommes intéressés à l'alliage ternaire  $Al_xGa_{1-x}N$ , qui peut être vu comme un alliage formé à partir des nitrures simples AlN et GaN, et a une structure cristalline dérivée d'eux. On va maintenant détailler chaque structure plus finement, tout d'abord les matériaux purs puis l'alliage.

### 1.1.1 La structure hexagonale du nitrure de bore

La phase hexagonale (h-BN) a une structure similaire à celle du graphite avec des paramètres de maille très proches (cf Tableau 1.1). Ces deux composés présentent une structure lamellaire, formée de l'empilement ABAB... de plans d'hexagones de BN pour le h-BN et de carbone pour le graphite. Cependant, dans le h-BN, les hexagones se superposent parfaitement d'un plan à l'autre alors qu'ils sont décalés dans le graphite, comme on peut le voir sur les Figures 1.1a et 1.1b respectivement. Les atomes de bore se situent ainsi au dessus des atomes d'azote de la couche inférieure. Les liaisons entre les différents plans sont de type Van der Waals, alors que les liaisons dans le plan sont covalentes. La force de la liaison dans le plan est donc beaucoup plus forte que celle entre les plans. Par conséquent, ces derniers peuvent facilement coulisser les uns par rapport aux autres ou être séparés. Les plans, qui représentent chacun une monocouche (monolayer, ML), sont espacés de  $c/2$  ( $= 3.3 \text{ \AA}$  dans le h-BN).

D'autres phases dérivées du h-BN existent mais sont plus désordonnées. La phase turbostratique (t-BN) présente un empilement de feuillets orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres selon l'axe  $c$  [Hua00, Guo05]. Une autre forme structurale du BN est le BN pyrolytique (p-BN). Elle est formée d'un empilement de type ABAB... de plans de h-BN polycristallins. Elle présente donc un ordre d'empilement selon l'axe  $c$  mais du désordre dans les plans avec la formation de nanodomains cristallins. Du fait de sa similarité structurale avec le h-BN, cette phase présente des propriétés optiques proches de celles du h-BN [Hof84, Mus08b].

La structure lamellaire du nitrure de bore le rend lubrifiant. Il présente une très bonne inertie chimique, même à très haute température. Ce n'est qu'à partir d'environ  $1600^\circ\text{C}$  qu'il commence à se décomposer sous vide (moins de  $1000^\circ\text{C}$  pour le graphite). Il résiste aussi à

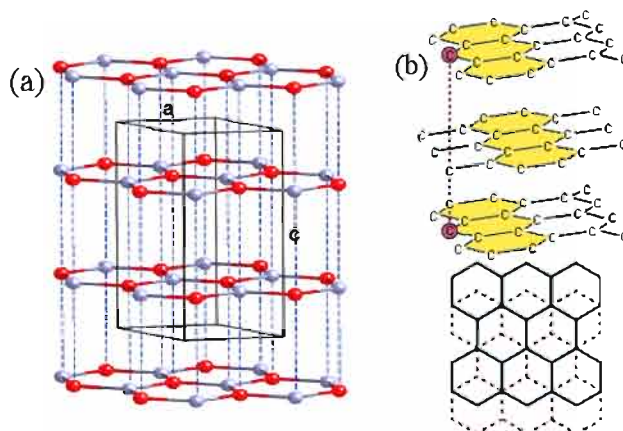


FIGURE 1.1: Maille hexagonale (a) du h-BN et (b) du graphite. (a) Tiré de [Wat11a].

| Matériau                | GaN                      | AlN                      | Si                                   | h-BN        | graphite    |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------|-------------|-------------|
| Structure               | wurtzite                 | wurtzite                 | diamant                              | graphitique | graphitique |
| $a$ (Å)                 | 3.189                    | 3.112                    | 5.431                                | 2.5038      | 2.464       |
| $c$ (Å)                 | 5.185                    | 4.982                    | -                                    | 6.61        | 6.738       |
| Relation d'épitaxie     | -                        | -                        | $[11\bar{2}0] \parallel [1\bar{1}0]$ | -           | -           |
| $d_{plan}$ (Å)          | $d_{11\bar{2}0} = 3.189$ | $d_{11\bar{2}0} = 3.112$ | $d_{1\bar{1}0} = 3.840$              | -           | -           |
| $d_{interatomique}$ (Å) | 1.955                    | 1.903                    | -                                    | 1.446       | 1.421       |

TABLEAU 1.1: Paramètres de maille des différents III-N, du graphite et du silicium (utilisé comme substrat, dont on donne la relation d'épitaxie avec la maille wurtzite orientée selon  $[0001]$ ), à 300 K. [Vur03, Sch99, Iof, Pea52]

l'oxydation jusqu'à 2000 °C (600 °C pour le graphite). L'ensemble de ces propriétés fait qu'il est très utilisé pour la lubrification dans des conditions de hautes températures (moteurs, turbines) ou dans des milieux biologiques (produits cosmétiques), ou comme céramique lors de la synthèse de matériaux de grande pureté, comme par exemple dans les machines d'épitaxie par jets moléculaires (creusets, isolant électrique, ...<sup>2</sup>). Ces propriétés, associées à celle de l'isotope 10 du bore comme bon absorbant de neutrons, font que le nitrure de bore est envisagé comme bouclier spatial [Yu06]. La stabilité thermique conduit aussi à le préférer aux composés carbonés comme abrasif mécanique, mais dans sa forme cubique. Du fait de la grande anisotropie structurale du h-BN, certaines de ses propriétés le sont aussi. Ainsi il a une très bonne conductivité thermique dans le plan, mais très faible hors du plan [Eng07] et est piézoélectrique, comme l'AlN. Ces propriétés sont les raisons de sa forte utilisation industrielle, mais pas forcément sous des formes très bien cristallisées.

Récemment le nitrure de bore hexagonal a trouvé une nouvelle utilisation en tant que couche tampon, pour la croissance du graphène et des nitrures standard. Dans le cas du graphène, le h-BN permet en plus de l'isoler électroniquement de son substrat [Dea10, Xue11, Gan11, Dec11], tandis que pour les nitrures, il est sacrificiel et permet d'enlever facilement les structures de nitrures standard pour les transférer sur un autre substrat par exfoliation [Kob12].

A cause du manque d'échantillon de bonne qualité optique, son utilisation en optoélectronique est encore limitée, mise à part en tant qu'isolant électrique. Mais face aux difficultés de dopage  $p$  des nitrures standard, on note un intérêt croissant pour ce matériau [Dah11, Maj12b, Hua12].

### 1.1.2 La structure wurtzite des nitrures standard

La structure wurtzite dans les matériaux III-V est formée de l'imbrication de deux sous-réseaux de type hexagonal compact décalés selon la direction  $\vec{c}$  de  $u\vec{c}$  ( $u = 3/8$  dans la structure idéale), l'un occupé par les atomes d'éléments III, et l'autre par les atomes d'éléments V. Le schéma de la maille est représenté Figure 1.2a. Chaque atome se trouve au centre d'une pyramide formée de quatre atomes de l'autre élément (zone ombrée). Dans la structure idéale, les quatre distances métal-N sont égales à  $u c$ . On définit une monocouche (monolayer - ML - en anglais) selon l'axe  $[0001]$  comme la distance  $c/2$ , ce qui correspond à un plan d'azote plus un métallique. Les paramètres de maille du GaN et de l'AlN dans cette structure sont donnés Tableau 1.1.

La structure wurtzite n'est pas centrosymétrique, ainsi le barycentre des atomes d'éléments III et V dans une maille n'est pas confondu. Cette asymétrie est amplifiée par la déviation de la

2. Ainsi, à titre de curiosité, on notera que la machine d'épitaxie utilisée pour la synthèse d' $\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$  dans cette thèse comporte de nombreux éléments en nitrure de bore pyrolytique (pBN).



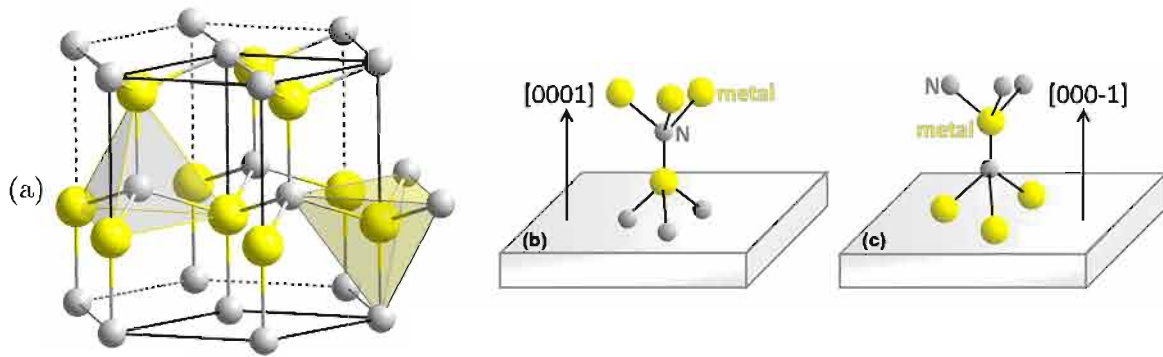


FIGURE 1.2: (a) Maille wurtzite des nitrures standard. (b-c) Schéma illustrant la polarité (b) métal et (c) azote, tiré de [SG12]. Les atomes gris sont ceux d'azote et les jaunes les métalliques.

structure réelle par rapport à la structure idéale. De ce fait,  $u$  ainsi que le rapport  $c/a$  dévient de leur valeur idéale (de l'ordre de 0.5 % pour GaN, mais de 2 % pour l'AlN). La non-centrosymétrie implique aussi que les directions  $+\vec{c}$  ([0001]) et  $-\vec{c}$  ([000 $\bar{1}$ ]) ne sont pas équivalentes. Ces deux directions sont donc distinguées en définissant la direction [0001] comme celle du vecteur parallèle à  $\vec{c}$  et allant de l'atome métallique à l'atome d'azote. La direction de croissance sur un substrat étant en général parallèle à l'axe  $c$ , on définit la polarité de la couche (ou de la nanostructure) selon que sa croissance est selon  $+$  ou  $-\vec{c}$  (Figure 1.2a) : une couche de polarité gallium est une couche crûe selon [0001] et une couche de polarité azote est crûe selon [000 $\bar{1}$ ].

Une dernière conséquence de l'absence de centre de symétrie de la maille wurtzite est l'existence d'une polarisation [Hes12a, SG12, Ven09]. En effet la liaison métal-N étant polaire, la densité électronique le long de chaque liaison est plus localisée sur l'atome d'azote que sur le métal. La différence de barycentre entre les deux éléments implique un barycentre différent des charges positives et négatives, ayant pour conséquence l'existence d'une polarisation spontanée. Cette polarisation est fortement augmentée par l'écart à l'idéalité de la structure réelle de la maille des nitrures et est donc importante dans cette classe de matériau.

A cette polarisation spontanée, il faut ajouter une polarisation créée par la contrainte du matériau. Cette dernière apparaît en particulier, comme on le verra plus loin en présentant les méthodes de croissance (Paragraphe 1.3.1), lorsque le matériau est épitaxié sur un substrat ayant un paramètre de maille différent. Cela induit une contrainte dans le plan de la couche (perpendiculairement à  $\vec{c}$ ), qui vient s'ajouter ou se retrancher (suivant que la contrainte soit en compression ou en extension) à la polarisation spontanée. Cette polarisation piézoélectrique est responsable de la propriété de piézoélectricité de cette classe de matériau, en particulier de l'AlN. La polarisation totale résultante de la somme des deux polarisation induit la présence de charges en surface des matériaux. Dans les matériaux massifs, ces charges sont supprimées par les reconstructions de surface, adsorption d'atomes, ..., mais elles existent à l'interface entre deux matériaux. Cela a particulièrement de l'importance dans le cas de couches nanométriques insérées dans un matériau (puits quantiques), et a des répercussions sur les propriétés optiques (comme l'effet Stark quantique confiné, voir Paragraphe 1.2.4).

Nous verrons que les nitrures standard sont souvent épitaxiés sur du silicium coupé selon les plans (111). Le silicium a la structure diamant (deux réseaux de type cubique faces centrées décalés de  $1/4$  [111], comme la structure zinc-blende), dont le paramètre de maille est donné dans le Tableau 1.1. Cette maille peut aussi être décrite par une maille hexagonale, dont les vecteurs  $\vec{a}_{hex}$  et  $\vec{b}_{hex}$  sont contenus dans le plan (111) $_{cub}$ , et  $\vec{c}_{hex}$  est colinéaire à la direction [111] $_{cub}$  de

la maille cubique.  $[10\bar{1}0]_{hex}$  et  $[11\bar{2}]_{cub}$  sont alors confondus, ce qui définit la relation d'épitaxie entre le Si(111) et les nitrures synthétisés selon la direction  $[0001]$ . Les paramètres de la maille hexagonale par rapport à ceux de la maille cubique sont  $a_{hex} = \sqrt{2}/2 a_{cub}$  et  $c_{hex} = \sqrt{3} c_{cub}$ <sup>3</sup>.

Les nitrures standard sont beaucoup plus solides et résistants que les autres semiconducteurs. Ils sont très utilisés pour l'électronique de puissance ou de haute fréquence (pour des transistors à effet de champ à hétérostructures (heterostructure field effect transistor - HFET), aussi appelé transistor à haute mobilité électronique (high-electron-mobility transistor - HEMT). De plus, l'AlN, le plus anisotrope des trois matériaux, est utilisé pour sa piézoélectricité dans des dispositifs à onde acoustique de surface (surface acoustic wave - SAW), en traitement du signal ou pour des écrans tactiles dans des applications mobiles. Enfin, les nitrures standard sont très utilisés en opto-électronique car pouvant couvrir l'ensemble du spectre visible, en débordant vers le proche infrarouge avec des composés riche en indium (1.6  $\mu\text{m}$ , et vers l'ultraviolet C pour ceux riche en aluminium (200 nm). Ainsi des diodes électroluminescentes (light-emitting diodes - LED) et laser à base de nitrures (principalement de gallium et d'indium) sont des produits de grande consommation (lampes blanches à LED, laser bleu des lecteurs DVD Blu-ray, ...). De plus, des mélanges entre les trois éléments V permet de varier le gap du matériau et ses possibilités d'applications pour l'émission de lumière.

### 1.1.3 Le cas des alliages ternaires

Lors du mélange de deux matériaux, il faut se poser la question de leur miscibilité, ou autrement dit, se demander si la formation d'une solution solide est énergétiquement favorable, conduisant à un alliage parfaitement désordonné stable. S'il ne l'est pas, il peut y avoir une mise en ordre, avec formation d'un composé (comme c'est le cas pour le GaN par exemple), ou bien une ségrégation, ou séparation de phase, entre les deux éléments. La plage d'instabilité de l'alliage est dépendante des concentrations respectives des deux matériaux, ainsi que de la température. Dans le cas d'une ségrégation, cette plage existe en dessous d'une température, appelée température critique, où un gap de miscibilité apparait, qui est la zone avec une composition intermédiaire où l'alliage n'est pas thermodynamiquement stable. Si la température critique se situe entre la température de croissance et la température ambiante, l'alliage est synthétisé, mais est métastable à 300 K. Il peut alors avoir un phénomène de démixtion, ou décomposition spinodale. Cependant à température ambiante, les contraintes associées à ce phénomène sont souvent trop importantes pour conduire à la démixtion. Si la température critique est supérieure à la température de croissance, il est thermodynamiquement impossible de synthétiser l'alliage. Cependant, si la croissance a lieu loin de l'équilibre thermodynamique et est guidée sur des facteurs cinétiques, comme en épitaxie par jets moléculaires, la croissance de l'alliage peut avoir lieu. La température critique peut être aussi réduite par la contrainte [Str82, Str83].

Les alliages ternaires de semiconducteurs III-V gardent la structure cristalline des composés purs, les éléments III et V restant sur leur sous-réseau respectif. Ainsi pour un alliage  $M_x M'_{1-x} N$ , les éléments métalliques M et M' se répartissent sur les différentes positions de leur sous-réseau. De ce fait, ces alliages sont plutôt des pseudo-binaires.

L'observation d'une mise en ordre est très fréquente dans les semiconducteurs III-V, qui ont souvent un gap de miscibilité. Leur structure régulière est parfois semblable à celle des alliages

---

3. La matrice permettant de passer de la maille cubique à la maille hexagonale est  $M = \begin{pmatrix} -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 & 1/2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$

et  $\vec{V}_{hex}$  est alors donné par  $M \cdot \vec{V}_{cub}$  [Hes12a].

métalliques, avec les structures Cu-Au, Cu-Pt ou chalcopyrite, avec une alternance de plans de chaque composé binaire dans une direction cristallographique donnée. Ces structures ordonnées sont souvent plus stables que la phase désordonnée [Str89]. Néanmoins, dans d'autres cas, comme les arséniures où un gap de miscibilité n'est pas prédit, on observe une alternance de deux types de plans, chacun avec une composition bien définie, l'alternance se faisant sur plusieurs mailles [Chi95a, Chi95b, Chi96, Nif06]. Le type de structure adopté par l'alliage dépend de la température, du substrat et des méthodes de croissance.

L' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  auquel nous nous intéressons en partie dans cette thèse a donc la structure wurtzite. Les calculs indiquent que l'alliage  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est relativement stable (donc parfaitement désordonné) à température ambiante, avec une température critique entre 180 et 400 K [Tak01, Jac12]. Il l'est d'avantage que l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  par exemple, qui a une température critique de 1200 K [Tak01]. Vu ces différentes températures, on ne peut transposer directement le comportement en croissance de l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  à l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Mais la croissance par épitaxie par jets moléculaires étant plutôt guidée par des paramètres cinétiques, des comparaisons sont souvent faites.

Expérimentalement, les couches 2D d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  présentent des inhomogénéités liées à des variations de concentration en Ga et Al, dans le plan de la surface, mais aussi dans les plans sous la surface. Dans le plan de la surface, les inhomogénéités se matérialisent par la formation d'amas légèrement plus riches Ga ou Al à plusieurs échelles, entre le micromètre et le nanomètre [Pin11, Fel12]. Dans la direction parallèle à  $\vec{c}$ , une mise en ordre est observée comme dans les arséniures, avec des plans  $c$  alternativement plus riches Ga ou Al selon une périodicité variable suivant les échantillons [Kor97, Neu99, Lev01, Lai03, Alb05, Gao06, Wis06b]. Ce comportement est mis en évidence par un contraste en HAADF-STEM [Gao06], ou par la présence de pics supplémentaires en diffraction de RX [Neu99, Alb05, Kor97, Lai03, Gao06] ou électronique [Lev01, Lai03, Wis06b] (pics de surstructure autour de (0002) ou en sous-multiples de la réflexion (0002) liés à une maille plus grande). Il semble que cette mise en ordre soit d'origine purement cinétique, liée à la méthode de croissance, et non thermodynamique puisque un recuit la fait disparaître [Alb05].

Les propriétés des alliages de semiconducteurs suivent à peu près la moyenne des propriétés des deux matériaux mélangés, pondérée par leur concentration respective. Cette observation est utilisée dans l'approximation du cristal virtuel (Virtual Crystal Approximation - VCA). C'est par exemple le cas pour le paramètre de maille moyen d'un alliage  $\text{M}_x\text{M}'_{1-x}\text{N}$ , qui est décrit à partir des paramètres des nitrures simples MN et M'N par la loi dite de Vegard :

$$a_{\text{M}_x\text{M}'_{1-x}\text{N}} = x a_{\text{MN}} + (1 - x) a_{\text{M}'\text{N}} \quad (1.1)$$

Cependant toutes les propriétés ne suivent pas une loi linéaire. C'est par exemple le cas des distances interatomiques M-N et M'-N. Elles ne varient que très peu avec  $x$ , ce qui induit une déformation de la structure cristalline [Str89]. Par exemple dans l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , il a été montré par la spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) que la distance Ga-N ne diminue que de 0.25 % lorsque  $x$  augmente de 0 à 44%, alors qu'elle devrait diminuer de 1.25 % par rapport à sa valeur dans le GaN pur en suivant une loi linéaire [Miy97]. Nous verrons plus loin que c'est aussi le cas pour les propriétés optiques.



### 1.1.4 Les différents nano-objets

Les nitrures sont de plus en plus étudiés sous la forme de structures nanométriques pour les propriétés particulières qui résultent de la réduction des dimensions. Nous allons ici définir et donner les caractéristiques structurales de ces différents nano-objets, qui sont le centre d'intérêt d'une grande partie de cette thèse.

Les nitrures standard et le h-BN ayant des structures cristallines différentes, les nano-objets adoptent aussi une morphologie différente. Même si les nanostructures à deux dimensions (2D) sont similaires pour les deux classes de matériaux, les nanostructures à une dimension (1D) stables diffèrent fortement. Dans les nitrures standard, wurtzite, on forme des nanofils, tandis que pour le BN, lamellaire, la nanostructure stable est un nanotube (qui est, comme on le verra, plus qu'un fil évidé).

#### 1.1.4.1 Nanostructures 2D

Lorsque quelques monocouches d'un matériau sont insérées entre deux couches d'un autre matériau, en particulier ayant une bande interdite différente, on parle d'une insertion. Si cette insertion est suffisamment fine pour induire des propriétés quantiques, on parle de puits quantique. Le matériau entourant l'insertion est alors appelé barrière. Une série de plusieurs insertions est une hétérostructure ou un super-réseau.

Un nanofeuillet (nanosheet en anglais) est défini dans la communauté des matériaux lamellaires comme quelques monocouches isolées du matériau. Cette nanostructure est donc similaire à un puits quantique, à la différence près que dans le cas présent, les feuillets sont isolés ou sur un substrat, mais non insérés dans une matrice d'un autre matériau<sup>4</sup>. Le graphène est un nanofeuillet d'une monocouche de graphite. Dans cette thèse, on étudiera les nanofeuillets de nitrure de bore, aussi appelé graphène blanc.

#### 1.1.4.2 Nanofils

Les nanofils (nanowire - NW) sont des structures unidimensionnelles ayant un rapport longueur sur rayon supérieur à 10. Les nanofils étudiés dans cette thèse sont en nitrure standard, à base de gallium ou d'aluminium ou d'un mélange des deux. Ils ont un diamètre entre 15 et 100 nm, les plus fins étant les fils de GaN purs. Les longueurs des nanofils de nitrures synthétisés par épitaxie par jets moléculaires sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, que ce soit dans cette thèse ou dans la littérature, ce qui les place à la limite de la définition d'un nanofil. Ils sont ainsi parfois nommés nanocolonnes ou nanowhiskers ("nano-cheveu") dans la littérature.

Les nanofils de structure wurtzite ont en général leur axe (qui est aussi leur axe de croissance) selon  $c$ . Leur polarité varie suivant leurs conditions de croissance, en particulier le substrat et le buffer utilisé. Les fils de GaN synthétisés dans cette thèse ont été déterminés comme étant de polarité azote [Hes11]. La facette supérieure est donc en général un plan  $(000\bar{1})$  (ou plan  $-c$ ). Les nanofils héritant de la géométrie de la maille, leur section transversale est hexagonale. De ce fait les facettes latérales sont des plans  $\{10\bar{1}0\}$ , aussi appelés plans  $m$  [Lar08].

Des insertions dans les nanofils deviennent des structures proches de 0D. Si elles sont suffisamment petites, comme pour les puits, ce sont des boîtes quantiques.

---

4. Dans les nanomatériaux semiconducteurs colloïdaux, en solution, on parle de nanoplaquettes, et elles sont dans ce cas entourées d'un surfactant qui a de multiples fonctions.

Les nanofils ont rencontré un fort engouement ces dernières années dans la communauté des semiconducteurs en général, et des nitrures standard en particulier. Cet intérêt est motivé par le grand rapport surface sur volume, qui donne la prépondérance aux effets de surface. La première conséquence est une relaxation des contraintes. Ces dernières, induites par le substrat lors de croissance épitaxiale, est un problème dans les couches 2D. Elles induisent une grande quantité de défauts cristallins, comme des dislocations, préjudiciables pour les propriétés optiques et de transport, que la structure unidimensionnelle des nanofils réduit. La prépondérance de la surface a aussi d'autres conséquences, que nous détaillerons lorsque nous aborderons l'influence de la réduction de dimensionnalité sur les propriétés optiques (Paragraphe 1.2.4.4).

### 1.1.4.3 Nanotubes

Les nanotubes peuvent être vus comme le repliement de plans d'un matériau lamellaire sur eux-mêmes. En considérant un plan unique, on aboutit à la structure d'un tube monoparoi. Les nanotubes étudiés dans cette thèse sont des nanotubes de nitrure de bore, mais ils ont la même structure que leur homologue en carbone. Ils ont un diamètre compris entre 1 et 3 nm, comme ceux de carbone. Il existe une nomenclature particulière permettant de décrire la structure d'un nanotube, que nous allons détailler.

La structure d'un nanotube de BN ou de carbone est décrite à l'aide d'un couple d'entiers  $(n_1, n_2)$ , définissant entièrement la structure du tube et ses caractéristiques, comme son diamètre :

$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2}, \quad (1.2)$$

avec  $a$  le paramètre de maille dans le plan du h-BN ou du graphite, ou encore son angle chiral, aussi appelé chiralité ou hélicité,  $\theta$ , qui est l'angle formé entre l'axe du tube et une liaison carbone-carbone (Figure 1.3) :

$$\theta = \arctan \left( \frac{\sqrt{3}n_2}{2n_1 + n_2} \right). \quad (1.3)$$

Cet angle varie entre 0 et 30°, à cause de la symétrie 6 d'un plan. Les tubes sont tous chiraux, en référence au fait qu'ils ne sont pas superposables à leur image dans un miroir, sauf pour deux angles. Ce sont les tubes zigzag, qui ont  $\theta = 0^\circ$  soit  $n_2 = 0$ , et les tubes chaise ("armchair"), pour lesquels  $\theta = 30^\circ$  soit  $n_1 = n_2$ , qui sont alors appelés achiraux.

La nomenclature est décrite en partant d'un plan de graphène (Figure 1.3). Pour former un tube, son repliement doit se faire en connectant des hexagones entiers. Seules certaines configurations sont ainsi permises, qui sont représentées par le vecteur  $\vec{C}_h$  (le vecteur chiral) qui

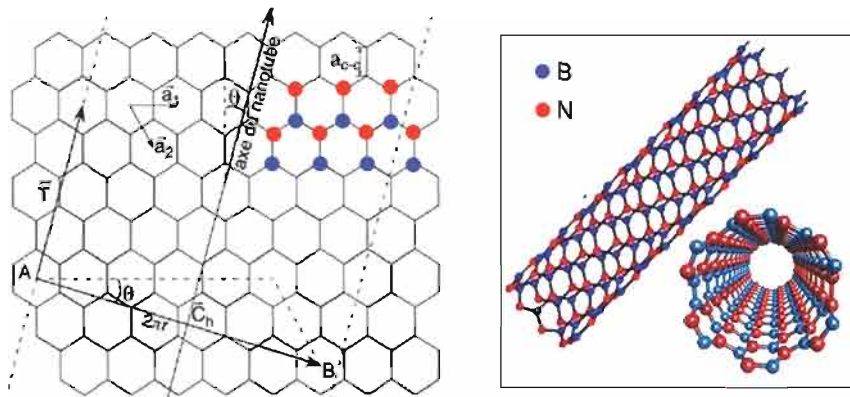


FIGURE 1.3: Nomenclature et structure des tubes monoparoi.

relie deux points A et B. Ce vecteur représente la direction dans laquelle on replie le tube, et la ligne AB est alors sa circonférence, perpendiculaire à l'axe du tube. Le vecteur  $\vec{C}_h$  est par conséquent une combinaison linéaire d'entiers des vecteurs de la maille du graphène<sup>5</sup>, dont les entiers sont le couple  $(n_1, n_2)$  :

$$\vec{C}_h = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2, \quad \text{avec } 0 \leq n_2 \leq n_1. \quad (1.4)$$

Sa norme est ainsi la circonférence du tube ( $\pi d$ ) et son angle avec  $\vec{a}_1$  est  $\theta$ .

La maille élémentaire des nanotubes correspond au vecteur de translation  $\vec{T}$ , parallèle à l'axe du tube et perpendiculaire à  $\vec{C}_h$ . La zone de Brillouin d'un nanotube selon  $z$  est donc limitée par :  $k_z = 2\pi/T$  ( $T = \|\vec{T}\|$ , la périodicité).

Un nanotube multiparois est formé de l'imbrication de plusieurs tubes monoparois les uns dans les autres, à la manière de poupées russes (Figure 1.4). Les tubes n'ont pas le même diamètre, mais leur différence de diamètre est bien définie, reliée à l'interaction de Van der Waals, de façon similaire à la structure dans le massif. En moyenne, la différence de rayon entre deux tubes est de 0.34 nm, soit légèrement supérieure à la distance entre feuillet du massif.

Les nanotubes de nitrure de bore ont une préférence pour la structure zigzag ou proche de celle-ci [Ma01, Lee01, Are06], même si une référence mentionne une répartition homogène entre les différentes chiralités dans un échantillon statistique [CA05b]. Il est souvent reporté que les différents feuillets dans les tubes multiparois tendent à avoir la même chiralité [CA05b, CA05a], contrairement à leur homologue carboné pour lesquels chaque feuillet a sa propre chiralité. Cela est sûrement liée à l'empilement du h-BN faisant correspondre à un atome de bore un atome d'azote dans le plan adjacent. On notera qu'il a été reporté que les tubes peuvent aussi être formés par l'enroulement de plans présentant un agencement rhomboédrique de BN [Gol00, Kim05].

Les nanotubes de carbone ont suscité un fort engouement depuis la publication initiale en 1991 par S. Iijima [Iij91], même si les efforts de recherche actuels se diversifient sur le graphène, suite au Prix Nobel de Physique 2010 (attribué à K.S. Novoselov et A.K. Geim, [Nov04]). Les nanotubes de carbone sont réputés pour leurs très bonnes propriétés mécaniques, thermiques, opto-électroniques, ou encore d'émission de champ. Les nanotubes de BN héritent de certaines de ces propriétés en même temps que de celles du matériau massif. Leur synthèse étant encore

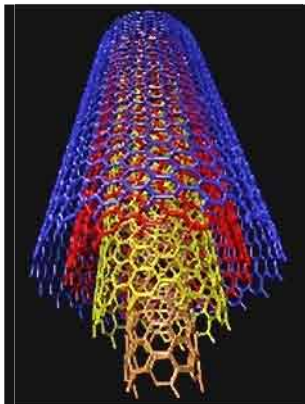


FIGURE 1.4: Schéma en trois dimensions d'un nanotube multiparois (avec 4 feuillets).

5. L'angle entre les deux vecteurs de base dans le plan est de  $60^\circ$ , contrairement à ceux d'une maille hexagonale, utilisé pour le graphite par exemple, qui mesure  $120^\circ$ . Pour notre étude sur les nanotubes de BN, nous utiliserons cependant la définition de la maille hexagonale.

peu contrôlée, ils ne sont disponibles qu'en faible quantité. Ils ont une très bonne résistance chimique et mécanique même à haute température et une très bonne conductivité thermique, ce qui les rend très utiles dans les matériaux composites polymériques ou céramiques [Gol10, Zhi10].

Bien qu'il existe des essais de synthèse de nanotubes en matériaux wurtzite en AlN ou GaN [Liu09, Ton02, Wu03], ceux sont plus des fils troués que des tubes, la section transverse restant hexagonale et les facettes des plans  $m$ . Cette différence n'est pas simplement due à des difficultés de synthèse, mais est intrinsèque, des calculs ayant montré qu'un nanotube de matériau wurtzite n'est pas stable, la liaison entre atomes étant très réticente à s'hybrider en  $sp^2$  [Li09].

*Nous venons de voir que la structure des matériaux nitrures standard et celle du nitrure de bore sont différentes. Il en découle que la structure des nano-objets issus de ces matériaux de base est différente. Ces différences se répercutent sur leurs propriétés, en particulier leurs propriétés optiques, qui nous intéressent dans cette thèse, et que nous allons maintenant présenter.*

## 1.2 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des nano-objets principalement étudiés dans cette thèse sont issues des propriétés des matériaux massifs. Nous allons donc d'abord présenter les propriétés optiques générales des semiconducteurs, en nous focalisant sur celles des nitrures et en donnant les spécificités de chaque matériau. Nous présenterons l'influence de différents paramètres, externes et intrinsèques au matériau sur l'émission de lumière, et en particulier les effets d'alliage et de la réduction de dimensionnalité.

### 1.2.1 Structure de bandes

Les propriétés optiques des solides sont basées sur sa structure électronique. Dans le cadre de la théorie des liaisons fortes, on tente de l'obtenir à partir des orbitales atomiques. On part des états électroniques des atomes individuels et on considère la manière dont ils sont modifiés par le voisinage des autres atomes. La structure de bande est formée par l'interaction entre leurs orbitales de valence. Dans le cas des semiconducteurs, il s'agit des orbitales  $s$  et  $p$ . En se reportant à la Figure 1.5a, la bande interdite se situe entre l'orbitale  $p$  liante ( $p_B$ ) et la  $s$  anti-liante ( $s_{AB}$ ). L'écart en énergie entre elles va dépendre de plusieurs grandeurs : (i) la métallicité ( $V_{met}$ ) des éléments, qui définit l'écart en énergie entre leurs orbitales  $s$  et  $p$ ; (ii) la covalence ( $V_{cov}$ ) de la liaison, liée à la taille des atomes, et qui se répercute sur la longueur de la liaison ( $d_{m\acute{e}tal-N}$ ), et agrandit la séparation liante/anti-liante; et (iii) l'ionocité ( $V_{ion}$ ) de la liaison, liée à la différence d'électronégativité entre les deux éléments, et qui rend compte de la différence d'énergie moyenne entre les orbitales des deux atomes. Si la métallicité augmente, tandis que la covalence et le caractère ionique diminuent, le gap va diminuer. En descendant dans la colonne III, la métallicité des éléments varie aléatoirement, tandis que la distance métal-N augmente et l'ionocité<sup>6</sup> dimi-

6. L'ionocité a plusieurs définitions, mais les modèles simples (comme celui de Pauling, la définissant comme  $1 - e^{-(\chi_A - \chi_B)/4}$ ) ne prennent en compte que la polarisation de la liaison et non l'influence de la structure, en particulier  $sp^2$  ou  $sp^3$ , influençant la répartition des charges sur les liaisons. En particulier avec le modèle de Pauling, on trouve les pourcentages d'ionocité suivant : B-N : 22%. Al-N : 40%. Ga-N : 31%. In-N : 33% et

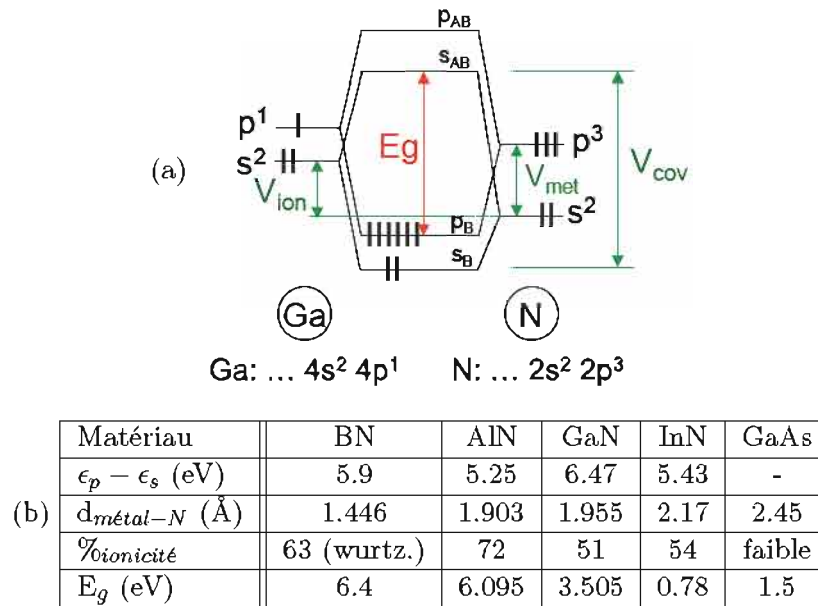


FIGURE 1.5: (a) Construction de la structure de bande d'un semiconducteur (par exemple GaN), et (b) valeurs des différents paramètres rentrant en jeu ( $(\epsilon_p - \epsilon_s)$  est proportionnel à  $V_{\text{met}}$  et est donné pour l'élément III [Har89],  $d_{\text{métal-N}}$  est proportionnel à  $V_{\text{cov}}$ , tandis que %*ionicité* l'est à  $V_{\text{ion}}$  [Xu93]). On donne aussi les valeurs pour le GaAs, souvent donné comme référence de semiconducteur. Les valeurs de bande interdite sont données à 5 K.

nuent. Ainsi la valeur du gap décroît, et c'est effectivement ce que l'on observe (voir Figure 1.5b).

Pour le BN, à notre connaissance, seule la valeur pour la structure wurtzite a été calculée [Xu93]. C'est donc cette valeur qui est donnée ici. Or les autres grandeurs pour le BN sont données pour la structure hexagonale  $sp^2$ , qui nous intéresse dans le cas présent. Cela peut peut-être expliquer que sa valeur d'ionicité ne suit pas l'évolution observée pour les autres éléments de la colonne par rapport au gap. Cependant nous voyons que la différence d'ionicité est très faible (et inverse) entre le GaN et l'InN, alors que le gap varie fortement. Ainsi c'est surtout la covalence, et donc la distance interatomique, qui régie la valeur de la bande interdite. C'est la raison pour laquelle on représente souvent la courbe de la valeur du gap en fonction du paramètre de maille pour l'ensemble des semiconducteurs, qui reflète bien le lien entre les deux. Ainsi on comprend bien pourquoi l'AlN et le BN sont des matériaux avec des bandes interdites importantes.

Cette vision, certes simplifiée mais permettant d'expliquer les variations observées, se généralise en tenant compte des interactions différentes selon les directions cristallographiques du cristal. On représente ainsi la structure de bande en 3D selon les principaux points et directions de haute symétrie de la zone de Brillouin. La bande interdite, ou gap, est définie comme l'énergie entre le point le plus haut de la bande de valence et le point le plus bas de la bande de conduction, dans toutes les directions. Si ces deux points correspondent au même vecteur  $\vec{k}$ , la transition se fait à vecteur d'onde constant, et le gap est dit direct (souvent au point  $\Gamma$ ). Dans le cas contraire, le gap est dit indirect. La zone de Brillouin étant différente pour chaque structure

Ga-As : 3%. Pour le GaAs ou les nitrures standard, les variations sont similaires à celles prédites par les calculs plus poussés de [Xu93], mais le modèle de Pauling prédit une faible ionicité pour le BN, ce qui ne reflète pas la réalité.



cristallographique, on va détailler par la suite les structures de bande des nitrures, en séparant les nitrures standard de structure wurtzite du nitrure de bore hexagonal.

### 1.2.1.1 Structure de bande d'un matériau wurtzite

Les semiconducteurs III-N wurtzite ont un gap direct au point  $\Gamma$ . En ce point de la zone de Brillouin, la bande de valence provient des trois orbitales  $p$  de valence des atomes, tandis que la bande de conduction est formée par leurs orbitales de valence  $s$ . Le haut de la bande de valence est donc 6 fois dégénéré. A cause de la symétrie réduite de la maille wurtzite réelle (les paramètres  $u$  et  $c/a$ , définis en 1.1.2), il y a une levée de dégénérescence due au champ cristallin. Il y a ensuite une deuxième levée de dégénérescence liée au couplage spin-orbite. Ainsi on aboutit à trois bandes doublement dégénérées pour la bande de valence. Etant construites à partir d'orbitales de symétrie différente et leur symétrie changeant avec les levées de dégénérescence, les trois bandes n'ont pas les mêmes symétries ( $\Gamma_9$  et  $\Gamma_7$  d'après la théorie des groupes). Les énergies de ces bandes sont données par [Sed08a, Gil10] :

$$\Gamma_7^{1,2} = \Gamma_9 + \frac{\Delta_{CR} + \Delta_{SO}}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{\Delta_{CR} + \Delta_{SO}}{2}\right)^2 - \frac{2}{3}\Delta_{CR}\Delta_{SO}} \quad (1.5)$$

avec  $\Delta_{CR}$  et  $\Delta_{SO}$  l'énergie de champ cristallin et l'énergie de couplage spin-orbite respectivement. Ces valeurs ont été déterminées expérimentalement<sup>7</sup> (voir Figure 1.6c). Les trois bandes sont nommées A, B et C dans l'ordre des énergies, quel que soit le matériau. Mais l'AlN étant très ionique et donc fortement distordu par rapport à la maille idéale, il a une énergie de séparation de champ cristallin très grande et négative ( $\Delta_{CR} \ll 0$ ). Ainsi l'ordre de ces bandes n'est pas le même que pour le GaN. Cette notation A, B, C peut donc induire en erreur car la bande

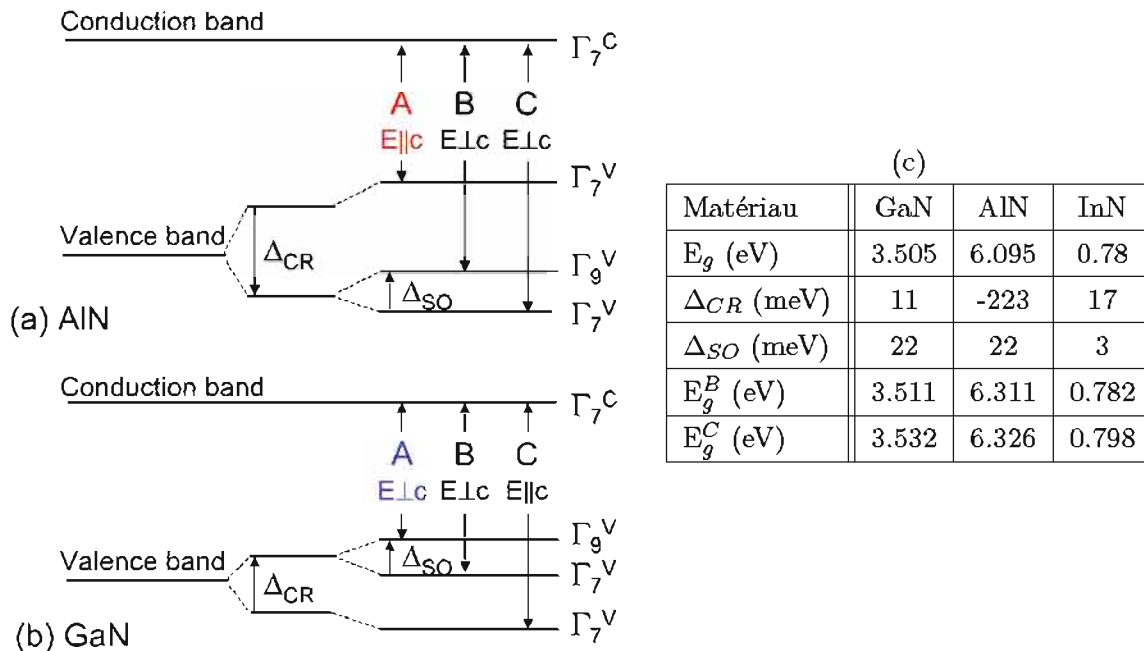


FIGURE 1.6: (a-b) Structure de bande (a) de l'AlN et (b) du GaN au point  $\Gamma$ . Tiré de [Tan07b]. (c) Valeurs des paramètres de la structure de bandes du GaN, de l'AlN et du l'InN hexagonal.

7. On prend les valeurs dans le "Handbook of Nitrides" de Morkoç pour le GaN et l'InN [Mor08a]. Pour l'AlN, la dernière revue datant de 2007 et les contributions plus récentes étant plus nombreuses et précises, j'ai pris la moyenne des valeurs d'une dizaine de publications sur les propriétés optiques de l'AlN publiées entre 2007 et 2012 : [Tan07b, Pan07, Pri07, Sed08a, Sed08b, Sil08, Yam08, Leu09, Mur09, Onu09, Sed09, Fen10, Gil10, Gil11, Ros11, Neu12].

de symétrie  $\Gamma_9$  est la bande B pour l'AlN tandis que pour le GaN, c'est la bande A. Pour bien voir la différence entre le GaN et l'AlN, on a représenté Figures 1.6a et 1.6b la construction des deux diagrammes de bandes (où la courbure des bandes a été supprimée pour plus de simplicité). La polarisation de chaque bande est aussi indiquée. Pour les bandes de symétrie  $\Gamma_9$ , les transitions entre cette bande de valence et la bande de conduction ne sont autorisées que pour  $E \parallel c$ , tandis que pour les bandes  $\Gamma_7$ , elles n'ont qu'une polarisation préférentielle, dues aux valeurs des éléments de matrice des transitions. Ainsi on se rappellera que la transition depuis la bande A de l'AlN est fortement favorisée pour une lumière polarisée parallèlement à l'axe  $c$  (le champ électrique  $\vec{E} \parallel c$ ), tandis que pour le GaN, la transition depuis la bande A du GaN n'est autorisée que pour  $\vec{E} \perp c$ . Sachant que les photons proviennent de la bande interdite de plus basse énergie, donc faisant intervenir la bande A, le maximum d'intensité de luminescence de l'AlN est perpendiculairement à l'axe  $\vec{c}$ , tandis que pour le GaN c'est parallèlement à cet axe.

### 1.2.1.2 Structure de bande du nitrure de bore hexagonal

Le nitrure de bore hexagonal n'ayant pas la structure wurtzite, il n'a pas du tout la même structure de bande. En particulier, on se rappellera que les bandes A, B et C n'existent pas. Ce matériau ayant une structure lamellaire avec une hybridation  $sp^2$ , sa structure de bande peut être rapprochée de celle du graphite. Dans ce dernier matériau, l'hybridation se fait entre les bandes  $s$ ,  $p_x$  et  $p_y$ , dans le plan des feuillets, et forme ce qu'on appelle les bandes  $\sigma$ , responsables de la cohésion. La troisième orbitale  $p$ ,  $p_z$ , orthogonale aux orbitales  $sp^2$ , reste isolée et est appelée  $\pi$ . Le gap induit par l'interaction entre les orbitales  $\sigma$  est grand (de l'ordre de 9 eV). Les propriétés électroniques du graphite sont donc contrôlées par les orbitales  $\pi$ . Pour ces dernières, il s'avère qu'il n'y a pas de gap entre les états liants et antiliants. Le calcul des énergies des deux bandes donne :

$$E_{\vec{k}} = \pm \sqrt{|f(\vec{k})|^2 \cdot t^2}, \quad (1.6)$$

$t$ , ou  $V_{cov}$ <sup>8</sup> étant relié à la covalence de la liaison.  $f(\vec{k})$ , et donc le gap, est nul au point  $K$  de la zone de Brillouin (c'est le point de Dirac dans le graphène, qui lui donne toutes ses propriétés particulières). On a représenté dans la Figure 1.7a le diagramme de bande calculé [Rei03].

Pour le h-BN, l'ionicité ( $V_{ion}$ <sup>8</sup>, ou  $\Delta$ ) intervient.  $f(\vec{k})$  étant lié à la structure hexagonale, il est identique pour le graphite et le h-BN. On a donc pour les bandes  $\pi$  :

$$E_{\vec{k}} = \pm \sqrt{\Delta^2 + |f(\vec{k})|^2 \cdot t^2}. \quad (1.7)$$

L'ionicité du BN fait donc apparaître un gap aussi pour les bandes  $\pi$ , au contraire du graphite. Pour le h-BN, il faut donc regarder l'évolution en fonction de  $\vec{k}$  des deux bandes ( $\sigma$  et  $\pi$ ) pour connaître le gap, ce qui ne peut être prédit facilement.

Des calculs théoriques de sa structure de bande sont faits depuis le début des années 1950 [Zup72]. Ils prédisent un gap direct jusqu'en 1985, où Catellani et al. proposent, contrairement à ces prédécesseurs qui réalisaient des calculs de type liaisons fortes, un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory - DFT) et l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation - LDA) [Cat85]. Ces calculs, qui prennent en compte tous les électrons, permettent aux auteurs d'obtenir un gap indirect de l'ordre de 5 eV. Ces calculs ne donnant que l'état fondamental du système, les énergies obtenues en dehors de cet état sont moins précises. Ainsi la présence de quasiparticules (avec l'existence d'un électron

8. définie en 1.2.1

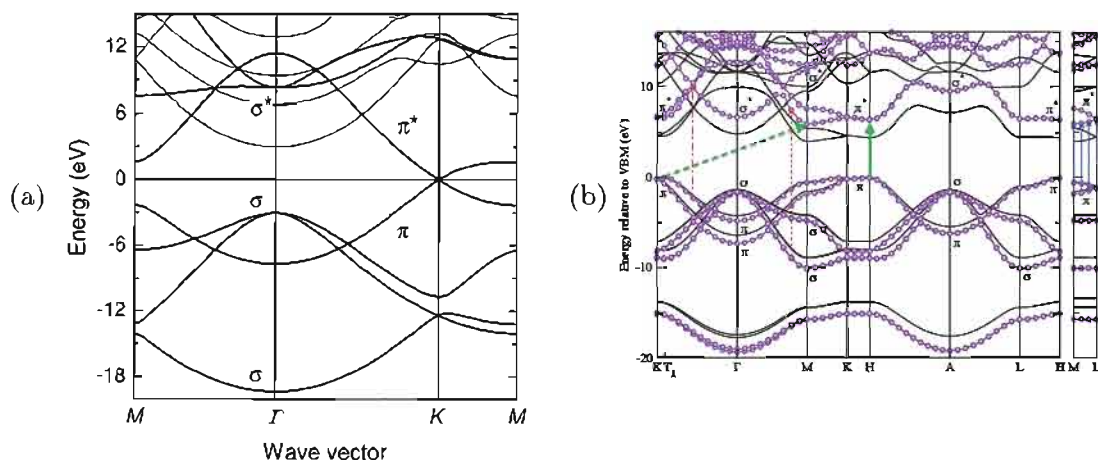


FIGURE 1.7: Structure de bande (a) du graphène et (b) du h-BN dans toute la zone de Brillouin, calculées par ab-initio. (b) Les lignes pleines sont calculées avec l'approximation de la densité locale (LDA) et les cercles, avec l'approximation GW. On a représenté en vert les gaps direct et indirect. Tirés de (a) [Rei03], (b) [Arn06].

et d'un trou) dans un état excité induit une sous-estimation des valeurs de bande interdite des semiconducteurs. Certains auteurs corrigent leurs valeurs obtenues en ajoutant une constante, mais dans le cas du h-BN, cela n'est pas une bonne approche. Une théorie plus complète basée sur un formalisme à N corps (fonctions de Green) doit être utilisée. On introduit un potentiel d'interaction dynamiquement écrantée  $W$  (dû à l'écrantage de l'interaction coulombienne entre quasiparticules à cause de la présence d'un nuage de trous autour des électrons). Cette méthode est ainsi appelée méthode GW [Bla95, Arn07]. La détermination la plus précise et récente de la structure de bande du h-BN a été réalisée par ce type de calculs par Arnaud et al. et Wirtz et al. [Arn06, Wir08, Arn08]. On donne Figure 1.7b la structure des bandes obtenue par Arnaud et al. [Arn06].

Un gap indirect à 5.95 eV et un gap direct au point  $H$  à 6.47 eV (à comparer à 4.02 eV et à 4.46 eV respectivement avec l'approximation LDA) ont été obtenus par ces auteurs. Wirtz et al., en utilisant plusieurs approximations différentes, trouvent le gap indirect entre 5.53 et 5.99 eV et le gap direct entre 6.03 et 6.48 eV [Wir05]. Cependant pour reproduire les résultats expérimentaux, ils considèrent le gap direct plutôt à 6.8 eV.

Expérimentalement, il y a assez peu de littérature à ce sujet, et les valeurs sont très dispersées (entre 3.2 et 6.3 eV). Cela est dû au fait que, pendant longtemps, les seuls calculs disponibles étant les calculs LDA, bien connus pour sous-estimer le gap, celui-ci était prédit à 4 eV. Les chercheurs n'excitaient donc pas à suffisamment haute énergie et, voyant une émission structurée vers 4 eV, ils l'attribuaient au bord de bande, alors qu'il s'agit de niveaux plus profonds dans le gap. La valeur exacte du gap est donc encore sujette à discussion. Cependant l'émission de luminescence étant maintenant couramment observée jusque 5.9 eV, le gap est au moins égal à cette valeur, en accord avec les calculs GW. De plus, comme on verra plus loin, on mesure plus facilement le gap optique (ou le gap des quasiparticules, donc dépendant de la formation des excitons) que le gap, limite du continuum, et des confusions sont parfois faites entre les deux.

Les mesures sont aussi biaisées par des variations de la valeur de la bande interdite liées à des paramètres extérieurs, comme la contrainte résiduelle du matériau ou sa température lors des mesures optiques.



### 1.2.1.3 Modification de la valeur du gap par des paramètres extérieurs

Nous avons vu que le paramètre de maille du matériau influence grandement le gap, via l'énergie covalente ( $V_{cov}$ ) introduite en 1.2.1. Sa faible variation modifie donc légèrement la valeur de ce dernier. Cela peut être dû à la présence de contrainte résiduelle ou à la dilatation thermique.

Le premier cas se rencontre principalement pour les couches épitaxiées. Selon la nature du substrat servant à la croissance et les différences de paramètre de maille entre ce dernier et le matériau de la couche (cf Tableau 1.1), cette dernière est en compression ou en extension dans le plan. Cela induit des variations de la bande interdite comme on peut le voir sur la Figure 1.8a pour le cas de l'AlN. La variation est linéaire dans ces ordres de grandeur et le facteur est de l'ordre de 45 meV/GPa pour l'AlN et 24 meV/GPa pour le GaN. Ainsi les valeurs absolues des valeurs de bande interdite mesurées sur des couches hétéroépitaxiées sont à prendre avec précaution. Les valeurs que nous avons calculées dans la Figure 1.6c pour l'AlN sont par conséquent une moyenne uniquement sur des échantillons massifs. Par contre les différences d'énergie variant peu avec la pression<sup>9</sup>, les paramètres comme  $\Delta_{CR}$  et  $\Delta_{SO}$  sont des moyennes sur tous les échantillons.

Concernant le h-BN, seule une étude avec une pression hydrostatique a été publiée [Aka02]. Elle montre que le coefficient est négatif ( $-36$  meV/GPa) contrairement aux autres nitrures tétracoordinés, mais comme les autres matériaux lamellaires. Cela s'explique par le fait que le gap se situe entre les bandes  $\pi$  dans ce matériau lamellaire, qui, sous l'effet de la pression, se dédouble.

La température du matériau influence aussi la valeur du gap, avec deux origines. La première, faible (moins de 25%), provient de la dilatation thermique du réseau cristallin. Celle-ci change le paramètre de maille du matériau et donc l'énergie covalente ( $V_{cov}$ ) introduite en 1.2.1, et par suite la valeur de la bande interdite. La deuxième provient de l'interaction entre les électrons et les phonons acoustiques et optiques, et reflète l'occupation de ces niveaux phononiques en fonction de la température [Man79, Päs00]. La décroissance du gap avec la température est liée à ce couplage électron-phonon. Différents modèles sont utilisés pour en rendre compte :

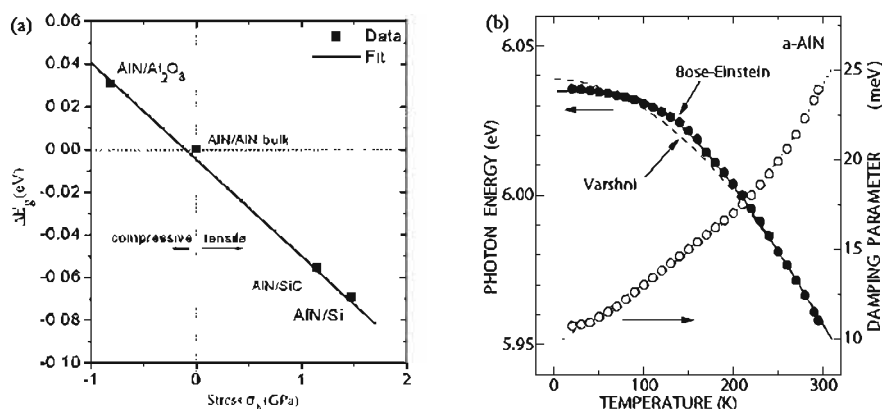


FIGURE 1.8: Variation de la bande interdite (par l'intermédiaire de la mesure de l'énergie d'émission de l'exciton libre) de l'AlN en fonction (a) de la contrainte induite par le substrat de croissance [Pan07] et (b) de la température [Mur09].

9. même si ce n'est pas strictement vrai [Ike07].

- Le premier, purement empirique, est le modèle de Varshni [Var67] :

$$E_g(T) = E_g(0 \text{ K}) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T}, \quad (1.8)$$

avec  $\alpha$  et  $\beta$  les coefficients de Varshni.

- Le second modèle, de Viña ou Bose-Einstein, est fondé sur la statistique du même nom :

$$E_g(T) = E_g(0 \text{ K}) - \frac{2 \alpha_B}{e^{\Theta_B/T} - 1}, \quad (1.9)$$

avec  $\alpha_B$  une constante et  $\Theta_B$  la température caractéristique d'Einstein (représentant la fréquence moyenne des phonons).

Le premier modèle est le plus utilisé, mais n'a pas d'explication physique, contrairement au modèle de Bose-Einstein, qui est de plus mieux adapté aux semiconducteurs à grand gap. La Figure 1.8b montre cette évolution du gap en fonction de la température pour l'AlN, avec les deux premiers modèles. Aux températures cryogéniques, ces deux modèles simples sont en défaut. Un modèle plus sophistiqué, le modèle de Pässler, peut alors être utilisé, et rend bien compte de l'évolution réelle [Päs00, Päs01], mais il est assez rarement utilisé.

Les valeurs des paramètres dans les deux premiers modèles sont données dans le Tableau 1.2 pour le GaN et l'AlN. On remarquera que la température induit une variation non négligeable de la valeur du gap entre 5 et 300 K pour ces deux matériaux (une petite centaine de meV). Pour le h-BN, aucune étude de la sorte n'a été publiée vis-à-vis de l'influence de la température. Une étude sera menée dans cette thèse.

| Paramètres   | $\alpha$ (meV/K) | $\beta$ (K) | $\alpha_B$ (meV/K) | $\Theta_B$ (K) |
|--------------|------------------|-------------|--------------------|----------------|
| GaN [Mor08b] | 10               | 1100-1400   | 100                | 350-400        |
| AlN [Mur09]  | 2                | 1500-2000   | 100-400            | 400-700        |

TABLEAU 1.2: Valeurs moyennes des paramètres du modèle de Varshni ( $\alpha$  et  $\beta$ ) et de Bose-Einstein ( $\alpha_B$  et  $\Theta_B$ ) du GaN et de l'AlN.

## 1.2.2 Les différentes transitions dans un semiconducteur

### 1.2.2.1 Les transitions excitoniques intrinsèques

Une fois le diagramme de bande établi, regardons maintenant ce qui se passe lorsqu'on excite un matériau (avec des photons ou des électrons). La particule incidente transfère son énergie aux électrons de la bande de valence, qui vont alors occuper une bande supérieure en énergie. Dans le cas général d'excitation par laser et en spectroscopie des semiconducteurs, on s'arrange pour que l'énergie des photons incidents soit supérieure à la bande interdite. L'électron va donc occuper un état de la bande de conduction, ce qui fait apparaître un trou dans la bande de valence, de charge inverse à celle de l'électron. L'électron va thermaliser, c'est-à-dire qu'il va perdre de l'énergie (par émission de phonons) pour occuper des niveaux dans les bandes de plus basses énergies (il en est de même pour le trou, l'échelle d'énergie étant inversée). Ainsi dans les semiconducteurs wurtzite, c'est la bande A qui sera la bande la plus occupée en trous à basse température.

L'électron et le trou, étant deux particules de charge opposée, vont interagir par interaction coulombienne. Ils peuvent former une nouvelle quasiparticule, appelée exciton. La formation de cette nouvelle particule réduit l'énergie du système d'une grandeur égale à l'énergie de liaison

(ou d'ionisation) de l'exciton ( $E_X^b$ ). L'exciton est donc observé (au moins en absorption) à une énergie  $E_X = E_g - E_X^b$ . Dans un modèle hydrogénoïde, ou modèle de Wannier-Mott, l'énergie de liaison est liée à la constante diélectrique  $\epsilon$  du matériau dans un modèle isotrope, par :

$$E_X^b = Ry \frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\epsilon^2} \left( \frac{2}{d-1} \right)^2, \quad (1.10)$$

avec  $Ry$ , l'énergie de Rydberg de l'atome d'hydrogène (13.6 eV),  $\mu$  la masse réduite de l'exciton ( $1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$  <sup>10</sup>),  $m_0$  la masse de l'électron et  $d$  la dimensionnalité du matériau (pour  $d > 1$ ) <sup>11</sup>. Dans les semiconducteurs habituels, cette énergie est de l'ordre de 10 meV. Cette équation est donnée dans le cas général isotrope, mais on se rappellera que les nitrures sont très anisotropes, donc la constante diélectrique tout comme la masse effective le sont aussi.

L'exciton, comme le système de l'atome d'hydrogène, possède différentes énergies, et a donc des états excités, dont leur énergie par rapport au gap est donnée par :

$$E_X^b(n) = \frac{E_X^b}{\left(n + \frac{d-3}{2}\right)^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.11)$$

Si la température du système est plus importante que l'énergie de liaison de l'exciton, ce dernier se dissocie. Son intensité varie alors selon une loi d'Arrhenius :

$$I(T) = \frac{I(0\text{K})}{1 + A e^{-E_{act}/k_B T}}, \quad \text{avec } E_{act} = E_X^b, \quad (1.12)$$

Les excitons qui auront une énergie de liaison supérieure ou de l'ordre de 25 meV ( $= k_B T$  à 300 K) seront donc stables et donc observables même à température ambiante, tandis que ceux qui ont une énergie de liaison très faible ne seront observables qu'à basse température.

Cette théorie repose sur la théorie de la masse effective, dans laquelle on suppose qu'une constante diélectrique moyenne du matériau, dans lequel l'exciton se forme, peut être définie. Cela implique que la fonction d'onde de l'exciton soit délocalisée sur plusieurs mailles cristallines. Pour rendre compte de cette extension, on définit le rayon de Bohr de l'exciton, qui peut aussi être vu comme la distance moyenne électron-trou :

$$a_B^X = a_B^H \frac{m_0}{\mu} \epsilon \left( \frac{d-1}{2} \right) = \frac{q^2}{2 \epsilon E_X^b} \left( \frac{d-1}{2} \right), \quad (1.13)$$

avec  $a_B^H$  le rayon de Bohr de l'atome H. Dans les semiconducteurs habituels où cette théorie s'applique, on trouve un rayon de quelques dizaines de maille cristalline et l'exciton est appelé "exciton libre", car il peut se déplacer librement (diffusion excitonique). Il se recombine radiativement au bout d'un temps fini.

Ce modèle s'applique dans le cas d'un matériau direct comme indirect. Il faut cependant noter une différence pour ces deux types de matériau. En effet, le vecteur d'onde d'un photon étant quasi-nul, la formation et recombinaison excitonique dans un gap indirect nécessite la participation de phonons (appelés phonons d'assistance). Cette nécessité engendre une asymétrie des bandes excitoniques vers les hautes énergies par augmentation de la température car des phonons de plus hautes énergies sont impliqués [Dea65]. Cette interaction à trois particules ayant

10. La masse effective  $m_e$  (resp.  $m_h$ ) des électrons (resp. trous) dans un cristal est différente de celle dans le vide ( $m_0$ ), et est reliée à la courbure du bas de la bande de conduction (resp. valence) :  $\frac{1}{m_e} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$ .

11. La prise en compte de la dimensionnalité  $d$  dans l'équation de l'énergie de liaison de l'exciton et de son rayon de Bohr a d'abord été faite dans le cas de puits et fils quantiques [He91], mais nous l'utiliseront qualitativement pour les matériaux lamellaires comme le h-BN.

une probabilité moindre de se produire, l'intensité de luminescence est plus faible que pour un gap direct, et le temps de recombinaison excitonique est bien plus long.

D'après l'Eq. (1.10), l'énergie de liaison de l'exciton dépend de plusieurs paramètres, qui sont reliés au gap : la constante diélectrique et la dimensionnalité du matériau, et la masse réduite de l'exciton. La constante diélectrique est faible dans un matériau ionique (un champ électrique aura plus de mal à déplacer des charges qui sont déjà fortement liées à un atome). Cette faiblesse conduit à un phénomène d'écrantage faible et l'attraction électron-trou sera plus importante. Ainsi plus le gap est grand (voir la Figure 1.5), plus l'énergie de liaison excitonique le sera. La masse réduite de l'exciton étant elle proportionnelle à la racine carrée du gap, l'énergie de liaison de l'exciton augmente avec le gap. D'après l'Eq. (1.13), cela a pour conséquence une diminution du rayon de Bohr de l'exciton. Si le rayon de Bohr devient de l'ordre de grandeur de la liaison entre atomes, alors l'exciton ne peut plus être considéré comme se déplaçant dans un milieu diélectrique homogène et la théorie de la masse effective n'est plus applicable. Ainsi plus le gap sera grand, plus on s'approchera de la limite de validité du modèle de l'exciton de Wannier.

Notons que pour les excitons les plus localisés, dans un cristal parfait (sans impureté ni défaut structural), l'exciton libre n'existe pas, mais se couple avec les photons émis (avec absorption-émission du photon), qui aboutit à la formation d'une nouvelle pseudoparticule, appelée polariton. Il y a alors formation de deux états, appelés LPB et UPB (Lower and Upper Branch Polariton). Dans un cristal parfait et infini, le polariton n'est pas radiatif. Il peut être observé dans les échantillons les plus purs, et l'émission du photon se fait grâce à la présence de surface qui brise la symétrie du cristal (voir par exemple [But98] pour le ZnO ou [Mur09] pour l'AlN).

Le Tableau 1.3 rassemble les valeurs du gap et relatives aux excitons pour les nitrures. Les valeurs pour le h-BN sont issues de calculs, très peu de littérature existant comme on le verra à la fin de ce paragraphe. On remarque que pour l'AlN, le rayon de Bohr ne représente que 8 liaisons métal-N, ou 3 à 5 mailles (selon la direction du cristal prise en compte). L'application de la théorie de la masse effective serait donc en principe discutable, mais le modèle de Wannier explique pourtant les résultats expérimentaux.

| Matériau          | BN      | AlN    | GaN     | InN     | GaAs     |
|-------------------|---------|--------|---------|---------|----------|
| $\epsilon_0$      | 4.5     | 8.5    | 9.9     | 13.7    | 12.9     |
| $E_g$ (eV)        | 6.4     | 6.095  | 3.506   | 0.78    | 1.5      |
| $E_{X_A}^b$ (meV) | 400-700 | 57     | 28      | 20      | 4.2      |
| $a_B^X$ (Å)       | -       | 15 (8) | 26 (13) | 30 (14) | 130 (53) |

TABLEAU 1.3: Valeurs de paramètres relatifs aux excitons des nitrures et du GaAs pour comparaison (constance diélectrique, gap, énergie de liaison de l'exciton A et rayon de Bohr de l'exciton (et nombre de liaisons métal-N correspondantes)).

Lorsque le modèle de Wannier n'est plus valable, l'exciton est considéré comme un exciton de Frenkel. Ce type d'exciton se rencontre par exemple dans les halogénures d'alcalins (LiF, NaCl, KBr, ...), les cristaux de gaz rares (Xe, Kr, Ar, Ne) ou moléculaires (pyrène, anthracène, ...). L'exciton reste alors localisé sur un atome ou une molécule, avec un rayon très faible et une énergie de liaison très forte (entre 0.1 et quelques eV), et est stable même à température

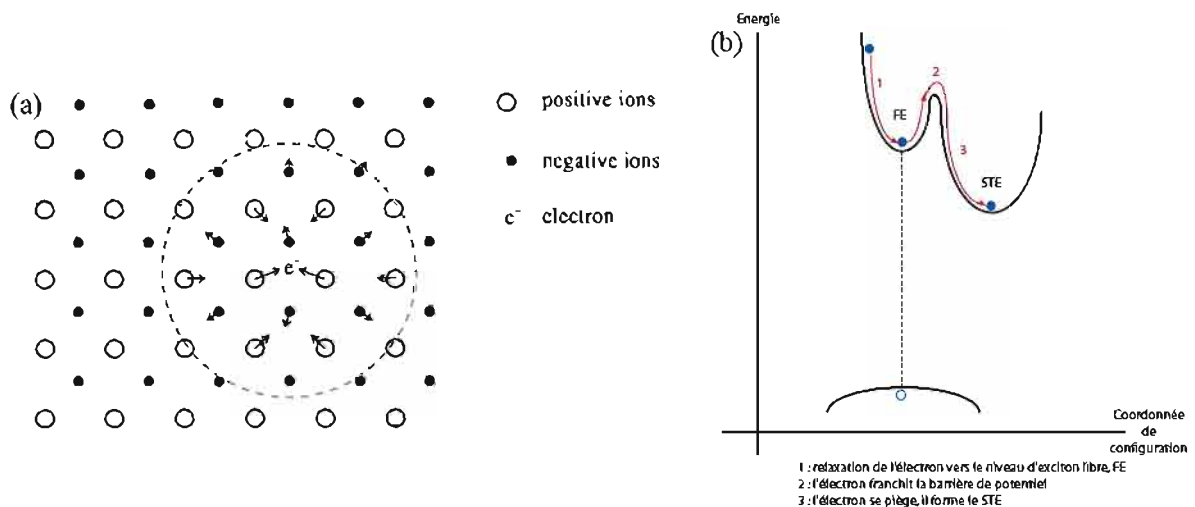


FIGURE 1.9: Excitons auto-piégés : (a) Représentation schématique d'un polaron. Le cercle représente son rayon [Kli07]; (b) Représentation d'un STE dans l'espace des configurations [Jaf08a].

ambiante. Son énergie d'émission est alors très proche de celle de l'atome/molécule individuel [Fox01, Son93].

Le fait que l'exciton soit très localisé induit une grande interaction avec le réseau cristallin. En particulier, l'existence de charges dans le milieu le polarise, et ce d'autant plus que le cristal est ionique. Au voisinage de l'exciton, les atomes se déplacent alors (se couplent aux phonons). Il est alors entouré d'un nuage de phonons (longitudinaux optiques - LO - et acoustiques). C'est ce qu'on appelle un polaron, particule formée par le couplage électron-phonon (voir le schéma Figure 1.9a). Il existe dans tous les semiconducteurs. Si l'interaction principale est celle de Fröhlich avec les phonons LO, son influence est négligeable. Il a pour effet d'augmenter la masse effective de l'électron (donc de l'exciton) et de réduire l'énergie du gap (de 1% pour le GaAs [Fox01]). On parle alors de "grand polaron", car la déformation induite est faible et s'étend sur plusieurs mailles. C'est le cas dans les matériaux polaires à petit gap ayant une faible énergie de liaison de l'exciton. Cependant dans les semiconducteurs ioniques à grand gap, c'est l'interaction à courte distance avec les phonons acoustiques qui prédomine et cela a une grande influence. La déformation induite est à l'échelle d'une maille ("petit polaron"), et on parle alors d'excitons auto-piégés (ou self-trapped excitons - STE) [Fox01, Kli07, Son93]. Cette vision peut aussi se voir comme une relaxation/réorganisation de la structure cristallographique, et donc de la structure de bande, dans l'état excité. Cela se visualise dans l'espace des coordonnées de configuration, comme sur la Figure 1.9b. Ces effets de relaxation dans l'état excité se traduisent par une différence entre l'énergie d'absorption et d'émission, appelée décalage de Stokes ("Stokes shift"). Il faut noter que ce terme est employé par extension dans d'autres cas, comme on le verra plus loin et dans toute cette thèse. Si la symétrie cristalline locale change, on a alors un effet Jahn-Teller (dynamique), avec une dégénérescence des bandes.

Les STE ont plus de chance de se produire dans les matériaux de plus faible dimensionnalité, en particulier unidimensionnel [Son93]. Ils se caractérisent en luminescence par des bandes larges bien en dessous du gap (et des éventuels excitons "libres"/non piégés) et ont un temps de vie très long.



Bien que les nitrures standard rentrent dans le modèle de Wannier, il n'en est pas de même pour le h-BN. Les premiers résultats expérimentaux de photoluminescence sur des cristaux de bonne qualité (par Watanabe et al. en 2004 [Wat04]) ont été interprétés avec ce modèle, mais les calculs ab-initio effectués ensuite par Wirtz et al. [Wir05, Wir08] et Arnaud et al. [Arn06, Arn08] à partir de 2005 les ont contredits. Ces calculs prennent en compte l'interaction coulombienne électron-trou via l'équation de Bethe-Salpeter en partant des résultats de la structure de bande décrite en 1.2.1.2, et prédisent de forts effets excitoniques dans le h-BN. Les calculs de la partie imaginaire de la constante diélectrique, donc du spectre d'absorption, montrent aussi que la force d'oscillateur est en grande partie sur l'exciton et extrêmement peu (plus de 10 fois moins) dans le continuum [Wir05]. Cet effet peut être vu comme une conséquence de la structure lamellaire comme l'ont montré les calculs de Huang et al. [Hua12].

Ces calculs permettent de déterminer l'énergie de liaison de l'exciton. Ils s'accordent sur une énergie de l'ordre de 700 meV. Cependant ils sont réalisés en supposant les atomes fixes ("frozen-atom picture"). Or, comme l'indique Marini dans [Mar08], leurs vibrations (ou le couplage exciton-phonon) doivent être prises en compte, même à 0 K. Ses calculs montrent que cet effet diminue l'énergie de liaison de l'exciton à 520 meV (à 0 K).

Avec cette valeur, en utilisant Eq. (1.13), on obtient un rayon de Bohr de quelques Å, ce qui est de l'ordre de la longueur de la liaison B-N, ce qui doit mettre complètement en défaut le modèle de Wannier, même en prenant le modèle en 2D. Arnaud et al. ont alors calculé la fonction d'onde de l'exciton en fixant la position du trou et en calculant la probabilité de trouver l'électron (voir Figure 1.10). Ils montrent ainsi que l'exciton dans le h-BN reste localisé dans le plan des hexagones, et que dans ce plan, l'exciton est peu délocalisé.

Tous ces éléments permettent d'en déduire que l'exciton dans le h-BN est plutôt de type Frenkel que de type Wannier.

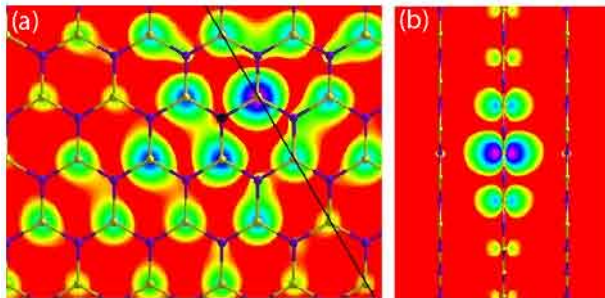


FIGURE 1.10: Densité de probabilité de l'électron (dans l'état excitonique à 5.780 eV) lorsque le trou est placé légèrement au dessus d'un atome d'azote (cercle noir) dans le h-BN. (a) Projection dans le plan d'un feuillet. (b) Dans un plan perpendiculaire au feuillet selon la ligne noire de (a). Tiré de [Arn06].

### 1.2.2.2 Les transitions excitoniques extrinsèques : les excitons liés

Les excitons se déplacent dans le matériau, par saut pour les excitons de Frenkel, et librement pour les excitons de Wannier. Ces derniers explorent de grandes surfaces du matériau et ont plus de chance de rencontrer des impuretés. Ils peuvent alors s'y lier, pour former un état plus stable (de plus faible énergie). Les impuretés, suivant leur nature chimique et leur site d'incorporation dans la matrice, peuvent former un niveau dans le gap ou au-dessus. Si l'élément se substitue à un élément ayant moins (resp. plus) d'électrons de valence, cet élément forme un niveau dans le gap proche de la bande de conduction (resp. de valence), et est alors un donneur (resp. accepteur) d'électrons. Suivant sa profondeur dans le gap, déterminée par rapport à la bande de conduction (resp. de valence), ce niveau est dit peu profond ("shallow" - superficiel en anglais) ou profond ("deep" en anglais). Un niveau peu profond donne facilement, par ionisation thermique, des électrons (resp. trous) supplémentaires pour la conduction électronique et permet

donc de doper le matériau  $n$  (resp.  $p$ ). Dans les nitrures standard, les éléments donneurs les plus courants sont l'oxygène et le silicium, tandis que le magnésium donne des niveaux accepteurs. L'impureté la plus présente dans les matériaux étant l'oxygène, les nitrures standard sont intrinsèquement dopés  $n$  (à environ  $10^{17}$  atomes/cm<sup>3</sup>). On notera que les impuretés peuvent aussi être des lacunes ou liaisons pendantes, et les excitons peuvent alors se localiser sur les défauts structuraux étendus, de type fautes d'empilement, joints de grain, ... On se rappellera toutefois que ces défauts présentant des liaisons pendantes, les impuretés pourront plus facilement s'y incorporer, et les excitons pourront s'y lier directement.

Les excitons ( $X$ ) forment des complexes avec les impuretés, qui sont en général non ionisées, et ces complexes sont alors notés  $D^\circ X$  et  $A^\circ X$ . Ils se désexcitent suivant le schéma donné Figure 1.11a. L'énergie d'émission de ce complexe (dans le cas d'un donneur, mais l'équation est la même pour les accepteurs) est donnée par :

$$E_{D^\circ X} = E_g - E_{X_A}^b - E_{D^\circ X_A}^b = E_{X_A} - E_{D^\circ X_A}^b \quad (1.14)$$

avec  $E_{D^\circ X_A}^b$  l'énergie de liaison de l'exciton au donneur. Cette énergie est reliée à l'énergie d'ionisation du donneur ( $E_D^b$ ) (mais est différente) via la loi empirique de Haynes<sup>12</sup>. On donne les valeurs relatives à ces complexes dans le GaN et l'AlN sur la Figure 1.11c. On remarquera que l'énergie de liaison d'un exciton à un donneur est plus faible que celle à un accepteur, ce qui est une règle générale dans les semiconducteurs.

Les énergies données sont une moyenne, puisque l'énergie de liaison de l'impureté peut légèrement varier avec un faible changement dans l'environnement de l'impureté (dû à la contrainte, à la présence d'autres impuretés, de défauts structuraux, ..., ou comme on le verra plus loin - en 1.2.4.4 - à la proximité de la surface du matériau). Ainsi la largeur de la raie  $D^\circ X$  donne une indication de la pureté du matériau. Pour connaître l'état d'un bâti d'épitaxie en ultra-vide, on réalise donc régulièrement la croissance d'échantillons test (typiquement des nanofils de GaN), pour lesquels on mesure la largeur des raies de luminescence de la transition  $D^\circ X$ .

L'augmentation du nombre d'impuretés implique aussi qu'un plus grand nombre d'excitons pourront s'y lier, et l'intensité de la bande  $D^\circ X$  augmentera, au détriment de celle de l'exciton "libre". Dans les semiconducteurs indirects, le rapport d'intensité excitons liés sur excitons libres

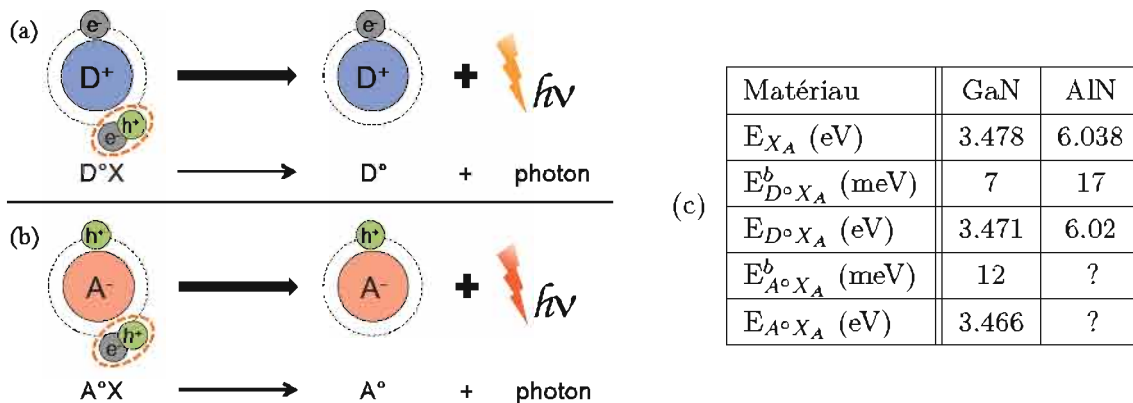


FIGURE 1.11: Schéma de recombinaison d'un exciton lié à (a) un donneur neutre, (b) un accepteur neutre. (c) Valeurs de paramètres se rapportant aux excitons liés dans le GaN et l'AlN wurtzite (énergie d'émission de l'exciton A, et de liaison de l'exciton A lié au donneur (silicium, oxygène) ou à un accepteur (magnésium) neutre)<sup>7(p.13)</sup>.

12. Dans le modèle hydrogénoïde, le rapport entre  $E_{D^\circ X}^b$  et  $E_D^b$  est une constante dépendant uniquement du matériau et égale à 0.1-0.2.

est même proportionnel à la quantité d'impuretés présentes. Ainsi dans le silicium, les concentrations en bore, phosphore ou arsenic peuvent être connues de façon précise jusqu'à des valeurs très faibles ( $10^{11}$  atomes/cm<sup>3</sup>) [Bro02]. De même dans le diamant, la détermination quantitative de la concentration en bore peut être faite par des mesures de luminescence [Bar11]. Dans les semiconducteurs directs, comme le GaN, la mesure n'est pas quantitative, mais donne une indication de la pureté de l'échantillon.

### 1.2.2.3 Transitions plus profondes

Les niveaux d'impuretés introduits au paragraphe précédent peuvent être le siège de recombinaisons d'un électron et d'un trou, sans formation d'un exciton. Ces recombinaisons s'ajoutent à celles déjà vues précédemment, que sont les transitions excitoniques ou de bord de bande. L'ensemble de ces canaux de recombinaisons est représenté Figure 1.12. Les transitions non excitoniques sont de quatre types :

- La transition donneur-accepteur (Donor-Acceptor Pair - DAP) correspond à la recombinaison entre un donneur neutre et un accepteur neutre :  $A^0 + D^0 \rightarrow A^- + D^+ + h\nu_{DAP}$ . Les deux centres étant séparés spatialement, la recombinaison a lieu car les deux fonctions d'onde se recouvrent.  $h\nu_{DAP}$  est donné par :

$$h\nu_{DAP} = E_g - E_D^b - E_A^b + \frac{q^2}{\epsilon R_{DA}}, \quad (1.15)$$

avec  $E_D^b$  (resp.  $E_A^b$ ) l'énergie de liaison de l'électron (resp. du trou) au donneur (resp. à l'accepteur)<sup>13</sup> et  $R_{DA}$  la distance entre le donneur et l'accepteur. Cette distance pouvant prendre un grand nombre de valeurs, les transitions ont différentes énergies et donnent dans les spectres une bande large et asymétrique. L'asymétrie provient de la plus faible probabilité de recombinaison entre deux centres spatialement éloignés qu'entre deux centres proches. De plus, cette transition se couplant facilement aux phonons optiques, des répliques (de phonons) sont souvent observées. S'il y a beaucoup de donneurs et d'accepteurs, chaque bande est large, et on observe alors une bande très large et asymétrique (tirant vers le rouge). Avec l'augmentation de la puissance d'excitation, de plus en plus de centres sont excités (deviennent neutres), si bien que la distance moyenne entre donneurs et accepteurs neutres diminue. L'aile haute énergie ( $h\nu_{DAP}$  plus grand) a donc tendance à augmenter en intensité. On observe donc un décalage vers le bleu de cette bande avec la puissance. Avec l'augmentation de la température de l'échantillon, les donneurs (et, dans

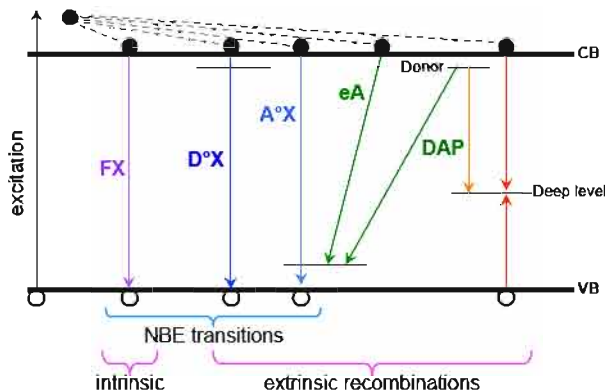


FIGURE 1.12: Les différentes transitions pouvant avoir lieu dans un semiconducteur : transitions de bord de bande, transitions intrinsèques et extrinsèques. (En orange et rouge, les transitions faisant intervenir des niveaux profonds). Tiré de [Mor08b].

13. ou énergie d'ionisation du donneur (resp. de l'accepteur); à ne pas confondre avec l'énergie de liaison de l'exciton au donneur (resp. à l'accepteur), voir le paragraphe précédent.



une moindre mesure, les accepteurs) s'ionisent et cette transition n'a alors plus lieu, et ce d'autant plus qu' $E_D^b$  est faible (le niveau du donneur est plus proche du continuum). De plus, la densité de porteurs neutres diminue, donc leur distance moyenne augmente et l'énergie de recombinaison des DAP diminue. Les transitions à plus hautes énergies sont donc moins importantes et on observe un décalage vers le rouge de la bande DAP avec la température.

- La transition libre-lié (free-to-bound transition - eA ou hD) correspond à un accepteur (ou un donneur) neutre se recombinant avec une charge libre (électron ou trou) :  $A^\circ + e^- \rightarrow A^- + h\nu_{eA}$  ou  $D^\circ + h^+ \rightarrow D^+ + h\nu_{hD}$  avec :

$$h\nu_{eA} = E_g - E_A^b \quad \text{et} \quad h\nu_{hD} = E_g - E_D^b. \quad (1.16)$$

Les niveaux donneur s'ionisant plus facilement, on observe surtout la transition eA. Ce processus d'ionisation étant de plus favorisé par une augmentation de la température, le nombre d'électrons libres dans le matériau augmente avec cette dernière, et on observe donc une augmentation de l'intensité de la transition eA (au détriment de la transition DAP). L'augmentation de la puissance favorise aussi son apparition.

- Les transitions faisant intervenir des niveaux profonds sont plus fréquentes dans les semiconducteurs à grand gap car "il y a de la place" pour placer des niveaux supplémentaires. Par exemple des impuretés ou lacunes présentes dans le GaN comme l'AlN donnent des niveaux qui, dans le premier, sont peu profonds mais deviennent profonds dans le second [Mat97]. Elles peuvent avoir lieu entre un niveau peu profond ("shallow donor/acceptor") et un niveau profond (ce sont alors aussi des DAP), ou sur un centre profond (deep center), qui localise l'électron et le trou et forme un état spatialement localisé. Ces transitions de basse énergie sont situées dans le domaine visible et sont responsables de la couleur des cristaux de semiconducteurs à grand gap. Ainsi un tel semiconducteur de bonne qualité sera transparent. Les niveaux profonds étant généralement placés au milieu du gap, ils donnent lieu à la "bande jaune" dans le GaN, à la "bande bleue" ou "violette" dans l'AlN, ou à des transitions vers 4 eV (300 nm) dans les isolants tels que la silice (qui sert pour les éléments d'optique). Dans le GaN, l'origine exacte de cette bande n'est pas connue avec certitude [Wal04]. Elle provient vraisemblablement de complexes formés de lacunes de gallium et d'impuretés d'oxygène ( $V_{Ga}-O_N$ ). Dans l'AlN, la bande de défauts est moins étudiée, mais des études, en particulier par l'équipe de H.X. Jiang, montrent qu'elle est aussi formée par un complexe lacune d'aluminium - oxygène [Mat97, Koy07, Ued09]. On voit donc qu'un matériau présentant des défauts cristallins présentera une bande dite de défauts, au détriment du bord de bande.
- Des transitions peuvent aussi être non radiatives. C'est le cas en particulier des défauts cristallins pouvant piéger les porteurs, ou des niveaux profonds dans le gap issus d'impuretés. Ainsi un matériau de mauvaise qualité cristalline luminescera peu. L'augmentation de la température de l'échantillon induisant une plus grande mobilité des excitons (ils pourront se dissocier des donneurs ou des accepteurs par exemple), l'émission non radiative est plus importante à température ambiante. L'augmentation de la puissance d'excitation induit aussi une saturation des niveaux localisés, comme les niveaux non radiatifs. A puissance d'excitation importante, les recombinaisons radiatives seront donc exacerbées par rapport aux non-radiatives. Dans les dispositifs luminescents (de type LED), une efficacité quantique est ainsi définie. L'efficacité quantique interne (Internal Quantum Efficiency - IQE) est la quantité de porteurs qui se recombinent radiativement (par rapport à ceux qui se recombinent non-radiativement). Elle est souvent mesurée comme le rapport entre l'inten-

sité d'émission à 300 K sur celle à 5 K. Les hypothèses derrière cette définition sont qu'il n'y a pas de perte non radiative à 5 K et qu'il n'y a qu'un seul chemin de recombinaison, ce qui n'est pas forcément vrai, en particulier pour les nitrures standard à gap direct. De plus, cela est souvent utilisé pour comparer deux échantillons. Or cette valeur dépend de la puissance et de la longueur d'onde d'excitation [Han04]. Dans cette thèse, on n'emploiera donc très peu ce terme. Les intensités d'émission ne seront comparées qu'entre échantillons mesurés dans les mêmes conditions d'excitation. L'efficacité quantique externe (External Quantum Efficiency - EQE) est définie comme la quantité de photons émis par rapport au nombre de porteurs injectés dans un dispositif complet, et n'est donc pas appropriée dans notre cas.

#### 1.2.2.4 Influence des phonons

Les phonons peuvent se coupler facilement aux excitons. Ce couplage induit une diminution de l'énergie de recombinaison de l'exciton. La population de phonons étant corrélée à la température de l'échantillon, l'augmentation de cette dernière induit une occupation d'états vibrationnels d'énergie de plus en plus haute. Deux conséquences sont visibles sur les spectres. Tout d'abord, par le couplage avec les phonons, la largeur des raies d'un spectre augmente avec la température. C'est pour cela que les mesures sont réalisées à des températures cryogéniques. La largeur à mi-hauteur  $\Gamma$  de l'exciton libre dans un semiconducteur direct, sans autre mécanisme d'élargissement, suit la loi :

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \Gamma_a T + \frac{\Gamma_{LO}}{e^{\frac{\hbar\omega_{LO}}{kT}} - 1}, \quad (1.17)$$

avec  $\Gamma_a$  et  $\Gamma_{LO}$  la force de couplage aux phonons acoustiques et longitudinaux optiques (LO) respectivement, et  $\omega_{LO}$  la fréquence de vibration des phonons LO. Dans les nitrures, les phonons LO ont des fréquences de vibration élevées (voir les valeurs dans le Tableau 1.4). De ce fait, à basse température, l'élargissement est principalement lié aux phonons acoustiques. Ce n'est qu'au dessus de 150 K pour le GaN et 200 K pour l'AlN, que la contribution des phonons LO intervient [Mor08b, Mur09]. Pour le h-BN, nous verrons ce qu'il en est vis-à-vis de l'élargissement, sachant que la nature du gap n'est pas connue.

La deuxième conséquence de ce couplage sur les spectres est l'observation de répliques de phonon des transitions optiques. Ce sont les phonons LO qui sont alors mis en jeu, et, pour chaque transition, une série de pics espacés de  $n$  (avec  $n = 1, 2, 3, \dots$ ) fois l'énergie du phonon LO par rapport au pic impliquant zéro phonon, est observée. L'intensité de chaque pic décroît de manière monotone en augmentant  $n$ , et est fonction de la température [Zha01].

| Matériau | GaN | AlN | h-BN |
|----------|-----|-----|------|
| LO (meV) | 91  | 110 | 169  |

TABLEAU 1.4: Valeurs de paramètres des phonons optiques longitudinaux du GaN et AlN wurtzite, et du h-BN.

### 1.2.3 Le cas des alliages ternaires

L'alliage parfaitement désordonné n'a pas, par définition, d'ordre chimique à longue distance et d'invariance par translation. Ainsi calculer une structure de bande, basée sur la périodicité

du cristal, n'est pas tout à fait correct<sup>14</sup>. Cependant, on observe expérimentalement que l'alliage présente une bande interdite, et que la valeur de cette dernière varie en fonction de la concentration entre les deux matériaux mélangés. En première approximation, dans un alliage  $M_xM'_{1-x}N$ , on rend compte de la variation expérimentale du gap en fonction de la composition  $x$  par :

$$E_{g_{M_xM'_{1-x}N}} = x E_{g_{MN}} + (1-x) E_{g_{M'N}} - b x(1-x), \quad (1.18)$$

avec  $b$ , le paramètre de bowing, qui décrit l'écart à la linéarité.

Les valeurs expérimentales de  $b$  sont en général très dispersées. En effet, la détermination correcte de ce paramètre nécessite un alliage parfaitement désordonné (sans amas par exemple), dont la composition est bien déterminée (par EDX quantitatif, avec l'utilisation d'un standard) et sans contrainte résiduelle. Ainsi les valeurs de  $b$  pour l' $Al_xGa_{1-x}N$  oscillent dans la littérature entre 0.5 et 1.3. Dans cette thèse, on prendra  $b = 1$  eV, comme recommandé par Vurgaftman et al. [Vur03].

Ce terme de bowing peut aussi être calculé, par exemple dans le cas de l'approximation du cristal virtuel (VCA), où toutes les propriétés sont déterminées en prenant la moyenne des propriétés des matériaux purs, pondérée par leur concentration respective. Cependant un écart avec les mesures expérimentales est observé. De plus on remarque que cette loi (Eq. (1.18)) est symétrique par rapport à  $x = 0.5$ , ce qui est une grosse simplification des mesures expérimentales. Cette symétrie résulte de ce que dans les calculs VCA, on considère que la quasiparticule excitonique positionnée sur un atome donné ressent l'alliage moyen autour d'elle. Or l'extension spatiale de l'exciton étant limitée, il sonde un alliage différent en chaque point, lié au désordre d'alliage. Pour rendre compte de ce désordre statistique, un calcul plus rigoureux peut être entrepris, par exemple dans l'approximation du potentiel cohérent (Coherent potential approximation - CPA). Ce calcul utilise comme point de départ les propriétés de chaque constituant pur à l'aide des fonctions de Green. Le gap ressenti par la quasiparticule est calculé pour toute composition. On retrouve alors des évolutions plus proches de celles observées expérimentalement, et pas forcément symétriques par rapport à  $x = 0.5$ .

Pour les nitrures standard, et plus spécifiquement pour l' $Al_xGa_{1-x}N$ , de tels calculs n'ont malheureusement pas été réalisés pour la structure wurtzite. Dans cette thèse, on gardera donc le modèle simplifié de l'Eq. (1.18).

Dans les alliages de nitrures standard, les recombinaisons sont les mêmes que dans les matériaux purs et suivent les variations du gap. Ainsi les recombinaisons de bord de bande sont principalement constituées des recombinaisons excitoniques liées aux donneurs. La bande de défauts profonds présente dans les matériaux purs GaN et AlN (les bandes jaune et bleue) se retrouve dans l'alliage  $Al_xGa_{1-x}N$ . L'équipe de H.X. Jiang [Nam05, Nep06b] a montré que chacune des bandes (celle liée au complexe  $V_{Ga}-O_N$  et celle à  $V_{Al}-O_N$ ) varie linéairement avec la composition de l'alliage.

### 1.2.3.1 Largeur à mi-hauteur des bandes des alliages

L'élargissement des pics en absorption et en émission, à basse température (donc sans couplage aux phonons), a une composante intrinsèque (l'élargissement homogène, liée au temps de vie des porteurs -  $FWHM_{homo} \propto \tau^{-1}$ , et ayant la forme d'une lorentzienne) et une composante liée à des variations d'énergie de la transition. Cette dernière produit un élargissement

14. Même si on donne une valeur de bande interdite à un matériau amorphe, tel que  $SiO_2$ , ou qu'il existe l'équation de Tauc, qui permet de déterminer le gap d'un matériau amorphe par la mesure de son absorption [Tau66, Yu01].

inhomogène, qui peut provenir d'une variation de contrainte dans le matériau, ou de potentiel des impuretés dans le cas de transitions extrinsèques. La limite basse de la largeur de raie d'un matériau pur (structurellement comme chimiquement) serait la largeur homogène. Mais à cause des impuretés, tant en quantité qu'en diversité d'éléments, la largeur des raies des transitions extrinsèques (du type D<sup>0</sup>X) est élargie.

Dans les alliages, il y a une autre composante intrinsèque à l'élargissement inhomogène. En effet, un alliage parfaitement désordonné présente de nombreuses configurations locales. Pour un matériau tétravalent de type  $M_xM'_{1-x}N$ , il existe 13 configurations en second voisin autour d'un atome métallique M (les premiers voisins sont des atomes d'azote). Il peut être entouré de 12 atomes M, ou de 11 atomes de M et 1 de M', ou 10 de M et 2 de M', ou ... ou 1 de M et 11 de M', ou enfin de 12 atomes de M'. Chacune des configurations donnant un gap différent, il est aisé de comprendre la largeur du pic d'absorption. Un modèle simple proposé par Goede et al. [Goe78] pour estimer cette largeur à mi-hauteur, consiste à considérer la largeur à mi-hauteur d'une loi binomiale liée à la probabilité de trouver  $n_M$  atomes M parmi N cations dans le volume  $V_{exc}$  sondé par l'exciton :

$$P(n_M, N) = C_N^{n_M} x^{n_M} (1-x)^{N-n_M}. \quad (1.19)$$

En approximant la loi binomiale avec une gaussienne, la largeur à mi-hauteur est donnée par :

$$FWHM_{P(n_M, N)}(x) = 2\sqrt{\ln(2)} \left( \frac{2x(1-x)}{N} \right)^{1/2}. \quad (1.20)$$

Dans  $V_{exc} = \frac{4}{3}\pi(a_B^X(x))^3$ , il y a  $N=2 V_{exc}/V_{maille}$  cations dans une maille wurtzite. D'où :

$$FWHM_{E_g}(x) = \frac{dE_g}{dx} 2\sqrt{\ln(2)} \left( \frac{2x(1-x)\sqrt{2} a_0(x)^3}{2V_{exc}} \right)^{1/2}. \quad (1.21)$$

Les valeurs de  $a_B^X(x)$  et  $a_0(x)$  sont approximées par une relation linéaire entre les deux paramètres des matériaux purs. Pour l' $Al_xGa_{1-x}N$ , on trouve la courbe de la Figure 1.13, qui donne une largeur à mi-hauteur maximale pour  $x = 0.75$ , égale à 95 meV. Cette valeur est relativement grande, mais est due au petit rayon de Bohr de l'exciton dans l' $Al_xGa_{1-x}N$ , qui le rend beaucoup plus sensible aux fluctuations d'alliages que d'autres (comme l'AlGaAs par exemple), du fait d'un plus faible effet de moyennage des différentes configurations.

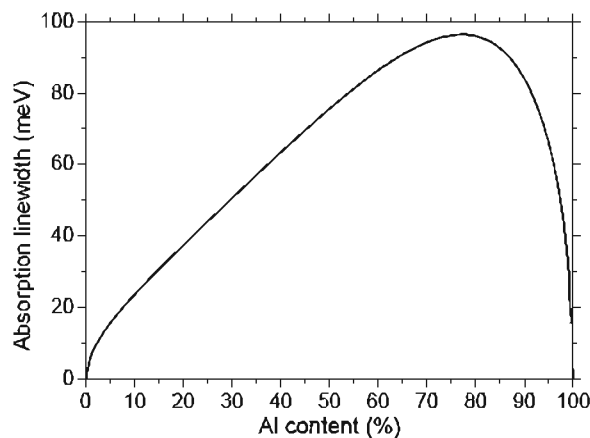


FIGURE 1.13: Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption en fonction de la composition en aluminium d' $Al_xGa_{1-x}N$  ( $FWHM_{E_g}(x)$ )

Ce modèle simple rend bien compte de l'évolution avec la composition observée expérimentalement dans tous les semiconducteurs, mais surestime les largeurs à mi-hauteur [Baj01, Mey99]. Cela est lié au fait que le volume sondé par l'exciton n'est pas parfaitement défini. Pour remédier à ce problème, des modèles plus détaillés ont été développés. Mais une certaine divergence existe entre eux [Baj01].

Expérimentalement, sur des couches 2D d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , une largeur à mi-hauteur de 60 meV pour  $x = 0.7$  est observée, ce qui est beaucoup plus fin que la valeur tirée du modèle présenté ci-dessus [Mey99, Col02, Nep06a]. Deux explications peuvent être invoquées. La première est que ces largeurs à mi-hauteur sont tirées de données de photoluminescence. Or les porteurs thermalisent vers les niveaux de plus basses énergies, affinant la raie. De plus, les modèles considèrent les excitons comme étant libres. Or ceux-ci peuvent être liés, soit sur des donneurs (ou accepteurs), soit sur des fluctuations de potentiel liées aux fluctuations de concentrations locales dans l'alliage. Les modèles s'efforçant de prendre ces effets en compte arrivent à reproduire les résultats expérimentaux. Pour cela, ils ne considèrent que la variation de l'énergie de la bande de conduction avec la composition, supposant que seul l'électron reste libre, le trou étant complètement localisé par les fluctuations d'alliage [Wes06].

### 1.2.3.2 Décalage de Stokes

Le décalage de Stokes apparaît quand il y a une relaxation dans l'état excité par couplage fort aux phonons, induisant un décalage entre l'énergie d'absorption et d'émission (défini initialement pour des molécules et on l'a vu plus haut dans le cadre des excitons auto-piégés en 1.2.2.1 Page 20). Cette notion a été étendue, et signifie maintenant ce décalage d'énergie, quelle qu'en soit la raison physique.

Dans les alliages, ce décalage est induit par la thermalisation des porteurs vers les états de plus basse énergie. En effet on a vu au paragraphe précédent que la largeur à mi-hauteur du pic d'absorption était non négligeable. Expérimentalement, on observe  $\Delta E \approx FWHM_{E_g}$ . Néanmoins, s'il y a une forte localisation des porteurs (à une énergie supérieure à l'énergie thermique), cette thermalisation n'aura pas lieu, les porteurs occuperont l'ensemble des états possibles et le décalage de Stokes sera limité. Cependant, en augmentant la température, on fournit aux porteurs suffisamment d'énergie pour passer la barrière de potentiel liée à leur état localisé. Ils seront alors dépiégés et pourront occuper les états de plus basses énergies. L'énergie d'émission s'en trouvera diminuée (voir la Figure 1.14 entre (a) et (b)). En continuant de chauffer, des états de plus haute énergie seront alors accessibles à ces porteurs, ce qui a pour effet d'augmenter l'énergie d'émission (Figure 1.14 entre (b) et (d)). Finalement à suffisamment haute température par rapport à l'énergie de localisation  $E_{loc}$ , les états étendus peuvent être occupés (Figure 1.14 (d)) et l'énergie d'émission de l'alliage suivra l'évolution habituelle du gap avec la température (suivant la loi de Varshni ou une autre similaire, courbe pointillée grise de la Figure 1.14 (e)) (Figure 1.14 après (d)). On voit que cette variation de l'énergie d'émission suit une courbe en S (on parle alors de courbe en "S-shape"), typique de l'existence d'états localisés (courbe en trait plein Figure 1.14 (e)). La contribution des différents niveaux à l'absorption étant toujours la même, le décalage de Stokes dans ce type d'alliage varie avec la température, aussi selon une courbe en S.

Si l'alliage n'est pas parfaitement désordonné, la concentration en élément M ou M' varie spatialement et peut conduire à l'existence d'amas. Les porteurs se recombineront de préférence aux zones riches en l'élément induisant un plus petit gap, comme des boîtes quantiques spontanées si elles sont de tailles nanométriques. Ces niveaux d'énergie auront donc un faible poids

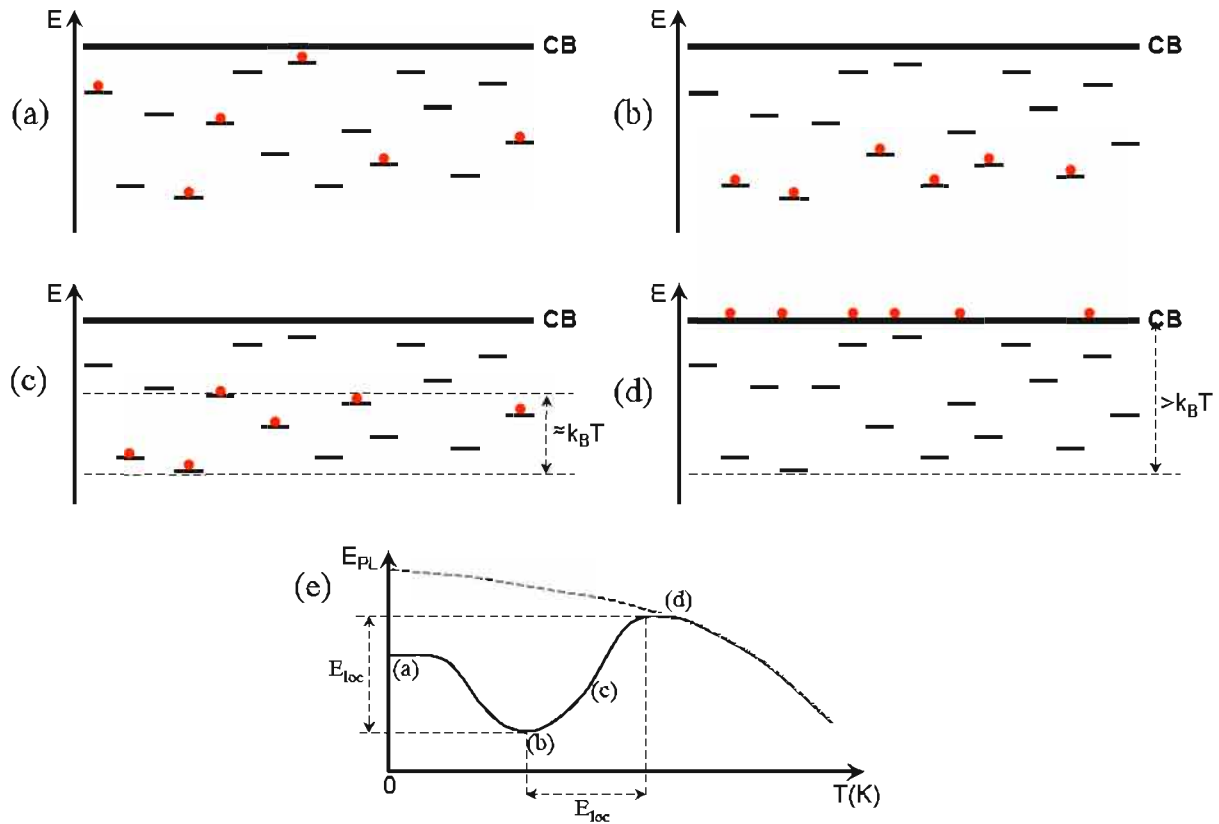


FIGURE 1.14: Evolution de l'énergie d'émission d'un alliage soumis à des effets de localisation, en forme de S (en (a)-(d), l'axe horizontal représente les distances dans l'espace réel, voir le texte pour les explications). (Par souci de simplicité, on a représenté uniquement le phénomène près de la bande de conduction, mais il existe la même chose au niveau de la bande de valence).

dans le spectre d'absorption, mais domineront en émission. Le décalage entre l'absorption et la luminescence sera alors encore plus grand. On voit donc que le décalage de Stokes est une sorte de sonde locale de l'ordre (ou désordre). A concentration  $x$  égale, plus il est grand, plus l'alliage sera "non parfait".

#### 1.2.4 Influence de la dimensionnalité du matériau

La dimensionnalité du matériau a de nombreuses influences sur ses propriétés optiques. Tout d'abord la densité d'états  $D(E)$  varie avec la dimensionnalité  $d$  selon :

$$D(E) = E^{d/2-1}, d > 0 \quad (1.22)$$

De plus, le confinement dans une direction du cristal induit une quantification des énergies permises pour les électrons libres dans cette direction. Si la longueur du cristal est réduite à  $\ell$  selon  $z$ , les valeurs  $E_n(k)$  permises pour la fonction de dispersion  $E(k)$  sont réduites à <sup>15</sup> :

$$E_n(k) = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 m_e \ell^2} + \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2)}{2 m_e}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (1.23)$$

La Figure 1.15a représente la densité d'états quand on passe de  $d = 3$  à 2 (puits quantique), et à  $d = 1$  (fil, tube). Pour  $d = 0$  (point quantique, en anglais quantum dot - QD), l'énergie prend des valeurs bien définies et la densité d'état est une fonction de Dirac. Les points singuliers de

15. En supposant la barrière énergétique infinie entre le matériau et son environnement.



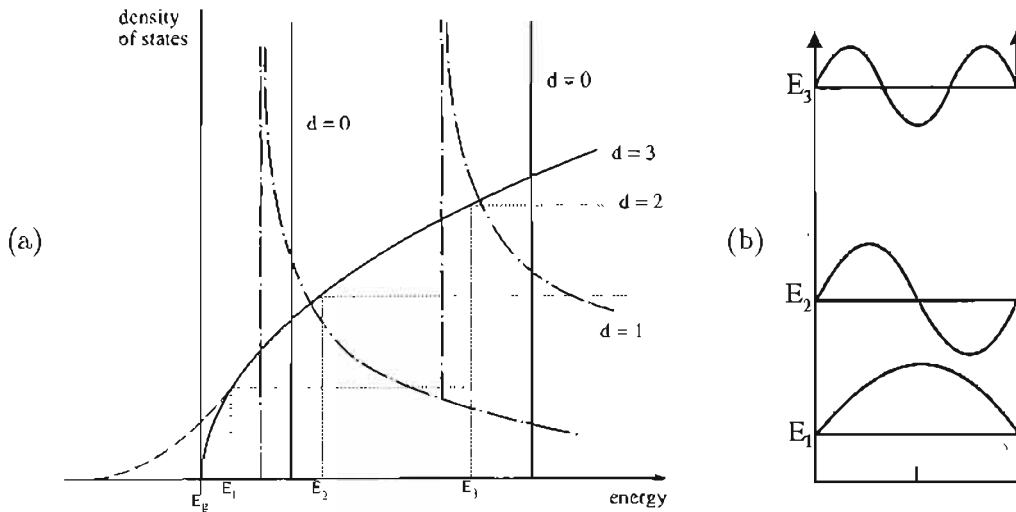


FIGURE 1.15: (a) Influence de l'anisotropie du système sur la densité d'états quand on passe de  $3d$  à  $2d$  et à  $1d$ ; (b) Représentation des différents niveaux d'énergie et fonctions d'onde dans un puits quantique avec des barrières infinies. Tirés de [Kli07].

$D(E)$  (où il y a une discontinuité) sont appelés singularités de Van Hove. Pour les matériaux unidimensionnels, elles sont très marquées, en  $1/\sqrt{E}$ .

Ce confinement est effectif pour des dimensions inférieures au rayon de Bohr de l'exciton. C'est le régime de confinement quantique fort, la fonction d'onde des électrons et des trous est confinée séparément. Pour des dimensions un peu plus grandes (légèrement supérieure au rayon de Bohr de l'exciton), seul le centre de masse de l'exciton est confiné (régime de confinement quantique faible ou du centre de masse). Le gap de la nanostructure, pour ces deux régimes du confinement, est augmenté. On observe alors une émission à une énergie supérieure au gap du matériau. La réduction de dimensionnalité augmentant l'énergie de liaison de l'exciton (cf Paragraphe 1.2.2.1), la fonction d'onde de l'électron et le trou se recouvrant plus fortement et étant moins étendue donc moins sensible aux défauts, l'efficacité radiative est fortement augmentée dans les puits et boîtes quantiques.

Cependant, dans le cas des nitrures standard, et des matériaux de structure wurtzite en général, un effet supplémentaire doit être ajouté. Il s'agit de l'effet Stark confiné quantique (Quantum-Confined Stark Effect - QCSE). La maille wurtzite étant non centrosymétrique (voir Paragraphe 1.1.2), une polarisation spontanée existe suivant l'axe  $c$ , induisant un champ électrique spontané. Dans le cas d'une insertion, ce champ est augmenté par la polarisation piézoélectrique induite par l'effet de contrainte (une insertion de GaN dans de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est en extension, tandis que l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  l'entourant est en compression) (voir Figure 1.16a). Ainsi l'insertion est soumise à un champ et une courbure de la structure de bande, le QCSE, est observée. Cela induit une séparation spatiale des électrons et des trous dans l'insertion, ce qui diminue le recouvrement des fonctions d'onde entre les deux et par conséquent l'efficacité radiative de la luminescence (Figure 1.16b). Aussi, par rapport à une structure similaire non soumise à un champ électrique, l'énergie de recombinaison des porteurs est réduite. Ainsi, pour des insertions moyennement épaisses de GaN dans de l'AlN, l'effet Stark confiné quantique domine l'effet du confinement et leur émission a lieu à une énergie inférieure au gap du GaN. C'est un des moyens de mettre en évidence la présence d'un effet Stark confiné quantique dans des puits ou boîtes

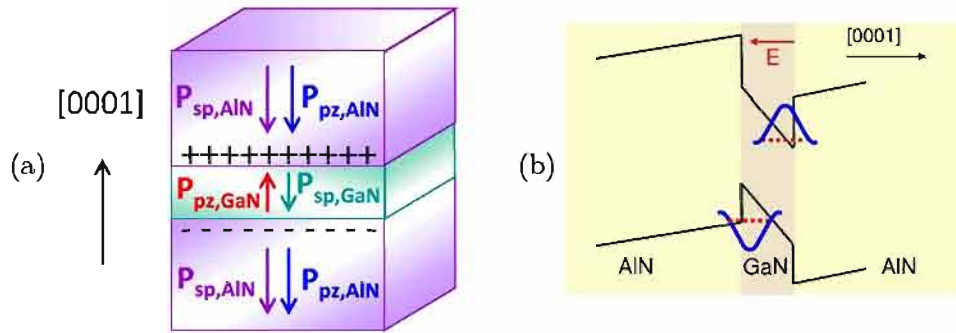


FIGURE 1.16: L'effet Stark confiné quantique dans une insertion de GaN dans de l'AlN. (a) Schéma de la structure, avec les vecteurs polarisation spontanée ( $\vec{P}_{sp}$ ) et piézoélectrique ( $\vec{P}_{pz}$ ). (b) Structure de bande et fonction d'onde des électrons et des trous correspondant. Tirés de (a) [SG12] et (b) [Gay10].

quantiques de nitrures standard. Ces effets, en particulier celui de la diminution de l'efficacité radiative, justifient que des chercheurs s'intéressent à la croissance selon une direction apolaire ou semi-polaire, ou dans la structure zinc-blende, qui, étant centrosymétrique, n'a pas de polarisation spontanée.

#### 1.2.4.1 Cas des nanofils

Les nanofils de nitrures standard synthétisés par MBE ont un diamètre de quelques dizaines de nanomètres. Cette dimension étant bien supérieure au rayon de Bohr de l'exciton (d'un facteur 10), nous ne sommes pas dans le cas du régime de confinement fort. Pour savoir si les excitons dans ces fils sont quantiquement confinés, des calculs de l'énergie de confinement par résolution de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un fil infini circulaire, sont nécessaires. D. Sam-Giao, dans sa thèse, a indiqué que, pour un fil de GaN de 40 nm, l'énergie de confinement attendue est de 1 meV [SG12]. Le décalage induit du pic de photoluminescence étant inférieur à la largeur à mi-hauteur des pics de luminescence obtenue sur ces nanofils, on considère qu'il n'y a pas de confinement quantique dans les nanofils de GaN. L'exciton lié, ayant une extension plus réduite, ne sera pas du tout confiné non plus [SG12]. En définitive, les propriétés optiques des nanofils nitrures standard peuvent être interprétées comme dans le massif, au fait près qu'il peut y avoir des effets de surface, comme on le verra un peu plus loin dans ce paragraphe.

#### 1.2.4.2 Cas des matériaux lamellaires

La réduction de la dimension dans une direction, en particulier dans les matériaux lamellaires, peut aussi induire des changements de structure de bande. La diminution du nombre de couches atomiques modifie l'interaction entre elles et par suite les bandes construites à partir d'orbitales perpendiculaires aux plans. C'est le cas du MoS<sub>2</sub>, matériau lamellaire tout comme le h-BN, qui, en massif, a un gap indirect (et donc une intensité de photoluminescence très faible). Lorsque son épaisseur est réduite, la valeur de son gap indirect augmente, jusqu'à la situation d'une monocouche, où le bas de la bande de conduction passe en  $K$ , tout comme le haut de la bande de valence, et le gap devient alors direct [Sp110].

D'après les calculs ab-initio, le h-BN présente une situation différente (voir [Bla95, Wir06] ou [Ber13]). Les propriétés d'un plan isolé sont obtenues en écartant progressivement les plans du h-BN jusqu'à ce que ceux-ci soient sans interaction. Les calculs montrent que le gap augmente

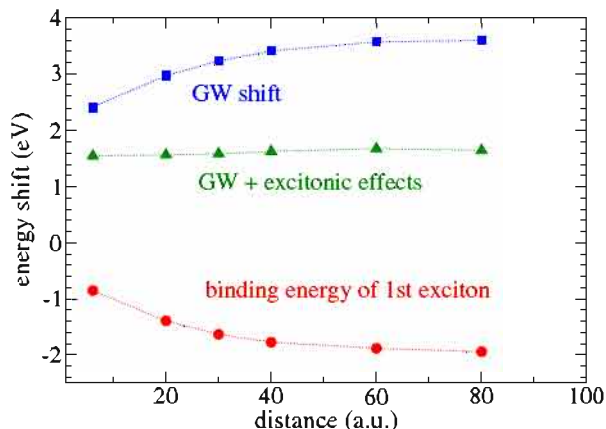


FIGURE 1.17: Calculs de l'évolution du gap (GW shift), de l'énergie de liaison de l'exciton et de l'addition des deux, en fonction de la distance entre les plans de BN, obtenus avec la méthode GW. Tiré de [Wir06].

de 1.2 eV en passant du h-BN massif au plan isolé. On a vu plus haut que l'énergie de liaison de l'exciton augmentait en diminuant la taille de l'objet (Eq. (1.10)), du fait de la plus grande interaction entre les électrons et les trous. De plus, dans le cas d'un matériau 2D isolé (comme un feuillet de BN, au contraire d'un puits quantique), la constante diélectrique du milieu varie beaucoup car le matériau est remplacé par du vide. Ainsi, avec l'Eq. (1.10), l'énergie de liaison de l'exciton augmente considérablement. Les calculs ab-initio dans [Wir06] indiquent qu'elle passe de 0.7 à 2.1 eV. En combinant les résultats des calculs donnant l'énergie de liaison de l'exciton et ceux la valeur du gap, on remarque que les deux s'annulent à peu près (on observe un décalage de 200 meV, ce qui est dans la barre d'erreur des calculs) (voir la Figure 1.17). Ainsi on s'attend, pour les feuillets de BN, à ce que l'énergie d'émission des excitons soit dans la même plage d'énergie que pour le h-BN massif. Concernant l'évolution en fonction du nombre de couches, aucun calcul n'a été réalisé pour le moment.

Expérimentalement, très peu d'études sur les propriétés optiques ont été réalisées sur les feuillets de BN. Quelques études mesurent l'absorption optique, et montrent que le seuil d'absorption se situe entre 5.6 and 6.1 eV à température ambiante [Lin10, Ci10, Shi10, Son10, Kim12, Wan12b, Ism12, Pak12, Gao12, Oro13, Kim13]<sup>16</sup>, c'est-à-dire dans la même plage d'énergie que le h-BN massif. Deux études seulement font état de mesures de luminescence au niveau du bord de bande [Li12, Wan12b] et montrent des bandes d'émission très larges, probablement dues à la médiocre qualité cristalline des échantillons étudiés ainsi qu'à la dispersion du nombre de feuillets [Li12]. La première étude expérimentale de l'influence du nombre de feuillets de h-BN sur les propriétés optiques fait partie de cette thèse et sera présentée dans le Chapitre 5.

#### 1.2.4.3 Cas des nanotubes

Le gap du nitrure de bore étant grand, les variations dues à la structure en nanotubes doivent être importantes pour observer un éventuel effet. Pour l'évaluer, regardons tout d'abord son homologue carboné, le nanotube de carbone, dont les propriétés ont maintenant été bien étudiées, aussi bien théoriquement qu'expérimentalement [Rei03, Dre01, Jor08].

16. Certains auteurs déduisent le gap de leurs mesures. Mais, d'une part, leur matériau contient vraisemblablement de grandes quantités d'impuretés, qui induisent de nombreux états juste en dessous du gap, et en diminuent artificiellement la valeur. D'autre part, ils ajustent leurs données avec l'équation de Tauc, qui a été déterminée pour des matériaux amorphes [Tau66, Yu01], et n'est donc pas adaptée à un matériau cristallin comme le h-BN. De plus, ils déterminent l'énergie d'absorption des excitons (le gap optique) et non le gap, limite du continuum. Et enfin leurs mesures, étant limitées au dessus de 200 nm, ne vont pas suffisamment loin en énergie pour pouvoir en déduire un gap.

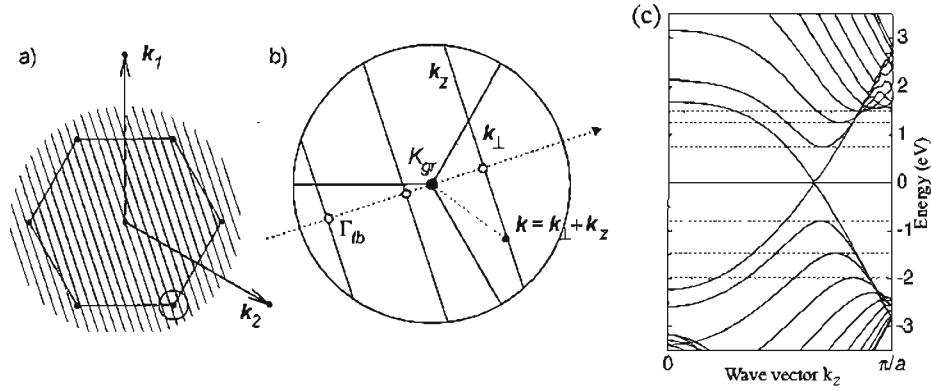


FIGURE 1.18: (a) et (b) Construction du diagramme de bande des nanotubes de carbone dans l'approximation du repliement de zone. (a) L'hexagone représente la première zone de Brillouin du graphène, et les lignes les valeurs possibles de  $k$  des nanotubes. (b) Zoom dans le cercle en (a) près du point  $K$  du graphène. (c) Diagramme de bande d'un nanotube chaise (10,10) par calculs ab-initio. Tirés de [Rei03].

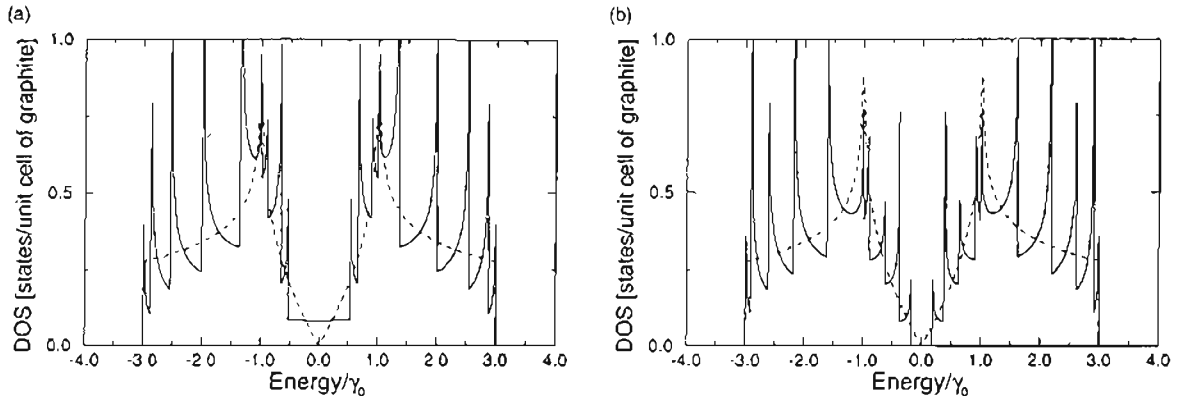


FIGURE 1.19: Densité d'état d'un nanotube (a) (9,0), métallique, et (b) (10,0), semiconducteur. Les lignes pointillées représente celle du graphène. ( $\gamma_0 \approx 2.9 \text{ eV}$ ). Tiré de [Har01].

Structurellement, un nanotube n'est pas un système 1D à proprement parler. Cependant beaucoup des propriétés physiques du nanotube de carbone sont similaires à ce système. S'agissant d'un enroulement d'une feuille de graphène, la structure de bande résulte d'une sélection de vecteurs d'onde  $\vec{k}$  autorisés par rapport à la structure du tube, liée à la manière de l'enrouler (sa chiralité) (approximation de repliement de zone). Selon l'axe du tube, la structure est périodique (avec la période  $T$  définie en 1.1.4.3), et considérée comme infinie.  $k_z$  peut donc prendre toutes les valeurs entre  $-\pi/T$  et  $\pi/T$ . Dans la direction perpendiculaire cependant, un confinement quantique apparaît. En analysant les conditions aux limites liées à l'enroulement du tube, on montre que  $k_{//}$  ne peut prendre que certaines valeurs, facteurs de  $2/d$  ( $d$  diamètre du tube). Ainsi les valeurs autorisées de  $k$  dans la zone de Brillouin du graphène sont représentées par des lignes parallèles distantes de  $2/d$ , dont la première passe par le point  $\Gamma$  (voir Figures 1.18a et 1.18b). On remarque que si une des lignes passe par le point  $K$ , point où le gap du graphène est nul, alors le gap du nanotube sera nul. On aura donc un tube métallique. Sinon il sera semiconducteur. La condition pour avoir un tube métallique est que  $(n_1 - n_2)$  soit un multiple de 3. Ainsi les tubes "chaise" (avec  $n_1 = n_2$ ) sont tous métalliques, tandis que seul un tiers des autres le sont. La structure de bande peut ainsi être construite. On l'a représentée Figure 1.18c pour un tube chaise, métallique. Le nanotube étant une structure unidimensionnelle, sa densité d'état varie en  $1/\sqrt{E}$ , comme le montre la Figure 1.19 pour deux types de tubes, un métallique

et un semiconducteur.

Pour les nanotubes de carbone semiconducteurs, la différence d'énergie entre les premières singularités de Van Hove (celle de la bande de conduction et celle de la bande de valence) varie avec le diamètre et la chiralité des tubes, pouvant atteindre 2.25 eV pour les tubes de plus petit diamètre. Dans le même temps, l'énergie de liaison de l'exciton varie aussi :  $E_X^b$  varie entre 1 et 0.5 eV (et  $d_{e/h}$  entre 1 et 2.2 nm<sup>17</sup>) lorsque le tube passe d'un diamètre de 0.5 à 1.2 nm [Jor08]. Il en résulte que l'énergie d'émission, relative à la première transition entre les singularités de Van Hove, varie entre 1.2 et 0.7 eV. Il est à noter que pour les tubes les plus petits (avec un diamètre inférieur à 1 nm), le modèle simple de repliement de zone ne donne pas les bonnes valeurs d'émission car il y a un effet de courbure, qui altère l'hybridation  $\sigma - \pi$ .

Dans le cas des nanotubes de nitrure de bore, le gap étant non nul dans le matériau massif, l'effet du repliement de zone ne va pas induire de tubes métalliques. Tous les tubes de BN sont de fait semiconducteurs.

Les calculs ab-initio montrent que pour un tube (8,0), l'énergie de liaison de l'exciton est de 2 eV [Par06a], pouvant aller jusque 3 eV pour un hypothétique tube (2,2) [Wir06]. La densité de probabilité liée à la fonction d'onde de l'exciton pour le tube (8,0) a aussi été calculée, et montre (Figure 1.20) que l'exciton n'est pas délocalisé sur l'ensemble de la circonférence du tube, contrairement au cas du carbone. Comme dans le cas des nanofeuillets, le gap de la quasiparticule augmente aussi. En définitive les calculs montrent que l'énergie d'émission ne change que pour les tubes les plus petits (même si les calculs ab-initio ne peuvent de toute façon être faits que dans ce cadre là). Le diamètre des tubes de BN synthétisés jusqu'à présent étant supérieur à 1 nm, aucun effet de confinement n'est donc attendu.

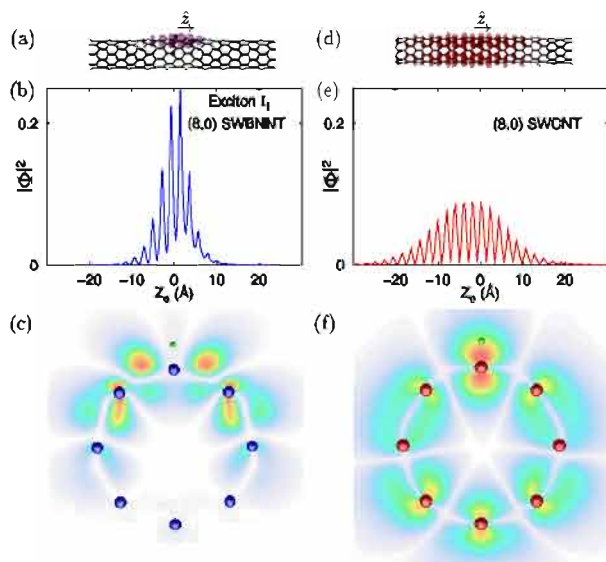


FIGURE 1.20: Comparaison de l'extension de la fonction d'onde du premier exciton pour un tube (8,0) de (a)-(c) nitrure de bore et (d)-(f) carbone. Tiré de [Par06a].

#### 1.2.4.4 Influence de la surface dans les nanostructures

Les nanostructures ont la particularité d'avoir un grand rapport surface sur volume. Néanmoins il existe une différence notable entre les nanostructures issues de matériaux lamellaires (feuilletés et tubes), et celles issues de matériaux wurtzite (les nanofils), au niveau de l'influence de ce rapport sur les propriétés optiques.

17. On remarquera que l'exciton reste délocalisé sur plusieurs mailles, et même sur tout le diamètre du tube.



En effet, les atomes d'une structure wurtzite (et ce serait la même chose pour une structure zinc-blende) sont en hybridation  $sp^3$ , alors que ceux d'une structure lamellaire sont en hybridation  $sp^2$ . Les liaisons pendantes en surface de la structure wurtzite induisent une reconstruction de la surface, changeant la stœchiométrie et la constante diélectrique locales, ce qui modifie la structure de bande de la surface (existence de niveaux de surface).

Dans le cadre du modèle de Calarco et al., il est considéré que les liaisons pendantes favorisent l'adsorption de molécules ou d'atomes, comme l'oxygène [Pfü10, Cal11]. L'oxygène adsorbé est sous forme ionisée, et apporte des charges négatives en surface. Ces états de surface tordent les bandes de conduction et de valence (voir le schéma Figure 1.21) et fixent le niveau de Fermi (Fermi-level pinning) pour tout le diamètre du fil (à 0.5-0.6 eV en-dessous du bas de la bande de conduction pour le GaN). Cette distorsion induit aussi un transfert de charges (les trous vont aller vers la surface et les électrons vers le cœur). Il y aura donc en surface une zone déplétée (partie hachurée sur la Figure 1.21), qui est d'environ 50 nm [Dem10, Cal11]. Cette séparation spatiale des électrons et des trous diminue l'efficacité radiative. C'est ce qui explique que les fils de GaAs d'un diamètre inférieur à 200 nm ne luminescent pas du tout [Dem10]. Ce cas extrême est sûrement dû au fait que les états de surface sont des pièges non radiatifs. Pour ce qui est des fils de GaN, qui font typiquement 50 nm de diamètre, cette théorie implique qu'ils seraient complètement déplétés [Cal11]. Cependant comme nous le verrons au début du Chapitre 3, ces fils luminescent très bien et cette vision est donc peut-être à nuancer.

Pour remédier à ces effets de surface des nanostructures, de nombreuses études essaient de trouver des solutions pour neutraliser (passiver) leur surface. Pour ce qui est des "quantum dots" synthétisés par voie colloïdale, cela se fait depuis longtemps en couvrant la surface de surfactants formés de longues chaînes de polymères organiques. Cette technique ne suffit pas toujours et une autre solution générale consiste à enrober par croissance épitaxiale d'un matériau de plus grand gap (pour confiner les porteurs), pour former une coquille. Il a été montré que cela permet une forte amélioration de l'efficacité quantique, parfois de plusieurs ordres de grandeur [Hin96, Pen97, Tit06, Cou12, Dem10].

Nous verrons dans cette thèse ce qu'il en est pour les nanostructures de nitrure de bore. Concernant les nanotubes, des études font état de luminescence [Jaf07b, Jaf08b, Yu09, Su09, Li10, Hua11]. Etant relativement peu poussées, regardons plutôt du côté de leurs homologues carbonés, qui, du fait de liaisons  $sp^2$ , ne souffrent pas de ce que tous les atomes sont des atomes de surface. Le milieu dans lequel les nanotubes sont placés lors des mesures de luminescence a cependant une influence en terme de constante diélectrique de l'environnement, qui modifie

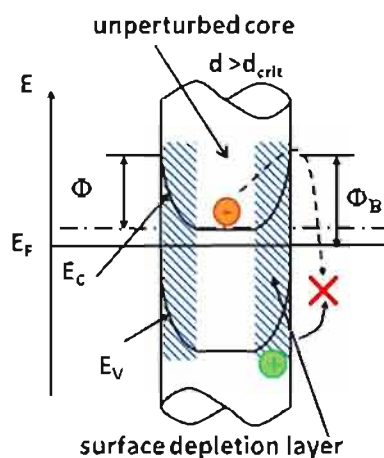


FIGURE 1.21: Section longitudinale d'un nanofil, dont la partie hachurée représente la couche de déplétion, induite par les états de surface. La structure de bande modifiée y est superposée. Tiré de [Cal11].



l'écrantage. Cela peut décaler l'énergie d'émission de quelques meV [Jor08]. De plus, les tubes se mettent souvent en fagot. Si un des tubes est métallique, le fagot ne luminesce pas car les porteurs sont transférés vers ce tube, non radiatif. C'est ce qui a empêché pendant longtemps d'observer la luminescence des tubes, avant qu'on ne réussisse à les isoler les uns des autres grâce à des surfactants [O'C02]. Pour les nanotubes de BN, étant tous semiconducteurs, ce problème n'intervient pas.

*Nous avons vu que les nitrures standard, avec une structure cristalline semblable, ont des propriétés optiques similaires tandis que le h-BN, qui a une structure cristalline différente, de type lamellaire avec une hybridation  $sp^2$ , a des propriétés optiques particulières, avec des excitons de type Frenkel plutôt que de type Wannier. Cela le différencie singulièrement, en particulier pour les propriétés des nanostructures, où le rapport surface/volume est important. Les propriétés d'un alliage ont aussi été détaillées, en considérant l'influence des inhomogénéités de composition. Enfin, les différentes transitions présentes dans un semiconducteur ont été détaillées, où l'on a vu l'influence des impuretés sur les propriétés optiques. Un point essentiel à retenir en vue de l'étude des propriétés optiques de ces matériaux est l'importance du contrôle de leur structure et de leur composition. Les méthodes de croissance de ces matériaux vont donc maintenant être détaillées.*

## 1.3 Méthodes de croissance

La croissance d'un matériau peut se faire selon différentes voies. On vient de voir au paragraphe précédent que la composition (en terme d'alliage et d'impuretés) ainsi que la structure cristalline d'un matériau semiconducteur, avaient une grande importance pour ses propriétés optiques. Les méthodes par épitaxie, qui permettent un meilleur contrôle de ces deux paramètres, ont donc une place de choix pour la croissance des semiconducteurs.

### 1.3.1 Les méthodes par épitaxie

L'épitaxie consiste à faire croître un matériau sur un substrat cristallin avec un accord de maille à l'interface (on dit que les deux matériaux sont en relation d'épitaxie). On peut aussi contrôler la direction cristallographique de croissance par celle du substrat<sup>18</sup>. L'hétéroépitaxie, à la différence de l'homoépitaxie, consiste à faire croître le matériau sur un substrat différent. Il y a alors un désaccord de maille et une différence de dilatation thermique. Le premier effet se traduit par une relaxation élastique (la maille va se déformer) ou plastique (avec l'apparition de dislocations), tandis que le second engendre l'apparition de fissures (Figure 1.22). Les dislocations et fissures sont des défauts cristallins, qui sont très préjudiciables pour les propriétés opto-électroniques.

L'homoépitaxie donne par conséquent de meilleurs résultats en terme de qualité des couches, mais le choix entre homo- et hétéroépitaxie n'est pas toujours possible. En effet tous les semiconducteurs ne sont pas disponibles en suffisamment grande quantité pour en faire des substrats de bonne qualité et à prix raisonnable. Il faut alors utiliser un matériau avec un paramètre de

18. Par exemple, on a vu au Paragraphe 1.2.4 qu'il peut être intéressant de faire croître les nitrures standard selon une direction semi-polaire ou apolaire. Cela se fait en prenant un substrat d'une autre orientation que celle habituellement utilisée.

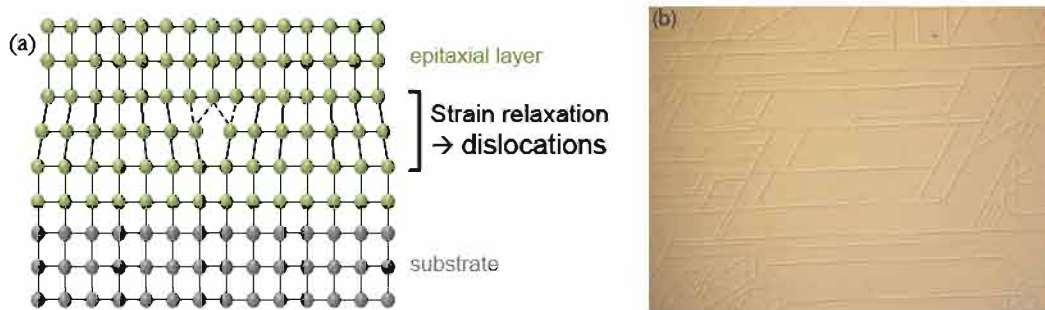


FIGURE 1.22: (a) Schéma d'une dislocation dans une couche épitaxiée. (b) Photographie optique d'une couche d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  sur saphir avec un buffer d' $\text{AlN}$ , montrant des fissures dans la couche. Tiré de [Kha08].

maille proche et une très bonne qualité de surface (typiquement du silicium ou du saphir) ou un "pseudo-substrat". Ce dernier est une couche du semiconducteur que l'on souhaite croître par épitaxie avec une épaisseur de quelques microns, épitaxiée sur un autre substrat par une méthode avec une vitesse de croissance élevée. Cette couche contient encore une quantité non négligeable de défauts mais suffisamment réduite pour permettre l'homoépitaxie par reprise de croissance par une méthode plus lente.

Deux principales techniques d'épitaxie existent :

- L'épitaxie en phase vapeur (Vapor Phase Epitaxy - VPE), dérivée du dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition - CVD), utilise des précurseurs soit organométalliques (on parle alors de MOVPE ou MOCVD) soit à base de composés halogénés ou hydrogénés (la HVPE, Halide ou Hydride Vapor Phase Epitaxy). Les composés sources arrivent sous forme vapeur avec un gaz porteur jusqu'au substrat placé dans un four. L'enceinte est dans la grande majorité des cas à pression atmosphérique ou dans un vide primaire. Il y a réaction chimique soit dans la phase vapeur soit directement sur le substrat, qui peut avoir une action catalytique.
- L'épitaxie par jets moléculaires (EJM, et en anglais, Molecular Beam Epitaxy - MBE) a la particularité d'être opérée dans une enceinte sous ultra-vide (typiquement  $10^{-10}$  mbar), qui garantit un très faible taux d'impuretés résiduelles. De plus, les précurseurs sont les éléments atomiques eux-mêmes, introduits à des très faibles flux pour rester en conditions d'ultra-vide (de l'ordre de  $10^{-7}$ - $10^{-6}$  mbar). Ces conditions limitent fortement les vitesses de croissance (de l'ordre de la monocouche par seconde, soit du  $\mu\text{m}/\text{h}$ ), mais permettent un contrôle des épaisseurs et des interfaces à mieux que la monocouche près. Le système reste loin de l'équilibre thermodynamique. Les principaux mécanismes qui contrôlent la croissance sont donc cinétiques et liés à ce qui se passe à la surface du matériau. Cette technique est beaucoup plus utilisée dans la recherche que dans l'industrie, du fait de la très faible vitesse de croissance et de la moindre homogénéité et reproductibilité.

Dans les deux cas, les sources utilisées sont les plus pures possibles pour éviter toute contamination d'éléments indésirables (en MBE, on utilise des charges de pureté 6 à 8N<sup>19</sup>). Les températures de croissance varient beaucoup entre les classes de matériau, entre 300 et 1000 °C. On va maintenant donner l'état de l'art de la croissance des matériaux nitrures, dans le cas des nitrures standard et du nitrure de bore. La technique de MBE ayant été utilisée pour la croissance des échantillons d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  dans cette thèse, on s'attardera plus amplement sur

19. Un indice de pureté de 7N correspond à moins d'un atome d'impureté pour  $10^7$  atomes de matériau.

cette technique pour les nitrures standard.

### 1.3.1.1 Croissance des matériaux nitrures standard

Les sources des métaux utilisées en MBE nitrure sont standard pour cette technique et sont constituées des éléments purs. Le gallium, l'aluminium ou l'indium sont portés à l'état liquide, et leur température est ajustée afin d'avoir une pression partielle suffisante d'atomes dans la phase gazeuse, conduisant à une pression équivalente au flux allant jusqu'à  $10^{-6}$  mbar. La source d'azote évidente serait le diazote. Mais étant gazeux et très stable, il ne s'incorpore pas dans le matériau. Deux sources sont donc utilisées : l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) ou de l'azote atomique provenant de diazote dissocié par un plasma. On parle alors respectivement de  $\text{NH}_3$ -MBE ou ammonia-MBE, et de MBE assistée plasma (Plasma-Assisted MBE - PAMBE). Le plasma d'azote étant créé par une source radio-fréquence, la PA-MBE est aussi appelée RF-PAMBE, ou RF-MBE. Ces deux sources d'azote induisent des conditions de croissance complètement différentes et il est de fait difficile de comparer les mécanismes et les paramètres utilisés dans les deux cas. Cependant, quelle que soit la méthode employée, la quantité d'atomes d'azote disponible pour la croissance est faible ( $\approx 1\%$  des atomes d'azote introduits dans la chambre). Afin d'avoir un nombre d'atomes d'azote disponibles pour la croissance suffisant, une grande quantité de  $\text{N}_2$  ou  $\text{NH}_3$  est donc introduite dans la chambre, ce qui place la croissance MBE des nitrures dans les limites des conditions d'ultra-vide, donc dans les limites d'utilisation de la MBE. Cela implique aussi que le contrôle du niveau d'impuretés pendant la croissance des nitrures ne se fait pas à mieux que  $10^{17}$  atomes/cm<sup>3</sup>. Ces conditions impliquent une vitesse de croissance encore plus faible que pour les autres semiconducteurs et est au maximum, pour des couches 2D, d'environ 300 nm/h.

La croissance des nitrures standard requière de plus des températures plus élevées que pour les autres semiconducteurs, comme on le verra en détail au Chapitre 2, dans lequel seront analysés les mécanismes de croissance en MBE. La croissance de couches 2D de GaN s'effectue vers 750 °C et celle d'AlN entre 750 et 850 °C [Fel11, Mon03b].

**Croissance de couches** Le choix entre homo- et hétéroépitaxie n'est pas possible pour les nitrures standard car il n'existe pas de substrat de GaN ou d'AlN de bonne qualité. Différents substrats sont donc utilisés pour réaliser la croissance par hétéroépitaxie : silicium, saphir, carbure de silicium et "pseudo-substrats". Ces derniers sont constitués d'une couche de GaN ou d'AlN sur saphir obtenue par CVD et contiennent entre  $10^6$  et  $10^9$  dislocations/cm<sup>2</sup><sup>20</sup>. Une autre difficulté dans le choix du substrat provient de la différence de dilatation thermique. Cela crée des fissures dans les couches lors du refroidissement, en particulier si la couche est déjà sous tension (Figure 1.22b). Afin de comparer les différents matériaux, leurs paramètres sont indiqués dans le Tableau 1.5.

On voit qu'il n'existe pas de substrat ayant un paramètre de maille et un coefficient de dilatation thermique proches, sauf le SiC mais il reste cher. Ainsi le Si est très utilisé pour plusieurs raisons, malgré une forte différence de coefficient de dilatation thermique avec les nitrures standard. Tout d'abord c'est un substrat très répandu. De plus, les techniques de nanofabrication sont au point, ce qui permet une bonne intégration dans des dispositifs. Enfin il existe une relation de coïncidence 4 : 5 entre le Si(111) et l'AlN(0001) (avec un désaccord résiduel de 1.3 %).

20. à comparer au silicium qui a moins de 1 dislocation/cm<sup>2</sup>

21. Pour la relation entre les mailles wurtzite dans la direction (0001) et diamant dans la direction (111), voir le Paragraphe 1.1.2.

| Substrat                               | GaN(0001) | AlN(0001) | Si(111)                              | Saphir(0001)                          | 6H-SiC(0001) |
|--|-----------|-----------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------|
| Structure                              | wurtzite  | wurtzite  | diamant                              | rhomboédrique                         | wurtzite     |
| Relation d'épitaxie <sup>21</sup>      | -         | -         | $[11\bar{2}0] \parallel [1\bar{1}0]$ | $[11\bar{2}0] \parallel [10\bar{1}0]$ | -            |
| Désaccord avec GaN                     | -         | -2.4 %    | 20 %                                 | 16 %                                  | -3 %         |
| Désaccord avec AlN                     | 2.5 %     | -         | 23 %                                 | 12 %                                  | -1 %         |
| Dilatation ( $10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) | 5.6       | 4.1       | 2.6                                  | 7.5                                   | 4.3          |

TABLEAU 1.5: Substrats utilisés pour la croissance des nitrures standard. On donne la relation d'épitaxie entre le substrat et la maille wurtzite, et la différence de paramètre de maille entre le substrat et le GaN ou l'AlN, dans le plan (en tenant compte des relations d'épitaxie). Enfin le coefficient de dilatation thermique est donné dans le plan. [Mor08a, Iof, Wan04, Lan10a, Fel12]

Ainsi une couche d'AlN sur Si(111) présente un nombre réduit de dislocations [Sch99, Bou98]. Il est donc courant de faire croître une couche tampon d'AlN sur du Si(111), avant de faire croître du GaN, malgré un désaccord de maille d'encre 2.5 % entre le GaN et l'AlN. D'autres stratégies de croissance sont aussi développées, comme la réalisation d'un super-réseau de puits d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  pour augmenter progressivement le paramètre de maille du matériau en surface. Le saphir, avec un désaccord de maille plus faible et une dilatation thermique plus importante que le silicium, permet aussi la croissance de couches de bonne qualité et est de ce fait également beaucoup utilisé [Wan04].

Ces configurations sont valables pour les croissances par MBE, mais aussi par CVD à l'échelle industrielle (en particulier par MOCVD, pour les LEDs blanches par exemple).

Malgré des améliorations constantes, les couches de nitrures standard présentent encore de grandes quantités de dislocations, créant des niveaux profonds dans le gap, pouvant être des centres non-radiatifs ou radiatifs à d'autres énergies qu'au niveau du bord de bande (Paragraphe 1.2.2.3). Le rendement d'émission des couches s'en trouve fortement altéré. Dans les semiconducteurs en général, l'efficacité radiative des LEDs chute ainsi à moins de 10 % pour une densité de dislocations supérieures à  $10^6$  dislocations/cm<sup>2</sup> [Les95]. Cependant, pour les couches d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , la présence des dislocations n'est pas aussi dramatique. Dans les diodes  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  commerciales, on trouve couramment entre  $10^6$  et  $10^8$  dislocations/cm<sup>2</sup> pour une efficacité (quantique interne) pouvant aller jusqu'à 80 % (et 30 % d'efficacité quantique externe). Plusieurs explications, sans qu'aucune n'obtienne de consensus, sont avancées, qui mettent en évidence la localisation des porteurs à différentes échelles dans les puits quantiques [Chi06, Hum07, Oli10] : (i) à l'échelle atomique, la localisation du trou sur une chaîne In-N-In ; (ii) à l'échelle nanométrique, la formation spontanée de clusters d'alliage plus riche en In ou des variations d'épaisseurs des puits, agissant comme des petites boîtes quantiques ; (iii) à l'échelle de la dizaine de nanomètres, les dislocations émergentes à la surface des couches créant des trous en V (V-pits) dont les facettes ont un gap plus élevé, tenant à distance les porteurs de cette zone déficiente. Le premier phénomène est celui qui semble s'appliquer au plus grand nombre de situations, mais les deux autres peuvent être présents, selon la technique de croissance.

Ces effets observés dans l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ne sont pas mis en évidence dans les couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . L'efficacité des LEDs UV est bien plus faible et décroît très rapidement en dessous de 350 nm. L'efficacité quantique (externe) passe de 2-6 % entre 280 et 350 nm<sup>22</sup> à moins de 1 % à plus faible longueur d'onde. Cela est dû au fait que la zone émettrice, devenant de plus

22. Notons tout de même qu'à la conférence IWN2012, Shatalov et al. ont présenté des résultats sur une LED émettant à 282 nm avec 60 % d'IQE et 15 % d'EQE.

en plus riche en Al, est plus difficile à doper, contient plus de dislocations, et que sa direction d'émission devient perpendiculaire à la surface (la bande A de l'AlN est polarisée parallèlement à  $\vec{c}$  - Paragraphe 1.2.1.1). Cependant, comme dans certains cas de couches d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , des fluctuations de composition ont été observées dans des couches épaisses. Tout d'abord dans le plan de celles-ci, des mesures en microphotoluminescence ont mis en évidence des variations de longueur d'onde d'émission à l'échelle de la résolution spatiale de la technique (le  $\mu\text{m}$ ), reliées à des variations de composition à cette échelle [Fel12, Pin11]. Cependant la largeur à mi-hauteur des pics étant supérieure à la largeur intrinsèque d'émission d'un alliage d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  "parfait" (cf Paragraphe 1.2.3.1), cela indique la présence d'inhomogénéités, à une échelle inférieure à l'échelle de la mesure. Le plan des couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  peut donc présenter des écarts au désordre d'alliage à plusieurs échelles.

Des variations de composition ont aussi été reportées dans la direction parallèle à l'axe  $\vec{c}$  et ont été présentées au Paragraphe 1.1.3. On observe ainsi des variations du pourcentage d'Al et de Ga d'un plan à l'autre ou sur une période de quelques plans. Malgré de nombreux articles faisant état de ce phénomène, les paramètres de croissance contrôlant cette mise en ordre (la période en particulier) sont encore flous. Cette structure s'apparente à la formation d'un super-réseau de puits quantiques, ce qui peut avoir pour effet un changement de l'énergie d'émission de la couche et une augmentation de l'efficacité radiative (par confinement quantique, cf Paragraphe 1.2.4). S'agissant d'une modulation sur une échelle bien inférieure au rayon de l'exciton, ce dernier peut n'être sensible qu'à la moyenne (on parle alors d'alliage digital). Gao et al. et Albrecht et al. ont montré par des calculs que la modulation dans ces couches induisait une petite diminution de la valeur du gap de 200 meV [Gao06, Alb05]. Le même phénomène est observé dans les arséniures, si la croissance est selon la direction [111] mais pas selon [100]. Cette différence de comportement a permis de mettre en évidence une augmentation significative de l'intensité avec la présence du super-réseau [Chi95a, Chi95b, Chi96]. Cependant dans les  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , cela n'a pas été prouvé.

Toutefois, les largeurs à mi-hauteur des pics de microphotoluminescence obtenues sur les couches ci-dessus sont très larges [Fel12, Pin11], ce qui n'est pas une bonne chose pour les applications telles que les LED. Mais d'autres couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  présentent un très bon désordre d'alliage, avec des largeurs à mi-hauteur similaires à celles qu'aurait un alliage parfaitement désordonné (FWHM < 50 meV) [Mey99, Col02, Nep06a]. La seule présence des inhomogénéités d'alliage expliquant la localisation des porteurs et la bonne efficacité d'émission des couches d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , la qualité de ces dernières couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  n'explique pas leur faible efficacité radiative.

En définitive, malgré la mise en évidence de couches de structure locale similaire aux  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ou aux arséniures, les LED d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  sont peu efficaces et spectralement larges. Cela peut provenir d'une trop grande quantité de défauts structuraux étendus. Face à ces difficultés, les nanofils peuvent apparaître comme une solution alternative. En effet, comme présenté dans le Paragraphe 1.1.4.2, malgré le fait qu'ils soient produits en hétéroépitaxie, le grand rapport surface sur volume aide à la relaxation des contraintes engendrées par le désaccord de paramètre de maille entre le substrat et le matériau, supprimant les dislocations.

**Croissance de nanofils** Les premières croissances colonnaires de nitrures standard par MBE ont été réalisées à peu près simultanément sur saphir [Yos97] et sur silicium [SG98], par croissance directe de GaN. Mais les recherches se sont focalisées sur la croissance spontanée sur silicium (111), peu coûteux, qui donne de très bons résultats : Les fils de GaN obtenus sont totalement relaxés, et ne présentent pas de dislocation ni de faute d'empilement, garantissant de



très bonnes qualités optiques [Cal00, Tch07]. Nous présenterons plus précisément leur croissance au Paragraphe 2.1.3. Cette stratégie de croissance MBE conduit à des fils auto-organisés, c'est-à-dire sans contrôle de la position des fils sur le substrat. Même si leur densité est modifiable (cf Paragraphe 2.1.3), le contrôle précis de leur position peut être intéressant. La croissance est induite à des positions définies par un masque déposé sur la surface (Selective Area Growth - SAG). La méthode la plus courante pour la croissance de nanofils GaN consiste à utiliser un substrat de GaN et un masque en titane, assurant une bonne sélectivité des zones de croissance [Sek08, Kis09].

Si la croissance de fils de GaN est très bien maîtrisée, en particulier sur silicium, en revanche celle de fils contenant de l'aluminium n'en est qu'à ces débuts.

Concernant les fils d'AlN pur, on ne rapporte la croissance de fils bien alignés que dans [Yan06] et [Ji09] par MOCVD sans catalyseur et dans [Lan10b] par MBE. Dans ce dernier cas, l'AlN étant en quasi-accord de maille avec le Si(111) (par la relation de coïncidence 4 : 5), la nucléation de fils n'est pas possible sur ce substrat. La croissance est donc réalisée sur SiO<sub>2</sub>/Si(001). La diffusion de l'aluminium est assurée par le recours à des conditions de haute température de croissance (900-950 °C) pour permettre la diffusion de l'aluminium. Les machines de MBE ne sont pas forcément prévues pour de telle température, qui engendre un échauffement excessif pouvant abîmer certaines parties, mécaniques en particulier telles que les roulements<sup>23</sup>. Nous verrons dans cette thèse un autre moyen de réaliser la croissance de fils d'AlN, en partant de fils de GaN.

Concernant les fils d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, des essais ont été reportés par MOCVD [Su05, Hon06] et MBE, mais aucune étude détaillée n'a été faite sur toute la plage de composition. La majorité des croissances par MBE ont été réalisées par nucléation directe sur Si(111). Une couche 2D est alors observée à la base des nanofils [Ris02a, Ris02b, Ris03, Cal07, Tou09, Kat09]. Les analyses préliminaires par diffraction de rayons X [Kat09] et cathodoluminescence [Ris02a] laissent supposer que cette couche est riche en aluminium. Park et al. obtiennent cependant des fils bien séparés par croissance directe sur Si(001), mais en se limitant à des faibles compositions d'aluminium (0-15 %) [Par06b]. Dans certains articles, la composition réelle des fils n'est pas déterminée, ou de manière imprécise (car considérant que l'énergie d'émission de luminescence est la valeur de la bande interdite, sans prendre en compte le décalage de Stokes ou la contrainte). Dans [Par06b, Ris02a, Ris02b, Ris03, Tou09] et [Kat09], c'est en combinant la cathodoluminescence, des techniques de diffraction X et/ou la spectroscopie Raman que la composition en Al est évaluée dans les fils. Il faut noter que sa détermination est souvent rendue difficile par la présence de la couche 2D entre les fils, qui perturbe les analyses macroscopiques sur des échantillons mesurés tels quels (sans report des fils sur un autre substrat).

Enfin, deux articles rapportent la croissance de fils d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N sur une base de fils de GaN, pour des compositions de moins de 50 % [All12, Wan12a]. Les auteurs montrent la formation spontanée d'une structure cœur-coquille, par des observations en microscopie électronique en transmission (en mode champ sombre à grand angle - HAADF). Des analyses chimiques par rayonnement X (EDX) indiquent que la coquille est très riche en aluminium. Cela est expliqué par la différence de diffusion entre le gallium et l'aluminium. Dans Allah et al. [All12], une analyse plus quantitative montre des variations de composition au sein du cœur et de la coquille, le long de l'axe du fil. Wang et al. [Wan12a] de leur côté mesurent une forte intensité de lumi-

23. On rapporte tout de même des croissances à 1600 °C pour du graphène après modification du porte-échantillon (probablement par insertion d'un grand nombre d'écrans thermiques) [Par10].



nescence des fils à température ambiante par rapport à des couches 2D de même composition. Ils déterminent une efficacité quantique interne de 58 et 38 % pour des fils de composition en aluminium entre environ 5 et 40 %. A titre de comparaison, Onuma et al. obtiennent de 0.3 à 0.07 % sur des couches 2D en variant la composition dans la même plage [Onu04]. Wang et al. expliquent cette différence par l'absence de dislocations ainsi que par la présence de la coquille de bande interdite plus grande, supprimant les recombinaisons non radiatives en surface du fil. Contrairement aux cas des croissances directes sur substrat, aucune de ces deux études ne se préoccupe de la présence d'une couche 2D (On notera simplement que Allah et al. présente une image de microscopie à balayage des fils vus sur la tranche, qui ne la laisse pas apparaître).

La croissance de longues sections filaires d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est donc peu développée jusqu'à présent. C'est un des buts de cette thèse de contribuer à la meilleure connaissance de la croissance de ce système. Les résultats seront présentés au Chapitre 4.

On notera que la littérature est un peu plus riche pour la croissance de nanofils d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , en particulier pour la fabrication de LEDs. La croissance de cet alliage subit les mêmes contraintes que l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  en terme de différences de diffusion entre les éléments (l'In jouant le rôle du Ga et le Ga celui de l'Al), mais avec le fait supplémentaire que l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  n'est pas un alliage thermodynamiquement stable. Lorsque la croissance est réalisée au sommet d'un fil de GaN, on observe des variations de structure selon le flux d'indium. Pour des flux jusque 30% d'indium, une relaxation élastique des contraintes conduit à une structure cœur-coquille, avec un cœur plus riche en indium. Ce cœur est induit par la nucléation d'une boîte quantique (par un mécanisme Stranski-Krastanov) au sommet du fil de GaN. Cette structure conduit à une luminescence importante, due à un phénomène de localisation des porteurs. Au delà de ce flux d'indium, l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ne présente pas de séparation de phase macroscopique, mais on observe une relaxation plastique avec la formation de fissures sur les flancs des fils, conduisant à une faible intensité de luminescence [Tou11, Tou12].

### 1.3.1.2 Croissance du nitrure de bore

**Croissance de couches épaisses** Les techniques de croissance épitaxiée du nitrure de bore hexagonal sont très peu développées. Par MBE, cela est en particulier dû au manque de sources de bore, cet élément ayant une température de fusion de 2075 °C (à comparer au 660 °C de l'aluminium)<sup>24</sup>. Au début de cette thèse, une seule équipe dans le monde, celle de Y. Kobayashi, avait publié quelques articles sur des couches de BN : [Kob08a, Kob08b, Kob07] en MOCVD et [Tsa09] en MBE (avec une vitesse de croissance de 65 nm/h). Cependant, face aux problèmes rencontrés avec les matériaux nitrure "standard" pour l'émission dans l'UV lointain comme nous l'avons présenté en 1.3.1.1, de plus en plus d'équipes s'y intéressent de part le monde. Ainsi l'équipe américaine de H.X. Jiang, après avoir beaucoup étudié la croissance et les propriétés du GaN et ses dérivés par MOCVD, publie depuis 2011 sur des couches de h-BN [Dah11, Maj12b, Maj12a]. La même méthode de croissance est utilisée par l'équipe de A. Henry en Suède, qui obtient du BN rhomboédrique (rBN), empilement cubique en hybridation  $sp^2$  [Chu11, Chu12]. Enfin une équipe du SIMAP à Grenoble développe depuis peu la croissance de BN par CVD haute température, méthode qu'elle maîtrise déjà pour l'AlN [Cou13, Ball12].

<sup>24</sup>. Des cellules de bore pour MBE existent pour du dopage. L'emploi d'un canon à électrons est nécessaire pour suffisamment chauffer la charge localement. Les flux obtenus sont suffisants pour doper, mais trop faibles pour avoir une vitesse de croissance correcte.

**Croissance de nanofeuillets** Le développement de croissance de feuillet de BN a été poussé par les recherches récentes sur le graphène comme nous l'avons présenté dans le Paragraphe 1.1.1. De nombreuses équipes développent maintenant la croissance par CVD de monocouches de BN [Son10, Shi10, Sut11, Ism12, Oro13, Kim13]. Les précurseurs peuvent être solides, liquides ou gazeux (voir [Chu12] pour un résumé des différents précurseurs possibles). L'épitanie est souvent réalisée sur la face dense d'un métal de transition (Cu, Ni, ...). Ces faces denses ((111) pour un métal de structure cubique face centrée, (0001) pour un de structure hexagonal compacte) présentent un faible désaccord de maille avec le h-BN (1.9% pour le Cu et -0.6% pour le Ni). Les métaux sont également utilisés pour leur capacité à catalyser la réaction de formation du BN. Par suite, la réaction s'interrompt après une monocouche, en particulier sur Ni, ce qui peut être un but, mais peut s'avérer frustrant si on veut observer l'évolution de propriétés en fonction du nombre de couches. Pour réussir à ne faire croître que quelques couches, les flux utilisés sont très faibles, et parfois dans des conditions ultra-vide ( $10^{-8}$  mbar) [Pre07, Sut11].

Ces travaux récents confirment les travaux de l'équipe de C. Oshima à Tokyo, Japon, qui, dans les années 90, s'intéressait déjà aux monocouches de BN [Nag95, Osh97], en lien avec celles du graphite. Elle montrait alors déjà qu'une monocouche de BN était bien en relation d'épitanie avec le Ni(111), et que la réaction s'arrêtait après une monocouche.

Comme on le voit, la croissance épitanie de nitrure de bore n'en est qu'à ces débuts. Les échantillons de BN étudiés dans cette thèse, et a fortiori les nanotubes, n'ont donc pas été fabriqués par épitanie. On va maintenant détailler les autres méthodes pertinentes en dehors de l'épitanie, ce qui nous amènera en conclusion à présenter les échantillons de BN étudiés dans cette thèse.

### 1.3.2 Croissance non épitanie : Cas des méthodes de synthèse des matériaux à base de nitrure de bore

#### 1.3.2.1 Matériau massif

**Sous forme de poudre** On a vu au Paragraphe 1.1.1 que le nitrure de bore avait des propriétés remarquables. Sa fabrication est donc relativement étendue dans l'industrie, mais sous forme de poudre ou pyrolytique et de pureté inférieure par rapport aux semiconducteurs. La poudre de BN est commercialisée par des entreprises de produits chimiques de laboratoire (comme Sigma-Aldrich) ou pour un marché particulier (Momentive, ESK ou Saint-Gobain pour l'industrie ou la cosmétique). Elle est alors fabriquée en faisant réagir à haute température (au moins 900 °C) de l'oxyde de bore ( $B_2O_3$ ), ou plutôt de l'acide borique ( $H_3BO_3$ , forme hydratée de l'oxyde de bore), ou encore le minerai naturel de borax (tétraborate de sodium -  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ), avec une source d'azote telle que la mélamine, l'urée ou l'ammoniac [Eng07, StG11]. On obtient alors du BN amorphe. On entreprend ensuite une recristallisation à plus haute température (1500-1600 °C) sous flux d'azote. On obtient alors des poudres composées de cristallites de quelques centaines de nm (Figure 1.23). De nombreuses autres méthodes ont été rapportées pour la synthèse de h-BN, mais aucune ne permet un bon contrôle de la cristallinité ni du taux d'impuretés. Pour un état de l'art complet sur la synthèse de poudre de h-BN depuis les débuts du contrôle de sa synthèse dans les années 60, on pourra consulter la thèse de Raul Arenal [Con05].

**Sous forme de monocristal** Un seul groupe au monde maîtrise la synthèse de monocristaux de nitrure de bore, et ce depuis 2004, par une méthode haute pression-haute température (HPHT) [Wat04]. La technique développée par le groupe de T. Taniguchi consiste à presser, sous



FIGURE 1.23: Image de microscopie optique de poudre de h-BN.

4 à 5 GPa vers 1600 °C, une poudre de nitrure de bore hexagonal dans un solvant de boronitride de baryum ( $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{N}_4$ ). Les cristaux obtenus, atteignant une taille de plusieurs centaines de micron dans le plan basal, ont une morphologie hexagonale [Tan07a]. Leur transparence atteste leur grande qualité cristalline et chimique. Cette même équipe a aussi réussi des synthèses selon le même procédé, mais à pression atmosphérique, en changeant de solvant (nickel avec un rendement très faible, ou un mélange nickel/molybdène ou nickel/chrome) [Kub07, Kub08]. Le choix du solvant s'avère important pour limiter les quantités d'impuretés dans les cristaux. Ils servent de pièges à l'oxygène ou au carbone grâce à la formation d'oxyde de baryum ou de carbure de molybdène selon que le solvant contienne du Ba ou du Mo.

### 1.3.2.2 Nanofeuillets

Les nanofeuillets peuvent être produits par CVD comme il a été présenté plus haut (en 1.3.1.2). Cependant de nombreux groupes ont appliqué au BN les techniques d'exfoliation (ou clivage) qui permettent d'obtenir le graphène. L'exfoliation tire partie de la faible liaison entre les plans, de type Van der Waals. Elle est relativement simple à mettre en œuvre, mais pas vraiment applicable à grande échelle et dont le résultat (taille, épaisseur) n'est pas forcément très bien contrôlé. On peut exfolier de quatre manières :

- Par clivage mécanique du h-BN, de la même manière que les travaux initiaux qui ont permis de mettre en évidence le graphène [Nov04]. Cette technique consiste à arracher une fine couche d'un cristal (un de ceux produits par l'équipe de T. Taniguchi) à l'aide d'un ruban adhésif (spécial salle blanche mais du scotch de bureau convient aussi parfaitement). L'opération est renouvelée sur les fragments de façon à les affiner au maximum. La technique est aussi opérationnelle à partir de poudre. Enfin, on reporte le scotch sur un substrat adéquat, en général du  $\text{SiO}_2$  sur silicium de façon à y déposer les plaquettes de différentes épaisseurs. Partant de graphite, on obtient facilement des monofeuillets (du graphène). Pour le h-BN, cela s'avère plus compliqué. En partant de poudre, les équipes de Zettl [Pac08] et de Kaiser [Mey09] obtiennent au mieux des couches de six feuillets, et de petite taille (quelques dizaines de micron, probablement limitée par la taille initiale des cristallites). Depuis 2010 cependant, des équipes arrivent à obtenir des monofeuillets [Lee10], en particulier à partir des cristaux HPHT de l'équipe de Taniguchi [Gan11, Gor11] pouvant atteindre des surfaces plus grandes (100 µm pour Gorbachev et al. [Gor11]).
- Par sonication dans différents solvants (DMF, EtOH, PmPV ou NMP). Les solvants interagissent fortement avec le nitrure de bore, jusqu'à séparer les feuillets, avec l'aide des ultrasons [Han08, Zhi09, Jin09a, Kri10]. La taille des plaquettes est toujours petite, même en partant des cristaux HPHT [Han08]. On peut cependant obtenir des monofeuillets [Han08, Kri10].
- Par voie chimique en fonctionnalisant avec une base de Lewis (PEG ou ODA) [Lin10]. Cette technique a le désavantage d'introduire beaucoup de produits organiques, ce qui est néfaste pour les propriétés optiques.

- Par broyage mécanique, selon une technique empruntée à la synthèse des nanotubes, mais elle endommage considérablement la structure cristalline [Li12].

Pour parvenir au monofeuillet, certains auteurs font suivre l'exfoliation par une gravure par un faisceau électronique dans un microscope électronique en transmission [Jim09a, Mey09, Sue12] ou par un plasma d'oxygène et d'azote (technique de RIE - Reactive Ion Etching) [Ale09]. La gravure par faisceau électronique, ne se faisant pas de façon homogène, présente le désavantage de créer des lacunes de bore dans le réseau de BN [Zob07, Kot10].

Il faut aussi noter une difficulté supplémentaire de caractérisation par rapport au graphène. En effet les nanofeuillets sont souvent déposés sur du  $\text{SiO}_2$  sur Si. Grâce à un phénomène d'interférences dans la couche de  $\text{SiO}_2$ , et en choisissant la bonne longueur d'onde d'excitation par rapport à son épaisseur, de fortes variations de contraste sont présentes en fonction du nombre de monocouches déposées. Une simple observation en microscopie optique permet ainsi de déterminer le nombre de monocouches de graphite [Bla07]. Cependant pour le BN, le contraste des couches les plus fines est beaucoup plus faible, compliquant leur repérage [Gor11].

### 1.3.2.3 Nanotubes

Les nanotubes se synthétisent par des techniques spécifiques que l'on peut classer en techniques à haute et très haute température.

**Les méthodes haute température ( $1000\text{ °C} < T < 2000\text{ °C}$ )** Il existe trois méthodes haute température de synthèse des nanotubes de BN :

- La décomposition en phase vapeur (CVD) a été décrite plus haut dans le cadre de la croissance épitaxiée. Ici, on utilise un plus grand nombre de précurseurs différents (contenant ou non le bore et l'azote dans le même composé) et un catalyseur métallique (souvent un oxyde), à des températures de l'ordre de  $1100\text{ °C}$ . Il n'y a pas réellement de substrat, les tubes se déposent sur les parois du réacteur. L'équipe de D. Golberg et Y. Bando ont synthétisé de nombreux tubes en suivant cette approche, alors nommée BOCVD (Boron Oxide CVD). La synthèse a lieu en deux étapes : dans un premier temps, l'oxyde métallique réagit avec de la poudre de bore pour former du  $\text{B}_2\text{O}_2$ , puis, dans un second temps, l'ammoniac est introduit dans le réacteur et réagit avec le  $\text{B}_2\text{O}_2$  formé. Cette dernière réaction aboutit à des tubes multiparois de gros diamètre (entre 20 et 100 nm). L'utilisation de MgO conduit à un faible rendement [Tan02], tandis qu'un mélange de MgO et de FeO l'augmente largement, le fer jouant le rôle de catalyseur [Zhi05]. L'équipe a récemment modifié la synthèse (en utilisant un oxyde de lithium  $\text{Li}_2\text{O}$ ), pour réduire le diamètre des tubes (à moins de 10 nm) et le nombre de feuillets tout en améliorant considérablement leur cristallinité [Hua11].
- Le broyage mécanique (ball milling) consiste à broyer à température ambiante de la poudre de h-BN ou de la poudre de bore avec de l'ammoniac, à l'aide de billes métalliques (contenant du fer qui sert de catalyseur). La poudre obtenue, dans un état amorphe et métastable, est ensuite chauffée vers  $1200\text{ °C}$ , pour aboutir à la formation de nanotubes multiparois. Le rendement est élevé mais la qualité cristalline médiocre, les tubes ayant une structure dite bambou si la température n'est pas adaptée. Cette méthode a surtout été utilisée par le groupe de Y. Chen en Australie [Che99a, Che99b].
- La méthode par substitution ou carbothermique consiste à chauffer (entre  $1000$  et  $1500\text{ °C}$ ) des nanotubes contenant du carbone (nanotubes de C, de  $\text{B}_4\text{C}$  ou de BNC) en présence d'oxyde de bore sous flux d'azote, conduisant à une réduction carbothermique, remplaçant les atomes de C par ceux de B et N. Cette méthode a été très étudiée par D. Golberg et



Y. Bando du NIMS au Japon, entre autres [Han98, Bar99, Han02]. Elle permet d'obtenir des tubes de même diamètre que les nanotubes de départ.

En définitive, toutes ces méthodes ne permettent d'obtenir que des nanotubes multiparois, dont la cristallinité n'est pas toujours contrôlée. Deux méthodes se distinguent, qui ont été mises en œuvre par l'équipe de D. Golberg, et qui permettent d'obtenir des tubes de petit diamètre : la méthode par substitution à partir de nanotubes de carbone monoparoi [Gol99] et la synthèse récente par CVD à partir de  $\text{LiO}_2$  [Hua11]. Il semble cependant que le rendement et la reproductibilité soient incertains.

**Les méthodes très haute température ( $> 2000^\circ\text{C}$ )** Ces méthodes consistent à créer à très haute température une vapeur réactive de bore et d'azote sous forme d'un plasma, et à la refroidir dans un fort gradient de température. Les deux principaux moyens de monter à aussi haute température sont l'arc électrique et un laser haute puissance. Ces techniques sont les seules connues à ce jour qui permettent d'obtenir des tubes monoparoi.

- L'arc électrique consiste à créer un arc électrique entre deux électrodes par l'application d'une tension de quelques dizaines de volts. Il y a alors consommation de l'anode avec formation d'un plasma (dont la température est proche de  $6000^\circ\text{C}$ ), et le dépôt sur la cathode contient les nanotubes. La synthèse de nanotubes de carbone utilise des électrodes en graphite, conducteur. Le nitrure de bore, étant isolant, ne peut pas constituer les électrodes. Cette difficulté a été contournée de différentes façons. La toute première synthèse a été réalisée en utilisant des électrodes en métal et en évitant l'anode pour la remplir de poudre de BN [Cho95]. La seconde tentative, qui a conduit aux premiers tubes monoparoi, a utilisé des électrodes en borure métallique sous atmosphère d'azote [Loi96]. Les tubes sont tout de même en général multiparois.
- Dans le cas de l'ablation et vaporisation laser, il s'agit d'utiliser un laser haute puissance (laser  $\text{CO}_2$  continu, YAG ou excimer pulsé à haute cadence) pour vaporiser une cible de nitrure de bore, dans une atmosphère d'azote. La plupart des procédés ne produisent pratiquement que des multiparois, sauf le réacteur de synthèse de l'Onera qui produit uniquement des tubes monoparoi [Lee01]. Les tubes obtenus sont courts (quelques centaines de nanomètres). Une dernière méthode a été développée par l'équipe de C. Park et K. Jordan juste avant le début de cette thèse (nommée la méthode "pressurized vapor/condenser" par ses auteurs), qui s'apparente à la vaporisation laser, mais les auteurs partent d'une cible de bore. Cette méthode permet de fabriquer de grande quantité de tubes de petit diamètre constitués d'un petit nombre de parois (de 1 à 10), et très longs [Smi09].

Dans ces méthodes de croissance, les tubes de BN croissent à partir de particules de bore liquide. Pour une revue complète de toutes les méthodes et références sur la synthèse des nanotubes de nitrure de bore, on pourra consulter la thèse de Raul Arenal [Con05] ou les articles de revues [Are10, Yap09].

### 1.3.3 Conclusion : Présentation des échantillons étudiés

Nous avons donc vu que les méthodes de synthèse des nitrures standard sont bien développées par épitaxie et permettent la croissance de couches hétéroépitaxiées. Cependant ces dernières souffrent d'une grande densité de défauts structuraux. Ceci est en particulier un problème pour l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Les nanofils peuvent apparaître comme une solution alternative mais il existe peu d'études poussées. Ainsi nous proposons une étude sur des nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  synthétisés

par PAMBE sur des nanofils de GaN. Leur croissance ayant fait partie de ce travail de thèse, les échantillons seront présentés en détail dans la partie des résultats qui leur est consacrée (Chapitre 4).

L'AlN souffre du même problème. Nous l'avons synthétisé en nanofils par la même méthode que les nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . La présentation succincte de la structure de ces nanofils d'AlN, ainsi que de celle des autres échantillons d'AlN étudiés pour comparaison, sera faite en préliminaire de l'étude de leurs propriétés optiques (Paragraphe 3.1.2).

Concernant le nitrure de bore, nous avons vu que la croissance de ce matériau est moins aboutie. Afin d'étudier au mieux les propriétés optiques, il convient d'étudier un matériau le plus pur possible. Cela n'étant pas toujours possible, nous avons comparé différentes sources d'échantillons (donc avec différentes morphologie, qualité cristalline et pureté), afin d'en tirer des conclusions générales. Nous allons maintenant présenter ces différents échantillons, que ce soit pour le h-BN, pour les nanotubes ou pour les nanofeuillets.

### h-BN

Au début de ce travail nous avons réussi à nous procurer un cristal de h-BN synthétisé par T. Taniguchi par HPHT [Tan07a], présenté Paragraphe 1.3.2.1 (Figure 1.24a). Les taux d'impuretés résiduelles de carbone et d'oxygène ont été mesurés par analyse SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) sur des échantillons similaires. Les deux taux sont chacun inférieurs à  $10^{18}$  atomes/cm<sup>3</sup>, ce qui correspond à un niveau de dopage habituellement utilisé dans les semiconducteurs [Tan07a]. Le cristal que l'on a étudié était blanc (et non transparent), sûrement lié au fait que la qualité de la surface n'était pas parfaite car elle se détériore facilement. Afin d'étudier ce cristal en luminescence à basse température, il a été collé avec de la laque d'argent sur une plaque de cuivre (Figure 1.24b). Il faut noter que le collage d'un cristal est irréversible, l'enlever conduirait à l'exfolier. Dans la suite, cet échantillon sera appelé "cristal HPHT".

Les études précédentes de l'équipe du LEM ont été effectuées sur de la poudre. Elles ont montré que la poudre de l'entreprise Aldrich est celle qui présente les meilleures propriétés optiques [Jaf08a]. Je comparerai donc mes résultats avec celle-ci. Elle présente une pureté de 98%. Il a été estimé par diffraction X que les cristallites sont anisotropes avec une taille selon  $\vec{c}$  de 90 nm et dans le plan des feuillettes de 200 nm [Jaf08a]. Au cours de cette thèse, via une collaboration avec l'équipe de B. Plaçais du LPA, nous avons utilisé une autre poudre présentant des cristallites avec une meilleure planéité, propriété particulièrement intéressante en vue de l'exfoliation du BN pour la fabrication d'échantillons de nanofeuillets<sup>25</sup>. La poudre est fabriquée

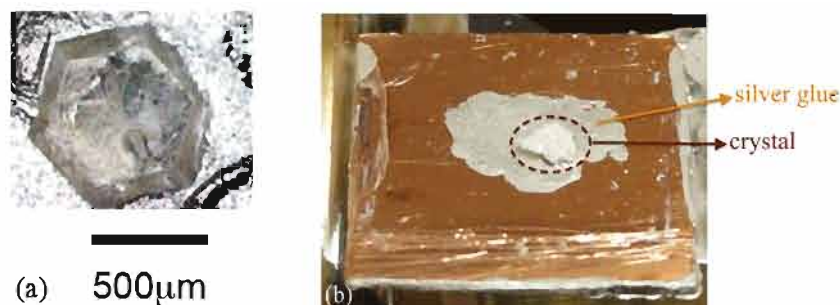


FIGURE 1.24: Photographie de cristaux de l'équipe de Taniguchi ("cristal HPHT") (a) juste après synthèse, tiré de [Tan07a], et (b) sur un support en cuivre (de 15 mm de côté) en vue des caractérisations optiques.

25. La différence se voit d'ailleurs déjà à l'œil nu, cette nouvelle poudre étant brillante tandis que celle d'Aldrich



par l'entreprise Saint-Gobain Ceramic Materials. La poudre choisie est la plus pure avec une dimension dans le plan basal la plus grande (la TRÈS BN PUHP1108). Sa pureté est de 99.8 %, avec 0.2 % d'O<sub>2</sub>, 0.02 % de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et moins de 1 ppm de métaux lourds<sup>26</sup> [StG11]. La méthode exacte de synthèse est secrète, la seule information que j'ai réussi à obtenir est qu'elle utilise du borax à une température supérieure à 1600 °C. Ses propriétés optiques seront comparées à la poudre Aldrich et au cristal HPHT.

Afin de les étudier optiquement, les poudres sont mises en solution dans l'éthanol et déposées sur un substrat de silice fondue UV (pour les études de photoluminescence) ou sur une grille de microscopie électronique (pour les études de microscopie électronique et de cathodoluminescence). Les résultats sur le h-BN sont présentés au Chapitre 3 (en 3.2).

## Nanotubes de BN

L'analyse bibliographique présentée plus haut montre qu'il existe peu d'échantillons de nanotubes de très bonne qualité structurale. Trois types d'échantillons différents ont donc été étudiés.

- Les tubes du premier échantillon seront appelés dans cette thèse tubes multiparois (ou multifeuillets). Ils proviennent de l'équipe de D. Golberg (NIMS, Japon), via une synthèse BOCVD, à partir de bore, de NH<sub>3</sub> et de MgO [Tan02]. Les tubes présentent entre 20 et 120 feuillets, ce qui correspond à des diamètres entre 20 et 150 nm. Les échantillons ont été purifiés par une méthode développée et réalisée par cette même équipe [Zhi06]. Celle-ci consiste (Figure 1.25) tout d'abord à dissoudre le catalyseur (le magnésium) dans un bain d'acide, puis à enrober les tubes d'un polymère de façon à les solubiliser, tandis que les impuretés (particules de BN, fibres, ...) précipitent (technique dite de polymer wrapping).
- Les tubes du deuxième échantillon seront appelés dans cette thèse tubes de quelques feuillets. Ils sont fournis par l'équipe de C. Park (NASA, USA) par la méthode de "pressurized vapor/condenser" s'apparentant à la vaporisation laser [Smi09]. Elle permet d'obtenir des tubes longs et fins, à partir de bore et d'azote. Ils ont entre 1 et 10 feuillets, pour un diamètre entre 1 et 20 nm, la plupart des tubes faisant entre 1.5 et 4 nm. Les tubes monoparois ont des diamètres compris entre 1 et 3 nm. Une étude statistique par les auteurs de la synthèse indique que la plupart des tubes sont des bi-parois [Zhe12]. Les auteurs ont essayé de mesurer leur longueur. N'y parvenant pas, ils en déduisent qu'ils font plus de 100 μm. Ces échantillons comportent très peu d'autres nanostructures de BN (mis à part quelques coques remplies de bore). Ils sont donc étudiés sans purification.
- Les derniers tubes dont nous parlerons seront appelés tubes monoparois. Ils ont été synthétisés à l'ONERA par vaporisation laser à partir de poudre de BN. Ils ont été très étudiés dans la thèse de R. Arenal [Con05]. Ils ont un diamètre entre 1 et 3 nm, pour moins de 1 μm de long. Il y a beaucoup d'acide borique (environ 50 % du poids) et un grand nombre de sous-produits (particules de bore et/ou d'oxyde de bore, des éclats de BN et des coques) et

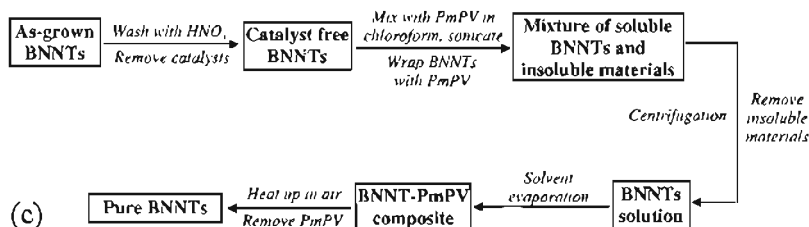


FIGURE 1.25: Procédé de purification des nanotubes multiparois de D. Golberg. Tiré de [Zhi06].

est mate.

26. soit  $10^{20}$  atomes/cm<sup>3</sup> d'O,  $10^{18}$  molécules/cm<sup>3</sup> de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et  $10^{16}$  atomes/cm<sup>3</sup> de métaux lourds.

quelques impuretés (borate de calcium, BN amorphe, silice et carbone amorphe). Une purification des échantillons a été tentée comme on le verra au Chapitre 5 (Paragraphe 5.2.7.2).

Pour étudier les tubes, ils sont mis en solution dans l'éthanol et déposés sur un substrat de silice fondue UV ou grille de microscopie électronique. Les résultats sur leurs propriétés optiques ont été obtenus avec l'aide d'un post-doctorant au LEM, Hanond Nong, et sont présentés au Paragraphe 5.2.

### Nanofeuillets de BN

Là aussi, l'étude bibliographique faite sur l'obtention des feuillets très minces de BN au Paragraphe 1.3.2.2 a montré que ce n'est pas simple. Dans cette thèse, nous avons entrepris les premiers essais dans notre équipe par exfoliation par clivage mécanique. Les échantillons ont été préparés par Andreas Betz de l'équipe de Bernard Plaçais du LPA (Laboratoire Pierre Aigrain - ENS Ulm) [Bet12]. Cette étude préliminaire a été faite par exfoliation de poudre Saint-Gobain, étudiée aussi en massif.

Les résultats présentés ont été obtenus sur des nanofeuillets placés sur un wafer de Si recouvert de 90 nm de SiO<sub>2</sub> selon la technique standard présentée en 1.3.2.2. L'épaisseur de SiO<sub>2</sub> a été choisie pour permettre un contraste maximum pour voir les plaquettes de BN [Gor11]. Ce substrat a des croix en Cr/Au, créées par lithographie UV et évaporation par effet Joule [Bet12]. Ces marques facilitent la localisation des plaquettes, pour permettre de les repérer pour les différentes mesures à effectuer sur une plaquette donnée. Avant le dépôt de BN, le wafer est nettoyé chimiquement avec de l'acétone et de l'isopropanol, suivi par quelques minutes d'exposition à un fort plasma d'O<sub>2</sub> (60 W,  $P \leq 12$  nbar). Cette dernière étape élimine la plupart des contaminants mais rend la surface du SiO<sub>2</sub> hydrophile [Nag11]. Cela a le désavantage de faciliter l'intrusion d'une fine couche d'eau entre les plaquettes et le substrat. Ce problème est bien connu dans le cas du graphène sur SiO<sub>2</sub> [Ish07, Nag11] et a déjà été mentionné pour le h-BN sur SiO<sub>2</sub> [Gor11]. Nous verrons que cela a compliqué nos mesures d'épaisseur des plaquettes.

Il est intéressant de faire des observations en TEM des plaquettes. Cela demande une étape supplémentaire et utilise la méthode de transfert par intercalation (wedging transfer method [Sch10]). L'équipe de B. Plaçais au LPA le fait habituellement pour transférer une plaquette sur un autre substrat de Si. Nous leur avons demandé de les reporter sur des grilles de microscopie électronique standard (voir Figure 2.13), mais la méthode n'est pas directement transférable et demande donc un développement particulier. Ainsi nous limiterons notre étude à des échantillons exfoliés sur SiO<sub>2</sub> sur Si.

L'étude des propriétés optiques a été menée lors du stage de Jorge Loayza au LEM et au GEMaC [Loa12] et est présentée au début du Chapitre 5.



## Détails expérimentaux

Dans ce chapitre, nous allons détailler les méthodes expérimentales utilisées dans cette thèse. Nous commencerons par la méthode utilisée pour la synthèse des nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , l'épitaxie par jets moléculaires, en détaillant les mécanismes ayant cours pendant la croissance. Puis nous détaillerons les moyens de caractérisations structurales entreprises sur les échantillons d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  comme de BN, principalement la microscopie électronique. Enfin les différentes techniques et montages utilisés pour étudier les propriétés optiques seront présentés. De nombreux microscopes électroniques et banc optiques ayant été utilisés, nous insisterons sur la spécificité de chacun.

### Sommaire

|         |  |    |
|---------|--|----|
| 2.1     | Méthode de croissance : Epitaxie par jets moléculaires assistée par plasma . . . | 52 |
| 2.1.1   | Présentation de la machine de MBE . . . . .                                      | 52 |
| 2.1.2   | Procédures de préparation des échantillons et calibrations . . . . .             | 54 |
| 2.1.2.1 | Préparation des échantillons avant croissance . . . . .                          | 54 |
| 2.1.2.2 | Calibration de la température du substrat de Si(111) avec le RHEED . . . . .     | 54 |
| 2.1.2.3 | Calibration des flux atomiques : oscillations RHEED . . . . .                    | 56 |
| 2.1.3   | Croissance de nanofils de GaN . . . . .  | 58 |
| 2.1.4   | Croissance d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . . . . .                     | 61 |
| 2.2     | Caractérisations structurales : Microscopie électronique . . . . .               | 63 |
| 2.2.1   | Microscopie électronique à balayage - MEB . . . . .                              | 64 |
| 2.2.2   | Microscopie électronique en transmission à balayage - STEM . . . . .             | 65 |
| 2.2.3   | Microscopie électronique en transmission - TEM . . . . .                         | 66 |
| 2.2.3.1 | Diffraction . . . . .  | 66 |
| 2.2.3.2 | Imagerie . . . . .   | 68 |
| 2.2.4   | Spectroscopie dans un microscope électronique : EDX et CL . . . . .              | 70 |
| 2.2.4.1 | Spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X - EDX . . . . .              | 70 |
| 2.2.4.2 | Cathodoluminescence - CL . . . . .   | 71 |
| 2.2.5   | Préparation des échantillons . . . . .   | 71 |
| 2.3     | Caractérisations optiques . . . . .  | 72 |
| 2.3.1   | Photoluminescence . . . . .  | 72 |
| 2.3.1.1 | Montage avec le laser à 244 nm . . . . .   | 72 |
| 2.3.1.2 | Montage avec le laser à 193 nm . . . . .   | 74 |
|         | Montage de macroPL . . . . .   | 74 |
|         | Montage de microPL . . . . .   | 76 |
| 2.3.2   | Excitation de la photoluminescence . . . . .                                     | 77 |
| 2.3.3   | Cathodoluminescence . . . . .  | 77 |
| 2.3.3.1 | CL dans un MEB . . . . .   | 78 |

## 2.1 Méthode de croissance : Epitaxie par jets moléculaires assistée par plasma

### 2.1.1 Présentation de la machine de MBE

Les échantillons d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  étudiés dans cette thèse ont été synthétisés par épitaxie par jets moléculaires assistée plasma (PA-MBE), sur une machine de la compagnie Méca2000 (Vinci Technologies). Comme expliqué en 1.3.1.1 et représenté sur la Figure 2.1, l'enceinte est placée sous ultra-vide, grâce à un étage de pompage constitué de deux pompes turbomoléculaires et d'une pompe primaire, qui permet d'atteindre  $10^{-8}$  mbar, complété par une pompe ionique pour finalement atteindre  $10^{-10}$  mbar. Les conditions d'ultra-vide assurent un déplacement des atomes en conditions balistiques (leur libre parcours moyen est supérieur aux dimensions du bâti). Comme on souhaite le moins d'impuretés possibles (d'oxygène en particulier), deux sas (un d'introduction, voyant l'air, et un restant à  $10^{-8}$ - $10^{-10}$  mbar) permettent d'introduire et de sortir les échantillons. Les dernières impuretés présentes dans le bâti sont piégées par un panneau froid dans lequel circule de l'azote liquide. Ce dernier permet aussi de refroidir le bâti autour des cellules, qui sont placées à plus de  $800^\circ\text{C}$  pendant les croissances.

Les cellules contiennent des charges des éléments métalliques purs, placées dans des creusets en pBN. La température de chaque cellule est choisie de telle sorte que la pression partielle des atomes de la phase gazeuse située au-dessus de la charge soit de l'ordre de  $10^{-7}$ - $10^{-6}$  mbar. La cellule d'azote forme, grâce à une onde radio-fréquence, un plasma d'azote. Cela permet d'activer le diazote gazeux en le dissociant pour obtenir de l'azote atomique. Comme seulement 1% des molécules de  $\text{N}_2$  sont dissociées par le plasma, afin d'avoir un flux réel d'atomes d'azote du même ordre de grandeur que les flux métalliques, le flux d'azote est réglé à une pression de  $10^{-5}$  mbar. Cela nous place en limite des conditions balistiques. Les conditions utilisées, optimisées et gardées constantes, sont un flux de  $\text{N}_2$  de 0.6 sccm et une puissance RF de 300 W. Les flux métalliques

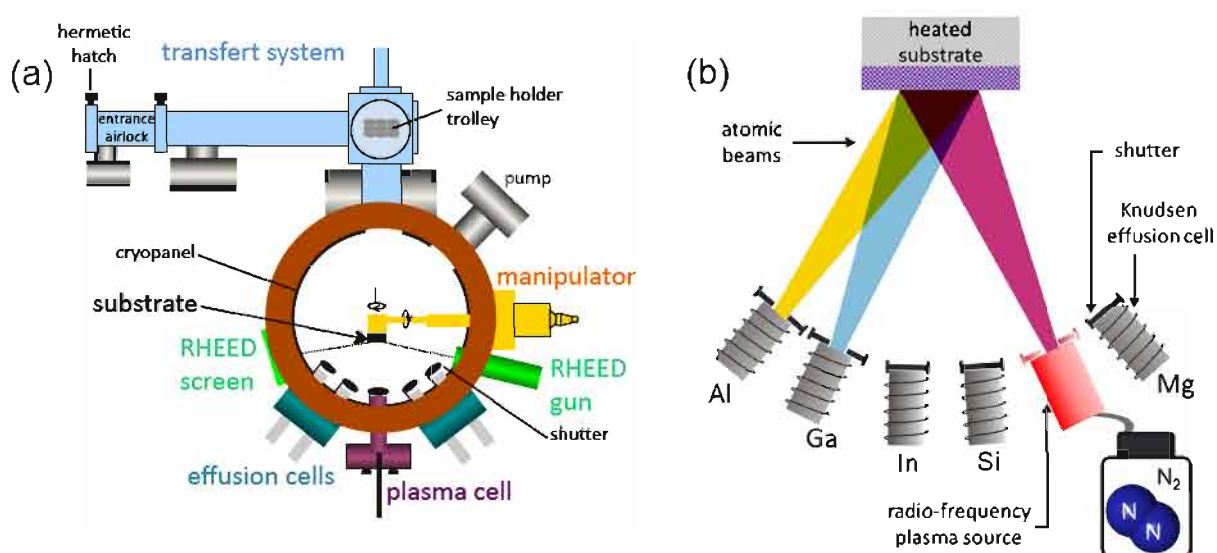


FIGURE 2.1: (a) Schéma de la machine MBE de Méca2000 utilisée. (b) Schéma de principe de la disposition des cellules et flux autour de l'échantillon. Tiré de [Hes12a].



peuvent être mesurés par une jauge de pression, mise à la place de l'échantillon. Cette mesure n'est cependant pas très précise et ne permet pas de connaître la quantité d'azote actif. Les flux sont en fait déduits de la vitesse de croissance d'une couche de GaN (pour la calibration du gallium - d'AlN pour celle de l'aluminium) en in-situ, grâce à des oscillations de l'intensité du cliché de diffraction électronique en fonction du remplissage de la couche, détaillées en 2.1.2.3. Enfin un cache permet de contrôler la sortie des atomes en phase gazeuse de chaque cellule.

Les différentes cellules sont placées selon un arc de cercle, dont le centre est l'échantillon, de telle façon que leurs flux atomiques, en forme de poire, convergent en un même point, au centre de l'échantillon. Ce dernier est dans notre cas un wafer 2 pouces de silicium (111). Afin de garantir la meilleure homogénéité possible des flux sur le substrat, il est en rotation (à environ 5 tours/min) et chauffé par rayonnement en face arrière par un four constitué d'un filament de tungstène. Le wafer est placé sur un support troué en molybdène (un molybloc), méthode dite "indium-free", au contraire de la méthode souvent employée pour des échantillons de plus petite taille qui sont collés à l'indium par capillarité. Le contrôle de la température de croissance se fait par un thermocouple en contact avec l'arrière du substrat. Cependant cette méthode n'est ni précise ni reproductible. En effet, le thermocouple crée un point froid sur l'échantillon, est sensible au rayonnement du four, et son contact varie selon le molybloc utilisé et sa rotation. Ainsi, dans le cas d'un substrat en silicium, on préfère employer une technique de mesure in-situ mais indirecte, fondée sur le temps de désorption des atomes de gallium sur le Si, que l'on détaillera en 2.1.2.2. Il est à noter que la température du substrat est inhomogène et dépend de la géométrie du four et des filaments. Le four Createc, constitué d'un filament rond, utilisé pour les premiers échantillons fabriqués dans cette thèse (jusqu'au N1805), induit une diminution monotone de la température d'environ 20 °C entre le centre et le bord du wafer. A l'inverse, avec le four Meca2000 à filament plat utilisé pour les derniers échantillons (à partir du N1814), la température était maximale à environ 8 mm du centre.

Enfin, la surface de l'échantillon est contrôlée in-situ par diffraction électronique en incidence rasante (Reflection High Energy Electron Diffraction - RHEED) à l'aide d'un canon à électrons (accélérés à 32 kV), dont le faisceau collimaté de quelques millimètres arrive sur l'échantillon avec un angle de 2-3°. Le diagramme de diffraction, résultant de l'interaction avec les premières couches atomiques de la surface de l'échantillon, est observé sur un écran phosphorescent, dont l'enregistrement en direct via une caméra permet de faire une analyse numérique<sup>1</sup>. Vue la géométrie du faisceau électronique par rapport à l'échantillon, on obtient de l'information sur les plans cristallographiques contenant l'axe perpendiculaire à la surface de l'échantillon (l'axe [111] dans le cas du substrat de silicium, et l'axe  $\bar{c}$  dans le cas des nitrures wurtzite). En tournant l'échantillon sur lui-même (en changeant d'angle azimutal), on peut avoir le diagramme de diffraction de quelques plans denses ((11 $\bar{2}$ ) et (1 $\bar{1}$ 0) du Si(111), et (11 $\bar{2}$ 0) et (10 $\bar{1}$ 0) des nanofils). Le diagramme de diffraction correspond à l'intersection de la sphère d'Ewald (de centre le point d'intersection du faisceau incident avec l'échantillon, et de rayon  $k_0 = 2\pi/\lambda_{e^-}$ <sup>2</sup>) avec le réseau réciproque, transformée de Fourier du réseau direct du cristal. Dans le cas d'une surface parfaitement plane et monocristalline (Figure 2.2), le réseau réciproque vu au RHEED est la transformée de Fourier d'un réseau 2D (la surface), et est donc un réseau de lignes perpendiculaires à la surface de l'échantillon. Le rayon de la sphère d'Ewald étant bien plus grand que les distances caractéristiques du réseau réciproque, le diagramme de diffraction observé est un réseau de lignes, parallèles à la direction perpendiculaire à la surface. Si la surface est non lisse (à

1. via le logiciel AnaRheed, développé par Y. Curé à NPSC.

2.  $\lambda_{e^-}$  la longueur d'onde des électrons, égale à 0.0675 Å pour une tension d'accélération de 32 kV.

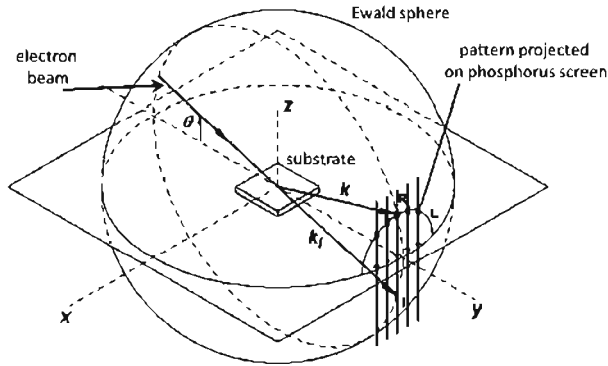


FIGURE 2.2: Principe de la diffraction en incidence rasante (RHEED). Tiré de [Hes12a].

cause de la rugosité, ou de la présence d'îlots ou de nanofils), alors on aura un réseau réciproque 3D et le diagramme de diffraction sera un réseau de points. Si la surface est polycristalline, à cause des désorientations aléatoires du réseau cristallin, le diagramme de diffraction est constitué de cercles. Les distances entre points, lignes... ,  $\Delta x$ , sont directement reliées aux distances du réseau direct  $d_{hkl}$  par :

$$\Delta x = \lambda_e D / d_{hkl}, \quad (2.1)$$

avec  $D$  la distance échantillon - écran. L'information donnée par le RHEED est essentielle pour suivre le front de croissance au fur et à mesure. Elle nous permet de calibrer un certain nombre de paramètres : la température du substrat avant croissance et les flux atomiques, que nous allons maintenant décrire.

## 2.1.2 Procédures de préparation des échantillons et calibrations

### 2.1.2.1 Préparation des échantillons avant croissance

Les croissances des nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et plus généralement à base de GaN sont faites sur substrat de Si(111) de 2 pouces. Avant de les introduire dans la chambre, le wafer est désoxydé dans du HF à 10%. Il est immédiatement placé sur le molybloc et introduit dans le sas d'introduction, puis, après mise en équilibre des pressions, dans la chambre de croissance. Le substrat est dégazé à 300 °C pendant 15 minutes, puis à 750 °C jusqu'à l'apparition en RHEED de la reconstruction  $7 \times 7$  du Si(111), indiquant la complète désorption du résidu de  $\text{SiO}_2$  et la propreté de la surface (voir le paragraphe suivant). L'étape suivante lors de la préparation d'un échantillon est la détermination précise de la température du substrat. Cela se fait par la mesure du temps de désorption du gallium. Cette méthode nous donne une mesure relative mais précise de la température (voir le paragraphe suivant pour les détails). Après cela, on peut commencer la croissance en démarrant la cellule plasma azote et en ouvrant les caches des différentes cellules, mises à la bonne température pour avoir les flux voulus.

### 2.1.2.2 Calibration de la température du substrat de Si(111) avec le RHEED

La calibration de la température du substrat de Si est basée sur la présence d'une reconstruction de surface. Un tel phénomène a lieu sur une surface monocristalline lorsqu'elle est propre et sans impureté (donc typiquement en conditions d'ultra-vide). Il est lié à un réarrangement des atomes sur quelques monocouches pour minimiser l'énergie de surface en évitant les liaisons pendantes. Le réarrangement dépend de la température. Sur Si(111) entre 600 et 850 °C, c'est une reconstruction  $7 \times 7$ , c'est-à-dire que la maille 2D de la surface devient sept fois plus grande que la maille initiale (qui est celle du matériau massif) dans les deux directions des vecteurs de base de la maille élémentaire (voir sa structure Figure 2.3a telle que vue par microscopie

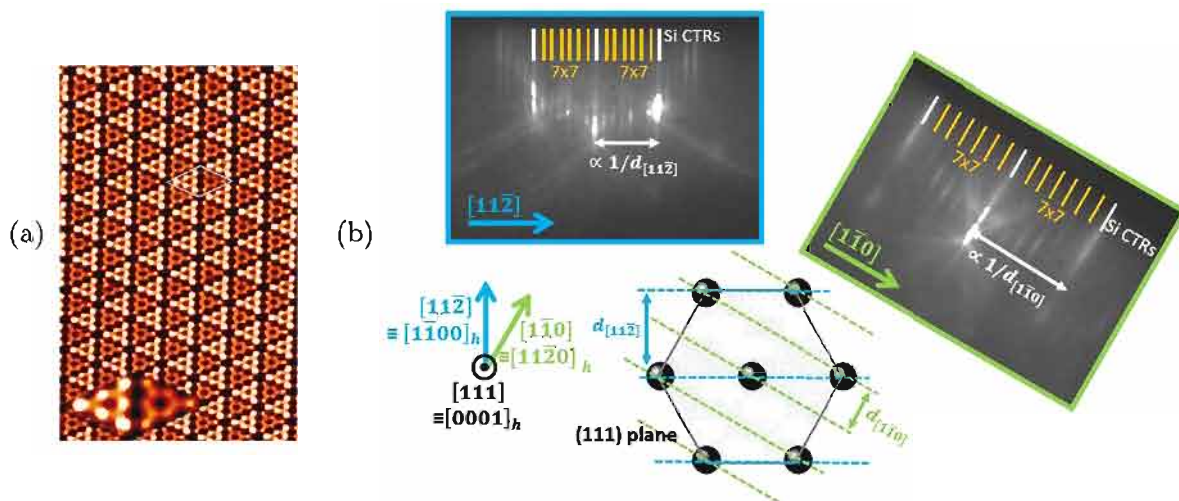


FIGURE 2.3: (a) Image de microscopie à effet tunnel (STM) de la reconstruction  $7 \times 7$  de la surface du silicium (111). (b) Images RHEED du substrat propre de silicium selon les azimuts  $[11\bar{2}]$  et  $[\bar{1}10]$ . Tirés de (a) [Wan08] et (b) [Hes12a].

par effet tunnel). Cette maille sept fois plus grande est aussi mise en évidence par diffraction RHEED, avec l'apparition de six lignes régulièrement espacées entre chaque ligne du matériau massif (voir la Figure 2.3b, les lignes surlignées en blanc sont les lignes reliées au massif, tandis que celles en jaune sont celles liées aux atomes de surface).

La calibration est faite par la mesure du temps de désorption du gallium [Lan10a, Tou12]. Cette méthode consiste à déposer du gallium sur le substrat de Si(111) nu, ce qui a pour conséquence de faire disparaître sa reconstruction  $7 \times 7$ . La désorption progressive du Ga provoque sa réapparition. La mesure de l'intensité des lignes de reconstruction nous permet de suivre le phénomène au cours du temps. Le profil d'intensité est représenté Figure 2.4a. La zone bleue B représente la période de dépôt du Ga (10s) avec un flux de 0.3 ML/s, où l'on observe d'abord une diminution forte et rapide de l'intensité diffractée, pour ensuite se stabiliser. Une fois le cache fermé (ligne rouge entre B et C), l'intensité remonte progressivement (zone C) jusqu'à un palier. Après un point d'inflexion (ligne bleue entre C et D), l'intensité remonte jusqu'à redevenir constante (zone D). On remarque que l'intensité des lignes de reconstruction est au final plus importante qu'initialement, ce qui indique une surface plus propre. Cela est dû au fait que la désorption du Ga aide à enlever les derniers résidus d'oxyde (de Si) présents en surface.

Sur la Figure 2.4b, ce profil a été enregistré pour différentes températures de substrat, avec le même temps de dépôt et flux de Ga (entre les lignes rouges). On remarque que la position dans le temps du point d'inflexion varie fortement avec la température. Ainsi la plage de temps C est une mesure fiable et reproductible de la température. De plus, c'est une mesure robuste. En effet, G. Tourbot a montré que quelque soit le temps de dépôt du Ga (entre 3 et 60s) dans cette plage de température et avec ce flux, le temps de désorption est identique [Tou12]. Cela est dû à l'existence d'une auto-régulation de la quantité de Ga en surface du Si, avec un équilibre entre la quantité d'atomes déposés et désorbés. Ce comportement est mis en évidence par l'intensité constante à la fin de la zone B. G. Tourbot a déterminé que la couche de Ga est alors d'environ 0.5 monocouches [Tou12], ce qui correspond à l'ordre de grandeur donné dans la littérature [Kim07]. Cela est vrai pour la gamme de température où le point d'inflexion est

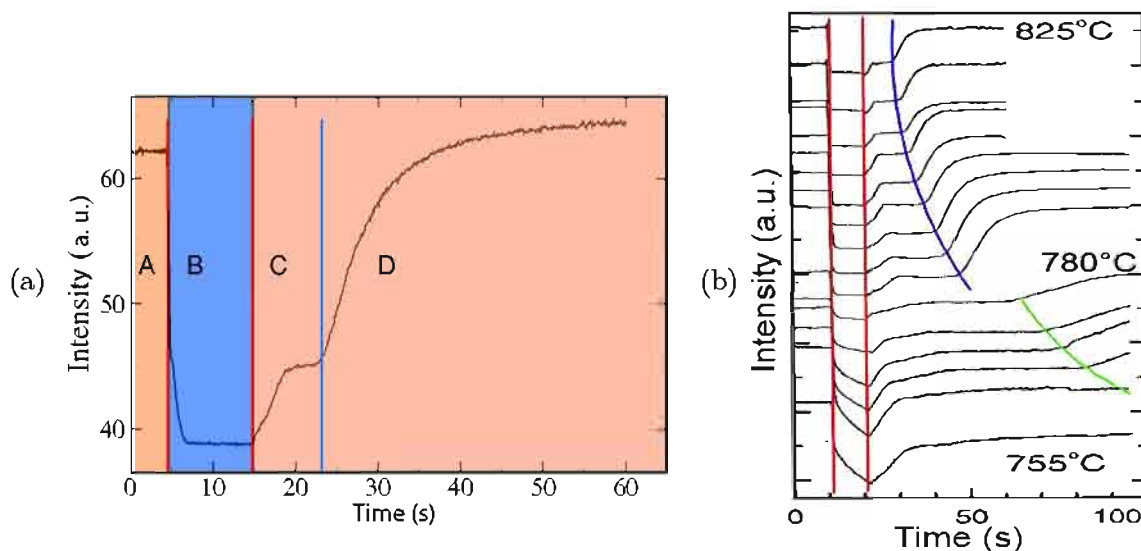


FIGURE 2.4: (a) Evolution de l'intensité diffractée des lignes de la reconstruction  $7\times 7$  du Si(111) lors du dépôt de gallium (zone bleue B) en fonction du temps. (b) Evolution de ce profil en fonction de la température du substrat (par pas de  $5^\circ$ ). Les lignes rouges délimitent le temps de dépôt du Ga, tandis que les lignes bleue et verte indiquent la position du point d'inflexion (en bleu pour les températures avec la présence d'un régime d'auto-régulation, et en vert, d'un régime d'accumulation, pendant le dépôt de Ga). Tirés de [Lan10a].

marqué d'un trait bleu sur la Figure 2.4b, qui est celle de la croissance des fils de GaN<sup>3</sup>.

Nous avons noté plus haut que la température du substrat est inhomogène le long du rayon. Aussi cette mesure est reproductible d'un échantillon à l'autre uniquement si la mesure est faite toujours au même endroit sur le wafer, et idéalement au centre.

En définitive, cette mesure est précise, robuste et reproductible, mais relative. En effet les températures indiquées sur la Figure 2.4b sont celles données par le thermocouple, qui ne sont pas précises (voir plus haut). Néanmoins, Mata et al. [Mat11] et K. Hestroffer [Hes12a] ont le plus précisément possible déterminé la relation entre le temps de désorption et la température réelle du Si(111). Des croissances se déroulant avec un temps de désorption du Ga entre 7 et 8 s de désorption correspond à 810-820 °C en réel (et entre 830 et 880 °C en température mesurée par le thermocouple, suivant le four et le molybloc). Cette concordance étant faite avec quelques approximations et moyennes (la référence absolue est à  $\pm 20^\circ\text{C}$ ), nous donnerons les températures de substrat en "temps de désorption du gallium" et non en degrés. L'incertitude de la mesure du temps de désorption, sur un échantillon donné, est de quelques dixièmes de secondes. Comme nous verrons que cette incertitude est de l'ordre de grandeur de la précision nécessaire pour assurer des croissances reproductibles de nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , il faudra être le plus précautionneux possible (en s'assurant par exemple que le faisceau RHEED pointe toujours au même endroit d'un échantillon à l'autre).

### 2.1.2.3 Calibration des flux atomiques : oscillations RHEED

La calibration des flux atomiques peut se faire de manière simple par une jauge de pression placée à la place de l'échantillon. Cette méthode n'est pas très précise et n'est de plus pas

3. Pour les températures plus basses, entre 780 et 755 °C, marquées avec un trait vert, l'intensité diminue constamment pendant la période de dépôt du Ga, ce qui indique une accumulation du Ga, et dans ce cas, la mesure du temps de désorption dépend du temps de dépôt [Tou12].



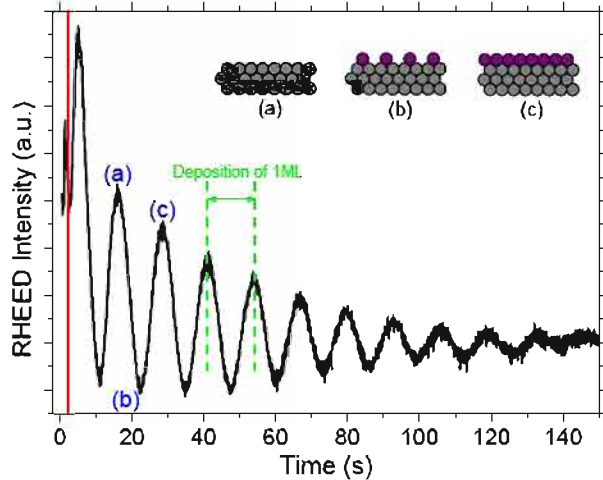


FIGURE 2.5: Oscillations en fonction du temps de l'intensité RHEED de la tache spéculaire. La ligne rouge représente l'instant de l'ouverture du cache de la cellule. En (a) et (c), la dernière couche atomique est remplie tandis qu'en (b), la couche est à moitié remplie. L'intensité des oscillations décroît en fonction du temps à cause de la rugosification de la surface. La première oscillation, plus courte à cause du "burst", n'est pas prise en compte.

applicable à l'azote, la quantité d'azote atomique n'étant pas discriminée par rapport à celle de diazote. On utilise alors une méthode très standard pour mesurer les flux d'éléments actifs, les oscillations RHEED. Cela consiste à faire croître en homoépitaxie une couche de GaN ou d'AlN (suivant les flux qu'on souhaite calibrer) en maintenant une croissance couche par couche. L'intensité de la réflexion spéculaire (c'est-à-dire de la tache issue de la simple réflexion sur la surface du faisceau électronique incident) varie alors au cours du temps, au fur et à mesure du remplissage de chaque couche (voir Figure 2.5). Lorsque la couche est remplie, l'intensité réfléchie est maximale (points (a) et (c)), tandis que lorsqu'elle est à moitié remplie, la couche est très rugueuse et l'intensité réfléchie est maximale (point (b)). Ainsi on observe des oscillations dont la période correspond au temps de croissance d'une monocouche. Cela donne le temps de croissance d'une couche 2D de GaN (ou d'AlN) avec un flux donné de Ga (ou d'Al) et de N. On remarque que l'intensité des oscillations RHEED décroissent en fonction du temps. Cela s'explique par la rugosification de la couche (voir Paragraphe 2.1.3).

Cette mesure est effectuée pour différentes températures des cellules métalliques, et on détermine la vitesse de croissance en 2D pour chacune (voir Figure 2.6). Plus la température d'une cellule est élevée, c'est-à-dire plus le flux métallique est élevé, plus la vitesse de croissance augmente, jusqu'à atteindre un palier, pour une vitesse de croissance de la couche de  $0.27 \text{ ML/s}$ <sup>4</sup>. En se rappelant que le flux d'azote est fixe, ce palier correspond à la zone où le métal devient en excès par rapport à l'azote, et la vitesse de croissance est donc limitée par la quantité d'azote disponible. On est dans le régime riche en métal, et la vitesse de croissance nous donne le flux

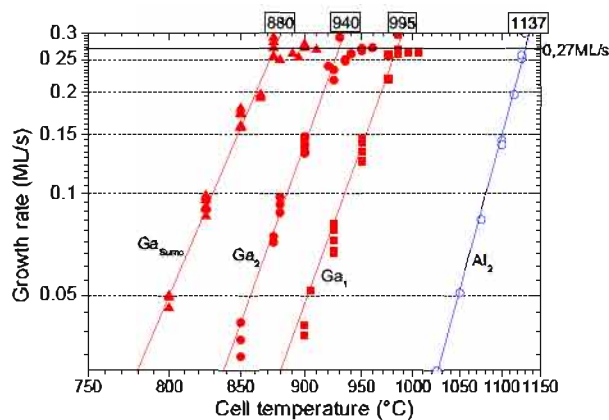


FIGURE 2.6: Courbes de calibration des différentes cellules. La température de la cellule à la stœchiométrie et la vitesse de croissance correspondante sont indiquées, donnant le flux d'azote actif.

4. 1 ML étant égale à 0.25 nm, valeur moyenne de  $c/2$  pour la maille du GaN et de l'AlN, les deux mailles ayant une taille proche selon  $c$ .



d'azote (en équivalent monocouches de GaN par seconde). Au contraire, à plus basse température de la cellule métallique, on est en régime riche en azote, et la vitesse de croissance est limitée par le flux métallique. La valeur de la vitesse de croissance donne donc le flux du métal considéré (en équivalent monocouches par seconde). Le point d'inflexion définit la température de chaque cellule pour laquelle on est à la stoechiométrie. Ainsi les flux de chaque cellule sont déterminées par la vitesse de croissance en 2D, et par rapport à celui d'azote.

### 2.1.3 Croissance de nanofils de GaN

La croissance par MBE est un mode de croissance qui reste loin de l'équilibre thermodynamique. Elle est contrôlée par la cinétique de la diffusion des espèces sur le front de croissance. Cependant la vitesse de croissance étant faible, on laisse le temps au système pour se réorganiser au niveau de ce front. Afin de minimiser l'énergie du système, les atomes s'incorporent préférentiellement sur certains sites, et la morphologie de la surface des échantillons évolue dans le temps, par équilibre des énergies des surfaces libres et interfaciales, et des volumes (via les contraintes cristallographiques). On va maintenant détailler ces différents processus :

- **Diffusion-Désorption-Décomposition** : Les atomes arrivant sur la surface sont dans un premier temps physisorbés, avec la formation de liaisons Van der Waals avec les atomes de surface. La faiblesse de cette liaison permet aux adatoms de diffuser, voire désorber par un processus thermodynamiquement activé, qui se fait en compétition avec leur incorporation par la formation de liaisons chimiques. Les premiers voisins des atomes métalliques dans la maille wurtzite étant les atomes d'azote (et vice-versa) (Paragraphe 1.1.2), c'est la force de la liaison métal-azote qui détermine la barrière énergétique. Elle est reportée Tableau 2.1 pour les nitrures standard. Ainsi, on voit que l'aluminium se lie plus facilement à l'azote, et va donc moins bien diffuser sur les surfaces, que le gallium. En d'autres termes, il faudra atteindre des températures plus élevées pour qu'il diffuse. A une température donnée, l'aluminium s'incorpore par conséquent préférentiellement par rapport au gallium. Des calculs de barrière de potentiel à la diffusion d'Al, Ga et N sur différentes surfaces (polaires (001) terminées Al, Ga ou N, et non-polaires (1 $\bar{1}$ 00) et (11 $\bar{2}$ 0)) ont donné ce même résultat plus précisément, en prenant en compte les effets de contrainte [Tim08]. Le deuxième phénomène à prendre en compte est la désorption, qui est aussi liée à la force de la liaison métal-azote. Elle est par conséquent plus importante pour le gallium que pour l'aluminium, et le sera d'autant plus que la température est élevée. Pour les atomes d'azote, la désorption est favorisée par le fait que si deux atomes d'azote se rencontrent, ils forment une molécule de diazote, qui passe à l'état gazeux et quitte donc la surface. Ainsi le libre parcours moyen de diffusion des adatoms d'azote est faible. A température encore plus élevée, la décomposition du matériau deviendra non négligeable. En effet, dans les conditions de température et de pression utilisées, une couche de GaN n'est pas thermodynamiquement stable. Sa non-décomposition aux températures de croissance usuelles du GaN tient à la grande barrière cinétique de la réaction [New97].
- **Incorporation-Relaxation** : La diffusion permet aux atomes de s'incorporer sur le site le plus favorable. Ce dernier se situant en bord de marche (croissance par avancée de marche -

| Métal                   | Al   | Ga   | In   |
|-------------------------|------|------|------|
| Energie de liaison (eV) | 2.88 | 2.20 | 1.93 |

TABLEAU 2.1: Energie de liaison métal-azote [Har89]

step-flow), une surface bien lisse est obtenue, sans formation de dislocation ni de faute d'empilement. Si la diffusion est trop faible, il y a plutôt formation d'îlots de nucléation (mécanisme Volmer-Weber - VW), donnant des boîtes quantiques. La poursuite de la croissance aboutit à la formation d'une couche 2D rugueuse.

Le système peut encore évoluer avant d'être figé et le front de croissance enfoui sous un grand nombre de couches. S'il y a croissance par avancée de marche, selon l'accumulation de contrainte dans les premières monocouches, on peut soit rester en croissance couche par couche (dans le cas de peu de contraintes comme en homoépitaxie - mécanisme Frank-Van der Merwe), soit avoir une relaxation. Celle-ci a généralement lieu après 2-3 monocouches dans les nitrures. Elle peut être élastique, avec formation d'îlots 3D (c'est le deuxième mécanisme de formation des boîtes quantiques, dit de Stranski-Krastanov - SK), soit plastique, avec l'apparition de dislocations.

Le mode de croissance est déterminée par l'équilibre énergétique du système. Les énergies en jeu sont les énergies des facettes libres (les facettes de plus faible énergie sont favorisées), les énergies des interfaces entre deux couches, et l'énergie élastique accumulée dans la couche et dans le substrat.

Pour le GaN, les températures auxquelles les trois premiers phénomènes sont importants sont vers 750-800 °C pour la diffusion du gallium (température de croissance des nanofils de GaN) et aux alentours de 800 °C pour la désorption du gallium devenant non négligeable. C'est à partir de 850 °C que le GaN commence à se dissocier. Pour ce qui est de l'AlN, il est souvent considéré que la diffusion de l'aluminium est nulle aux températures de croissance des nanofils de GaN. Cependant, une étude de K. Hestroffer [Hes12a] a récemment montré qu'environ 55-60 % des atomes d'aluminium diffusent des facettes vers le sommet de nanofils. Ainsi, la croissance de couches 2D de GaN est réalisée vers 750 °C, tandis que celle d'AlN l'est entre 750 et 850 °C [Fel11, Mon03b].

Les paramètres importants pour le contrôle des modes de croissance sont la température du substrat et le ratio des flux métalliques sur le flux d'azote (on rappelle que le flux d'azote est fixe). En se plaçant à une température moyenne où la diffusion du gallium est effective (vers 750-800 °C), des conditions riche métal (c'est-à-dire un ratio des flux métalliques sur le flux d'azote >1) permettent la présence d'un film de gallium en surface, jouant le rôle de surfactant, qui aide à sa diffusion. Une couche 2D bien lisse est de ce fait obtenue. Les conditions optimales assurent un régime auto-régulé (entre atomes incidents et désorbés de Ga) avec 2 ML de gallium en surface. Au contraire, des conditions riche azote (ratio des flux métalliques sur le flux d'azote <1) conduisent à une rugosification de la surface [Tar97, Dau00, Mul01].

Pour obtenir une croissance colonnaire du GaN, sur Si(111), il faut se placer dans une certaine gamme de température et flux de gallium. Un diagramme de croissance a été établi par Fernandez-Garrido et al., reproduit sur la Figure 2.7a. Les conditions riche azote assurent une nucléation localisée de germes. Une température légèrement plus élevée que pour les couches 2D assure la diffusion maximale du gallium vers les bord de germes et ensuite sa diffusion des flancs vers le sommet des nanofils. L'absence de croissance à haute température s'explique par la désorption du gallium, voire la décomposition du GaN. La croissance colonnaire est ainsi possible dans une zone température/flux de Ga réduite. Mais une fois ces conditions réunies, la croissance est simple à maîtriser. Le succès des croissances colonnaires même en conditions riche Ga vers 820 °C tient au fait qu'à cette température élevée, le gallium désorbe de manière non négligeable, et le ratio réel des flux à la surface est bien, au final, riche azote. Se placer dans

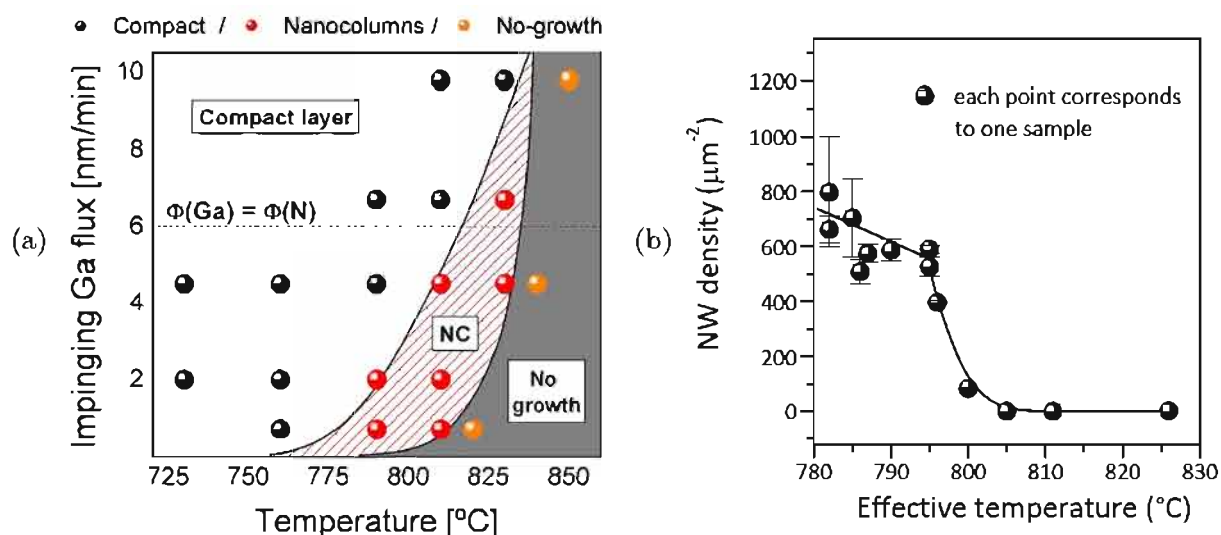


FIGURE 2.7: (a) Diagramme de croissance du GaN en fonction de la température du substrat et du flux incident de gallium. Tiré de [FG09] (b) Variation de la densité de fils sur Si(111) en fonction de la température du substrat, avec un ratio  $G_{\text{a}}/N = 0,3$ . Tiré de [Hes12a].

des conditions où la croissance n'est pas colonnaire mais en couche (en se plaçant à une température trop faible par exemple) n'est cependant pas réhibitoire pour l'obtention de nanofils car l'utilisation d'un surfactant permet de favoriser la diffusion du gallium. Ainsi il a été montré que l'ajout d'indium dans les flux favorise la diffusion du gallium pendant toute la durée de la croissance, sans s'incorporer (car la température est trop élevée) [Lan08, Lan10a].

Dans la zone permettant une croissance colonnaire, on observe cependant une différence de morphologie des échantillons. En effet, augmenter la température ou réduire le flux de Ga diminue la probabilité de formation de germes, et donc la densité finale de fils sur le substrat. Cela a été quantitativement établi par K. Hestroffer [Mat11, Hes12a] pour les variations avec la température, dont la courbe expérimentale est reproduite Figure 2.7b. On remarque que la transition entre une densité importante de 600 NW/ $\mu\text{m}^2$  et une densité nulle a lieu sur une plage de température de 10°C, ce qui est très faible. Cela correspond à une variation du temps de désorption du Ga sur Si d'1 s, alors que l'incertitude de mesure est de l'ordre de quelques dixièmes de s. L'obtention d'une densité faible mais non nulle de fils demande donc d'être très précautionneux. Enfin, comme il y a un gradient de température le long du rayon d'un wafer, la densité des fils y varie. C'est un inconvénient pour l'homogénéité de l'échantillon, mais cela nous sera utile pour obtenir la densité de fils voulue.

La longueur des fils dépend du temps de croissance. Mais pour un temps donné, l'augmentation de la température du substrat induit une vitesse de croissance plus élevée, jusqu'à ce que la désorption du gallium soit significative (quand la densité chute aussi brutalement), qui engendre une diminution dramatique de la vitesse de croissance. Enfin les fils ont une section hexagonale, reproduisant la symétrie de la maille cristalline. Ils sont légèrement désorientés verticalement et dans le plan les uns par rapport aux autres (Figure 2.8a) [Ris08, Sto08, Fur08a, Hes12a]. Cette mosaïcité est de quelques degrés. Ainsi le diagramme RHEED de fils de GaN sur le Si est légèrement annulaire comme présenté sur la Figure 2.8b. Pour remédier à cela, l'ajout d'une fine couche d'AlN (buffer de 2-3 nm), qui est en relation d'épitaxie avec le Si(111) (comme présenté Paragraphe 1.3.1.1), permet d'orienter les fils dans la même direction, et bien perpendiculairement à la surface du substrat, comme on peut le voir sur l'image MEB Figure 2.8c [Son07, Lar08].

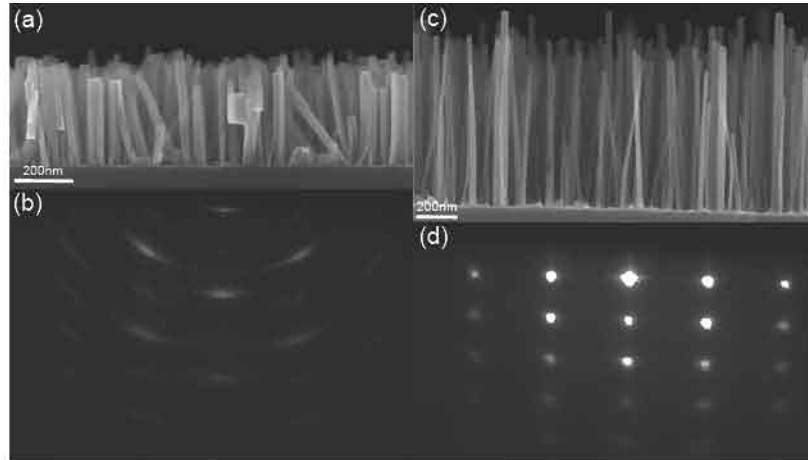


FIGURE 2.8: Comparaison de nanofils de GaN crus (a,b) sans buffer et (c,d) avec un buffer d'AlN. (a,c) Images de microscopie électronique à balayage avec vue sur le côté de l'échantillon. (c,d) Diagramme RHEED correspondant pris selon l'azimut  $[1\bar{1}20]$ .

Le diagramme RHEED (Figure 2.8d) présente alors bien des points. Des lignes verticales sont observées, résultantes de la diffraction sur la facette plane  $c$  en haut du fil, ainsi que des lignes horizontales, liées à la diffraction sur les facettes verticales (du type  $[1\bar{1}00]$ ) (qui se trouvent alors parallèles au faisceau incident). Dans cette configuration, la densité des fils n'est plus seulement contrôlée par la température et le flux de gallium, mais aussi par la rugosité du buffer, qui n'est pas aussi bien reproductible. En revanche la densité est plus homogène sur le substrat.

La croissance de nanofils de GaN, ayant été très étudiée ces dernières années, tant dans la littérature que dans le laboratoire NPSC, est maintenant bien maîtrisée et comprise. La compréhension de la nucléation des fils dans les deux cas (avec et sans buffer) est aussi bien avancée, mais je n'ai pas souhaité aborder ce point. On pourra se référer aux thèses de O. Landré [Lan10a] et K. Hestroffer [Hes12a] pour plus de détails. Dans la suite, nous allons détailler les informations supplémentaires nécessaires à la croissance de ternaires nitrures, en particulier d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , qui nous intéressent dans cette thèse.

#### 2.1.4 Croissance d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

La croissance d'un alliage ternaire est toujours compliquée en raison de la différence de réactivité des différents éléments. C'est en particulier le cas pour l'épitaxie par jets moléculaires assistée plasma (PA-MBE), utilisée dans cette thèse pour la croissance des nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . On a en effet vu que le gallium et l'aluminium n'ont pas le même comportement, lié à la différence d'énergie de liaison avec l'azote (Tableau 2.1). La diffusion du Ga est par exemple bien plus facile que celle de l'Al. Ainsi la croissance de nanofils de GaN par MBE, contrôlée comme on vient de le voir par la diffusion, est bien documentée. Celle des nanofils d'AlN n'est rapportée que par Landré et al. [Lan10b], et conduit à des fils très denses, même en ayant utilisé le four à son maximum. La littérature sur la croissance d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  en couche 2D est riche (cf Paragraphe 1.3.1.1). Comme pour le GaN ou l'AlN pur, ces couches sont réalisées en conditions riche métal pour assurer une bonne mobilité des adatoms. Il est montré que, dans le cas de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , c'est principalement le gallium qui forme une couche de mouillage, l'aluminium s'incorporant entièrement [Ili02, Jen98]. La composition de la couche (le rapport  $\mathcal{N}_{\text{Al}}/(\mathcal{N}_{\text{Al}}+\mathcal{N}_{\text{Ga}})$ ) est ainsi déterminée par le rapport  $\phi_{\text{Al}}/\phi_{\text{N}}$ . En effet, les conditions riche métal assurent que

$\phi_{Al} + \phi_{Ga} > \phi_N$ , tandis que l'incorporation de tout l'aluminium (par préférence au gallium [Ili02]) et l'azote (élément limitant) induit :

$$\mathcal{N}_{Al} = \phi_{Al} \quad \text{et} \quad \mathcal{N}_N = \phi_N.$$

Comme on forme un matériau stoechiométrique entre la quantité d'atomes d'azote et de métaux, on a :

$$\mathcal{N}_{Al} + \mathcal{N}_{Ga} = \mathcal{N}_N.$$

Donc :

$$\frac{\mathcal{N}_{Al}}{\mathcal{N}_{Al} + \mathcal{N}_{Ga}} = \frac{\phi_{Al}}{\mathcal{N}_N} = \frac{\phi_{Al}}{\phi_N}$$

avec  $\phi$  le flux et  $\mathcal{N}$  le nombre d'atomes incorporés des éléments correspondants.

La température idéale de croissance (dans le sens d'une bonne qualité cristallographique) se situe vers 650–680 °C, température inférieure à celle du GaN et de l'AlN [Fel11, Fel12]. En effet il faut assurer une diffusion minimale des adatoms, pour limiter la formation de lacunes et dislocations, mais sans trop favoriser celle des atomes de gallium pour éviter une ségrégation de phase d'origine cinétique. Il faut noter que, contrairement à d'autres semiconducteurs III-V, il y a peu d'interdiffusion des atomes de gallium et d'aluminium une fois la matrice formée. Ainsi les interfaces des puits quantiques de nitrure standard sont nettes. Cependant un phénomène d'échange entre les atomes de gallium et d'aluminium est observé pour des croissances d'AlN sur une couche de GaN. L'épaisseur de cette dernière diminue au début du recouvrement par l'AlN, avec le remplacement des atomes de gallium par ceux d'aluminium, se matérialisant par la désorption des atomes de gallium. Cela est une démonstration supplémentaire de l'incorporation préférentielle de l'aluminium [Gog04a, Jen98]. Il faut ajouter à cet effet l'influence de la contrainte ("strain pulling effect"). Lorsque la couche est sous contrainte en compression (comme c'est le cas sur l'AlN), il est encore plus difficile d'incorporer le Ga [Miz11]. En définitive la composition d' $Al_xGa_{1-x}N$  est en soi difficile à contrôler. Cependant, en se plaçant dans les bonnes conditions de température et flux, un alliage homogène peut être formé, avec une largeur à mi-hauteur en luminescence (qui dépend de la composition de la couche) et un décalage de Stokes minimaux [Mey99, Col02, Nep06a].

Afin d'améliorer la morphologie des couches, l'utilisation de surfactant s'est montrée probante. Le Ga, en se plaçant en conditions riche métal, joue ce rôle. L'ajout d'indium, qui ne s'incorpore pas, est aussi utile [Mon03a].

La croissance des nanofils d' $Al_xGa_{1-x}N$  nécessite le cumul des conditions nécessaires à l'obtention d'une couche d' $Al_xGa_{1-x}N$  homogène (limiter la trop grande diffusion du Ga par rapport à celle de l'Al), avec celles nécessaires pour la croissance de nanofils de GaN (favoriser la diffusion des adatoms des flancs vers le haut du fil). On a résumé Figure 2.9 les principaux mécanismes présents lors de la croissance des nanofils d' $Al_xGa_{1-x}N$ <sup>5</sup>. Ces difficultés expliquent le fait que très peu de littérature existe sur les fils d' $Al_xGa_{1-x}N$  comme on l'a vu Paragraphe 1.3.1.1, malgré leur intérêt en vue d'applications. Au vu des mécanismes présentés ci-dessus, on comprend aisément qu'une couche riche aluminium peut facilement croître entre les fils comme la littérature l'a mis en évidence [Ris02a, Ris03, Cal07, Tou09, Kat09], tout comme une coquille riche aluminium sur les flancs [All12, Wan12a].

5. On notera que, à titre de comparaison, pour les nanofils d'InGaN par rapport à l' $Al_xGa_{1-x}N$ , l'In joue le rôle du Ga et le Ga celui de l'Al en terme de différence de comportement, notamment en terme de diffusion.



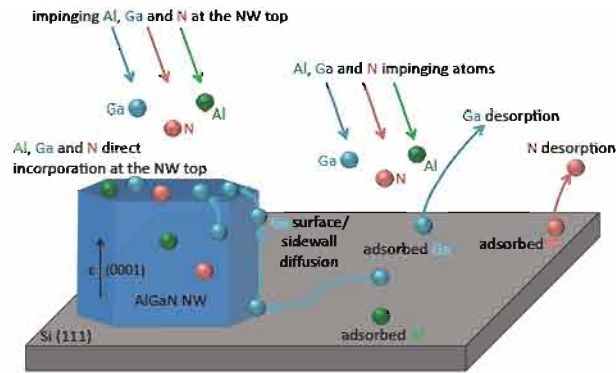


FIGURE 2.9: Les différents mécanismes présents pendant la croissance par MBE de nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Le gallium diffuse contrairement à l'aluminium.

## 2.2 Caractérisations structurales : Microscopie électronique

Pour imager des nano-objets, la microscopie optique est limitée par la limite de diffraction, de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des photons utilisés ( $\approx 400 \text{ nm}$ ). La microscopie électronique utilise des électrons au lieu des photons pour imager les objets. Grâce à leur bien plus faible longueur d'onde (dépendante de la vitesse d'accélération des électrons, variant entre  $0.025$  et  $0.4 \text{ \AA}$  pour une tension d'accélération entre  $200$  et  $1 \text{ kV}$ ), on peut observer des objets de la taille du nanomètre. Si le faisceau électronique est bien cohérent, on peut même résoudre les colonnes atomiques (microscopie à transmission haute-résolution - HR(S)TEM).

Le faisceau d'électrons est créé par un canon à électrons, qui peut être un filament métallique (de  $\text{LaB}_6$  dans notre cas) chauffé vers  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  (source thermo-ionique), ou une pointe acérée en tungstène monocristallin, de laquelle les électrons sont extraits par effet tunnel par une haute tension (canon à émission de champ - field effect gun - FEG). Les sources FEG, grâce à une meilleure homogénéité d'énergie, permettent une bien meilleure résolution spatiale. Les électrons sont ensuite accélérés par l'application d'une haute tension (la tension d'accélération, qui, toute chose étant égale par ailleurs, détermine la résolution spatiale des images qui seront obtenues). Plus cette tension est importante, plus les électrons sont énergétiques et peuvent traverser une grande épaisseur de matière. Ainsi en microscopie en transmission (TEM), dont le but est que les électrons traversent toute l'épaisseur de l'échantillon, des tensions plus importantes sont utilisées. Les échantillons doivent aussi être plus fins (moins d'une centaine de nanomètres). Néanmoins l'augmentation de l'énergie des électrons entraîne aussi une plus grande interaction avec la matière, qui peut engendrer des défauts d'irradiation plus importants. Cela est particulièrement le cas pour les échantillons de BN (tubes et feuillets) car ils sont pour certains très fins. Des atomes peuvent facilement partir de la matrice (l'exfoliation des feuillets de BN peut même être réalisée par cette voie là, cf Paragraphe 1.3.2.2), même avec des tensions aussi faibles que  $60 \text{ kV}$  [Jin09a, Mey09, Sue12, Pan12, Ale12]. L'irradiation électronique des échantillons entraîne aussi un piégeage de charges dans le matériau. Cela tuant la luminescence, les observations préalables aux expériences de cathodoluminescence sont faites dans des conditions les plus douces possibles. Ainsi, dans ce cas-là pour les échantillons de BN, on utilise un microscope équipé d'un canon  $\text{LaB}_6$  avec une tension de  $160 \text{ kV}$  avec un faible grandissement, et le faisceau étalé le plus possible. Mais, excepté pour ce cas, tous les microscopes utilisés dans cette thèse sont équipés d'un canon FEG, ce qui permet d'avoir une résolution spatiale maximale.

Les électrons étant chargés, leur trajectoire peut être modifiée par des champs électromagnétiques. En particulier, on peut former une lentille électromagnétique, comme il existe des lentilles optiques, pour focaliser ou collimater le faisceau électronique. Ces lentilles sont des bobines, dont l'intensité du courant les traversant permet de changer leur focale. Ces lentilles étant à des positions fixes dans le microscope, c'est en changeant leur focale que l'on forme le faisceau

à notre convenance. Ainsi le faisceau électronique à la sortie du canon est collimaté par une à trois lentilles, appelées condenseurs. Les lentilles électromagnétiques ne sont pas parfaites. En particulier, elles créent de l'astigmatisme et des aberrations sphériques (donné par un coefficient noté Cs), qui peuvent être corrigés, respectivement par des défecteurs (standard sur tous les microscopes) et des correcteurs d'aberrations sphériques (ou correcteur de Cs, uniquement dans les microscopes en transmission de nouvelle génération, appelés microscopes corrigés sonde - si la correction a lieu sur le condenseur - ou image - correction après l'échantillon -, permettant d'avoir une résolution spatiale jusque 50 pm). Pour réduire les aberrations, on peut aussi réduire la taille du faisceau en ne prenant que les faisceaux proches de l'axe optique. Pour cela, on dispose de diaphragmes placés à différents endroits dans le microscope (diaphragme condenseur, objectif et de sélection d'aire), qui servent aussi à ne sélectionner que certains faisceaux intéressants.

Les électrons, en arrivant sur l'échantillon, interagissent avec la matière, les noyaux et les électrons des atomes. Cette interaction modifie la trajectoire (interaction élastique avec les noyaux) ou l'énergie (interaction inélastique avec les électrons) des électrons incidents. Dans le deuxième cas, d'autres particules peuvent être émises (électrons secondaires, photons X ou UV/visible).

L'interaction élastique changeant la trajectoire des électrons, la résolution spatiale des images est affectée. Ainsi au lieu que seuls les atomes situés dans un cylindre du diamètre du faisceau électronique interagissent avec les électrons, tous ceux situés dans un volume en forme de poire (la "poire d'interaction") sont excités. Cette poire est plus profonde si le matériau contient des éléments légers et si la tension d'accélération est élevée. Des simulations Monte-Carlo sur du h-BN, avec une tension d'accélération de 4kV, montrent que la profondeur de pénétration des électrons, ainsi que la diffusion latérale, est de 200 nm. Cependant, la diffusion latérale n'est sensible qu'après 50 nm [Loa12]. Ainsi pour les échantillons d'une finesse inférieure, le volume d'interaction est faible, et les électrons n'interagissent qu'avec les atomes situés dans le cylindre du diamètre du spot électronique. Ceci est vrai pour les images électroniques, mais pour les images obtenues à partir des photons émis, d'autres sources de diffusion sont présentes, comme on le verra lorsque nous aborderons spécifiquement ces méthodes (Paragraphes 2.2.4.1 et 2.3.3).

Suivant le détecteur et sa place par rapport à la trajectoire des électrons, différents signaux sont détectés pour former une image contenant une information différente. Comme il existe autant de détecteurs que de types de signaux et que chaque microscope n'en possède qu'une sélection, sept microscopes électroniques ont été utilisés dans cette thèse, chacun ayant ses propres caractéristiques et spécificités. Ces microscopes, utilisés pour différentes techniques, sont situés dans différents laboratoires. La Figure 2.10 présente les signaux qui ont été analysés dans cette thèse et les microscopes associés, que nous allons maintenant détailler.

### 2.2.1 Microscopie électronique à balayage - MEB

La microscopie à balayage consiste à balayer le faisceau d'électrons focalisés sur l'échantillon, qui peut être de taille macroscopique. Après interaction avec la matière, on détecte les électrons émis. A cause de la faible tension employée (1-30 kV) et du type d'électrons détectés (électrons secondaires ou rétrodiffusés), l'information provient de la surface des échantillons. Les images obtenues permettent d'avoir une vision 3D sur une grande surface (fonction du grandissement utilisé). L'intérêt est que l'échantillon n'a que très peu besoin d'être préparé. Ainsi il a été utilisé pour regarder les nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  directement sur leur substrat. C'est la première caractérisation des échantillons après croissance.

Le microscope utilisé pour ces observations est un Zeiss Ultra55 de l'INAC au CEA Grenoble. La taille du spot électronique (aussi appelé la sonde) est typiquement 1 nm, d'où une résolution

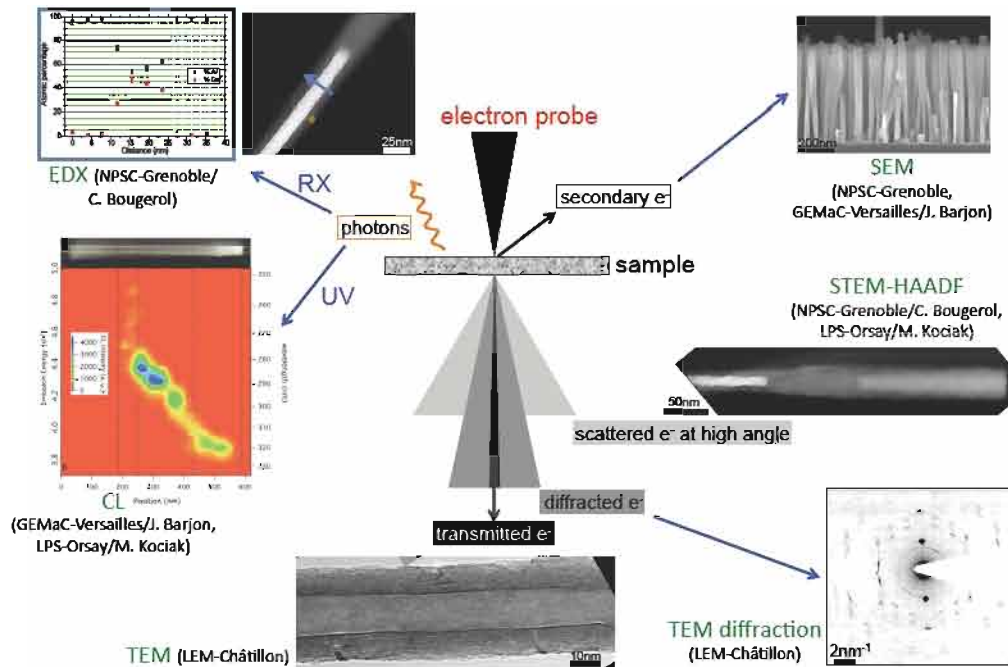


FIGURE 2.10: Quelques signaux émis dans un microscope électronique suite à l'interaction électron-matière, avec les techniques et microscopes associés utilisés dans cette thèse.

spatiale de cet ordre de grandeur. Une tension de 10 kV a été choisie pour éviter le phénomène de charge qui a lieu si le matériau n'est pas assez conducteur, comme c'est le cas de nos échantillons contenant le plus d'Al. Nous avons détecté les électrons secondaires avec un détecteur dans la colonne ("in-lens").

Les expériences de cathodoluminescence, réalisées au GEMaC avec Julien Barjon, sont aussi réalisées dans un MEB (un JEOL 7001F), dont la résolution spatiale est de 3 nm (10 nm à froid à cause des vibrations). La tension utilisée est de 5 kV avec un courant très faible (0.2 nA au niveau de l'échantillon), afin d'éviter les effets d'irradiation trop grand. Ce sont aussi les électrons secondaires qui sont détectés pour former les images électroniques.

### 2.2.2 Microscopie électronique en transmission à balayage - STEM

La microscopie à balayage peut être faite en transmission en mode STEM. Cela consiste à focaliser le faisceau électronique avec un spot le plus petit possible, et à détecter les électrons qui ont traversé l'échantillon. Pour détecter les électrons directement transmis et qui n'ont subi ni diffraction ni diffusion, on place un détecteur sur l'axe du microscope et on parle du mode champ clair (bright field - BF). On peut aussi détecter les électrons diffractés. On place alors un détecteur annulaire autour du détecteur central et on parle du mode champ sombre (annular dark field - ADF). Enfin les électrons diffusés à grand angle peuvent être détectés et on est alors en mode HAADF (high-angle annular dark field). La quantité d'électrons diffusés à grand angle étant grossièrement proportionnelle au carré du numéro atomique  $Z$ , on parle d'image en contraste de  $Z$ , ou contraste chimique. Ainsi plus les atomes sous le faisceau électronique seront lourds, plus leur signal HAADF sera intense et plus l'image sera claire. Le mode ADF donne aussi cette information, mais l'information de diffraction est en supplément. Grâce au contraste chimique, suivant la composition de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (le rapport Al/Ga), la zone imagée sera plus ou moins claire, le gallium étant plus lourd que l'aluminium. Ainsi plus l'alliage contiendra du Ga, plus il apparaîtra clair sur les images en ADF. Au contraire, en mode BF, ces mêmes zones

de l'image apparaîtront plus sombres. Ainsi seuls les échantillons d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  présentaient un intérêt pour être étudiés en STEM, sur des grilles TEM.

Plusieurs microscopes ont été utilisés dans ces modes :

- Le microscope MEB Zeiss Ultra55 de l'INAC décrit au paragraphe précédent a aussi un détecteur en transmission (BF et ADF). Les échantillons doivent alors être des grilles TEM montées sur un support adéquat. La tension est alors élevée à 20 kV.
- Le microscope STEM Hitachi 5500 du LETI au CEA Grenoble a été utilisé avec Catherine Bougerol. Sa résolution spatiale est un peu meilleure que sur le MEB Zeiss. La contamination est aussi moindre, sûrement à cause du meilleur vide (les échantillons sont introduits par un porte-objet TEM, alors que dans le MEB, nous devons ouvrir la chambre). Nous l'avons utilisé avec une tension d'accélération de 30 kV et avec le détecteur ADF.
- Le microscope STEM VG HB501 du LPS, avec lequel les expériences de cathodoluminescence avec Mathieu Kociak ont été réalisées. La tension d'accélération est de 60 kV, le spot fait 1 nm, et le courant était de 30 ou 800 pA au niveau de l'échantillon. Les images sont acquises en BF et ADF.
- Le microscope TEM FEI Titan du CEA Grenoble a été utilisé avec Martien den Hertog de l'Institut Néel. Grâce à son correcteur d'aberrations sphériques Cs sonde, il a une résolution spatiale en STEM de 0.1 nm avec une tension d'accélération de 300 kV, ce qui permet d'avoir une résolution atomique si l'échantillon est orienté selon une direction cristallographique (HRSTEM). Nous avons acquis des images en mode BF et HAADF.

### 2.2.3 Microscopie électronique en transmission - TEM

La microscopie électronique en transmission consiste à faire traverser un échantillon mince par un faisceau parallèle d'électrons. Si des plans atomiques sont en conditions de Bragg, il y a diffraction. Afin de former une image de l'échantillon, les faisceaux diffractés sont refocalisés par une lentille, appelée lentille objectif. Un système de lentilles (appelées projecteurs) permet ensuite de grandir (jusqu'à 1 million de fois) l'image formée dans le plan image de la lentille objectif. On peut aussi imager le plan focal image de la lentille objectif, et on obtient alors le diagramme de diffraction de l'échantillon.

#### 2.2.3.1 Diffraction

Comme nous l'avons expliqué plus haut pour le RHEED (Paragraphe 2.1.1), le réseau réciproque d'un échantillon mince est constitué d'un réseau de lignes (ou bâtonnets) au lieu de points, et le rayon de la sphère d'Ewald est grand par rapport aux dimensions caractéristiques du réseau réciproque. De plus, les angles de diffraction de Bragg sont très petits du fait de la petite longueur d'onde des électrons. Mais contrairement au RHEED où l'on regarde dans un plan perpendiculaire à la surface de l'échantillon, en TEM, on projette parallèlement à la direction de propagation du faisceau électronique, qui est perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Le diagramme de diffraction est donc un plan du réseau réciproque dont les points correspondent aux normales des familles de plans en conditions de diffraction. Ces familles de plans, qui sont dits en zone, ont leurs normales perpendiculaires au faisceau électronique. Ce dernier est ainsi parallèle à la rangée commune à l'ensemble de ces plans, qui est appelée l'axe de zone.

La Figure 2.11a représente le cliché de diffraction d'une cristallite de h-BN en axe de zone  $[001]$ <sup>6</sup> (le faisceau électronique est perpendiculaire aux plans  $c$ ). L'ensemble des taches  $(hk0)$ ,

6. Pour l'étude des structures de BN dans cette thèse, bien que l'on soit dans un réseau hexagonal, on utilise

qui sont les normales aux plans  $(hk0)$ , sont bien toutes perpendiculaires à l'axe  $(001)$  dans le réseau réciproque.

Le cliché de diffraction d'un nanotube (de carbone ou de BN) est un peu plus compliqué (Figures 2.11c à 2.11e) [Loi06, CA05a, Ame99]. En effet, par rapport à du h-BN, les plans  $c$  étant enroulés, ils prennent différentes orientations par rapport au faisceau électronique (Figure 2.11b). Pour simplifier, pour le moment, on va considérer que les trois tubes représentés sur la Figure 2.11b ont la même chiralité.

- Les plans horizontaux, perpendiculaires au faisceau électronique, imagés en marron, sont dans la même configuration que du h-BN placé en axe de zone  $[001]$ . Les plans  $(hk0)$  sont donc en conditions de diffraction, et on a sur le cliché de diffraction l'ensemble des taches  $(hk0)$  appartenant à l'axe de zone  $[001]$ , comme sur la Figure 2.11a. Ces plans se trouvent aussi sur la face diamétralement opposée des tubes. Néanmoins, à cause de la chiralité des tubes (l'angle  $\theta$ , cf Paragraphe 1.1.4.3), les plans  $(hk0)$  (ou les hexagones pour simplifier) ne sont pas forcément orientés de la même façon. C'est le cas des tubes chiraux, où l'angle entre les hexagones du bas et ceux du haut est égal à  $2\theta$ . Ainsi deux réseaux de taches appartenant à l'axe de zone  $[001]$  et  $[00\bar{1}]$  sont présents et sont tournés l'un par rapport à l'autre de  $2\theta$  (Figure 2.11c). Dans le cas des tubes achiraux, les deux réseaux sont superposés, et on a qu'une seule série de taches (Figures 2.11d et 2.11e). Notons que, à cause du très petit diamètre d'un tube de quelques feuillets et de sa section transversale circulaire, les taches de diffraction sont allongées dans la direction perpendiculaire à l'axe du tube. On a plutôt des lignes discontinues, dont les variations d'intensité sont données par des fonctions de Bessel, transformée de Fourier de la section circulaire, et qui sont

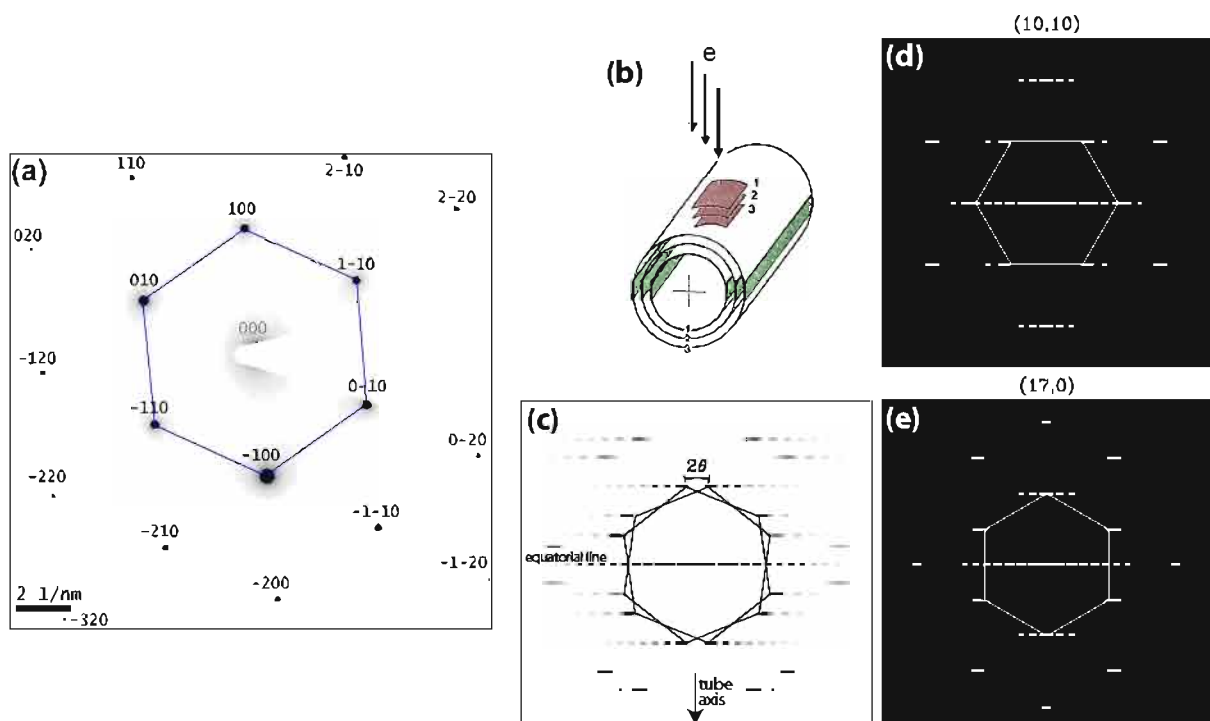


FIGURE 2.11: Cliché de diffraction électronique (a) du h-BN en axe de zone  $[001]$ , d'un tube (c) achiral  $(17,3)$  (d) armchair  $(10,10)$  et (e) zigzag  $(17,0)$ . (c-e) sont des images simulées. (b) Schéma d'un nanotube tripartois, avec mise en évidence des plans horizontaux (en marron) et verticaux (en vert, en axe de zone  $[hk0]$ ). (b-e) Tirés de [Lam03].



appelées des layer lines.

- Les plans verticaux, plans (002), imagés en vert, sont en conditions de diffraction. Ils diffractent dans la direction (00 $\ell$ ), et font apparaître les taches (00 $\ell$ ), avec  $\ell$  pair<sup>7</sup>. Ces plans étant parallèles à l'axe du tube, les taches (00 $\ell$ ) sont perpendiculaires à l'axe du tube. Là encore, à cause de la petite section transversale circulaire, on a plutôt une ligne discontinue, qui est appelée la ligne équatoriale.
- Enfin, pour les zones inclinées, à cause de l'effet de projection, par rapport aux plans horizontaux, le paramètre de maille apparent est réduit dans la direction perpendiculaire à l'axe du tube. Ainsi les layers lines sont encore réallongées.

Les diagrammes de diffraction présentés Figures 2.11c à 2.11e ont été simulés pour un tube monoparoi. Dans le cas des tubes multiparois, s'ils ont tous la même chiralité, plus le nombre de feuillets est important, plus la ligne équatoriale est pointée. Si chaque feuillet d'un nanotube a une chiralité différente, il y aura douze fois plus de taches sur le cercle de rayon  $d_{100}^*$  que de chiralités différentes (en supposant les feuillets tous chiraux). Le diagramme de diffraction d'un tube permet par conséquent de déterminer la chiralité des feuillets d'un tube. Pour la déterminer, le plus simple est de mesurer l'angle entre les deux hexagones du clichés de diffraction, qui représente deux fois l'angle chiral. Si l'angle est nul (tubes achiraux), l'angle entre l'axe du tube et la tache la plus proche en angle (0 ou 30°) détermine si c'est un tube zigzag ou armchair. Cette méthode n'est cependant pas très précise, la mesure de cet angle ne l'étant pas à cause de l'allongement des taches de diffraction, et cet angle changeant si l'axe du tube n'est pas perpendiculaire au faisceau électronique. Gao et al. ont trouvé une autre méthode, basée sur la mesure de distance entre les layer lines [Gao03]. Dans le cas des nanotubes de BN que nous avons étudiés, vu la dispersion en angle de chaque tache de diffraction, nous nous sommes limités à la première méthode.

### 2.2.3.2 Imagerie

L'image est formée par l'interférence de l'ensemble des faisceaux diffractés. L'interférence des faisceaux diffractés par une famille de plans forme la figure d'interférences bien connue composée de lignes parallèles, dont la distance entre elles est égale à  $1/d_{hkl}^* = d_{hkl}$ . Ainsi l'image est composée de franges parallèles, représentant les plans atomiques en conditions de diffraction. Cependant le microscope n'étant pas parfait, en particulier à cause des lentilles électromagnétiques, on ne peut voir cette image que si le microscope le permet (seuls les plans espacés d'une distance supérieure à la résolution spatiale limite pourront être imagés), est bien réglé et que l'observation se fait avec un grandissement suffisant (haute-résolution). Si on est parfaitement en axe de zone et à encore plus fort grandissement, on peut imaginer les colonnes atomiques.

Sur les Figures 2.12a à 2.12e, on donne deux exemples d'image haute-résolution, la première étant des nanotubes de BN avec différents nombres de feuillets et l'autre un nanofil de GaN en axe de zone  $[11\bar{2}0]$ . Sur les images de tubes (Figures 2.12a à 2.12d), dont leur axe est perpendiculaire au faisceau électronique, comme schématisé sur la Figure 2.11b, les franges noires représentent la partie verticale des feuillets (en vert sur la Figure 2.11b, issues de l'interférence entre les taches situées sur la ligne équatoriale). Elles sont séparées de 0.34 nm, la distance séparant chaque tube. Ainsi le nombre de franges d'un côté de l'axe central donne le nombre de feuillets composant le tube. Le diamètre d'un tube est donné par la distance entre deux franges situées de part et d'autre de l'axe. Par contre, on n'imagine pas les plans appartenant à l'axe de zone [001] (plans perpendiculaires aux plans en marron sur la Figure 2.11b), car le grandissement et la résolution spatiale ne sont pas suffisants.

7. Dans un réseau avec un axe hélicoïdal  $6_3$ , comme celui du h-BN, les taches (00 $\ell$ ) avec  $\ell$  impair, sont éteintes.

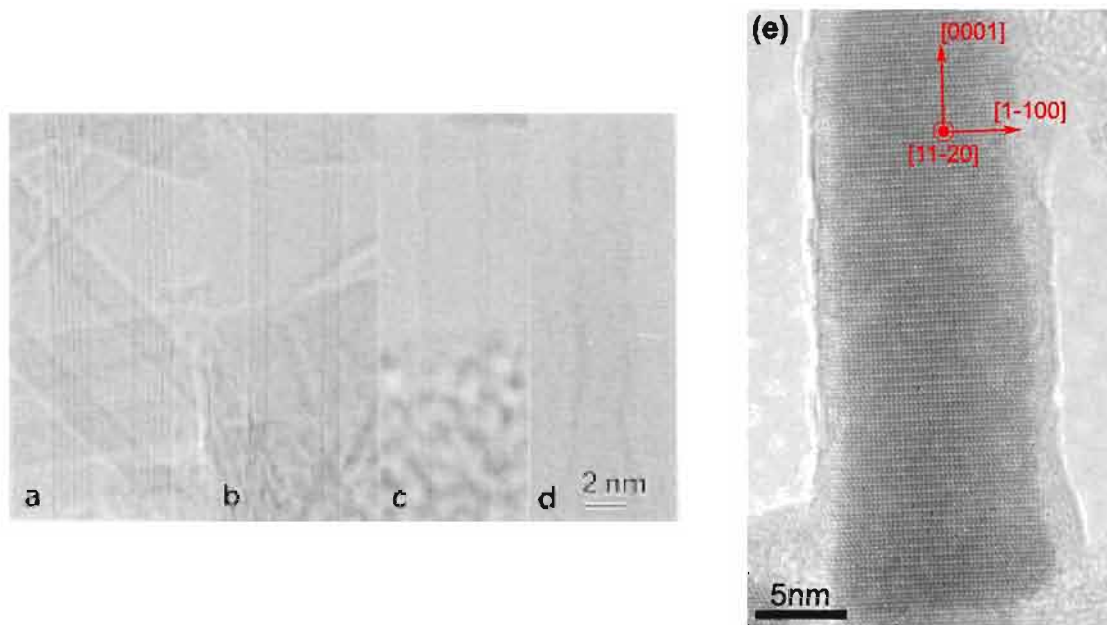


FIGURE 2.12: Images de microscopie électronique à transmission en haute-résolution (a-d) de nanotubes de BN présentant (a) 6, (b) 3, (c) 2 et (d) 1 feuillet, et (e) de nanofils de GaN en axe de zone  $[1\bar{1}\bar{2}0]$ . (a-d) Tiré de [Loi96], (e) courtoisie de C. Bougerol.

Le nanofil de GaN (Figure 2.12e) est pris à suffisamment fort grandissement et sur un microscope avec une suffisamment bonne résolution spatiale pour imager les colonnes atomiques de Ga (apparaissant en blanc sur l'image). On met ainsi en évidence les plans  $c$ , perpendiculaires à  $[0001]$ , et les plans  $a$ , perpendiculaires à  $[1\bar{1}00]$ , qui sont séparés de  $2.5 \text{ \AA}$  et  $2.7 \text{ \AA}$  respectivement.

A résolution ou grandissement plus faible (hors conditions de haute-résolution), le contraste des images provient d'un contraste d'épaisseur ou de diffraction. Dans une vision simple, le contraste d'épaisseur provient du fait que plus le faisceau traverse de matière, plus l'intensité totale transmise sera faible<sup>8</sup>. Le contraste de diffraction n'existe que si différentes zones de l'échantillon sont orientées différemment. Cela peut être lié à la présence d'un polycristal ou de défauts cristallins qui changent localement l'orientation des plans. Pour mettre en évidence ce contraste, on ne doit sélectionner que les faisceaux diffractant dans une direction. Cela se fait par le diaphragme objectif placé dans le plan focal image de la lentille objectif. En ne sélectionnant que le faisceau transmis direct, les zones diffractant plus fortement (donc en axe de zone) apparaissent noires, tandis que les autres (en particulier les zones vides), apparaîtront en clair. On dit que l'on fait une image en mode champ clair. Au contraire, en ne sélectionnant qu'un seul faisceau diffracté, donc qu'une seule tache de diffraction  $(hkl)$  sur le diagramme, on éclaire uniquement les zones diffractant dans cette direction, donc contenant des plans bien orientés par rapport au faisceau électronique. On dit que l'on réalise un champ sombre sur la tache  $(hkl)$ .

Le mode TEM donnant surtout des informations structurales, il a été principalement utilisé sur les échantillons de BN, et en particulier sur les tubes. Deux microscopes ont été utilisés en mode TEM :

- Le microscope Philips CM20 de l'ONERA a un canon avec une pointe en  $\text{LaB}_6$ , sa tension

8. Même s'il existe un changement de contraste pour des variations d'épaisseur faibles, lié à un phénomène d'interférences constructives et destructives, avec l'apparition de franges d'épaisseur, mais nous ne rentrons pas dans le détail.

d'accélération peut être modifiée et il a été utilisé à 160 et 200kV. Sa résolution spatiale est de 2.4 Å. Ainsi il est suffisant pour imager les franges des parois des nanotubes de BN (espacées de 3.4 Å), mais des images haute-résolution en axe de zone [0001] ne sont pas possibles ( $d_{100} = 2.2$  Å). Mais il est très pratique pour l'imagerie en champ clair, champ sombre et la diffraction.

- Le microscope TEM Zeiss Libra200 de l'ONERA a été utilisé par Frédéric Fossard. Avec un canon FEG, une tension d'accélération de 200kV et un monochromateur, il a une résolution spatiale de 1.4 Å, ce qui a permis d'obtenir les images haute-résolution sur les tubes.

Notons que nous avons aussi utilisé de la tomographie en champ clair sur les tubes. Ces expériences ont été réalisées à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg par Ovidiu Ersen et Simona Moldovan. La technique sera décrite lors de la présentation des résultats au Chapitre 5.

## 2.2.4 Spectroscopie dans un microscope électronique : EDX et CL

### 2.2.4.1 Spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X - EDX

L'analyse de dispersion en énergie des rayons X (Energy-Dispersive X-ray - EDX) est une analyse chimique, dans le sens qu'elle permet de quantifier les éléments les uns par rapport aux autres. Lorsqu'un électron incident percute un atome, ses électrons de cœur peuvent être éjectés. L'atome excité retourne dans son état fondamental en émettant des photons dont l'énergie est quantifiée, selon la couche électronique de départ et d'arrivée de l'électron retournant à son niveau fondamental. Ainsi le spectre est composé des raies caractéristiques K, L, M, ... des éléments présents dans l'échantillon, qui sont tabulées. Leurs énergies sont dans le domaine des rayons X. On quantifie les différents éléments en comparant l'intensité intégrée des raies caractéristiques de chaque élément. A quantité d'atomes de chaque élément donné, cette intensité dépend de beaucoup de paramètres (certains sont universels et ne dépendent que de l'élément, mais d'autres dépendent de l'instrument utilisé ou de l'échantillon). Etant plus faible pour les éléments légers (B, C, N, O, ...), ces éléments sont plus difficiles à quantifier correctement en EDX (et on préférera la spectroscopie par pertes d'énergie des électrons (electron energy loss spectroscopy - EELS)). La quantification des éléments présents sous le faisceau électronique nécessite donc une calibration des intensités. Cette calibration est implémentée dans les logiciels de traitement, mais des mesures quantitatives nécessitent de la vérifier, en utilisant un échantillon témoin contenant les éléments pertinents de l'étude, de composition et épaisseur connues [Ler09]. L'épaisseur de l'échantillon est un facteur important car les photons émis par la zone la plus profonde de l'échantillon sont réabsorbés par les atomes avoisinants, et en particulier ceux plus proches de la surface, pouvant modifier les rapports d'intensité des différentes raies si l'échantillon n'est pas homogène suivant l'épaisseur.

Cette réabsorption des photons RX a un effet sur la résolution spatiale des images EDX. La poire d'émission des RX s'en trouve légèrement agrandie par rapport à la poire d'interaction des électrons. Dans le cas des échantillons nanométriques, l'extension spatiale latérale du volume sondé reste cependant de l'ordre de grandeur de la sonde. Notons que le minimum de détectabilité est de l'ordre du pourcent massique [Ler09].

Les analyses EDX ont été utiles pour connaître la composition locale de nos nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Nos analyses ne sont cependant pas quantitatives. En effet nous avons utilisé la quantification automatique du microscope (avec la méthode de Cliff-Lorimer) sans calibration

avec un standard, ni prise en compte de l'épaisseur. En général, nous avons fait la quantification sur le Ga, l'Al et le cuivre (provenant de la grille), même si nous ne nous intéressons qu'au rapport Al/Ga. Cela nous permet de décorrélérer les raies K du cuivre et du Ga proches en énergie.

Le microscope utilisé pour cette analyse est le STEM Hitachi 5500 au CEA Grenoble, dont les caractéristiques ont été données Paragraphe 2.2.2. Notons que le clip du porte-objet contenant de l'aluminium, les photons X caractéristiques de l'Al ne proviennent pas que de l'échantillon, ce qui complique encore plus la quantification des résultats sur les nanofils. Néanmoins, le Ga ayant une section efficace d'ionisation du niveau K supérieure à celle de l'Al, il est plus facilement détecté. Ainsi si nous ne détectons pas de Ga, c'est qu'il n'y en a pas dans la zone sondée (à quelques pourcents près, liés à la sensibilité de la technique) et indique donc une zone d'AlN. Nous avons cependant évité l'utilisation du clip pour certains échantillons en collant la grille avec de la laque de carbone ou d'argent.

#### 2.2.4.2 Cathodoluminescence - CL

L'analyse des signaux de CL relevant de techniques d'optique, la méthode est détaillée dans le Paragraphe 2.3.3. Deux installations ont été utilisées, avec un microscope différent : un MEB pour l'installation au GEMaC et un STEM pour celle au LPS, donc les caractéristiques ont été indiquées dans les paragraphes correspondant ci-dessus. Pour les distinguer, on parlera donc dans cette thèse d'expériences de CL dans un MEB et de CL dans un STEM.

#### 2.2.5 Préparation des échantillons

Pour nos observations en microscopie électronique en transmission, nos objets étant nanométriques, très peu de préparation est nécessaire. On utilise des grilles TEM standard (voir Figure 2.13).

Pour les nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , la grille est passée sur la surface des échantillons bruts. L'effet mécanique et les forces de Van der Waals permettent que les fils se détachent du substrat et adhèrent à la peau de carbone. Mettre une petite goutte d'éthanol sur la grille au préalable s'est avéré bénéfique pour une meilleure dispersion des fils sur la grille. Nous avons aussi fait des essais de forte dispersion. Dans ce cas, un petit bout de substrat avec les fils est passé quelques minutes aux ultrasons dans de l'éthanol. Une goutte est ensuite déposée sur une membrane de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (grilles TEM préparées par Martien Den Hertog de l'Institut Néel à Grenoble). Cela permet d'avoir des fils uniques séparés de plus de quelques microns, ce qui est idéal pour les observations en micro-PL. Cependant les grilles étant très fragiles, nous n'avons pas pu exploiter au maximum cette méthode pour corréler caractérisations optiques et structurales.

Les tubes et poudres de BN étant en solution dans de l'éthanol, on dépose simplement quelques gouttes sur la grille et on laisse évaporer l'alcool. Les feuillets de BN, comme indiqué au Paragraphe 1.3.3, ont été préparés par exfoliation mécanique par le LPA (voir ce paragraphe pour les détails).

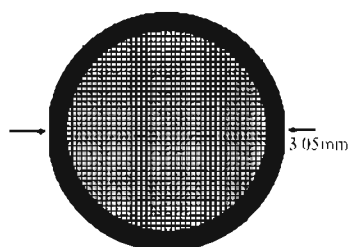


FIGURE 2.13: Une grille de TEM : les parties noires sont en cuivre (d'une dizaine de micromètres d'épaisseur) et le tout est recouvert d'une fine pellicule de carbone amorphe trouée (quelques dizaines de nm d'épaisseur, trous de quelques microns).

Pour faire des observations d'un même nano-objet dans plusieurs microscopes, nous avons utilisé des grilles où chaque carreau est repéré (F4 ou H7 de chez Agar).

## 2.3 Caractérisations optiques

La mesure des propriétés optiques repose en premier lieu sur l'excitation du matériau. Pour cela, plusieurs possibilités existent : l'utilisation des photons, avec une source laser ou synchrotron, ou des électrons dans un microscope électronique, à balayage ou en transmission. Dans le premier cas, on parle de photoluminescence (PL), tandis que dans le second, il s'agit de cathodoluminescence (CL). En photoluminescence, deux modes existent : soit on excite à une énergie donnée (souvent au dessus du gap) et on détecte sur une plage d'énergies (cas classique), soit on détecte à une énergie donnée (sur une transition d'intérêt), et on change l'énergie d'excitation (excitation de la photoluminescence - photoluminescence excitation en anglais - PLE).

Dans cette thèse, quatre sources ont été utilisées : un laser excimère émettant à 193 nm, un laser argon doublé émettant à 244 nm, un laser à colorant à énergie variable et une source synchrotron dans l'UV. Les deux lasers avec une énergie d'excitation fixe ont été utilisés pour la PL, tandis que les sources à énergie variable l'ont été pour les mesures de PLE.

### 2.3.1 Photoluminescence

En photoluminescence classique, deux modes existent suivant la taille du spot lumineux utilisé. On peut focaliser le faisceau lumineux grossièrement à l'aide d'une lentille pour avoir une taille de l'ordre de quelques dizaines de micromètres (macrophotoluminescence - macroPL). On excite alors un ensemble de nano-objets. On peut aussi le focaliser avec un objectif de microscope, ce qui permet d'obtenir des tailles de spot entre quelques centaines de nanomètres et quelques microns (microphotoluminescence - microPL). Si les nano-objets sont bien dispersés, cela permet de les exciter individuellement, ou tout du moins en petit nombre. Les échantillons sont collés à la laque d'argent et refroidis dans un cryostat à doigt froid dont la température peut être variée entre la température ambiante et celle de l'hélium liquide (5 K).

Le laser à 244 nm a été utilisé dans les deux modes sur les échantillons d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , tandis que celui à 193 nm a été utilisé pour tous les échantillons mais seulement en mode macro, bien qu'un développement instrumental a été entrepris sur le mode micro. Nous allons maintenant détailler les deux montages.

#### 2.3.1.1 Montage avec le laser à 244 nm

Le banc avec le laser à 244 nm (5.08 eV) est situé à NPSC à Grenoble. Développé par Bruno Gayral [Rol07], je l'ai utilisé avec lui et Diane Sam-Giao sur principalement les échantillons d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  pauvres en Al, l'énergie des photons du laser ne nous permettant pas d'exciter les alliages ayant plus de 70 % d'Al. Le laser est un argon doublé continu.

- En macroPL, le laser est focalisé sur l'échantillon avec un angle d'environ  $30^\circ$  par une lentille pour atteindre une taille de  $25 \mu\text{m}$ . La puissance d'excitation est d'environ  $10^{-7} \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$ . La luminescence est collectée perpendiculairement à la surface de l'échantillon par une lentille ( $f = 8 \text{ cm}$ ), puis refocalisée à l'entrée du spectromètre de focale 46 cm par une troisième lentille. Elle est ensuite dispersée par un réseau 600 ou 1800 traits/mm puis détectée par une caméra CCD (charge coupled device) refroidie à l'azote liquide. La résolution spectrale maximale est de  $400 \mu\text{eV}$ , calibrée sur la raie à 365.015 nm (3.397 eV) d'une lampe au mercure. Toutes les lentilles sont des doublets UV achromatiques.



Nos mesures sur les nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ont été réalisées avec le réseau à 600 trait/mm blazé à 350 nm (3.54 eV), nous donnant une résolution de quelques meV mais suffisante. Notons que bien que des doublets achromatiques soient utilisés, une forte chromaticité est observée lors de mesures de signaux ayant une énergie supérieure à 4.2 eV (300 nm)<sup>9</sup>, ce qui nécessite quelques précautions pour que les spectres soient exploitables. Ainsi les spectres de macroPL sur les fils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  présentés dans cette thèse seront pour la grande majorité obtenus sur le banc optique équipé du laser à 193 nm.

- En microPL, le laser est focalisé par un objectif de microscope de focale 10 mm (voir Figure 2.14). Afin d'atteindre une taille de spot de 1  $\mu\text{m}$ , les inhomogénéités spatiales du faisceau laser sont supprimées en passant dans un diaphragme, puis le faisceau est collimaté grâce à un "beam expander" afin de couvrir toute la pupille d'entrée de l'objectif. Par une géométrie confocale, la luminescence est collectée par le même objectif, puis détectée après avoir été dispersée dans un spectromètre de focale 55 cm équipé de trois réseaux à 600, 1200 et 3600 traits/mm. La meilleure résolution spectrale est de 80  $\mu\text{eV}$  à 365 nm, mais nous avons généralement réalisé nos mesures avec le réseau à 1200 traits/mm blazé à 330 nm avec une résolution de 500  $\mu\text{eV}$  à 365 nm (3.4 eV). Notons que les spectres sont coupés à 266 nm (4.66 eV) par le filtre dichroïque, ce qui ne nous permet pas de détecter la luminescence d'alliage d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  comportant plus de 55 % d'Al. Afin de visionner et repérer les nano-objets, une LED à 405 nm éclaire l'échantillon en parallèle du laser et l'image est formée sur une caméra CCD. La puissance d'excitation est d'environ  $10^{-6} \text{ W } \mu\text{m}^{-2}$ .

La plupart des mesures ont été faites sur des échantillons grattés sur un wafer de Si nu. Cela ne permet ni d'exciter un fil unique, ni de le repérer pour faire d'autres caractérisations, en

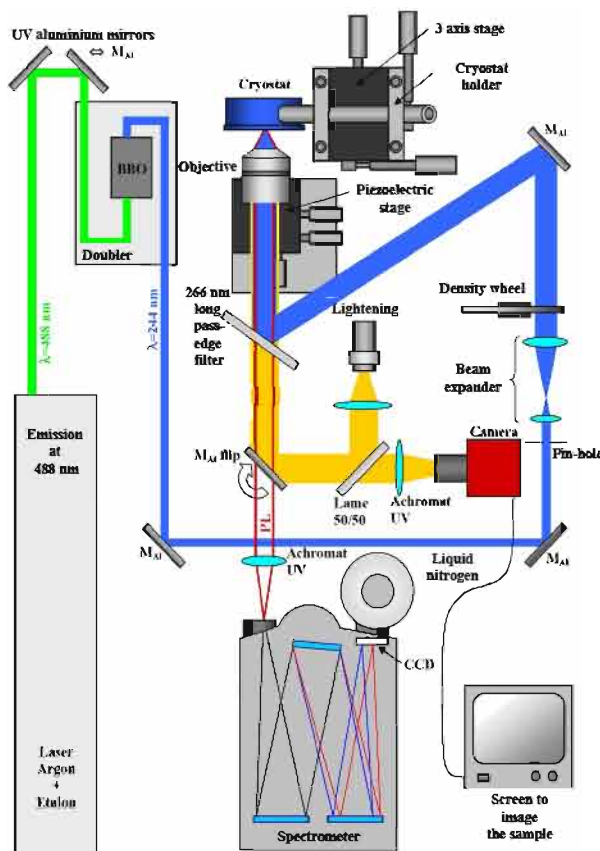


FIGURE 2.14: Montage de microPL avec le laser à 244 nm du NPSC. Tiré de [SG12].

9. ce qui correspond au gap d'un alliage  $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ .

particulier structurales. Nous avons entrepris un développement expérimental dans cette direction avec Diane Sam-Giao. Nous pourrions utiliser des substrats de Si repérés, comme utilisés pour les feuillets de BN. Cependant cela ne permet pas de corrélérer les mesures structurales et optiques. Nous avons donc choisi d'utiliser des grilles TEM repérées, ce qui a nécessité la conception de notre part d'un support adapté aux grilles, au cryostat et à l'objectif du microscope. Les mesures sur grilles standard (comme celle de la Figure 2.13) n'ont cependant pas été concluantes, les fils placés sur la peau de carbone ne luminescaient pas et disparaissaient sous le faisceau (on observait un trou dans la peau exactement à la place des fils!). Nous avons donc utilisé des grilles avec une membrane en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , fabriquées par Martien Den Hertog de l'Institut Néel, permettant de faire des caractérisations en HR(S)TEM. Cela a permis de mesurer des spectres sur fils uniques d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , mais aussi d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (de Gabriel Tourbot) et d'insertions de GaN dans des nanofils d'AlN, avec dans ce dernier cas, la réussite de la corrélation avec la structure (de et par Karine Hestroffer).

### 2.3.1.2 Montage avec le laser à 193 nm

Le banc avec le laser à 193 nm (6.4 eV) est situé à l'ONERA à Palaiseau. Développé par Brigitte Trétout [Jaf08a], j'ai contribué à ses améliorations et, ce laser étant mieux adapté pour les semiconducteurs à grand gap, je l'ai utilisé pour tous les échantillons de BN et un grand nombre d'échantillons d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Le laser est pulsé de type excimère, le gaz dans la chambre laser étant de l'ArF<sup>10</sup>. Sa fréquence de répétition est de 25 Hz et sa durée d'impulsion est de 3 ns. Le faisceau laser est envoyé soit vers le montage de macroPL soit vers celui de microPL, ce dernier étant en cours d'implémentation (voir le schéma Figure 2.15).

**Montage de macroPL** En macroPL, le laser est focalisé sur l'échantillon avec un angle d'environ  $4^\circ$  par une lentille, pour atteindre une taille de  $50\ \mu\text{m}$ . La puissance d'excitation au niveau de l'échantillon est variée entre  $10^{-12}$  et  $10^{-10}\ \text{J}/\mu\text{m}^2$  grâce à des lames en puropsil. La luminescence est collectée perpendiculairement à la surface de l'échantillon par une lentille ( $f = 36\ \text{mm}$ ), puis refocalisée sur une fibre en silice UV résistante à la solarisation<sup>11</sup> par une troisième lentille. Cette fibre est composée de 19 brins de  $200\ \mu\text{m}$ , d'un côté arrangés en disque, et de l'autre, à l'entrée du spectromètre, arrangés en ligne, pour être en face de la fente, ce qui permet à un maximum de signal d'être détecté. Le signal de luminescence est ensuite dispersé par un réseau à 150, 600 ou 2400 traits/mm, blazé à 300, 300 et 240 nm respectivement, puis détecté par une caméra CCD refroidie à l'azote liquide. La meilleure résolution spectrale est de 1 meV, calibrée sur la raie à 253.7 nm (4.89 eV) d'une lampe de calibration au mercure. Toutes les lentilles sont des triplets achromatiques large bande avec une transmission jusqu'aux UV C (193 nm, de chez Edmunds Optics), ce qui assure une très bonne achromaticité.

Les spectres ne sont pas par défaut corrigés de la fonction de transmission de la détection. Les spectres corrigés sont obtenus en divisant le spectre de l'échantillon par la fonction de transmission. Ce dernier est obtenu en enregistrant le spectre d'une lampe deutérium mise à la place de l'échantillon. Le spectre de la lampe deutérium, continu et se situant entre 100 et 400 nm, avec un maximum à 160 nm, est alors utilisé comme référence.

10. même si le laser peut aussi être rempli avec du KrF et émettre à 248 nm.

11. Nous avons vérifié que cela était bien le cas en vérifiant que sa transmission ne variait pas au cours du temps à l'échelle d'une année.

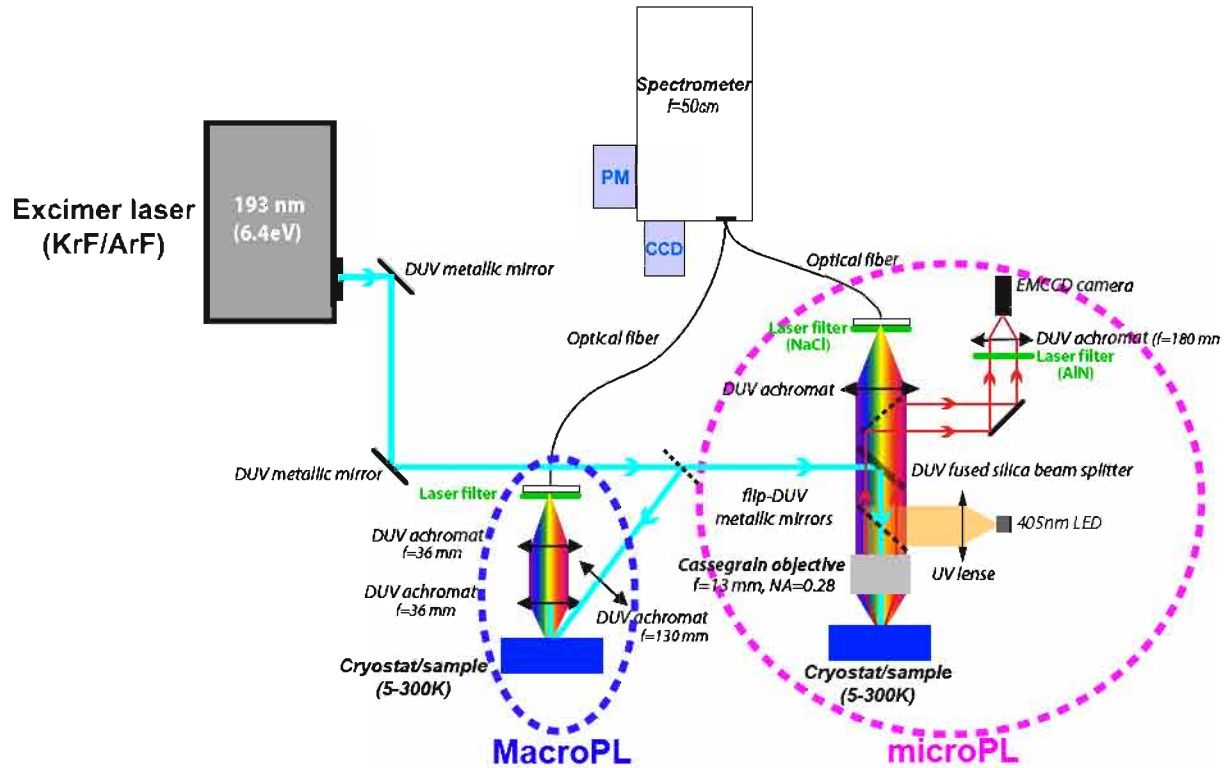


FIGURE 2.15: Montage de PL avec le laser à 193 nm à l'ONERA, la partie microPL n'étant que partiellement implémentée. Adapté de [Jaf08a].

L'impulsion étant relativement courte et l'énergie par pulse élevée, nous atténuons beaucoup le laser après sa sortie. Afin de déterminer l'énergie adéquate pour éviter une densité excitonique trop importante (conduisant à un élargissement des raies et l'apparition de transitions supplémentaires dues à l'interaction entre excitons), nous avons mesuré des nanofils de GaN de très bonne qualité optique ( $\text{FWHM}(D^0X) = 2.4 \text{ meV}$  avec le laser à 244 nm) à différentes puissances d'excitation du laser à 193 nm. Les résultats sont sur la Figure 2.16. Ainsi une énergie de "4  $\mu\text{J}$ ", pour laquelle on observe un fort élargissement des raies, est bien trop importante. En dessous de "10 nJ", soit  $10^{-12} \text{ J}/\mu\text{m}^2$ , la largeur à mi-hauteur de la transition de l'exciton lié à un donneur

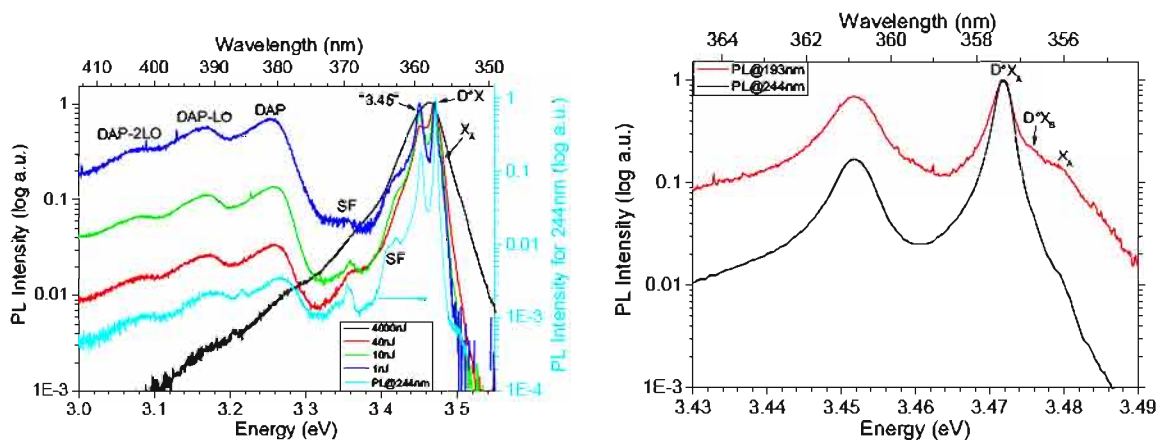


FIGURE 2.16: Luminescence de nanofils de GaN synthétisés par MBE du même échantillon avec les 2 montages de PL : (a) Sur une grande plage d'énergie et de puissance d'excitation, (b) au niveau du bord de bande avec  $E_{193\text{nm}} = 10^{-12} \text{ J}/\mu\text{m}^2$  : "10 nJ".

D°X est similaire à celle du spectre obtenu avec le laser à 244 nm (2.5 meV).

Ainsi, sauf mention contraire, toutes nos mesures sur les nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ont été réalisées avec une énergie de  $10^{-12}$  J/ $\mu\text{m}^2$ . Les spectres obtenus dans ces conditions d'excitation sur des échantillons luminescent à des énergies inférieures à 4.1 eV (300 nm) ont été comparés avec ceux obtenus sur les mêmes échantillons avec le laser à 244 nm et sont sensiblement identiques. Pour les autres échantillons (BN et AlN), étant moins luminescents, on excitera jusqu'à  $10^{-10}$  J/ $\mu\text{m}^2$ , l'absorption de ces échantillons étant plus faible car on excite beaucoup plus près du gap (pratiquement en résonance pour le h-BN), et donc moins de porteurs sont créés par rapport au GaN.

**Montage de microPL** En microPL, le montage est le même qu'en macroPL, la principale différence réside dans le fait que le laser est focalisé par un objectif de microscope. Afin d'être parfaitement achromatique, nous utilisons un objectif à miroirs de type Cassegrain, de focale 13 mm, de distance de travail 24 mm et d'ouverture numérique 0.28. Par une géométrie confocale, la luminescence est collectée par le même objectif, puis par la même fibre qu'en macroPL. A terme, l'injection dans le spectromètre sera directe pour permettre à un maximum de luminescence d'être collectée. De plus, une LED sera ajoutée afin de visionner et repérer les nano-objets. La caméra choisie pour détecter l'image en provenance de l'échantillon est une EMCCD, qui a une bonne sensibilité jusqu'à 200 nm, tout en ayant une bonne vitesse de détection. Nous avons choisi de mettre cette caméra au plus près de l'échantillon avec le minimum d'optiques intermédiaires pour minimiser les absorptions inutiles.

Le choix des optiques est très important, mais difficile. Les éléments d'optiques pour ses énergies ne sont pas standard, et il faut aussi éviter leur luminescence parasite. En effet, vu la longueur d'onde d'excitation, tous les matériaux luminescent (vers 4 eV - 300 nm). Il faut donc choisir ceux qui luminescent le moins et pas dans les énergies qui nous intéressent. Nous avons ainsi changé la lame réfléchissante qui sépare le faisceau en deux (le "beam splitter"). A la place d'une lame en  $\text{CaF}_2$ , nous avons mis une lame en silice fondue spéciale ArF. Aucun revêtement avec un bon pouvoir de réflexion sur une plage de longueur d'onde réduite autour de 193 nm (6.4 eV), résistant au flux du laser et laissant passer la luminescence entre au moins 200 et 400 nm (entre 6.2 et 3 eV), n'existe à notre connaissance. Son pourcentage de réflexion, simplement dû à l'existence d'une interface, est donc de 4% par face. Deux spots, dus à la réflexion sur chaque face, sont donc présents. Pour n'avoir qu'un spot rentrant dans l'objectif, nous avons envisagé d'ajouter un anti-réfléchissant large bande 193-248 nm, qui était présent sur la lame précédente en  $\text{CaF}_2$ . L'autre solution est d'utiliser une lame à faces non parallèles. La fenêtre du cryostat, étant traversée par le faisceau direct du laser, doit aussi être choisie avec précaution. Un des cryostats possède des fenêtres épaisses. Ainsi dans ce cas, nous avons mis la même lame que le "beam splitter". L'autre cryostat a une fenêtre plus fine, la qualité du matériau est donc moins critique. C'est donc pour le moment la fenêtre standard en suprasil, mais on pourra la modifier à l'avenir. Un dernier point concerne l'objectif de microscope. Il ne permet pour le moment de n'avoir une taille de spot que de 15  $\mu\text{m}$ . Des améliorations pourront donc être envisagées, comme son changement (depuis l'achat du Cassegrain en 2008, il en existe maintenant à lentilles, avec un pouvoir grossissant plus important, et qui sont faits pour des lasers ArF), et/ou un travail sur le faisceau.

La partie de visualisation n'est pas encore implémentée, ainsi nous n'avons donc pas pu regarder d'objets uniques sur ce banc.

### 2.3.2 Excitation de la photoluminescence

Une autre manière d'exciter le matériau par des photons est d'utiliser le rayonnement synchrotron (synchrotron radiation - SR). Les mesures utilisant ce mode d'excitation ont été réalisées sur le synchrotron DESY à Hambourg (Allemagne), sur la ligne SUPERLUMI de HasyLab de l'anneau DORIS, par Luc Museur (du Laboratoire de Physique des Lasers - LPL) et Andrei Kanaev (du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux - LSPM), de l'université de Villetaneuse. Le rayonnement synchrotron, pulsé avec une durée de pulse de 130 ps et une fréquence de répétition de 10 MHz, est monochromatisé avec  $\Delta\lambda = 3.3 \text{ \AA}$ . Le flux de photons est de  $0.5 \text{ ph}/\mu\text{m}^2$  par pulse, soit  $10^{-18} \text{ J}/\mu\text{m}^2$ . L'échantillon est placé dans un cryostat sous ultra-vide  $\approx 10^{-9} \text{ mbar}$  et refroidi à 10 K. Le signal est dispersé par un monochromateur de focale 27.5 cm équipé de trois réseaux et détecté par une caméra CCD ou un photomultiplicateur en mode comptage de photons. Il est possible de faire des mesures à énergie d'excitation et de luminescence fixée (PL ou PLE). Les spectres sont alors corrigés de la réflectivité de monochromateur et de la sensibilité de la caméra.

Des mesures résolues en temps sont aussi possibles avec une résolution temporelle inférieure à la nanoseconde. Deux portes temporelles sont de plus utilisables : une avec les temps courts ( $\Delta\tau_1 = 2 - 9 \text{ ns}$ ), et une avec les temps longs ( $\Delta\tau_2 = 63 - 73 \text{ ns}$ ). Les spectres sont alors corrigés des variations de réflectivité du monochromateur primaire et de l'intensité du SR.

Pour plus d'informations sur la ligne, on pourra consulter [Zim91]. Les mesures de PLE ont été entreprises sur les échantillons de BN.

A cause de limitations de l'excitation par radiation synchrotron comme nous le verrons au Chapitre 3, nous avons monté un montage d'excitation de la photoluminescence avec un laser à colorant à l'ONERA sur le banc en parallèle du laser à 193 nm. Dans les cas présentés dans cette thèse, le colorant, la Coumarin 440, est pompé par un laser Nd :YAG triplé à 355 nm, puis est ensuite doublé pour atteindre une énergie d'excitation entre 5.56 et 5.76 eV (223 et 215 nm). La fréquence d'excitation est 10 Hz et la durée du pulse 10 ns. La puissance d'excitation est atténuée pour atteindre au niveau de l'échantillon une puissance d'environ  $10^{-10} \text{ J}/\mu\text{m}^2$ . Dans le cas présent, contrairement aux mesures en synchrotron, les spectres de PLE sont déduits de la mesure des spectres de PL à différentes énergies d'excitation.

### 2.3.3 Cathodoluminescence

Les électrons d'un microscope électronique permettent aussi d'exciter un matériau. Les électrons de valence sont alors envoyés très haut en énergie, et en thermalisant, retombent en bas de la bande de conduction (de même pour les trous, qui peuvent être créés bas en énergie), et la recombinaison électron-trou est alors similaire à la PL. A cause des nombreux processus ayant cours lors de l'interaction des électrons avec la matière et de la grande énergie des électrons, tous les électrons incidents ne créent pas de paires électrons-trous. Il a ainsi été montré que la création d'une paire nécessite à peu près trois fois l'énergie du gap du matériau [Kle68]. La détection des signaux utilise du matériel identique à la PL. La différence par rapport à la PL réside dans le fait que quel que soit le gap du matériau, il est excité. Sauf si la plage de détection ne correspond pas du tout à la plage d'émission, on observera donc du signal pour tous les semiconducteurs. Une limite provient de la détection dans les énergies extrêmes, en particulier en se rapprochant de 190-200 nm, où l'air (ou plutôt l'oxygène) commence à absorber ainsi que les matériaux des optiques standard, ce qui nécessite une instrumentation particulière.

L'intérêt de la CL est de pouvoir enregistrer le spectre d'une zone précise, en enregistrant, soit



en parallèle, soit successivement, le signal optique (photons de la luminescence) et l'information structurales (électrons secondaires ou transmis). Trois modes d'acquisition existent en CL : mode (i) spectroscopique, (ii) d'imagerie et de (iii) cartographie spectrale (ou d'acquisition de spectres/image, d'image hyperspectrale). Le premier mode consiste à focaliser le spot et à enregistrer le spectre sur une caméra CCD. On peut aussi faire un balayage rapide sur une zone d'intérêt, ce qui permet de minimiser la dose d'irradiation. En mode (ii), pendant le balayage du faisceau sur une zone d'intérêt, le signal lumineux est enregistré par un photomultiplicateur (PM) à une longueur d'onde fixe en parallèle de l'information structurale. Enfin, dans le mode (iii), le spot est balayé pas à pas et un spectre est enregistré à chaque pas avec la caméra CCD.

Deux installations de CL ont été utilisées, l'une utilisant un MEB et l'autre un STEM, que nous allons présenter successivement.

### 2.3.3.1 CL dans un MEB

Le microscope MEB a été décrit au Paragraphe 2.2.1. L'excitation est d'environ  $20 \text{ pA nm}^{-2}$ , ce qui signifie qu'environ  $10^{16}$  paires électron-trou/s/ $\mu\text{m}^2$  sont créées. En supposant que dans le cas de la PL, chaque photon créé une paire, cette excitation est de cinq ordres de grandeur plus importante qu'avec le laser continu à 244 nm. Les échantillons sont refroidis à 20 K par un flux d'hélium liquide (calibré sur un échantillon de diamant). Le signal de CL est collecté par un miroir parabolique UV et focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur de focale 55 cm, par un système de miroirs (voir Figure 2.17a). Deux réseaux UV (de 600 et 1800 traits/mm blazés à 300 et 240 nm respectivement) sont disponibles pour disperser le signal, détecté par une CCD refroidie à l'azote liquide, ou un photomultiplicateur (PM), équipé d'un module de comptage de photons, permettant d'accroître la sensibilité du montage. La meilleure résolution spectrale est de  $500 \mu\text{eV}$  à 237 nm (5.2 eV). Les optiques, constituées uniquement de miroirs, et leur optimisation pour l'UV, permettent d'avoir un système achromatique avec une bonne sensibilité jusque 190 nm (6.5 eV).

Sur cette installation, les trois modes d'acquisition ont été utilisés. Dans le mode (ii), le spectre et l'image électronique sont acquis successivement. Or le refroidissement à l'hélium liquide engendrant un léger déplacement de l'échantillon au cours du temps, les paramètres d'acquisition (temps par point, nombre de points) sont optimisés pour avoir un temps d'acquisition

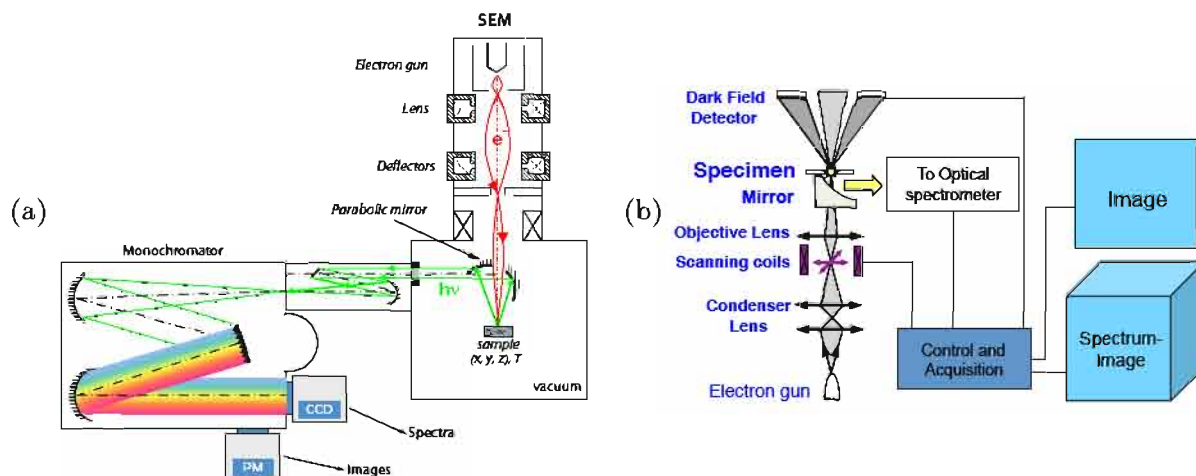


FIGURE 2.17: CL dans (a) un MEB au GEMaC, et (b) un STEM au LPS. Tirés de (a) [Jaf08a] et (b) [Zag11].

minimal avec un bon rapport signal sur bruit. Deux images MEB, une juste avant et une juste après, sont acquises pour vérifier le très faible déplacement de l'échantillon.

### 2.3.3.2 CL dans un STEM

Le microscope STEM a été décrit au Paragraphe 2.2.2. L'excitation est d'environ  $10 \text{ pA nm}^{-2}$ , ce qui signifie qu'environ  $10^{17}$  paires électron-trou/s/ $\mu\text{m}^2$  sont créées, ce qui est de 6 ordres de grandeur plus importante qu'avec le laser continu à 244 nm. Les échantillons sont refroidis par doigt froid à l'azote liquide pour atteindre  $150 \pm 20 \text{ K}$  (calibré sur un échantillon de ZnO). Le signal de CL est collecté par un miroir parabolique et transmis à l'entrée du spectromètre par fibre (Figure 2.17b). Après dispersion par un réseau blazé à 300 nm, le signal est détecté par une caméra CCD refroidie à l'azote liquide. La meilleure résolution spectrale est de 4 meV à 300 nm. Les spectres sont acquis en mode spectre/image (mode (iii)) uniquement, où le spectre, les images BF et ADF sont acquis simultanément, avec un pas typique de 5 nm et un temps d'intégration de 10 ms.

L'installation de CL dans un STEM a été utilisée pour les échantillons d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Permettant d'avoir l'information provenant du signal transmis ADF (avec un contraste en Z), l'utilisation de ce microscope rend inutile un repérage préalable des nanofils intéressants, mais le système optique est moins performant que sur l'installation de CL dans un MEB. Cette dernière a été utilisée pour les échantillons de BN. Pour les nanotubes de BN, le choix des tubes intéressants étant basé sur des paramètres structuraux sub-nanométriques (cristallinité, nombre de feuillets, chiralité, diamètre, ...), une caractérisation préalable est nécessaire dans un TEM. Cela a été fait sur le CM20 présenté plus haut, à 160 ou 200 kV, en prenant soin de minimiser la durée et l'intensité de l'irradiation. Cependant, les caractérisations plus poussées de TEM (haute-résolution, images de DF, ...) sont faites après la CL.

La résolution spatiale des images de CL obtenues, contrairement aux autres techniques de microscopie électronique, est plus petite que la taille de sonde, les excitons créés étant susceptibles de beaucoup plus diffuser dans le matériau. L'extension spatiale de la fonction d'onde excitonique a aussi un volume de plusieurs nanomètres dans le cas d'échantillons massifs. Dans le cas des matériaux à grand gap, ces deux phénomènes sont réduits, ce qui peut rendre la cathodoluminescence avec une sonde nanométrique performante avec des informations à l'échelle du nanomètre (contrairement à des échantillons massifs de GaAs, où l'apport serait nul, les excitons pouvant se déplacer sur plusieurs micromètres). Ainsi nous verrons dans cette thèse que nous avons observé des variations de luminescence sur 20 nm sur des nanotubes de BN et de 15 nm sur des nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Si les centres radiatifs sont en fait de taille inférieure, une meilleure résolution spatiale en CL ne peut être obtenue qu'en réduisant la diffusion des porteurs. Cela n'est possible que dans des échantillons comportant des objets nanométriques comme des boîtes quantiques, comme il a été montré par Zagonel et al. sur l'installation de CL dans un STEM sur des nanofils d'AlN comprenant des insertions de GaN, où une résolution spatiale de 4 nm, distance séparant deux boîtes, a été montrée [Zag11].

*Nous avons présenté les principales méthodes expérimentales utilisées dans cette thèse : l'épitaxie par jets moléculaires pour la croissance des nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,*

*la microscopie électronique (à balayage et en transmission) et les techniques associées (imagerie, diffraction, spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X) pour les caractérisations expérimentales de tous les échantillons, et les méthodes de spectroscopie optique (photo- et cathodoluminescence). D'autres méthodes expérimentales ont été utilisées ponctuellement : diffraction des rayons X (DRX) et techniques jointes, spectroscopie Raman, microscopie à force atomique (atomic force microscopy - AFM) et photoconductivité. Elles seront brièvement détaillées lors de la présentation des résultats associés.*

# Propriétés optiques des matériaux III-N de base

*Ce chapitre est consacré aux propriétés optiques des matériaux nitrures d'éléments III de base de cette thèse. Pour les nitrures standard, nous allons de ce fait nous intéresser aux nanofils de GaN et d'AlN, principalement en regardant l'influence de l'augmentation du rapport surface sur volume par rapport aux matériaux massifs. Nous commencerons par résumer les propriétés optiques des nanofils de GaN, qui sont, parmi les nitrures, les mieux étudiées et connues. Tout en présentant des résultats obtenus dans cette thèse, nous nous appuyerons sur des résultats de la littérature et des travaux récents du laboratoire NPSC. Cela nous amènera à présenter les résultats obtenus sur la luminescence des nanofils d'AlN (Paragraphe 3.1.2). Ces nanofils ont été synthétisés par épitaxie par jets moléculaires selon la même procédure expérimentale que pour les nanofils d'AlGaIn, qui font l'objet du Chapitre 4. Nous ne détaillerons donc que brièvement les conditions expérimentales de croissance. Ces résultats serviront d'éléments de comparaison pour la discussion sur les propriétés optiques des nanostructures de h-BN.*

*Dans une seconde partie nous nous intéresserons au h-BN, qui, malgré une valeur de bande interdite similaire à celle de l'AlN, a des propriétés optiques bien moins connues et différentes sur de nombreux points (Paragraphe 3.2). Nous commencerons par résumer l'état des connaissances expérimentales avant le début de mes travaux. Ensuite, nous montrerons les résultats expérimentaux complémentaires acquis durant cette thèse sur l'émission excitonique. Nous poursuivrons sur les résultats nous ayant permis de préciser la valeur et la nature de son gap, ce qui nous permettra de discuter de la nature des excitons dans le h-BN. Cette discussion sera complétée au Chapitre 5 par l'étude de nanofeuillets de BN.*

## Sommaire

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 3.1     | Propriétés optiques des nitrures standard . . . . .   | 82  |
| 3.1.1   | GaN : matériau massif et nanofils . . . . .   | 82  |
| 3.1.2   | AlN : matériau massif et nanofils . . . . .   | 84  |
| 3.2     | Propriétés optiques du h-BN . . . . .   | 92  |
| 3.2.1   | Etat des connaissances sur le h-BN avant le début de cette thèse . . . . .                          | 92  |
| 3.2.2   | Résultats . . . . .   | 97  |
| 3.2.2.1 | Résultats complémentaires sur la relation bandes d'émission - structure . . . . .                   | 98  |
| 3.2.2.2 | La série S . . . . .  | 101 |
| 3.2.2.3 | Le gap et l'énergie de liaison des excitons sondés par excitation de la photoluminescence . . . . . | 103 |
| 3.2.2.4 | Niveaux d'absorption de la série D par excitation de la photoluminescence . . . . .                 | 105 |

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 3.2.3   | Discussions et conclusions . . . . .  | 106 |
| 3.2.3.1 | Sur le type de recombinaisons par rapport à la nature de la bande interdite . . . . . | 106 |
| 3.2.3.2 | Sur le type d'excitons . . . . .  | 107 |
| 3.2.3.3 | Sur le dédoublement des raies de la série S . . . . .                                 | 109 |
| 3.2.3.4 | Sur la présence des répliques de phonons des transitions excitoniques . . . . .       | 110 |
| 3.2.3.5 | Sur les raies associées aux défauts structuraux . . . . .                             | 111 |

## 3.1 Propriétés optiques des nitrures standard

### 3.1.1 GaN : matériau massif et nanofils

Les nanofils de GaN, bien que ce sont des nanostructures unidimensionnelles, ont quasiment les mêmes propriétés optiques que les couches 2D de GaN. Elles sont mêmes un peu meilleures en considérant que la largeur de leurs raies sont plus fines que des couches 2D réalisées par hétéroépitaxie. En effet, comme nous l'avons déjà dit, grâce à la relaxation par leur surface libre, ils sont exempts de dislocation, ne présentent que très peu de fautes d'empilement et sont relaxés [Tch07]. Cependant nous allons montrer et discuter que par rapport aux couches homoépitaxiées, leurs propriétés sont moins bonnes. Afin de mettre cela en évidence, ainsi que l'influence des impuretés sur leurs spectres, nous avons représenté Figure 3.1 deux figures de la littérature montrant un spectre de photoluminescence de couches de GaN homoépitaxiées sur un substrat de GaN, à l'état de l'art en terme de qualité optique. Sur la Figure 3.1a, on remarque l'exciton libre (FE) et lié aux donneurs (oxygène et silicium, DBE), avec leurs répliques phonons (LO, 2LO) et les transitions donneur-accepteur ( $DAP_1$ ) avec une réplique phonons ( $DAP_2$ ). Sur la Figure 3.1b, plus centrée sur le bord de bande, on remarque les trois excitons libres ( $X_A^{n=1}$ ,  $X_B^{n=1}$  et  $X_C^{n=1}$ ) et l'exciton lié aux donneurs ( $(D^0, X_A^{n=1})$ ) et aux accepteurs ( $(A^0, X_A^{n=1})$ ). Les raies, en particulier celles liées aux différents donneurs et accepteurs, ont une largeur à mi-hauteur de l'ordre de la centaine de  $\mu\text{eV}$ .

La Figure 3.2 présente deux spectres d'échantillons de fils de GaN (longs de  $1\ \mu\text{m}$  pour être sûr qu'ils soient totalement relaxés), synthétisés exactement dans les mêmes conditions dans le

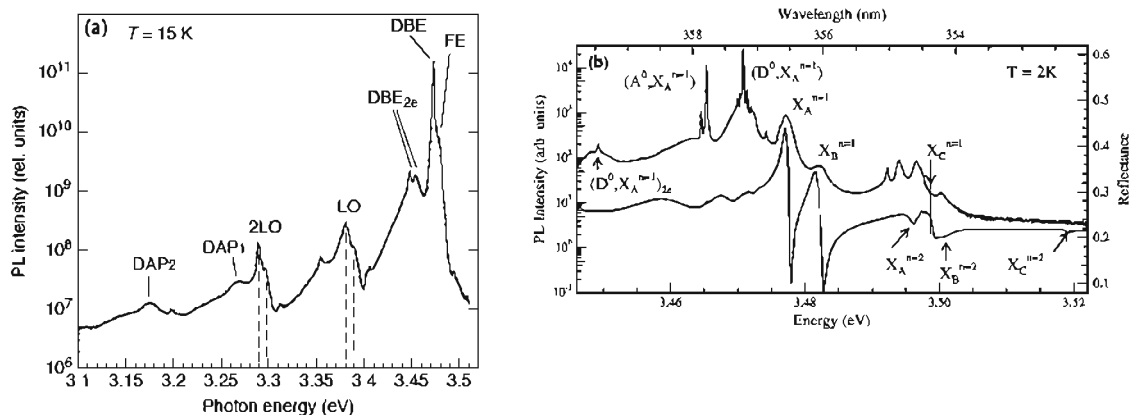


FIGURE 3.1: Spectres de photoluminescence de deux couches de GaN homoépitaxiées sur GaN, avec en (b) le spectre de réflectivité correspondant à la couche. Tirés de (a) [Mor08b] et (b) [Kor99].



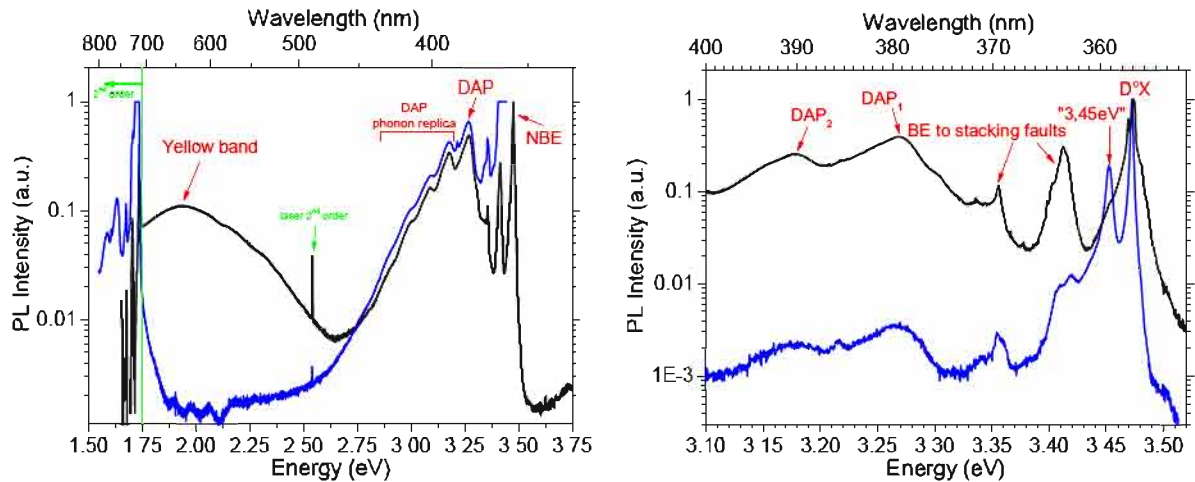


FIGURE 3.2: Spectres normalisés de photoluminescence à 5 K de nanofils de GaN synthétisés dans les mêmes conditions, mais à plusieurs jours d'intervalle (28 (en noir) et 35 (en bleu) jours après une ouverture). A gauche : sur une grande plage d'énergie (les pics de bord de bande du spectre bleu sont hors échelle), à droite : proche du bord de bande ( $\lambda_{exc} = 244$  nm).

bâti MBE utilisé dans cette thèse, mais à plusieurs jours d'intervalle. Le bâti avait été ouvert 28 jours avant la croissance de l'échantillon correspondant au premier spectre, et 35 jours pour le deuxième. L'ouverture d'un bâti introduit une grande quantité d'impuretés, présentes dans l'atmosphère. Les plus délétères pour les nitrures standard sont l'oxygène et l'eau, qui sont de plus difficiles à éliminer une fois le bâti refermé. Ainsi, les premiers échantillons ne sont synthétisés qu'environ deux semaines après une ouverture et ont des qualités optiques très médiocres. Les impuretés se piégeant dans les matériaux synthétisés, ce n'est que par des croissances successives d'échantillons que le niveau d'impuretés diminue dans le bâti et par suite dans les échantillons. Le premier spectre présenté ici, réalisé un mois après l'ouverture, n'est donc pas le pire. Cependant on remarque des différences avec le deuxième spectre, mesuré sur un échantillon réalisé encore une semaine après. Avant de les analyser, attribuons chacune des raies, qui sont semblables au GaN massif.

Les pics à 3.473, 3.41 et 3.355 eV sont ceux liés aux excitons liés respectivement aux donneurs ( $D^{\circ}X$ ), et à des fautes d'empilement (prismatiques et basales). A 3.26 eV se trouve la transition donneur-accepteur, suivie à plus basse énergie de ses répliques de phonon, régulièrement espacées de 90 meV. Enfin, dans l'échantillon le plus pollué, la bande à 2.2 eV, appelée "bande jaune", indique la présence de défauts profonds liés à la présence d'impuretés. On peut remarquer que le spectre de l'échantillon présentant le moins de défauts, a aussi des transitions de bord de bande plus fines (2.4 meV contre 4.5 meV de largeur à mi-hauteur). Les nanofils étant dans les deux cas parfaitement cristallisés, le rapport des intensités DAP sur  $D^{\circ}X$ , ainsi que la finesse du  $D^{\circ}X$  nous indiquent donc la qualité optique de nos échantillons. Ces paramètres nous permettent de suivre régulièrement l'état du bâti en terme de présence d'impuretés, principalement l'oxygène.

Un dernier pic est présent dans les deux échantillons à 3.45 eV. Dans les couches 2D de GaN, il est attribué au satellite à deux électrons de l'exciton lié à un donneur (two-electron satellite - TES), indiqué par  $DBE_{2e}$  sur la Figure 3.1a et  $(D^{\circ}, X_A^{n=1})_{2e^-}$  sur la Figure 3.1b. Cette transition a le même état initial qu'un exciton lié à un donneur, mais laisse le donneur dans un état excité dans l'état final. Cependant il y a une controverse dans la littérature sur son attribution pour les nanofils. Certains auteurs l'attribuent à un TES comme dans le cas du massif [Cor09b, Lef11], tandis que d'autres réfutent cette attribution [SG13, SG12]. En tout état de cause, le lien avec

l'augmentation de la surface dans les nanofils par rapport aux couches 2D est très fréquemment mis en avant [Fur08b, Cor09b, Bra10a, Lef11, Rig11, SG12], en particulier grâce à des mesures en fonction de la densité ou du diamètre des fils sur le substrat. Notons que l'influence de la surface sur les propriétés optiques est aussi montrée dans les nanofils de ZnO, où une raie située à 3.367 eV est attribuée à ce qui est appelé un exciton de surface [Wis06a].

Un point que l'on peut remarquer sur ces spectres de nanofils est que l'échantillon qui présente les meilleures propriétés optiques possède une largeur de raie D°X de 2.4 meV. L'état de l'art pour la largeur de cette raie dans un ensemble de nanofils est de 1 meV, mais n'est jamais plus faible, alors que des couches 2D homoépitaxiées, comme celles présentées ci-dessus peuvent avoir des raies aussi fines que 100  $\mu$ eV [Kir99, Kor99]. Ce fait est parfois attribué à des inhomogénéités de contrainte, mais les mêmes auteurs l'attribuent aussi à des effets de surface [Rob07, Cor12]. En observant des nanofils uniques, plusieurs équipes montrent que cette raie est en fait composée de plusieurs pics fins, de position en énergie variable selon le fil. Des raies d'énergie d'émission intermédiaire entre celle de l'exciton libre et de l'exciton lié du massif (vers 3.474 et 3.48 eV) sont aussi observées [Bra10a]. Cela peut s'expliquer par une variation de l'énergie d'ionisation des donneurs positionnés près de la surface du fil<sup>1</sup>, ce qui change d'autant l'énergie de liaison de l'exciton au donneur. Ainsi la distribution des donneurs le long du rayon du fil fait varier cette énergie entre sa valeur dans le massif et à la surface et disperse par conséquent l'énergie d'émission du D°X. Pour comprendre qu'un fil unique ne puisse présenter que quelques raies attribuées à différents donneurs, on peut y estimer le nombre de donneurs et la proportion de ceux qui sont influencés par la surface. Au vu des niveaux de dopage résiduel du GaN ( $10^{17}$  atomes/cm<sup>3</sup>), on peut estimer qu'il y a moins de 100 donneurs dans un nanofil de GaN long de 1  $\mu$ m de 40 nm de diamètre. En considérant que le matériau influencé par la présence de surface (donc faisant partie du volume de surface) est celui situé à une distance inférieure au rayon de Bohr de l'exciton, on détermine que le rapport du volume de surface sur le volume total d'un fil de GaN MBE de 40 nm est de 1/4. Ainsi moins de 25 donneurs se répartissent sur le volume de surface du fil [SG12].

Notons enfin qu'un effet de charges accumulées en surface des fils, induisant un effet Stark, est aussi mentionné comme pouvant induire la présence de la raie à 3.45 eV et l'élargissement des raies sur les spectres de nanofils [Rob07, Pfü10]. Pour y remédier, Rigutti et al. montrent que l'ajout d'une fine coquille d'AlN autour d'un nanofil de GaN, cette coquille ayant un plus grand gap et passivant les surfaces (cf Paragraphe 1.2.4.4), diminue effectivement la contribution de la raie à 3.45 eV et la largeur à mi-hauteur de la transition D°X [Rig11].

### 3.1.2 AlN : matériau massif et nanofils

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux propriétés optiques de l'AlN, le matériau présentant la plus grande bande interdite et encore considéré comme un semiconducteur. Nous avons étudié différents échantillons en couche 2D synthétisés par diverses méthodes et en nanofils synthétisés par MBE. Les échantillons en couche 2D proviennent :

- de l'entreprise DOWA, sous forme d'une couche d'AlN de 1  $\mu$ m épitaxiée par CVD sur saphir. Servant de pseudo-substrat pour la croissance MBE, cette couche est une bonne référence en terme de qualité cristalline (la largeur à mi-hauteur du mode Raman  $E_{2h}$  est de  $4.3 \text{ cm}^{-1}$  [Lan10b]) même si les propriétés optiques ne sont pas à l'état de l'art.

1. Une diminution d'un facteur quatre de cette énergie est souvent admis lorsque le donneur se trouve en surface. Des calculs plus précis indiquent en fait une diminution de 40 à 25 meV pour un déplacement du donneur du cœur vers la périphérie d'un fil de 100 nm [Cor12].

Etant épitaxiée sur saphir, elle est légèrement en compression (la déformation biaxiale dans le plan a été déterminée à  $-0.15\%$  par analyse Raman [Lan10b], soit une contrainte de 750 MPa [Pan07]). Nous la nommons couche CVD ;

- de l'entreprise Goodfellow, sous forme d'un disque d'AlN fritté. Nous nommons cet échantillon AlN fritté ;
- de Patrick Kayser de l'ONERA/DMPH/CMT, sous forme d'une couche d'AlN de 15  $\mu\text{m}$  déposée par pulvérisation cathodique d'une cible d'Al par un faisceau argon-azote sur un substrat multi-couches polycristallin (procédé de Physical Vapor Deposition - PVD). La couche est en compression avec une contrainte de 860 MPa (déterminée par DRX). Elle présente une rugosité importante ( $R_a=0,2-0.3\ \mu\text{m}^2$ ). Cette couche sera nommée couche PVD.

Nous avons étudié deux échantillons de nanofils, synthétisés par MBE à NPSC :

- Le premier échantillon, que nous nommons nanofils d'AlN, a été synthétisé par O. Landré par nucléation directe sur un substrat Si(001) recouvert de quelques nm de  $\text{SiO}_2$  amorphe [Lan10a, Lan10b]. Ces fils sont un peu coalescés, mais relaxés, avec une largeur à mi-hauteur du mode Raman  $E_{2h}$  de  $6.5\ \text{cm}^{-1}$ , soit supérieure à celle mesurée sur la couche DOWA servant de référence [Lan10b]. Son spectre de luminescence a été mesuré par P. Jaffrennou et V. Fellmann en 2009, aussi sur le banc avec le laser à 193 nm.
- Le second échantillon, nommé nanofils d'AlN sur GaN, a été synthétisé dans cette thèse en suivant la même procédure que les fils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  présentés au Chapitre 4 (conditions expérimentales de la première série, Echantillon N1629). Ainsi l'échantillon consiste en des nanofils d'AlN de 200 nm synthétisés sur des nanofils de GaN de 200 nm, épitaxiés sur un substrat de Si(111). Une image MEB et un schéma sur la Figure 3.3 montrent la structure de cet échantillon. Pour comprendre la croissance de ces fils, nous invitons le lecteur à se référer au Chapitre 4. Des analyses en spectroscopie Raman ont été réalisées à l'Université de Valencia, qui ont permis de déterminer que ces fils d'AlN étaient relaxés ( $\nu_{E_{2h}} = 655.5\ \text{cm}^{-1}$  avec une largeur à mi-hauteur de  $7.5\ \text{cm}^{-1}$ ). Ces nanofils sont à l'état de l'art du point de vue structural.

Les spectres normalisés de ces cinq échantillons sont présentés sur la Figure 3.4a. Suivant l'échantillon, différentes transitions sont observées et sont répertoriées dans le Figure 3.4b, sauf pour l'échantillon de nanofils d'AlN sur GaN, qui est traité à part dans la suite. Ces variations d'énergies peuvent être dues à une différence de contrainte dans l'échantillon ou à une transition différente. En effet, pour le premier effet, nous avons vu au Paragraphe 1.2.1.3, que la contrainte, imposée ou induite par le processus de croissance, modifiait la valeur de bande interdite du ma-

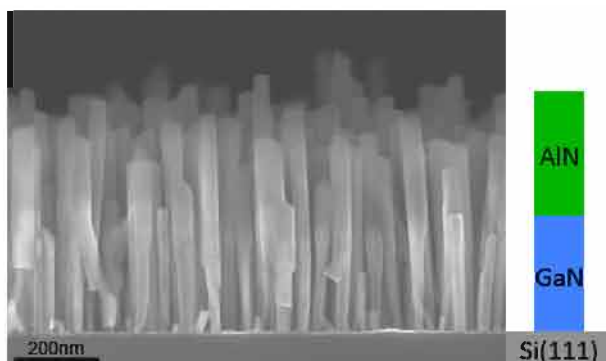


FIGURE 3.3: Image MEB sur la tranche des nanofils d'AlN synthétisés par MBE sur des nanofils de GaN sur Si(111).

2. Le paramètre  $R_a$  est la moyenne des valeurs absolues des écarts entre le profil et sa valeur moyenne.

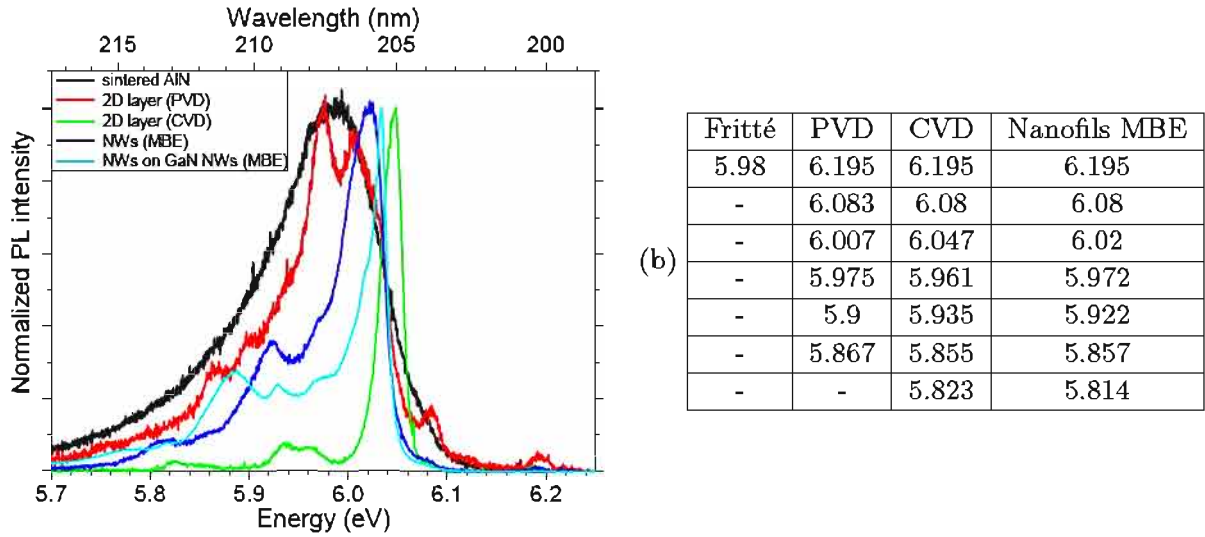


FIGURE 3.4: (a) Spectres normalisés de photoluminescence de couches d'AlN synthétisées par frittage (Goodfellow -  $\blacksquare$ ), par PVD (P. Kayser/ONERA -  $\blacksquare$ ) et par CVD (DOWA -  $\blacksquare$ ), et de nanofils synthétisés par MBE par nucléation directe (O. Landré/CEA -  $\blacksquare$ ) et sur des fils de GaN ( $\blacksquare$ ). (b) Valeurs (en eV) des transitions observées sur les spectres de (a), sauf pour les nanofils d'AlN sur GaN, qui sont traités à part.

tériau. Dans le cas d'une compression biaxiale perpendiculaire à  $c$ , on observe une augmentation de la valeur du gap dans l'AlN (Figure 1.8a). Afin de pouvoir faire la part des choses entre les deux causes de variation de l'énergie d'émission des échantillons, nous comparons nos spectres à la littérature sur les couches d'AlN, en particulier avec l'énergie d'émission de la raie principale. L'AlN de bonne qualité optique a son maximum de la luminescence pour la transition de l'exciton A lié au donneur neutre,  $D^{\circ}X_A$ , qui se situe, pour de l'AlN relaxé, à 6.02 eV (Figure 1.11c). Analysons maintenant en détail le spectre de chaque échantillon.

L'AlN fritté présente une large bande dont le maximum est à 5.98 eV. Dans la littérature, une bande large est parfois observée et est attribuée à la transition de bord de bande  $D^{\circ}X$  [Ued09]. Or ici, vu la méthode de fabrication employée pour cet échantillon, l'AlN doit être relaxé, si bien que le décalage de 40 meV du maximum par rapport à la valeur relaxée théorique est sûrement dû au fait que ce n'est pas la transition de bord de bande du  $D^{\circ}X$  qui est observée, mais plutôt des niveaux un peu plus profonds de type DAP. Cette analyse est confortée par la grande largeur de la raie et une asymétrie vers les basses énergies. Une mesure en fonction de la puissance serait toutefois nécessaire avant de donner une conclusion définitive.

La couche PVD présente elle aussi cette bande large, mais avec deux pics résolus et séparés de 32 meV. Ces pics ne peuvent pas être relatifs à l'exciton lié car la couche est en compression, ce qui devrait décaler son énergie vers le bleu par rapport à la valeur relaxée. Ainsi leur origine doit être la même que pour l'AlN fritté, soit des transitions dans le gap de type DAP. Les deux autres pics à plus basse énergie autour de 5.88 eV sont séparés des deux premiers pics de 108 meV, ce qui correspond à la fréquence des phonons LO. Il s'agit donc des répliques de phonons des deux pics les plus intenses.

Le pic à 6.083 eV est décalé de 63 meV par rapport à la transition théorique de  $D^{\circ}X_A$ . Vu l'état de contrainte mesuré sur cet échantillon et en prenant en compte la variation du gap avec la pression, la transition  $D^{\circ}X_A$  de cette couche devrait être déplacée de 39 meV par rapport à la transition théorique de  $D^{\circ}X_A$ . Cette bande n'est donc vraisemblablement pas l'exciton lié.



De plus elle est visible plus ou moins nettement sur tous les échantillons, quelle que soit leur état de contrainte. Pour la couche CVD elle a été assignée par Landré et al. à la transition  $X_{A,n=2}$  [Lan10b]. Or cela semble peu probable dans le cas présent sachant qu'on ne voit même pas la transition  $D^{\circ}X$ . En réalité cette bande se situe à 332 meV de l'énergie du laser, soit trois fois 110 meV. Elle correspond par conséquent au troisième ordre du signal Raman.

De même la bande à 6.195 eV, qui présente les mêmes caractéristiques et se situe à 220 meV du laser, correspond au deuxième ordre du signal Raman. Le fait que le Raman soit plus visible pour cette couche que pour les autres peut être dû à son importante rugosité, malgré sa relativement bonne cristallinité. L'attribution d'une raie à un signal Raman dans des spectres de PL publiés de couche d'AlN est rare mais on peut citer le travail de Sedhain et al. qui font cette attribution pour une raie à 6.18 eV avec une excitation à 6.29 eV [Sed08b]. Cela peut être dû au fait que notre excitation est relativement forte.

La couche CVD et les nanofils d'AlN présentent les mêmes transitions, qui sont, pour la couche, décalées vers le bleu d'une dizaine de meV (aux erreurs de pointage près liées aux grandes largeurs des bandes). Ce décalage est dû à la contrainte dans la couche CVD, contrairement aux fils qui sont relaxés [Lan10b].

L'assignation des transitions a été effectuée par Landré et al.. Le pic principal correspond à la transition  $D^{\circ}X_A$  et les deux structures à plus basses énergies sont ses répliques de phonons. L'épaule visible à 6.08 eV a été attribué au premier état excité de l'exciton  $X_{A,n=2}$ , l'état fondamental n'étant pas résolu dans la queue du  $D^{\circ}X_A$ , et le pic à 6.195 eV à quant à lui été relié à l'exciton B. Cependant ces deux dernières attributions sont vraisemblablement fausses. Tout d'abord l'exciton B n'a pas la même symétrie que l'exciton A et ne doit donc pas être visible dans la configuration utilisée. Nous l'attribuons plutôt, comme pour les autres échantillons, au signal Raman. Concernant l'épaule, la même bande a été attribuée précédemment au troisième ordre du signal Raman. Pour confirmer ces hypothèses, et aussi connaître l'origine des deux pics dans les répliques de phonons entre 5.9 et 6 eV, nous avons étudié de façon plus approfondie le dernier échantillon de nanofils AlN sur GaN, qui présente les mêmes bandes, mais qui sont plus fines.

L'échantillon de nanofils d'AlN sur GaN présente des raies spectralement très fines. En particulier, la largeur à mi-hauteur du pic à plus haute énergie est de 9 meV, même si on constate qu'elle reste supérieure aux meilleures références de la littérature. Neuschl et al. rapportent des largeurs inférieures à 500  $\mu$ eV [Neu12] mais des largeurs de l'ordre de 1-2 meV deviennent courantes pour les raies à hautes énergies pour des couches [Omu09, Fen10]. Cependant si cette largeur est raisonnable par rapport à la plupart des références sur les couches 2D, elle est à l'état de l'art pour les nanofils. Elle pourrait être améliorée en réalisant la croissance de fils moins denses, car sur cet échantillon, les fils ont tendance à coalescer, comme le montre l'image MEB Figure 3.3 ainsi que la largeur du pic Raman.

La finesse des raies nous permet d'en résoudre un certain nombre. Afin de déterminer leur énergie, nous avons ajusté le spectre acquis à 5 K et à basse puissance par des lorentziennes, dont sept d'entre elles sont représentées sur le spectre de la Figure 3.5. Les énergies de chaque raie sont données dans le Tableau 3.1, ainsi que l'écart en énergie par rapport au pic principal. La troisième colonne donne pour les raies attribuées à des répliques de phonons, l'écart en énergie avec leur raie fondamentale respective.



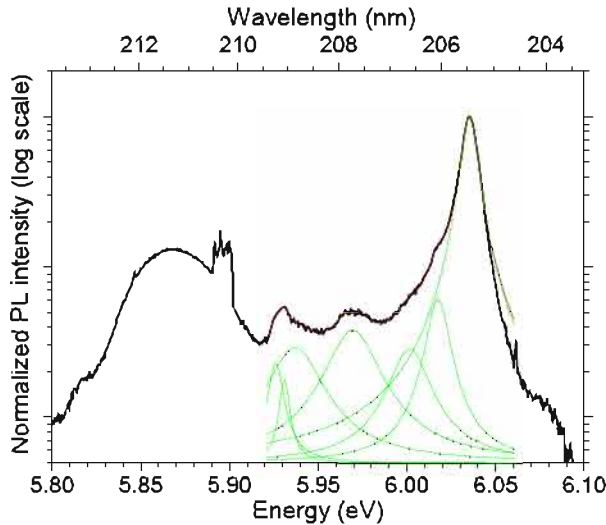


FIGURE 3.5: Spectre normalisé à haute résolution spectrale des nanofils d'AlN sur GaN ( $P_{exc} = 10^{-11} \text{ J}/\mu\text{m}^2$ ) avec les lorentziennes d'ajustement. La courbe est corrigée de la réponse spectrale de la détection.

| $E_{em}$ (eV) | $E_{em}(D_1^o X_A) - E_{em}$ (meV) | $\Delta E$ (meV) | Attribution      |
|---------------|------------------------------------|------------------|------------------|
| 6.19          | - 155                              | 225              | Raman (2LO)      |
| (6.073)       | (- 38)                             | (342)            | Raman (3LO) ?    |
| 6.035         | 0                                  | -                | $D_1^o X_A$      |
| 6.017         | 17                                 | -                | $D_{Si}^o X_A$   |
| 6.001         | 33                                 | -                | $D_3^o X_A$ ?    |
| 5.970         | 65                                 | 445              | Raman (4LO)      |
| 5.937         | 98                                 | -                | ?                |
| (5.931)       | (104)                              | (107)            | $X_{A,n=1} - LO$ |
| 5.926         | 109                                | -                | $D^o X_A - LO$   |
| 5.867         | 168                                | -                | DAP              |
| 5.814         | 221                                | -                | $D^o X_A - 2LO$  |
| 5.757         | 278                                | 110              | DAP - LO         |
| 5.643         | 392                                | 224              | DAP - 2LO        |

TABLEAU 3.1: Différentes transitions observées au niveau du bord de bande des nanofils d'AlN sur GaN : leur énergie en luminescence, leur séparation en énergie par rapport à l'exciton lié et par rapport à la raie principale pour les répliques de phonons, et leur attribution. Les valeurs et raies associées entre parenthèses sont à prendre avec précaution.

Comme les fils sont relaxés, la transition  $D^o X_A$  doit être à 6.02 eV. Cela signifierait que c'est plutôt le pic à 6.017 eV qui serait la transition  $D^o X_A$ . Cependant cette valeur de la littérature est une moyenne et ici, comme plusieurs raies ne sont séparées que de quelques dizaines de meV, on doit résoudre des transitions dues à plusieurs donneurs différents. Neuschl et al. résolvent cinq raies  $D^o X_A$  entre 6.0128 et 6.0315 eV [Neu12], et relie celle de plus faible énergie au donneur Si. Il est par conséquent raisonnable d'attribuer les pics à 6.035 et à 6.017 eV à des excitons liés à des donneurs neutres.

Pour identifier les autres raies, nous avons entrepris des mesures de photoluminescence en fonction de la température (Figure 3.6) et de la puissance (Figure 3.7).

Nous constatons d'après la Figure 3.6 que l'augmentation de la température déplace la plupart des raies vers les basses énergies. Cela est cohérent avec les variations des valeurs du

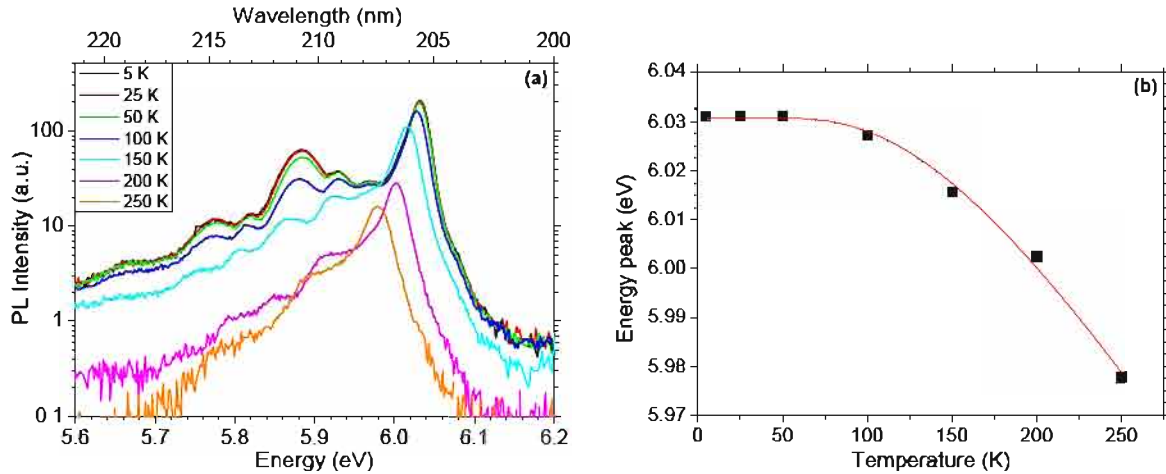


FIGURE 3.6: Luminescence en fonction de la température des nanofils d'AlN sur GaN. (a) Spectres entre 5 et 250 K ; (b) Evolution de la position en énergie du D°X en fonction de la température avec l'ajustement selon l'équation de Bose-Einstein ( $\alpha_B = 140 \text{ meV/K}$ ,  $\Theta_B = 460 \text{ K}$ ).

gap avec la température décrites au Paragraphe 1.2.1.3. Nous avons ajusté ce déplacement avec les modèles de Varshni et de Bose-Einstein. Avec le premier modèle, nous n'arrivons pas à faire converger l'algorithme d'ajustement, indiquant la mise en défaut de ce modèle, comme la littérature sur les semiconducteurs à grand gap le rapporte [Mur09, Päs00]. L'ajustement avec le modèle de Bose-Einstein, dont le résultat est montré Figure 3.6b, donne  $\alpha_B = 140 \text{ meV/K}$  et  $\Theta_B = 460 \text{ K}$ , en accord avec les valeurs de la littérature (Tableau 1.2). Nous remarquons dans cet ensemble de spectres que certaines raies ne se déplacent pas. C'est le cas en particulier de la raie à 5.970 eV. Nous avons constaté dans l'étude des autres échantillons que la position de cette raie ne variait pas entre eux, bien qu'ils présentent différents niveaux de contrainte, ce qui se répercute sur la valeur du gap et par suite sur l'énergie d'émission du D°X<sub>A</sub>. Ainsi cette raie à 5.97 eV ne se déplace pas avec le gap. Etant de plus espacée de 445 meV du laser, nous l'attribuons au quatrième ordre du signal Raman<sup>3</sup>. Notons que nous ne voyons néanmoins que très peu le deuxième ordre. Même si le spectre a été corrigé de la réponse spectrale, le signal reste dans le bruit à ces énergies. Cela est dû à la transmission trop faible du chemin de détection sur cette plage extrême.

En ce qui concerne l'effet de la puissance, nous voyons sur la Figure 3.7 que seules les trois raies larges à 5.867, 5.757 et 5.643 eV subissent une variation. Le décalage vers le bleu avec la puissance indique que ces raies ne sont pas excitoniques, mais attribuables à des transitions de type DAP. La séparation en énergie entre chacune de ces raies étant de 110 meV, fréquence du phonon LO dans l'AlN, et leur intensité allant en décroissant, nous les attribuons à la transition fondamentale et à ses deuxième et troisième répliques de phonons. Ces raies attribuées à des DAP n'étant visibles que pour cet échantillon de nanofils et n'ayant jamais été reportées dans la littérature, principalement sur les couches 2D, nous émettons l'hypothèse qu'elles soient reliées à un état de surface des fils (présence d'oxygène en surface, exciton de surface, ...). Des mesures supplémentaires, comme de la PL résolue en temps ou de la CL, et des mesures en changeant les états de surface (changement de l'atmosphère dans le cryostat, chauffage pour désorber les impuretés de surface, désoxydation, ...) pourraient permettre de confirmer cette attribution et

3. Cela peut paraître surprenant de voir autant d'ordres Raman, mais nous excitons l'AlN pratiquement en résonance avec le gap. Pour confirmer cette attribution, notons qu'un échantillon (non présenté ici, provenant de Nicolas Coudurier du SIMAP, Grenoble) ne présentant que le signal Raman a été mesuré et que l'on observe jusqu'au cinquième ordre du mode Raman.

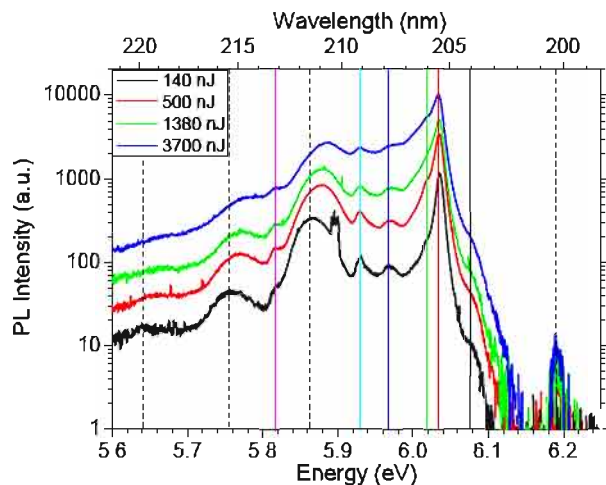


FIGURE 3.7: Evolution des spectres en fonction de la puissance d'excitation des nanofils d'AlN sur GaN.

le lien avec la surface.

Des raies ne sont pas attribuées (à 6.001, 5.937 et 5.931 eV). Aucune d'entre elles ne peut être la bande P liée à l'interaction entre exciton à haute puissance (exciton-exciton scattering) car cette bande se déplace vers les basses énergies en augmentant la puissance [Fen10]. Pour les attribuer, il faudrait que les raies soient moins larges. On peut aussi se demander, en recomparant le spectre de cet échantillon avec ceux des autres échantillons, si ces fils n'ont pas aussi une contribution de la bande large pointée à 5.98 eV. On peut supposer que cette bande est due à la présence de défauts ou d'impuretés (en particulier d'oxygène). Or les nanofils étant de bonne qualité cristalline et le bâti de croissance étant propre pour ces échantillons, il est possible que la présence d'oxyde en surface des fils puisse expliquer cette contribution.

Pour revenir aux raies observées dans les autres échantillons (hormis l'AlN fritté), nous voyions un dédoublement de tous les pics. Nous proposons qu'un pic soit le signal Raman, et que le deuxième soit la réplique phonon du  $D^{\circ}X$ . Ces résultats sont résumés sur la Figure 3.8.

Une dernière comparaison entre ces différents échantillons peut se faire en considérant les intensités intégrées de luminescence. Les nanofils d'AlN sur GaN correspondent à l'échantillon qui luminesce le plus, l'intensité intégrée au niveau du bord de bande étant sept fois plus impor-

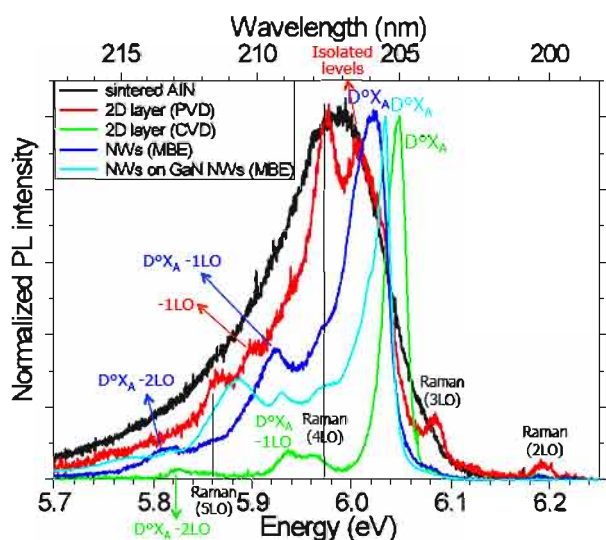


FIGURE 3.8: Spectres normalisés de couches d'AlN synthétisées par frittage (Goodfellow -  $\blacksquare$ ), par PVD (P. Kayser/ONERA -  $\blacksquare$ ) et par CVD (DOWA -  $\blacksquare$ ), et de nanofils synthétisés par MBE par nucléation directe (O. Landré/CEA -  $\blacksquare$ ) et sur des fils de GaN ( $\blacksquare$ ), avec l'attribution des différentes raies, sauf pour le dernier échantillon, faite dans le Tableau 3.1.

tante que celle de la couche CVD. Cette dernière luminesce 2 fois moins que la couche PVD et 6 fois moins que l'échantillon fritté. Les fils luminescent fortement par rapport à la quantité de matière excitée plus faible, ce qui peut être un signe supplémentaire de la bonne qualité optique des fils, en plus de la finesse spectrale des raies.

Cependant la comparaison des intensités intégrées des couches révèle que l'intensité ne reflète pas directement la qualité cristalline ou la quantité de défauts chimiques. En effet, les échantillons de couches qui luminescent le plus ne sont pas ceux qui ont les raies les plus fines. D'autres facteurs sont à prendre en compte. Tout d'abord l'extraction de la lumière peut être différente selon la rugosité de la surface. Les échantillons PVD et fritté sont très rugueux contrairement à la couche CVD. A cela il faut ajouter pour les couches présentant une émission excitonique (qui sont celles avec un axe  $c$  bien perpendiculaire à la surface de l'échantillon) un effet de polarisation. En effet le champ électrique de l'exciton A de l'AlN étant polarisé parallèlement à l'axe  $c$ , son émission a lieu dans la direction perpendiculaire à la surface des échantillons, soit perpendiculairement à la détection. La détection de la luminescence des couches n'est de ce fait pas optimale.

Pour les fils, l'extraction est favorisée par une rugosité maximale de la surface de l'échantillon<sup>4</sup> ainsi que par le fait que l'émission peut se faire sur les facettes des fils, qui est ensuite diffusée par les nanofils (la lumière émise perpendiculairement à l'axe des fils est diffusée dans d'autres directions et en particulier vers les optiques de collection). Tous ces effets pourraient être quantifiés via des calculs, mais cela dépasse le cadre de cette étude [Hen11, Hen10, Die11]. Des échantillons de fils et de couches synthétisés dans le même bâti seraient aussi nécessaires pour faire une étude propre.

*En conclusion, nous avons présenté dans cette section les propriétés optiques des nanofils de GaN et d'AlN synthétisés par épitaxie par jets moléculaires. Les nanofils d'AlN synthétisés dans cette thèse présentent de très bonnes propriétés optiques en terme de finesse spectrale de raies. Celles-ci sont même les plus fines rapportées à ce jour pour des nanofils.*

*Ces deux types de nano-objets (de GaN et d'AlN) semblent présenter des propriétés légèrement différentes par rapport au matériau massif. Dans les cas du GaN la littérature fait état d'une raie à 3.45 eV qui présente des propriétés différentes du massif et qu'un certain nombre d'auteurs relie à l'augmentation significative de surface dans les nanofils. Les nanofils d'AlN présentent trois nouvelles raies vers 5.7 eV, qui pourraient correspondre à une transition de type paires donneur-accepteur avec des répliques de phonons. Ces raies, n'ayant jamais été observées dans la littérature, centrée sur l'étude des couches 2D, semblent par conséquent spécifiques aux nanofils. La question se pose donc de savoir si ces transitions DAP peuvent être aussi reliées à un effet de surface. S'agissant de résultats préliminaires, des études complémentaires sont à mener afin de confirmer ces observations et conclusions. Néanmoins, les deux nanostructures semblent présenter des propriétés spécifiques.*

*Concentrons-nous maintenant sur le nitrure de bore hexagonal, qui a un gap similaire à l'AlN, mais présente des propriétés de luminescence bien différentes.*

---

4. Ou bien, on peut voir la surface de l'échantillon de nanofils comme une couche ayant un indice de réfraction moyen entre celui de l'air et du matériau (théorie du milieu effectif), ce qui augmente le pourcentage de lumière pouvant être extraite.

## 3.2 Propriétés optiques du h-BN

Les propriétés optiques du h-BN sont bien moins connues que celles des autres semiconducteurs. Ainsi, avant de présenter les résultats obtenus pendant cette thèse, qui permettent d'en savoir un peu plus sur ses propriétés optiques, nous allons d'abord faire une synthèse des connaissances déjà établies au niveau de l'émission du h-BN dans l'UV profond, nous servant de base pour notre étude.

### 3.2.1 Etat des connaissances sur le h-BN avant le début de cette thèse

Deux groupes d'équipes dans le monde travaillent sur la spectroscopie du h-BN, celui au Japon synthétisant, par une méthode haute pression-haute température, les cristaux les plus gros et avec les largeurs de raies de luminescence les plus fines (T. Taniguchi et K. Watanabe), et le notre. Chaque groupe a étudié jusqu'à présent deux types d'échantillons différents : les cristaux HPHT et des cristallites de poudre (Aldrich principalement). J'ai pour ma part étudié les deux types d'échantillons en les comparant.

Le premier article présentant des bandes de luminescence dans l'UV suffisamment fines spectralement pour résoudre plusieurs raies sur du h-BN est attribué à Watanabe et al. en 2004 [Wat04]. Le cristal étudié contient alors pour la première fois très peu d'impuretés chimiques. En mesurant une intensité de luminescence de trois ordres de grandeur supérieure à celle du diamant, qui a un gap indirect, les auteurs en ont déduit que le gap du h-BN est direct, en contradiction avec l'ensemble des calculs ab-initio.

Les différentes expériences qui ont succédé à cette première publication, réalisées aussi bien sur des cristaux [Wat06a, Wat06b, Kub07, Wat08, Wat09a, Wat11b, Wat11a] que sur la poudre Aldrich [Jaf07a, Jaf08b, Jaf08a], ont permis d'identifier deux groupes de raies (voir le spectre bleu de la Figure 3.9a) :

- Celles de la série D incluent quatre raies, observées en luminescence à 5.478, 5.505, 5.574 et 5.611 eV (226.4, 225.25, 222.5 et 221.0 nm), qu'ils nomment D4 à D1 (D comme "diffuse").

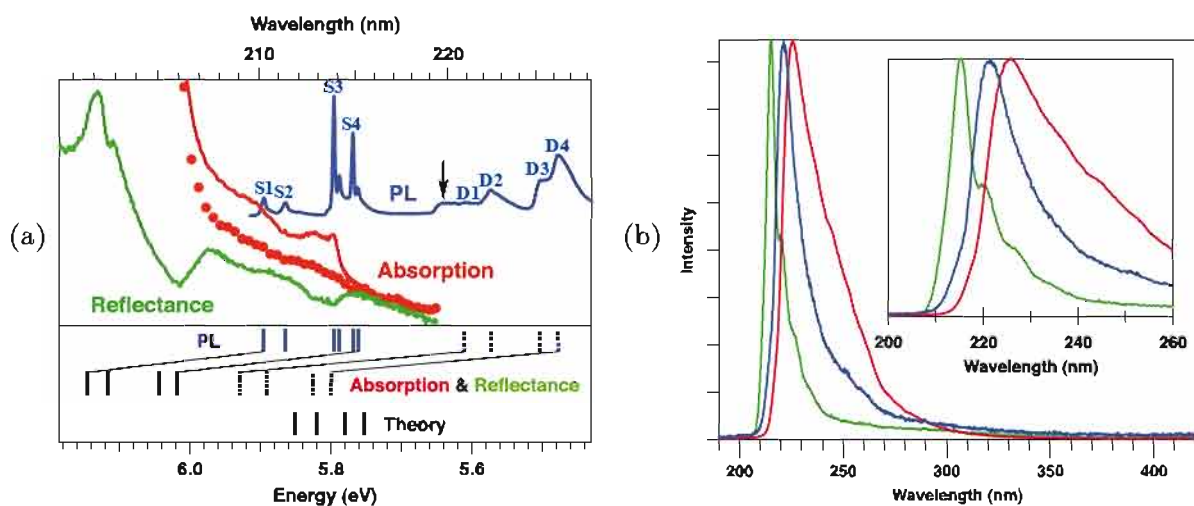


FIGURE 3.9: (a) Spectres de PL, absorption et réflexion à 8 K. Les deux spectres d'absorption correspondent à avant (en pointillés) et après (en trait plein) déformation induite par la pression exercée par la chute d'un poids calibré sur le cristal. En bas, les conclusions tirées montrant la corrélation entre absorption, émission et les calculs théoriques d'Arnaud et al. [Arn06]. La flèche représente la raie à 5.64 eV (220 nm). (b) Effets successifs de la déformation introduite par la pression entre deux doigts sur les spectres de CL à 300 K d'un cristal de T. Taniguchi. Tirés de [Wat11a].



Elles sont attribuées à des excitons reliés à des défauts structuraux ;

- Celles de la série S comportent quatre raies, observées en luminescence à 5.770, 5.797, 5.865 et 5.896 eV (214.9, 213.9, 211.4 et 210.5 nm), qu'ils nomment S4 à S1 (S comme "sharp"). Les raies S3 et S4 sont mêmes dédoublées (avec un second pic 7 et 8 meV plus haut en énergie). Elles sont attribuées à des excitons de Frenkel.

Voyons maintenant les détails des expériences qui ont abouti à ces conclusions.

En 2006, Watanabe et al. réalisent des expériences de cathodoluminescence sur un cristal n'émettant qu'à 5.77 eV (215 nm) à température ambiante [Wat06a, Wat06b]. En appliquant une légère pression (obtenue en pressant le cristal placé entre deux plaques d'aluminium avec deux doigts), le spectre est modifié, avec la disparition de la bande à 5.77 eV (215 nm), au profit de la bande à 5.47 eV (227 nm) (voir Figure 3.9b). Les observations en MEB ont révélé une elongation du cristal dans une direction, expliquée par un glissement des plans entre eux, phénomène facilité par la structure  $sp^2$  du h-BN, avec des liaisons faibles entre plans. En reliant les spectres aux zones observées, Watanabe et al. en déduisent que la bande à 5.47 eV (227 nm) est due à des excitons liés causés par des fautes d'empilement ou par un cisaillement des plans de BN. Cette interprétation est aussi étayée par la restitution de la série S à la suite d'un recuit à 2373 K, ce qui montre que la bande à 5.47 eV n'est pas liée à des impuretés [Wat06b].

En 2007 et 2008, Jaffrennou et al. réalisent des expériences de photoluminescence et cathodoluminescence sur des cristallites de h-BN [Jaf07a, Jaf08b]. La Figure 3.10 présente le spectre de photoluminescence de la poudre à 5, 77 et 300 K. Les spectres présentent les mêmes raies que le cristal de T. Taniguchi à la même température, mis à part qu'elles sont un peu plus larges spectralement. Il est observé que le rapport entre la bande à 5.77 eV (215 nm) et à 5.5-5.6 eV (220-227 nm) varie avec la température, la bande à 5.77 eV (215 nm) étant la plus intense à haute température et observable jusqu'à au moins 300 K. Cela est cohérent avec l'interprétation que cette dernière bande est liée à l'émission d'un exciton libre avec une forte énergie de liaison, tandis que les bandes à plus basses énergies sont des excitons liés à des défauts structuraux.

Cette étude en PL a été complétée par une étude couplée CL dans un MEB à 100 K et un spot de 100 nm, et TEM pour approfondir la nature des raies [Jaf07a]. Le MEB a permis d'enregistrer des images monochromatiques d'une même cristallite à différentes énergies (5.77, 5.64 et 5.46 eV - resp. 215, 220 et 227 nm) présentées sur les Figures 3.11c à 3.11e respectivement. Il est remarqué que la luminescence est homogène à 5.77 eV (215 nm), tandis qu'elle est localisée sur des lignes à 5.64 et 5.46 eV (220 et 227 nm), dont l'une traverse la cristallite. Une analyse TEM

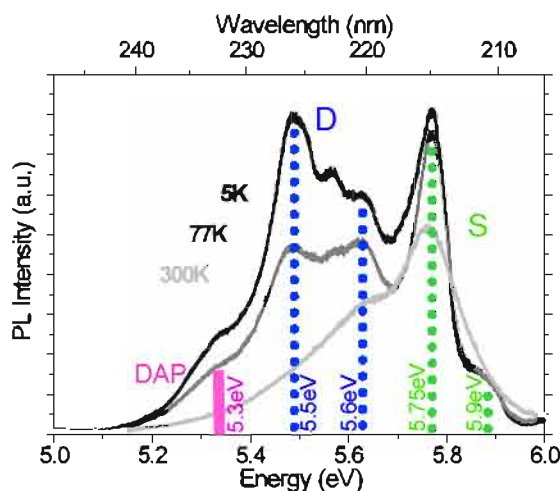


FIGURE 3.10: Luminescence de poudre de h-BN au niveau du bord de bande, à 5, 77 et 300 K. Tiré de [Jaf08b].

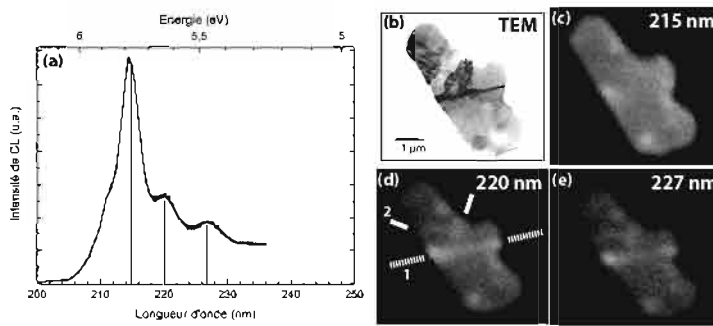


FIGURE 3.11: (a) Spectre et (c-e) images monochromatiques à (c) 5.77 eV (215 nm), (d) 5.64 eV (220 nm) et (e) 5.46 eV (227 nm) de cathodoluminescence à 100 K d'une cristallite de h-BN Aldrich au niveau du bord de bande, avec (b) son image TEM en mode champ clair. Tiré de [Jaf08a].

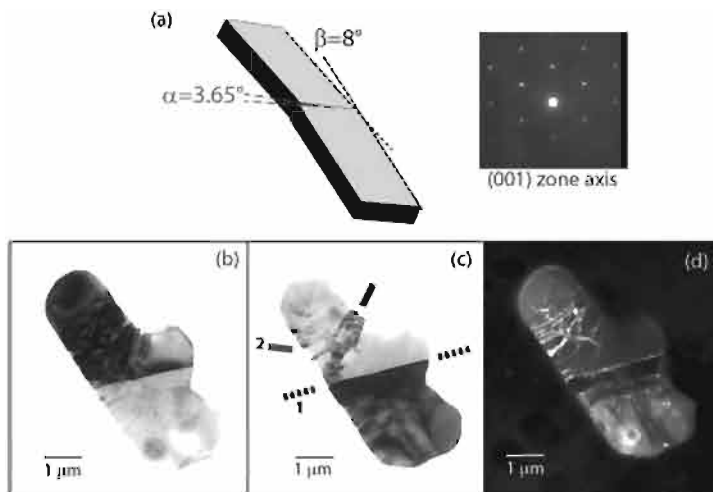


FIGURE 3.12: (a) Schéma de la structure de la cristallite observée sur la Figure 3.11 avec le cliché de diffraction en axe de zone [001]. (b-c) Images TEM en mode champ clair, chacune avec un grain différent en axe de zone [001]. (d) Image en mode "weak beam" obtenue avec la réflexion (150) de l'axe de zone [001]. Tiré de [Jaf07a].

de la même cristallite a été entreprise pour caractériser sa structure et est reproduite Figure 3.12. Elle a démontré que la cristallite est en fait composée de deux grains d'orientation différente. Chaque grain a été orienté selon l'axe de zone [001] (Figures 3.12b et 3.12c) pour déterminer la désorientation entre les deux grains (Figure 3.12a). Le joint de grain séparant les deux grains est aussi mis en valeur sur la Figure 3.12d obtenue en mode "weak beam", qui permet de mettre en valeur les défauts cristallins. La corrélation entre l'analyse TEM et les images monochromatiques de CL montre que les raies à 5.64 et 5.46 eV (220 et 227 nm) sont localisées sur le joint de grain. L'image de la Figure 3.12d fait aussi apparaître des dislocations à l'intérieur de chaque grain, qui correspondent aussi à des lignes légèrement marquées sur les images de CL à 220 et 227 nm.

La distinction entre la série S et la série D est aussi étayée par des mesures de temps de déclin sur chaque raie (Figure 3.13) [Wat09a, Wat11a]. Les raies de la série D ont un temps de déclin de 5 ns, tandis que pour les raies S, il est de 610-660 ps. La variation temporelle de la série D, en particulier de la raie D4, qui exhibe une lente augmentation de son intensité dans les premières nanosecondes, contrairement à la raie S4, est la preuve d'un transfert de porteurs entre les excitons S4 vers la raie D4, ce qui est cohérent avec l'attribution de cette dernière à un piégeage des excitons sur des défauts structuraux.

Finalement l'observation d'une séparation en énergie identique entre les quatre raies de la série S et celles de la série D permettent à Watanabe et al. en 2009 d'en déduire que les quatre excitons S forment les quatre raies de la série D en se liant sur des défauts structuraux, avec une énergie de piégeage de 290 meV [Wat09a].

Les cristaux HPHT ont également été étudiés en absorption et réflexion, mettant en évi-

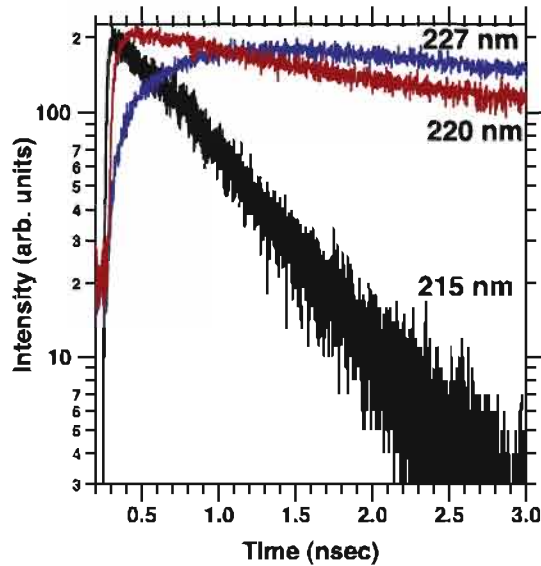


FIGURE 3.13: Photoluminescence résolue en temps à 8 K : Trace de la décroissance temporelle sur la raie S4 (5.77 eV - 215 nm, en noir), D4 (5.46 eV - 227 nm, en bleu) et à 220 nm (5.64 eV, en rouge). Tiré de [Wat11b].

dence différentes raies (Figure 3.9a). En réflexion (spectre vert), quatre raies sont observées à 6.019, 6.044, 6.116 et 6.146 eV (206.0, 205.2, 202.7 et 201.8 nm). Les séparations en énergie étant identiques à celles des raies vues en émission, ces quatre raies d'absorption ont été corrélées respectivement aux raies S4-S1, avec un décalage de Stokes de 252 meV. La mesure de l'absorption sur un cristal avant et après déformation par l'application d'une pression (spectres rouges) a révélé que quatre pics à 5.800, 5.825, 5.890 et 5.928 eV (213.8, 212.9, 210.5 et 209.2 nm) apparaissent dans un cristal déformé, ce qui leur a permis de conclure que ces raies correspondent aux quatre raies D4-D1 identifiées en PL respectivement, avec un décalage de Stokes de 319 meV.

Ces mesures des niveaux d'absorption faisaient suite à une première étude réalisée par Muser et al. en 2008 sur de la poudre pressée (qui ne présente par conséquent que la série D, voir Figure 3.14) par excitation de la photoluminescence. Ces dernières ont montré que l'absorption de la raie D4 (à 5.46 eV - 227 nm) se situe à 5.82 eV (213 nm), ce qui est cohérent avec les mesures de Watanabe et al.. Cependant à l'époque, elle était attribuée à l'absorption des excitons S.

Avec un tel décalage de Stokes (252 et 319 meV) entre absorption et émission, et en rapprochant leurs observations des calculs d'Arnaud et al. [Arn06], Watanabe et al. en ont déduit que, contrairement à leur premier article en 2004 [Wat04], les excitons S du h-BN étaient auto-piégés

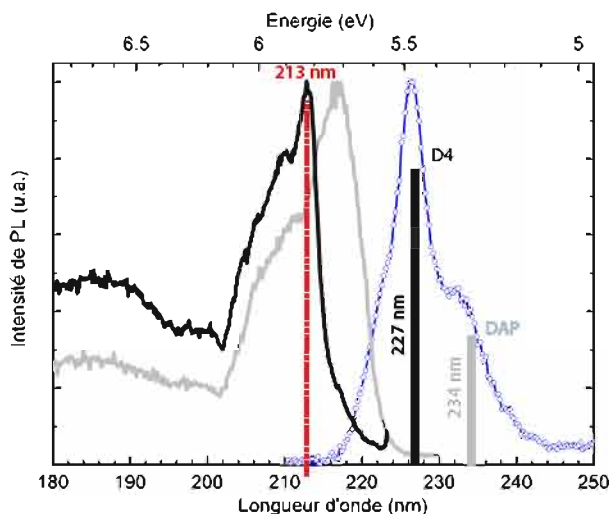


FIGURE 3.14: Spectres d'excitation de la photoluminescence à 5 K de poudre de h-BN pressée, sur la raie à 5.46 eV (227 nm, en noir) et à 5.3 eV (234 nm, en gris) avec le spectre de photoluminescence (en bleu). Tiré de [Jaf08a].

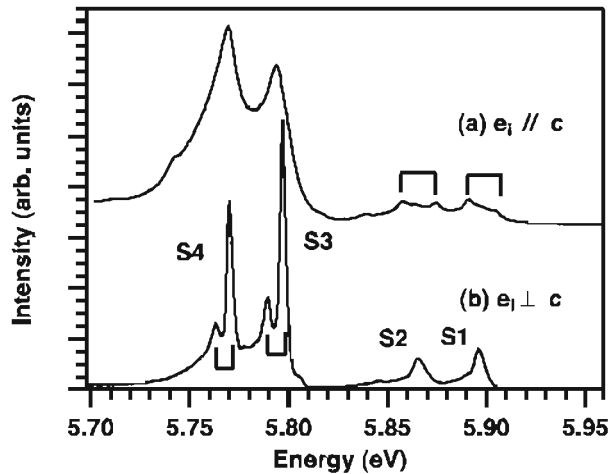


FIGURE 3.15: Spectres de PL au niveau de la série S en fonction de la polarisation incidente ( $\vec{E}_{inc}$ ) parallèle et perpendiculaire à l'axe  $c$ ) à 8 K. Tiré de [Wat09a].

et de type Frenkel. L'autopiégeage est attribué à un effet Jahn-Teller dynamique dans l'état excité. Cet effet est lié à un changement de symétrie locale du cristal autour de l'exciton, à cause de la formation d'un petit polaron. Cette interprétation a été confortée par des mesures de l'émission au niveau de la série S en fonction de la polarisation de la lumière incidente. Les résultats reproduits Figure 3.15 montrent que le dédoublement des raies S3 et S4 disparaît lorsque la polarisation est telle que le champ électrique est parallèle à l'axe  $c$ <sup>5</sup>, mais apparaît pour les raies S1 et S2, ce qui est cohérent avec l'application d'un effet Jahn-Teller sur les modes de symétrie des excitons dans la théorie des groupes [Wat09a]. Malgré tout, cette interprétation basée sur la corrélation raie à raie entre absorption et émission, bien que séduisante, n'a pas de réelle preuve expérimentale. Une telle corrélation peut néanmoins être appuyée par des expériences d'excitation de la photoluminescence, que nous avons réalisées (voir Paragraphes 3.2.2.3 et 3.2.2.4).

Pour finir cet état de l'art, d'autres raies que les séries S et D sont observées dans les spectres. La première est près de la raie D1. Cette dernière n'est pas très bien résolue et un épaulement apparaît à plus haute énergie vers 220 nm (5.64 eV), marquée par une flèche Figure 3.9a. La mesure du temps de déclin à cette énergie montre une allure différente des séries S et D (Figure 3.13), avec un temps de déclin intermédiaire, mesuré à 3 ns [Wat11b]. Cette raie à 5.64 eV (220 nm) ne semble pas faire partie de la série D ni d'une autre série, car elle présente une variation en température différente (Figure 3.10) et une intensité variable par rapport à la raie D4 suivant la déformation appliquée (Figure 3.9b). Elle est attribuée par Watanabe et al. à un état triplet, qui deviendrait radiatif avec les défauts cristallins. Jaffrennou et al. l'attribue à des excitons similaires à la raie D4, sa localisation se faisant sur les mêmes défauts (Figure 3.11).

La deuxième raie additionnelle se situe à plus basse énergie que la série D et est observable sur les spectres des Figures 3.10 et 3.14 à 5.3 eV (234 nm). Cette raie a été assignée par Museur et al. à une transition q-DAP (quasi paires donneur-accepteur) par des mesures d'excitation de la photoluminescence [Mus08b]. Le maximum d'émission de cette raie a lieu lorsque  $E_{exc} = 5.7$  eV (217 nm) (Figure 3.14), qui correspond donc à l'énergie d'absorption des DAP.

Notons enfin que le h-BN présente une bande de défauts vers 400 nm tout aussi étudiée dans la littérature [Tan07a, Sil07, Jaf08a, Mus08a, Har11, Liu11] et reliée à la présence de C et O dans la matrice [Tan07a, Har11, Chu12], équivalente à la bande jaune du GaN et bleue de l'AlN, mais nous ne nous y attardons pas dans ce travail.

5. Les raies sont plus larges dans cette configuration car le cristal est illuminé sur sa tranche.

Nous allons maintenant présenter les résultats acquis pendant cette thèse qui viennent compléter ces connaissances sur les propriétés optiques du h-BN.

### 3.2.2 Résultats

Nous nous sommes procurés un cristal de T. Taniguchi, que nous nommons dans notre cas, comme indiqué en 1.3.3, "cristal HPHT", ce qui nous permet d'avoir un cristal de très bonne qualité optique pouvant nous servir de référence. De plus, nous nous sommes procurés, via B. Plaçais du LPA, une autre poudre de h-BN (de chez Saint-Gobain), qui s'est avérée être aussi de très bonne qualité optique. Une analyse par DRX de sa structure cristalline a été entreprise par S. Pouget du Service Général des Rayons X du CEA/INAC/SP2M, en la comparant avec la poudre Aldrich. Cette analyse est à l'Annexe A. Elle montre que les deux poudres sont bien du BN hexagonal, la poudre St-Gobain étant mieux cristallisée que la poudre Aldrich. La première présente aussi une plus grande orientation préférentielle sur le substrat que la deuxième, ce qui est cohérent avec l'observation visuelle. Les cristallites de la poudre Aldrich font une cinquantaine de nm dans les directions  $[00\ell]$  et  $[hk0]$ , tandis que les tailles caractéristiques des cristallites de la poudre St-Gobain sont 100 nm selon  $[00\ell]$  et plus de 300 nm dans l'autre direction.

Les spectres de la Figure 3.16 comparent les spectres acquis sur le banc de photoluminescence équipé du laser à 193 nm de l'ONERA à 5 K sur la poudre Aldrich, la poudre St-Gobain et le cristal HPHT, en (a) sur une grande plage d'énergie et en (b) au niveau du bord de bande.

Tout d'abord on remarque que le spectre du cristal HPHT est identique à celui publié sur un cristal similaire dans [Wat09a]. Ainsi nous confirmons les mesures de Watanabe et al. : les séries S et D sont à la même position spectrale et avec les mêmes dédoublements. Sur notre spectre la raie S4 a une largeur à mi-hauteur de 10 meV tandis que la raie D4 a une largeur de 50 meV, et sont les plus fines parmi ces trois spectres.

La poudre de chez St-Gobain présente une finesse de raie intermédiaire entre le cristal HPHT et la poudre Aldrich, les quatre raies S étant résolues, mais pas le dédoublement des raies S3 et S4. Ce paramètre reflétant les variations au sein de la zone sondée de l'énergie de liaison de l'exciton ou du gap (pour la série S) ou l'énergie de liaison de l'exciton aux défauts (pour

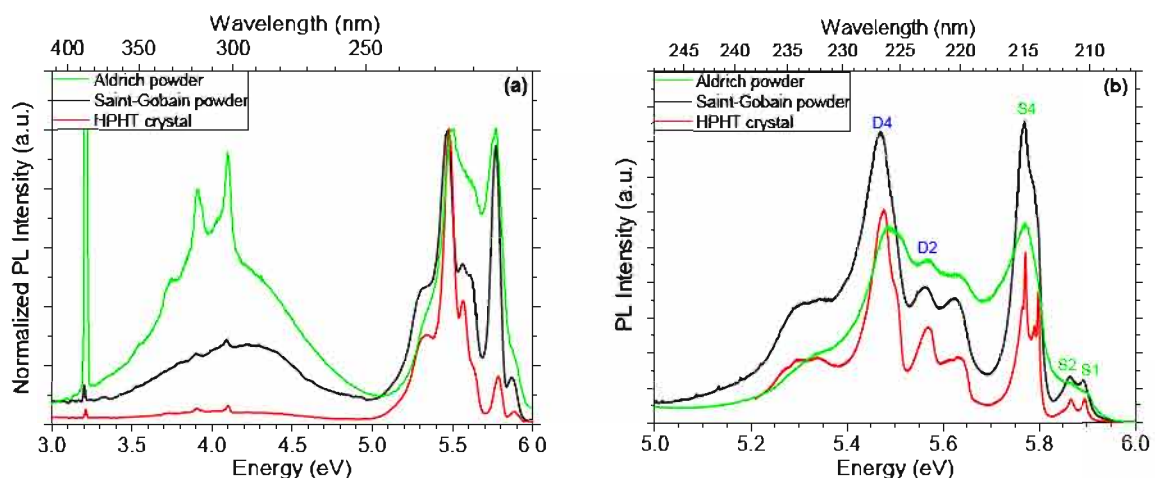


FIGURE 3.16: Spectres de photoluminescence à 5 K de poudre de h-BN de chez Aldrich (en vert [Jaf08a]), de chez Saint-Gobain (en noir), et du cristal HPHT (en rouge) (a) sur une grande plage d'énergie et (b) au niveau du bord de bande. (Corrigé de la réponse spectrale).



la série D), cette poudre présente donc de très bonnes propriétés optiques, et ce malgré les caractérisations structurales qui dans le détail semblaient indiquer des défauts.

Cette variation de qualité se remarque aussi au niveau de la bande de défauts, qui se situe entre 3 et 5 eV, et est reliée à la quantité de défauts chimiques (induisant des niveaux profonds dans le gap). On remarque que pour la poudre Aldrich, cette bande de défauts a la même intensité que le bord de bande, tandis que pour le cristal HPHT, elle est pratiquement nulle. Le rapport d'intensité entre cette bande et le bord de bande est intermédiaire pour la poudre St-Gobain, ce qui montre une relativement faible quantité d'impuretés chimiques.

La littérature montrant que la série D est reliée aux défauts cristallins et la série S aux excitons auto-piégés, le rapport d'intensité de la série D sur celle de la série S doit nous donner des indications sur la quantité de défauts cristallins. On remarque que le cristal HPHT serait alors celui présentant le plus de défauts cristallins, ce qui est plutôt contradictoire avec la finesse des raies observées.

Afin de pouvoir mieux relier propriétés structurales et optiques, nous avons réalisé des expériences de cathodoluminescence plus fines que ce qui a été fait sur la poudre Aldrich jusqu'à présent, en jouant sur trois aspects : i) étudier des matériaux de meilleure qualité (cristal HPHT et poudre St-Gobain), ii) utiliser un MEB de nouvelle génération (FEG) avec un spot de 3 nm et iii) faire des mesures à 20 K en CL (contrairement à 100 K auparavant).

### 3.2.2.1 Résultats complémentaires sur la relation bandes d'émission - structure

De façon similaire à l'étude précédente de P. Jaffrenou sur la poudre Aldrich, nous avons observé une même cristallite (de chez St-Gobain) en CL dans un MEB (au GEMaC - Versailles), et en TEM, dont l'image MEB est présentée Figure 3.17a. L'analyse en diffraction électronique sur le TEM CM20 montre qu'elle est constituée de plusieurs grains, chacun pouvant être précisément orienté selon l'axe de zone (00.1). En particulier le grain du haut et celui situé en dessous du rectangle rouge sont désorientés de  $\alpha = 9.5^\circ$  et  $\beta = 2.5^\circ$ , indiquant la présence d'un joint de grain au niveau du rectangle rouge indiqué #1.

Une cartographie spectrale a été enregistrée sur cette cristallite. Nous en avons extrait deux spectres, représentés en #1 et #2 de la Figure 3.18, qui sont des moyennes sur les deux zones repérées sur la Figure 3.17a. Ces spectres sont comparés en haut de la Figure 3.18 au spectre de cathodoluminescence du cristal HPHT, enregistré sur une zone lisse du cristal, que nous

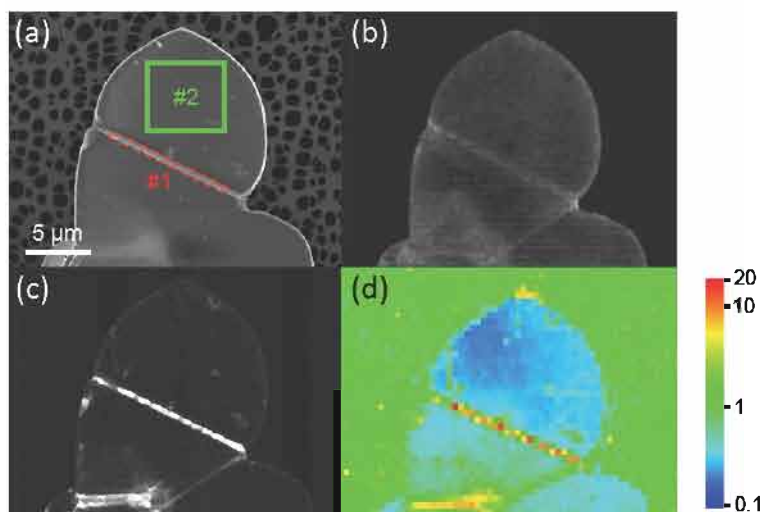


FIGURE 3.17: Images (a) MEB et (b-c) de CL monochromatique centrée (b) sur la raie S4 à 5.76 eV (215 nm) et (c) sur la raie D4 à 5.46 eV (227 nm), et (d) cartographie du rapport D4/S4, extraite d'une cartographie de CL spectrale 64x48, sur une cristallite de la poudre Saint-Gobain.

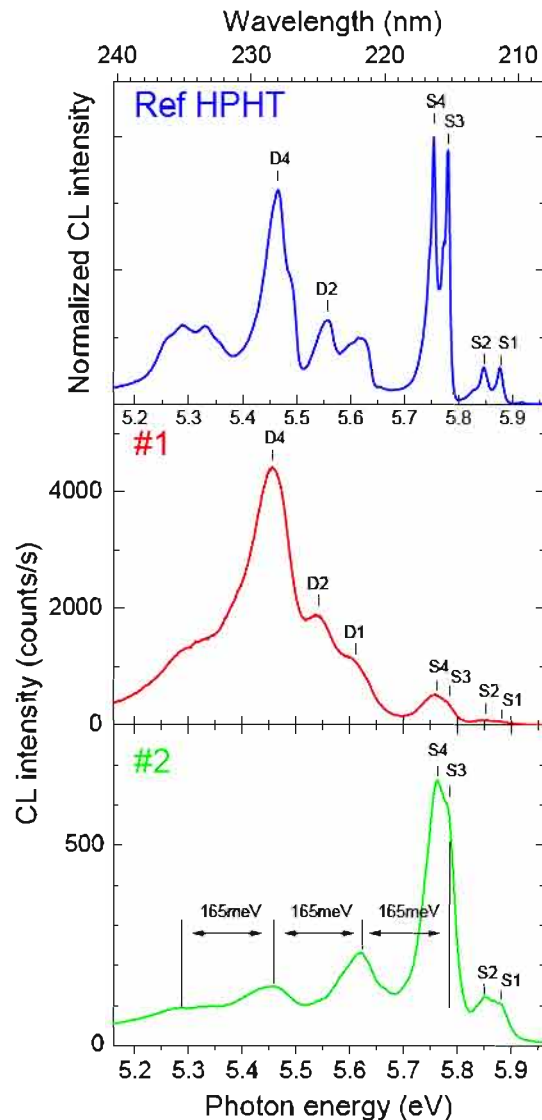


FIGURE 3.18: Spectres de CL à 20 K (#1) au niveau du joint de grain délimité par le rectangle rouge #1 (moyenne sur 15 spectres) et (#2) au centre d'un grain sur la zone délimitée par le carré vert #2 (moyenne sur 240 spectres) de la cristallite de la Figure 3.17a. Ces spectres sont comparés à celui du cristal HPHT (Ref HPHT).

considérons comme notre spectre de référence pour les études en CL du h-BN. Comme le spectre de PL présenté ci-dessus, ce spectre de référence présente les mêmes raies que le spectre publié par Watanabe et al. sur un cristal similaire [Wat09a]. Ce spectre présente une série S un peu plus intense que la série D, ce qui est cohérent avec le fait que nous l'avons enregistré sur une zone présentant à première vue le moins de défauts, contrairement au spectre de PL pris sur une zone quelconque.

Le spectre #1 est pris sur la zone du joint de grain de la cristallite. Il présente les mêmes raies que le spectre de référence, au détail près que l'on observe un déplacement vers le rouge de 15 meV sur les raies de la série D. Comme les raies de la série S ne sont pas décalées, cette diminution de l'énergie d'émission des excitons liés est attribuée à une différence d'énergie de liaison de l'exciton au joint de grain plutôt qu'à une variation de bande interdite (qui pourrait être due à une différence de contrainte). Une autre différence se remarque dans la plus grande largeur des raies, que nous interprétons par une distribution inhomogène de contrainte résiduelle. Cette interprétation est étayée par de faibles fluctuations des énergies de recombinaison de quelques meV observées entre points sur la cartographie spectrale.

Nous remarquons de plus que les intensités relatives des séries S et D sont très différentes comparées au spectre de référence. Le spectre #1 est en effet largement dominé par la série

D. Comme rappelé au paragraphe précédent, la série D est reliée dans la littérature à des défauts structuraux tels que des joints de grain, des dislocations ou des fautes d'empilement [Wat06b, Jaf07a, Wat09a]. Afin de confirmer cette interprétation, des images monochromatiques ont été enregistrées à une énergie centrée sur la raie S4 (à 5.76 eV - 215 nm, Figure 3.17b) et sur la raie D4 (à 5.46 eV - 227 nm, Figure 3.17c). Une corrélation quasi parfaite est observée entre la localisation de la raie D4 et celle du joint de grain (Figures 3.17a et 3.17c), tandis que l'émission correspondant à la raie S4 est distribuée de façon beaucoup plus homogène dans le grain. Ces observations sont bien plus claires que dans la littérature grâce aux meilleures conditions expérimentales.

Afin de quantifier cette vision, nous introduisons le rapport D/S comme le rapport entre l'intensité de la raie D4 et celle de la raie S4. Nous proposons d'utiliser ce rapport comme indicateur de qualité cristalline, à l'instar de ce qui est pratiqué dans les matériaux semi-conducteurs à gap indirect comme le silicium [Bro02] ou le diamant [Bar11], où le rapport de l'intensité des excitons liés sur celle des excitons libres quantifie la quantité d'impuretés. Ce rapport avait déjà été introduit par Watanabe et al. [Wat06b], mais seulement de manière qualitative. Nous l'avons calculé en chaque point de la cristallite comme représenté sur la Figure 3.17d, en prenant le signal de CL à 5.46 eV et 5.77 eV (respectivement 227 et 215 nm). Ce rapport varie de 2 ordres de grandeur (entre 0.15 et 20) dans la cristallite étudiée, entre la zone du joint de grain et le coeur du grain du haut. Dans le coeur des deux autres grains, il est de 0.5 et 0.4. Par comparaison, dans le cristal HPHT, ce rapport est très hétérogène et est toujours supérieur à 0.8. Cela signifie que le cristal HPHT contient une densité de défauts structuraux (dislocations, fautes d'empilement, ...) plus forte que le grain étudié ici. On peut être surpris de ne pas observer d'augmentation de la raie D4 sur les bords du grain, ceux-ci étant des zones pouvant présenter les mêmes types de défauts que les joints de grain. En réalité, en regardant point à point les spectres de la cartographie, on remarque que les spectres au coeur du grain sont très semblables les uns des autres et au spectre moyen #2, tandis qu'au bord de la cristallite, on observe fréquemment (1 spectre sur 2 environ) des spectres présentant une série D. Néanmoins l'exaltation n'est pas aussi forte qu'au joint de grain.

Nous avons étudié ce rapport en fonction de la puissance d'excitation en photoluminescence avec le laser à 193 nm. Les spectres sont représentés Figure 3.19a, et le rapport d'intensité entre

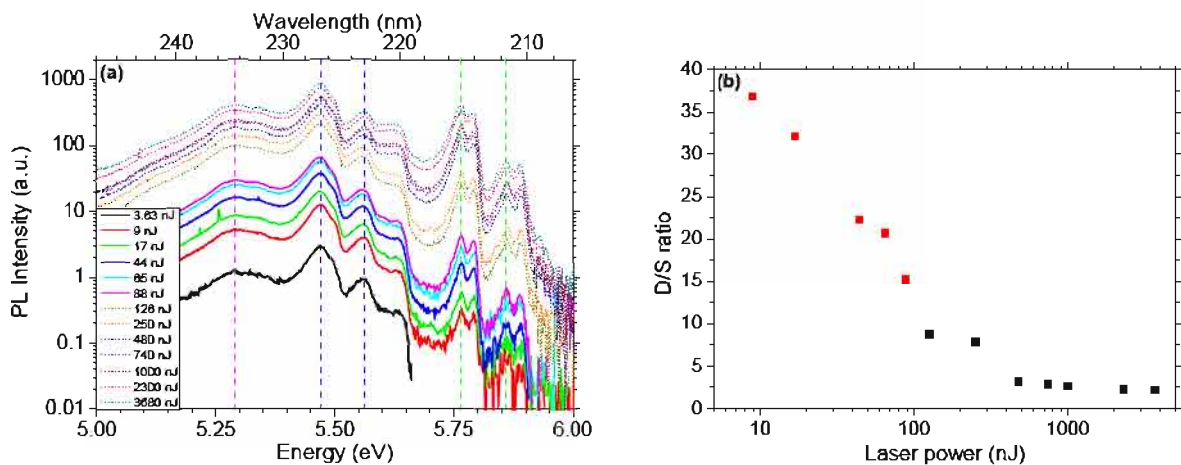


FIGURE 3.19: Evolution (a) des spectres de photoluminescence et (b) du rapport d'intensité entre la raie D4 et la raie S4, en fonction de la puissance d'excitation sur le cristal HPHT. Les deux types de trait en (a) et les deux couleurs en (b) indiquent deux positions d'analyse.

la raie D4 et la raie S4 sur la Figure 3.19b. On remarque que le rapport décroît fortement entre 9 et 125 nJ (d'un ordre de grandeur). Cela indique que ce rapport doit être mesuré à puissance d'excitation constante pour pouvoir être comparé d'un échantillon à l'autre. A puissance d'excitation élevée (supérieure à 125 nJ dans notre cas), il est constant. Cette évolution du rapport indique que la série D sature pour des puissances bien plus faibles que la série S, ce qui indique une densité d'états plus faibles pour la série D que pour la série S, ce qui est cohérent avec le lien entre série D et défauts.

### 3.2.2.2 La série S

Grâce à la grande qualité cristalline du grain, et par suite de la très faible intensité de la série D, le spectre #2 de la Figure 3.18 peut être considéré comme un spectre de luminescence plus intrinsèque du h-BN. L'absence de la série D permet de révéler des structures inédites dans le spectre de luminescence du h-BN, aux énergies 5.619, 5.457 et 5.285 eV (220.7, 227.2 et 234.6 nm). Ces trois lignes sont décalées de  $n$  ( $n= 1,2,3$ ) fois 165 meV ( $1330\text{ cm}^{-1}$ ) de la bande S3-4, une période proche de 169 meV ( $1363\text{ cm}^{-1}$ ), la fréquence du mode des phonons optiques longitudinaux (LO) au centre de la zone de Brillouin [Ser07]. Elles sont aussi caractérisées par une décroissance monotone en intensité lorsque  $n$  augmente. En définitive, nous interprétons ces trois nouvelles raies comme trois répliques de phonons de la série S. Des répliques de phonons impliquant des modes de vibrations locaux avaient déjà été reportées au niveau de la bande de défauts vers 4 eV [Wu04, Rem05, Sil07, Mus08a, Jaf08a]. Ce couplage était donc aussi attendu au niveau des recombinaisons excitoniques, et c'est grâce à la meilleure qualité cristalline de la poudre et aux améliorations expérimentales que nous avons pu les mettre en évidence. Ces observations signent de ce fait un fort couplage électron-phonon dans ce matériau. Il est à noter que lorsque la série S domine largement le spectre, le rapport de l'intensité à 5.46 eV sur celle à 5.77 eV (227 et 215 nm) correspond en fait au rapport de l'intensité de la deuxième réplique phonons sur la raie principale. C'est le cas pour le cœur du grain du haut, où le rapport D/S est de 0.2.

En regardant plus en détail la distribution de l'intensité de la raie S4 (Figure 3.17b), nous remarquons un léger renforcement sur les bords de la cristallite ainsi qu'au niveau du joint de grain. Kubota et al. [Kub07] le remarquaient aussi à 300 K et l'expliquaient par une meilleure extraction de la lumière à cet endroit, ce qui nous semble correct, car nous l'observons quelle que soit l'énergie d'émission. Nous avons pour notre part quantifié cette exaltation grâce à la cartographie réalisée. Nous obtenons un renforcement d'un facteur 2 sur les bords de la cristallite comparés au cœur du grain. Ce facteur est faible par rapport aux variations observées sur la série D au joint de grain.

Nous avons mesuré la luminescence du cristal HPHT en fonction de la température, entre 5 et 375 K. Les spectres sont représentés sur la Figure 3.20a. Nous pouvons faire plusieurs remarques. Tout d'abord, la décroissance en intensité intégrée de la série S est nulle jusque 150 K. Cela est cohérent avec la grande énergie de liaison de l'exciton attendue dans le h-BN. Par contre au dessus de 150 K et jusque 375 K, la décroissance est d'un facteur 4. Cela est contraire aux observations de Watanabe et al. dans [Wat04, Wat08], qui indiquent aucune modification importante de l'intensité de luminescence jusque 400 K. Nous l'expliquons par le fait que notre cristal présente un peu plus de défauts (rapport D/S plus important, bande de défauts profonds d'intensité non nulle). En effet au vu de l'énergie de liaison de l'exciton attendue dans le h-BN supérieure à 100 meV, l'intensité de l'exciton ne devrait pas baisser à température modérée.

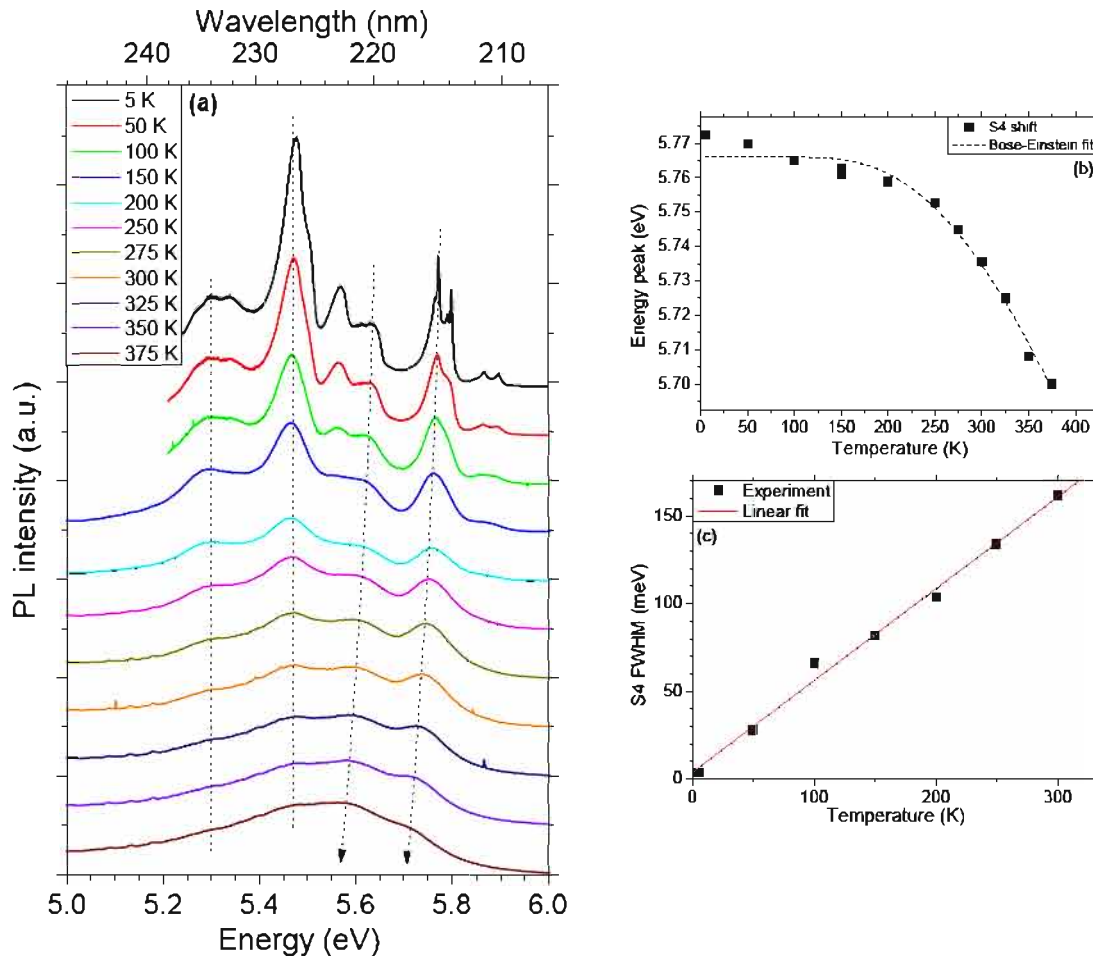


FIGURE 3.20: Evolution (a) des spectres de photoluminescence (les spectres sont décalés par rapport à l'origine par souci de clarté), (b) de la position en énergie et (c) de la largeur à mi-hauteur de la raie S4, en fonction de la température du cristal HPHT. L'ajustement selon l'équation de Bose-Einstein est ajouté en (b) ( $\alpha_B = 600$  meV/K et  $\Theta_B = 1100$  K) et l'ajustement linéaire en (c) ( $\Gamma_0 = 3.5$  meV et  $\Gamma_a = 520$   $\mu$ eV/K).

De plus, nous observons un déplacement des raies S vers les plus basses énergies. Ce déplacement, étant faible, n'avait pas été remarqué dans la littérature. Notons qu'il n'est pas observé sur la série D, ce qui confirme une origine différente de cette dernière. Nous avons ajusté nos spectres par des gaussiennes et avons extrait le maximum d'énergie de la raie S4 (à basse température; à plus hautes températures, maximum des raies S3 et 4 car elles se confondent) en fonction de la température. La courbe est représentée Figure 3.20b. Nous avons pu ajuster cette courbe par le modèle de Bose-Einstein (là encore, comme pour l'AlN, l'algorithme d'ajustement avec le modèle de Varshni ne converge pas), dont les paramètres trouvés sont  $\alpha_B = 600$  meV/K et  $\Theta_B = 1100$  K. On remarque que c'est aux plus basses températures que le modèle est en défaut, et ce de façon encore plus claire que pour l'AlN. Dans le cas présent, le modèle de Pässler [Päs00, Päs01], présenté dans le premier chapitre (Paragraphe 1.2.1.3), devient absolument nécessaire pour rendre compte de l'évolution, ce qui est cohérent avec la valeur plus élevée obtenue pour la température d'Einstein  $\Theta_B$ , aussi liée à la valeur plus importante de la fréquence des phonons pour le h-BN.

Le troisième remarque concerne l'élargissement de la raie S4 avec la température. Comme dans tous les semiconducteurs et comme expliqué en 1.2.2.4, il est dû au couplage aux phonons, et ces derniers étant de plus en plus nombreux au fur et à mesure que la température augmente, des niveaux de phonons de plus en plus énergétiques sont peuplés. Dans les semiconducteurs



indirects, on observe un élargissement plus accentué vers les hautes énergies dû à la nécessité du phonon d'assistance pour la recombinaison de la paire électron-trou [Dea65]. Ici nous n'observons pas cet effet, ce qui tend à montrer que la recombinaison excitonique est de nature directe, c'est-à-dire sans assistance de phonons. De plus, nous avons mesuré la largeur à mi-hauteur de la raie S en fonction de la température. Comme expliqué dans le Chapitre 1 au Paragraphe 1.2.2.4, dans un semiconducteur direct, la largeur à mi-hauteur suit l'Eq. (1.17), rappelée ci-après :

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \Gamma_a T + \frac{\Gamma_{LO}}{e^{\frac{\hbar\omega_{LO}}{kT}} - 1},$$

$\Gamma_a$  et  $\Gamma_{LO}$  représentant la force de couplage aux phonons acoustiques et LO respectivement. L'énergie des phonons LO étant grande dans le h-BN (169 meV), si la recombinaison excitonique est directe, un élargissement linéaire est attendu avec la température au moins aux basses températures. L'évolution sur nos spectres de h-BN est montrée sur la Figure 3.20c et est bien rendue par un ajustement linéaire. Les paramètres trouvés sont  $\Gamma_0 = 3.5$  meV et  $\Gamma_a = 520$   $\mu$ eV/K. La valeur de  $\Gamma_a$  pour le GaN est de 20  $\mu$ eV/K et pour l'AlN, elle est de 34  $\mu$ eV/K [Mur09]. Ainsi, une fois de plus, nous montrons que le couplage aux phonons est très important dans le h-BN. Afin de voir la contribution des phonons LO à l'élargissement, il faudrait pouvoir faire les mesures à plus haute température. En effet, dans le GaN, pour lequel  $E_{LO} = 91$  meV, la dépendance superlinéaire n'apparaît qu'au dessus de 150 K [Mor08b], tandis que pour l'AlN, avec  $E_{LO} = 110$  meV, la superlinéarité n'apparaît qu'au dessus de 200 K [Mur09]. L'évolution de la largeur à mi-hauteur de la raie excitonique S4 étaye donc l'hypothèse d'une recombinaison de type directe des excitons. Notons tout de même que nous observons un élargissement de plus de 150 meV à 300 K, ce qui est bien plus que l'énergie thermique des phonons (25 meV), mettant possiblement en défaut le modèle que nous utilisons ici.

### 3.2.2.3 Le gap et l'énergie de liaison des excitons sondés par excitation de la photoluminescence

Les interprétations sur la nature du gap et de la recombinaison excitonique que nous venons de faire doivent pouvoir être confirmées par des mesures d'absorption. En effet, la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie est différente suivant la nature du gap, directe ou indirecte (loi en racine carrée ou en puissance 2). L'observation des niveaux d'absorption des excitons permet de plus de déterminer leur énergie de liaison. Rappelons qu'au Chapitre 1 en 1.2.1.2, nous avons présenté les calculs théoriques les plus récents sur le h-BN. Ils font état que le gap le plus petit est indirect, entre 5.53 et 5.99 eV [Wir05, Arn06]. Pour tenter de lever ces interrogations, nous avons mené des expériences d'excitation de la photoluminescence.

Cette expérience a été réalisée sur le cristal HPHT au synchrotron DESY à Hamburg (Allemagne) par L. Museur et A. Kanaev de l'université de Villetaneuse à 11 K, comme décrit au Paragraphe 2.3.2, avec une énergie d'excitation entre 5.5 et 11 eV et une puissance de  $10^{-18}$  J/ $\mu$ m<sup>2</sup>.

Tout d'abord, le spectre de PL du cristal HPHT, excité avec la radiation synchrotron à 11.27 eV (110 nm), est présenté sur la Figure 3.21. Nous observons plusieurs raies à 5.48 eV avec un épaulement à 5.5 eV, 5.57 et 5.64 eV (226, 225.5, 222.5 et 220 nm), que nous attribuons aux raies D4 à D1. La dernière raie à 5.32 eV (233 nm) est la bande attribuée à la transition quasi donneur-accepteur (q-DAP) dans [Mus08b].

Une différence importante par rapport au spectre présenté par exemple à la Figure 3.16 sur le même échantillon est l'absence de la série S. Nous l'expliquons par la grande différence de puissance d'excitation entre les deux bancs de mesure (8 ordres de grandeur). La série D étant reliée à des excitons liés à des défauts et la série S étant plus intrinsèque, l'excitation laser sa-

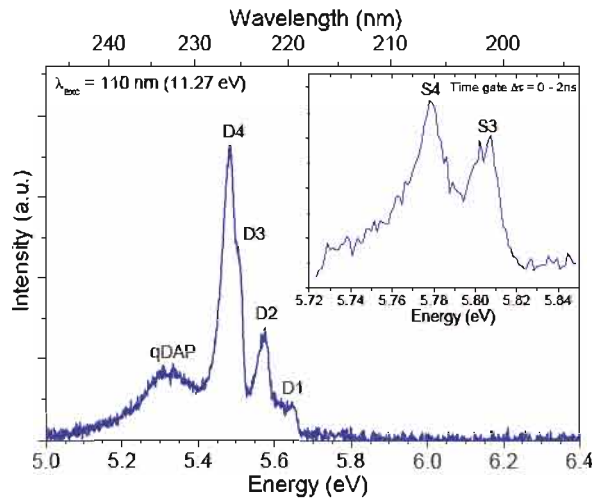


FIGURE 3.21: Spectre de PL excité à 11.27 eV par rayonnement synchrotron sur le cristal HPHT à 11 K. Encart : Spectre de PL intégré sur une plage de temps  $\Delta\tau = 0-2$  ns après le pulse.

ture les défauts et permet l'observation des excitons "libres". Cette interprétation est confortée par l'observation des raies S3 et S4, à 5.778 et 5.804 eV (214.6 et 213.6 nm), en diminuant la plage temporelle de détection (à  $\Delta\tau = 0-2$  ns) suivant le pulse d'excitation, comme présenté dans l'encart de la Figure 3.21. Cette observation est cohérente avec la variation d'un ordre de grandeur du temps de déclin entre la série S et D mesurée par Watanabe et al. et rappelée Figure 3.13 [Wat09a, Wat11b, Wat11a]. Cependant nous n'observons pas les raies S1 et 2, probablement à cause du trop faible rapport signal sur bruit. Nous n'avons donc pu faire des mesures de PLE que sur les raies S3 et S4, avec la petite plage temporelle de détection. Le signal étant faible, nous avons intégré le signal sur les deux raies, ombrées sur le spectre de PL (pris avec le laser à 193 nm) de la Figure 3.22.

Nous avons ainsi enregistré le spectre de PLE centré sur la raie S4 (en rose sur la Figure 3.22). Nous observons un pic fin à 6.02 eV (206 nm) suivi d'un plateau et ensuite d'un accroissement monotone de l'intensité après 6.4 eV (194 nm).

Nous interprétons ces observations comme suit. Le pic à 6.02 eV (206 nm) est attribué à la raie d'absorption de l'exciton. Par suite, le plateau entre 6.2 et 6.3 eV pourrait être attribué aux états excités de l'exciton ou à une contribution des raies d'absorption des raies S1 et S2. Enfin, l'augmentation de l'intensité sur le spectre de PLE à partir de 6.4 eV est interprétée comme la formation d'excitons à partir de paires électron-trou formées après une excitation interbande,

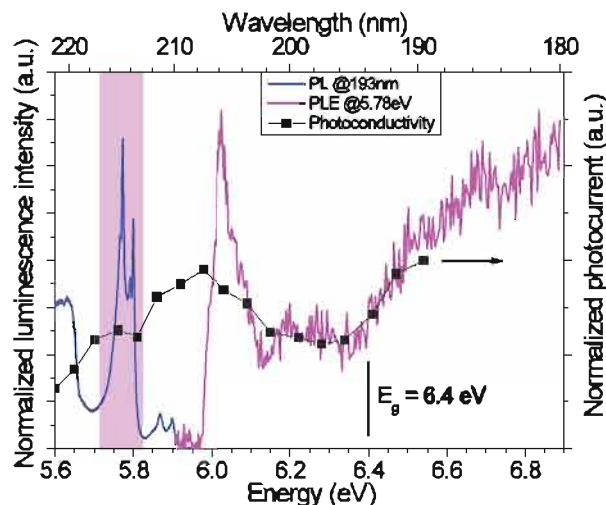


FIGURE 3.22: Spectre d'excitation de la photoluminescence centrée sur la raie S4 (à 5.78 eV, en rose) sur le cristal HPHT à 11 K et spectre normalisé de photocourant sur de la poudre Aldrich à température ambiante (en noir). Le spectre de PL excitée avec le laser à 193 nm à 5 K a été ajouté (en bleu), l'ombrage correspondant à la plage d'intégration du signal pour la PLE.

c'est-à-dire comme le début du continuum d'états, ou encore le gap du h-BN responsable de l'émission des raies S3 et S4.

Nous avons aussi comparé nos résultats avec une expérience de photoconductivité à température ambiante, réalisée avec B. Trétout du laboratoire DMPH de l'ONERA par S. Maine et G. Brasse, en collaboration avec R. Haïdar du laboratoire DOTA de l'ONERA. Dans ce cas nous avons mesuré le courant généré par l'illumination UV de poudre Aldrich, dispersée dans l'éthanol et déposée sur des électrodes interdigitées de Pt lithographiées sur Si. Le photocourant provient de porteurs libres présents dans le matériau après excitation au dessus du gap ou par ionisation des impuretés. Ils sont extraits par l'application d'une tension entre deux électrodes (4 V sur 2  $\mu\text{m}$ ) par des pointes en tungstène. L'illumination UV se fait par une lampe Oriel de 30 W sur la plage 180-400 nm (6.9-3.1 eV). Le spectre est corrigé de la réponse spectrale du banc. Plus de renseignements peuvent être trouvés dans [Bra10b]. Le spectre de photoconductivité entre 5.4 et 6.9 eV (180 et 230 nm) a été ajouté sur la Figure 3.22 (carrés noirs). Le spectre suit très bien la courbe de PLE au-dessus de 6.2 eV, ce qui montre bien la création de charges libres pour ces énergies d'excitation, et donc de l'observation d'un gap à 6.4 eV.

La valeur de ce gap est dans la plage d'énergie des calculs théoriques. La raie d'absorption de la bande S3-4 que nous trouvons à 6.02 eV est en accord avec l'énergie d'une des raies observées par Watanabe et al. en 2009 en réflexion (6.019 eV), et qui a été attribuée à l'absorption de la raie S4 [Wat09a]. Dans ce même article, une raie en réflexion est observée à 6.044 eV, qui est attribuée à la raie d'absorption de la raie S3. Etant donné que le pic que nous observons est élargi vers les hautes énergies et que nous détectons aussi le signal provenant de la raie S3, il se peut que nous observions la même chose, bien que ces deux contributions ne soient pas résolues.

De ces observations et interprétations, nous connaissons la valeur du gap et celle de l'absorption de l'exciton S3-4. Nous pouvons ainsi en déduire que l'énergie de liaison de l'exciton est de 380 meV. Cette valeur est le double de celle donnée par Watanabe et al. en 2004 [Wat04], mais plus faible que les valeurs théoriques (données entre 520 et 720 meV) [Wir05, Arn06]. De plus, nous mettons en évidence un fort décalage entre l'énergie d'absorption et d'émission, indiquant un décalage de Stokes de 242 meV, en accord avec Watanabe et al. [Wat09a]. Ce décalage est une des caractéristiques des excitons auto-piégés (STE), qui indiquent une relaxation du réseau dans l'état excité.

#### 3.2.2.4 Niveaux d'absorption de la série D par excitation de la photoluminescence

Nous avons étudié l'excitation de la photoluminescence sur la série D sur le cristal HPHT. De telles expériences ont déjà été réalisées sur la poudre Aldrich, mais les raies plus larges ne permettaient pas d'observer tous les détails.

La courbe de PLE centrée sur la série D (5.48 eV - 226 nm), aussi réalisée au synchrotron DESY, est représentée Figure 3.23 en bleu. Nous y avons superposé la courbe de PLE de la bande S3-4 présentée Figure 3.22 ainsi que le même spectre de PL que sur la figure précédente, sur lequel nous avons ombré les plages d'énergies d'intégration du signal pour chaque spectre de PLE. Ainsi nous avons intégré le signal sur les raies D2 à D4 pour le spectre de PLE de la série D. Le spectre ressemble beaucoup à celui sur la poudre Aldrich de la Figure 3.14, mais nous remarquons dans ce nouveau spectre plusieurs pics centrés à 5.7, 5.81, 5.9 et 6 eV (217, 213, 210 et 207 nm). Les trois raies à plus haute énergie sont aussi reportées par Watanabe et al. en absorption [Wat09a], mais celle à plus basse énergie est aussi observée sur leur spectre sans qu'ils la mentionnent (Figure 3.9a). Nous confirmons ainsi leurs observations. La raie à 5.7 eV (217 nm)

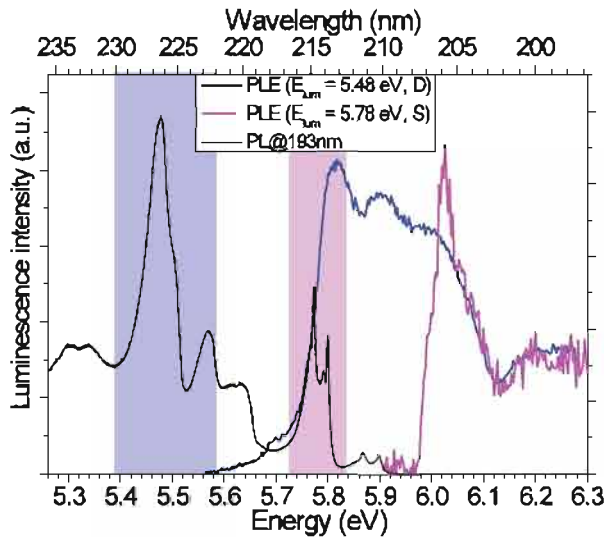


FIGURE 3.23: Spectres d'excitation de la photoluminescence centrée sur la raie S4 (à 5.78 eV, en rose) et D4 (à 5.48 eV, en bleu) sur le cristal HPHT à 11 K. Le spectre de PL excitée avec le laser à 193 nm a été ajouté (en noir). Les ombres correspondent aux plages d'énergie sur lesquelles le signal a été intégré pour les deux spectres de PLE.

correspond à l'excitation de la luminescence à 5.3 eV - 234 nm, attribuée à des recombinaisons q-DAP [Mus08b]. La plage d'énergie d'intégration du signal n'allant pas jusque 5.3 eV, nous l'expliquons par la largeur intrinsèque de la bande q-DAP, la raie d'excitation observée étant relativement faible en intensité. La partie basse de la raie à 6 eV - 207 nm suit bien la courbe de PLE de la bande S3-4 montrant que la série D a en partie pour origine la série S. Cependant cette série a aussi des niveaux d'absorption propres, car vers 5.8-5.9 eV, seule la série D est excitée. Comme nous excitons plusieurs raies à la fois nous ne pouvons cependant pas affirmer la corrélation une à une des raies d'absorption et d'émission. Il faudrait pouvoir réduire la taille des fentes pour ne détecter qu'une raie à la fois, mais nous souffrons d'un problème de flux de la radiation synchrotron.

Ainsi nous montrons que la série D a ses propres niveaux d'absorption et qu'il y a aussi un grand décalage de Stokes sur la série D, égal à au moins 240 meV. Si on s'en tient à la corrélation des raies une à une entre celles d'absorption et d'émission proposée par l'équipe de K. Watanabe [Wat09a], la raie à 5.81 eV serait le pic d'absorption de la raie D4, et le décalage de Stokes serait alors de 330 meV, soit supérieur à celui sur la série S.

Pour aller plus loin, en particulier pour n'exciter qu'une seule raie à la fois, nous sommes limités par le faible flux de photons du rayonnement de ce synchrotron. Le banc de PLE avec un laser accordable à colorant, que j'ai monté avec B. Trétout au laboratoire DMPH, présenté au Chapitre 2 en 2.3.2, pourra nous y aider. Le synchrotron est aussi en phase de modernisation et devrait permettre d'avoir un flux de photons incidents plus important.

### 3.2.3 Discussions et conclusions

Dans ce paragraphe, nous allons discuter un certain nombre de points en lien avec les observations présentées ci-dessus.

#### 3.2.3.1 Sur le type de recombinaisons par rapport à la nature de la bande interdite

La forme des spectres de PLE enregistrés sur les excitons autour de l'énergie du gap (Figure 3.22) devrait nous donner une indication sur sa nature. Pour un gap direct, le coefficient d'absorption  $\alpha(E)$  est proportionnel à  $(E - E_g)^{1/2}$ , tandis que pour un gap indirect, il l'est à

$(E - E_g \pm h\omega_p)^2$ . Cependant compte tenu de la structure lamellaire du h-BN et de la localisation des excitons, on s'attendrait à une forme "en marches d'escalier" pour la densité d'état, ce qui devrait se traduire sur la courbe d'absorption. Comme nous ne l'observons pas, nous nous gardons d'ajuster la courbe avec une loi en racine ou en puissance 2. Notons simplement que la variation observée suit plutôt une courbe en racine carrée, ce qui nous indiquerait un gap direct.

D'autres observations indiquent une recombinaison excitonique de type directe. Tout d'abord, la luminescence du h-BN a été mesurée par Watanabe et al. comme étant trois fois plus forte que celle du diamant, qui a un gap indirect [Wat04, Kub07]. Nous avons aussi analysé la forme des pics excitoniques S4 en fonction de la température au Paragraphe 3.2.2.2. Nous n'observons pas une asymétrisation vers les hautes énergies des raies excitoniques avec l'augmentation de la température, ce qui aurait été caractéristique d'une recombinaison d'excitons libres indirects. Enfin, l'élargissement de la raie S4 est linéaire avec la température. Cela est compatible avec des excitons directs sans assistance de phonons.

Tous les calculs théoriques indiquent pourtant un gap indirect [Wir05, Arn06]. Une dernière indication provient alors de la comparaison entre la valeur du gap que nous avons trouvée et les calculs théoriques. En effet ces derniers prédisent un gap indirect de plus basse énergie, entre 5.53 et 5.99 eV, mais un gap direct à un peu plus haute énergie, entre 6.03 et 6.8 eV, plage d'énergie comprenant notre valeur expérimentale.

Si on avait une transition indirecte des excitons, on pourrait donner une autre explication au décalage de Stokes observé sur la bande S3-S4. En effet dans un gap indirect, un phonon d'assistance est nécessaire pour que la transition ait lieu, un annihilé en absorption, et un émis en émission. Ainsi ce décalage pourrait aussi être dû à un décalage de deux fois l'énergie de phonon. Les différentes raies S seraient alors dues aux différents phonons (il y a 12 branches phononiques, dont 8 optiques, dans le h-BN [Ser07]). Afin de faire une étude propre des phonons d'assistance nécessaire à une recombinaison indirecte, il faudra aussi prendre en compte le fait que le maximum de la bande de valence n'est pas au centre de la zone de Brillouin d'après les calculs.

Notons que l'interprétation avec des excitons auto-piégés des spectres de PLE est compatible avec un gap direct comme indirect (comme c'est le cas pour AgCl [Son93]).

Ces observations nous indiquent le type de gap à partir duquel les excitons sont formés, mais cela n'indique en rien que ce soit le gap de plus basse énergie. En particulier, si on a des excitons auto-piégés, le gap indirect peut être entre le gap direct et l'émission excitonique. Deux gap proches en énergie peuvent aussi être en compétition : dans GaSe, de structure lamellaire, le plus petit gap, indirect vers 2 eV, est quelques dizaines de meV sous le gap direct, et les excitons observés sont issus de la recombinaison au point  $\Gamma$ . Cela est expliqué par un phénomène de résonance [Voi74, All09]. Si nos mesures et interprétations venaient à être confirmées, et compte tenu des calculs théoriques, il faudrait persévérer dans cette voie pour expliquer cet effet.

### 3.2.3.2 Sur le type d'excitons

Les résultats expérimentaux obtenus sur le h-BN dans nos travaux (Paragraphe 3.2.2.3) indiquent que les excitons du h-BN ont une énergie de liaison très importante (380 meV), dix fois plus grande que dans les autres semiconducteurs (tel que l'AlN - 57 meV -, dans lequel elle est déjà dix fois plus grande que dans le GaAs - 4.5 meV). Ainsi nous confirmons une tendance vers le caractère Frenkel des excitons dans le h-BN. Cette valeur confirme en ordre de grandeur les calculs théoriques présentés en 1.2.2.1 Page 21. Ce caractère serait pleinement confirmé si



l'énergie d'émission des excitons était à la même énergie que l'émission de luminescence de la molécule BN à l'état gazeux. En effet dans les semiconducteurs présentant des excitons de Frenkel, comme par exemple le Xénon, l'énergie de luminescence est à la même énergie dans le solide et le gaz [Son93]. Quelques articles rapportent la luminescence de la molécule à l'état gazeux du BN, mais celle-ci est très difficile à obtenir à cause de la très haute température de sublimation/évaporation. Ainsi à notre connaissance, trop peu d'informations sont connues sur ce point pour faire une comparaison.

De plus, nous avons montré un grand décalage de Stokes (240 meV), ce qui suggère une forte interaction exciton-réseau cristallin, avec une relaxation dans l'état excité suite à la formation d'un petit polaron, et par suite la formation d'excitons auto-piégés (STE, voir Paragraphe 1.2.2.1 Page 20). Ceci est cohérent avec le fait que le h-BN a une structure bidimensionnelle, qui favorise la formation de STE [Son93].

Cette vision d'excitons auto-piégés pour le h-BN comporte cependant des incohérences avec le modèle tel qu'il existe dans les matériaux d'halogénures d'alcalins ou de gaz rares où des excitons auto-piégés sont clairement attribués. L'énergie de liaison de l'exciton du h-BN est du même ordre de grandeur que dans ces matériaux ( $E_X^b$  (KI) = 510 meV ;  $E_X^b$  (Xe) = 940 meV [Son93]). Par contre le décalage de Stokes est d'un ordre de grandeur plus faible ( $\Delta_{Stokes}$  (KI) = 1.85-2.3 eV ;  $\Delta_{Stokes}$  (Xe) = 1.5 eV [Son93]). De plus, ces STE sont mis en évidence par des bandes de luminescence très larges (plusieurs centaines de meV), avec des temps de vie très longs (minimum plusieurs microsecondes) [Son93]. Or la raie S4 du h-BN fait 10 meV de large avec un temps de vie de 600 ps [Wat09a, Wat11a].

Enfin, les mesures de décroissance temporelle sur les différentes raies réalisées par Watanabe et al. (Figure 3.13 [Wat09a, Wat11a]) mettent en évidence un transfert entre la raie S4 et la D4 avec un décalage temporel de plusieurs centaines de picosecondes du maximum d'émission de la raie D4, au détriment de la raie S4. On comprend alors difficilement que les excitons puissent se piéger sur des défauts après s'être auto-piégés. Ce transfert tend à montrer que les excitons sont mobiles et non tant auto-piégés. Mais ce transfert est incompatible avec l'absence de décroissance de la raie S4 au niveau des joints de grain (Figure 3.17b). Même si, le h-BN étant lamellaire et les calculs montrant que l'exciton est confiné à un plan atomique, on peut comprendre cette observation par le fait que les excitons ne sondent que le plan dans lequel ils sont créés, diminuant d'autant plus leur probabilité de rencontrer un défaut.

On peut alors se demander si, dans le h-BN, les excitons n'auraient pas un comportement Wannier 2D. En effet dans un semiconducteur 2D, l'énergie de liaison de l'exciton est augmentée d'un facteur 4 par rapport à un exciton 3D, ce qui est cohérent avec sa forte énergie de liaison que nous avons trouvée. De plus nous avons vu dans les calculs de Arnaud et al. sur la distribution de la fonction d'onde de l'exciton [Arn06] (Figure 1.10b) que, bien que, hors du plan l'exciton est confiné, dans le plan l'électron est délocalisé sur environ 8 Å, soit cinq liaisons B-N, soit à peu près comme l'AlN (huit liaisons, cf Tableau 1.3), où le modèle de Wannier 3D est appliqué. Cependant en calculant le rayon de Bohr du h-BN dans le cas 2D ( $d = 2$  dans l'Eq. (1.13)) avec l'énergie de liaison que nous trouvons, nous obtenons 2 Å, ce qui est de l'ordre de la longueur de la liaison B-N, mettant en défaut le modèle de Wannier même 2D.

Toutefois Huang et al. [Hua12], en comparant l'intensité de luminescence de l'AlN de bonne qualité optique et du h-BN sur des échantillons de 1 µm d'épaisseur, montrent que l'intensité de luminescence est 400 fois plus importante pour le h-BN, alors que la transition interbande est normalement peu probable voire interdite. En effet si on considère un gap indirect, le besoin d'as-

sistance par les phonons rend la recombinaison excitonique, alors à trois corps, moins probable. Si le gap du h-BN est direct, alors, d'après leurs calculs de structure de bandes, la transition aurait lieu entre deux orbitales  $\pi$ . Comme ces dernières héritent des symétries des orbitales atomiques  $p_z$ , pour lesquelles les transitions avec un moment cinétique orbital  $\ell$  constant sont interdites, la transition serait interdite dans le h-BN. En calculant les probabilités de transition, Huang et al. montrent que la transition est en fait importante à cause du fort recouvrement des fonctions d'onde atomique, le bore et l'azote étant proches. Le rapport d'intensité entre le h-BN et l'AlN serait même de 10. Ils expliquent alors cet effet par le confinement 2D des excitons dans le h-BN, ce qui va dans le sens d'un exciton 2D. Ces explications sur le confinement des excitons dans un seul plan atomique étant le résultat de calculs théoriques, des confirmations expérimentales sont nécessaires. Pour cela, nous avons étudié l'influence de la réduction de l'épaisseur du h-BN sur ses propriétés optiques au début du Chapitre 5, où cette discussion sera donc reprise.

Finalement notre interprétation des spectres de PLE avec des excitons auto-piégés pourrait être revisitée. Elle suppose que nous observons au niveau de la série S les niveaux d'émission de plus hautes énergies du h-BN, que sont les excitons, libres ou auto-piégés. Or nous avons observé dans des spectres de CL acquis sur le cristal HPHT (non montré) deux raies fines espacées de 5 meV vers 5.93 eV (209 nm), ce qui semble montrer qu'il peut exister des raies à plus hautes énergies que nous n'observons pas tout le temps. Ainsi des expériences supplémentaires sont à prévoir en améliorant la détectivité à hautes énergies pour observer dans cette gamme<sup>6</sup>.

Notre interprétation des spectres de PLE est aussi basée sur le décalage de Stokes sur la série S. Or l'observation d'un décalage de quelques centaines de meV entre les énergies d'absorption et d'émission est systématique sur toutes les raies observées en excitation de la photoluminescence. Or il est difficilement envisageable que toutes les transitions relaxent dans leur état excité dans l'espace des configurations. On pourrait alors envisager que ce décalage soit lié à l'absorption sur des répliques de phonons comme dans Umlauff et al. [Uml98], ou que l'on n'observe que la première réplique de phonons et non la raie zéro-phonon (la "zero-phonon line" - ZPL) à cause d'un fort couplage exciton-phonons (avec un fort facteur S de Huang-Rhys très supérieur à 1). Ainsi de nombreuses interrogations subsistent pour attribuer définitivement les excitons du h-BN à des excitons auto-piégés.

### 3.2.3.3 Sur le dédoublement des raies de la série S

Les nombreux dédoublements de raies observés sur la série S (Figure 3.15) n'ont pour le moment pas d'explication claire, mais nous pouvons donner quelques propositions.

Si les excitons sont bien des excitons auto-piégés, l'observation de différentes raies pourrait être due à une symétrie différente du réseau cristallin suite au piégeage. Il pourrait alors y avoir 2 ou 4 sites différents : un pour chaque raie, S1 à S4, ou un pour S3-4 et un pour S1-2, vues les similarités entre les raies proches en énergie. C'est l'idée sous-jacente dans Watanabe et al. [Wat09a], via l'invocation de l'effet Jahn-Teller dynamique, et des travaux théoriques [Wir08, Arn08], par un effet intrinsèque ou extrinsèque (défauts, dislocations).

Watanabe et al. invoquent aussi les bandes transverses et longitudinales des excitons de Frenkel [Wat09a], en s'appuyant sur des mesures en polarisation (Figure 3.15). Ils font sans doute référence aux branches UPB et LPB des polaritons, issus du couplage excitons-photons (cf Paragraphe 1.2.2.1 Page 21), mais la compatibilité entre existence de polaritons et d'excitons

6. Les systèmes de CL et de PL une transmission réduite en se rapprochant de 6.2 eV (200 nm). Le système de PLE en synchrotron n'a pas ces limitations, mais souffre de la trop faible puissance d'excitation pour voir les niveaux les plus hauts en énergie.

auto-piégés n'est pas claire. Des calculs seraient ainsi nécessaires afin de connaître l'influence de ces couplages sur les propriétés opto-électroniques du h-BN (force du couplage aux phonons [Son93], et force du couplage exciton-photon).

Enfin, la présence des nombreuses raies pourrait être due à la levée de dégénérescence des bandes de conduction et de valence, par le couplage spin-orbite par exemple, ce qui n'a jamais été pris en compte dans les calculs sur le h-BN. Or celui-ci peut induire un dédoublement des raies, comme dans les semiconducteurs standard (trous lourds/légers dans les structures zinc-blende ou excitons A, B et C dans les structures wurtzite). Les calculs mettent par contre en évidence l'existence d'excitons noirs, qui peuvent devenir radiatifs à cause de la déformation du réseau par des défauts, ou par la vibration du réseau même à 5 K [Arn08, Wir08].

Il serait ainsi intéressant de faire des expériences pour regrouper les raies par niveaux communs d'absorption et symétrie dans les gammes d'énergies des excitons. Les expériences de PLE sur le banc monté à l'ONERA avec le laser à colorant, pourront être poursuivies en jouant sur les polarisations pour mieux dissocier les raies.

#### 3.2.3.4 Sur la présence des répliques de phonons des transitions excitoniques

De nombreuses observations montrent la force du couplage aux phonons dans le h-BN. La première est faite aux niveaux de la bande de défauts vers 4 eV [Wu04, Rem05, Sil07, Mus08a, Jaf08a] où un facteur de Huang-Rhys de 1.3 a été estimé [Mus08a], tandis que nous avons montré, par l'analyse de l'élargissement avec la température de la raie S4, un fort couplage aux phonons acoustiques. Il n'est donc pas surprenant d'interpréter comme les répliques de phonons de l'exciton, les trois raies espacées de la fréquence du phonon LO situées sous les excitons S3-4 (Figure 3.18).

La première réplique est à 5.619 eV (220.7 nm). Deux observations étayent son attribution à la première réplique phonon. Tout d'abord elle est décalée de l'énergie du phonon LO de la bande S3-S4. De plus, nous remarquons sur les spectres enregistrés en fonction de la température (Figure 3.20a) que l'émission à 5.64 eV (220 nm) se décale vers les basses énergies, comme la raie S4, donc comme le gap. Enfin Watanabe et al. a mesuré un temps de déclin à 5.64 eV (220 nm) intermédiaire entre celui des raies S et celui des raies D (cf Figure 3.13 [Wat11b]). Les répliques phonons donnant le temps radiatif des excitons et non le temps de piégeage par les impuretés comme pour les raies zéro-phonon (dans le cas du GaN, voir [Mon08]), ce temps est cohérent avec l'attribution de la raie à 5.64 eV (220 nm) à la première réplique phonon. Cependant cette mesure de temps de déclin peut avoir une contribution de la raie D1, son maximum d'intensité étant un peu décalé dans le temps par rapport à celui de la raie S4.

Cette étude des répliques de phonons est ainsi perturbée par la série D. Mais une raie à 5.64 eV (220 nm) peut aussi être visible sans la raie S4. C'est le cas du spectre de photoluminescence obtenu sur notre cristal HPHT avec une radiation synchrotron (Figure 3.21), où nous voyons un épaulement à 5.64 eV (220 nm), alors que l'on ne voit pas la série S. Watanabe et al. mesure aussi un spectre à 300 K ne présentant que cette raie sur un cristal HPHT déformé (Figure 3.9b [Wat11a]). Ainsi à 5.64 eV (220 nm), il y a des contributions de plusieurs raies : la première réplique phonon de l'exciton, la raie D1, et une autre raie, lié à un défaut car disparaissant avec la série D. Pour cette dernière raie, Watanabe et al. émet l'hypothèse d'un état triplet qui deviendrait radiatif par une déformation structurale causée par un défaut [Wat11a, Wat11b].

### 3.2.3.5 Sur les raies associées aux défauts structuraux ( $E_{lum} < 5.6 \text{ eV} - 220 \text{ nm}$ )

La nature de l'émission de la série D n'est pas vraiment connue. Son émission est localisée sur les joints de grain, dislocations et associée à une déformation. Ces défauts peuvent être un lieu de localisation préférentielle des impuretés, pendant la croissance ou après, à cause de la présence de liaisons pendantes aux interfaces. La série D serait alors des excitons liés comme dans les autres semiconducteurs. Cependant la non-exaltation de la raie D4 en bord de cristalite (cf Figure 3.17c), où il peut y avoir la présence du même type de défauts qu'à un joint de grain, montre que la série D n'est pas issue d'excitons liés à des liaisons pendantes. De plus la disparition de cette série par un recuit montre qu'elle n'est pas liée à des impuretés [Wat06b].

La série D n'est ainsi sans doute pas due à des excitons liés, de type  $D^{\circ}X$  ou  $A^{\circ}X$ . Nous observons plusieurs différences de comportement avec cette assignation.

Tout d'abord, il existe un chemin d'excitation directe avec des niveaux propres visibles en PLE de la série D (entre 5.8 et 5.9 eV). Les excitons liés ne devraient être excités qu'à partir des excitons libres, la densité d'état d'excitons liés étant trop faible pour que leur niveau soient vus par spectroscopie d'absorption.

De plus, la série D est située 300 meV sous la série S. S'il s'agissait d'excitons liés, cela correspondrait à leur énergie de liaison. Or avec une telle énergie, une augmentation de la température de 5 à 300 K (soit 25 meV) ne devrait pas être suffisante pour les dissocier. On observe pourtant une diminution du rapport D/S d'un facteur 3 à 5 entre ces deux températures.

Une autre différence provient de son évolution spectrale avec la température. Nous avons observé Figure 3.20a que la série D ne se déplaçait pas, contrairement à la raie S4 et celle à 5.64 eV (220 nm). Ainsi elle ne suit pas l'évolution du gap avec la température, ce qui montre que c'est un état localisé peu dépendant du gap.

Un dernier point concerne les tracés de décroissance temporelle enregistrés par Watanabe et al. sur les raies S4 et D4 (Figure 3.13). On observe clairement que la raie D4 a un temps de montée lent (1 ns), qui se fait au dépourvu de la raie S4. Le temps de vie de la raie S4 n'est donc que son temps de piégeage et non son temps radiatif intrinsèque. Cet effet prouve que la raie D4 provient du piégeage de la raie S4.

Pour tenter de donner une attribution à cette série D, notons que nous avons vu au début de ce chapitre que dans le GaN, deux raies sont identifiées comme liées à des défauts structuraux bien déterminés, des fautes d'empilement basales (sur couches plan *a*) et prismatiques (sur couches plan *c*). Ces raies ont une signature spectroscopique particulière [Cor09a], qui pourrait être rapprochée de celle vue au niveau de la série D dans le h-BN.

Nous avons introduit dans notre travail le rapport D/S (en 3.2.2.1), indiquant le rapport d'intensité entre les raies D4 et S4. Cependant en aucun cas nous n'affirmons que ce rapport est quantitatif. En effet, l'intensité des excitons libres dans un semiconducteur à gap direct n'est pas un paramètre fiable, car il existe beaucoup de chemins de recombinaisons pour les porteurs. De plus si l'exciton est libre (et non auto-piégré) dans un matériau à gap direct se rapprochant de la perfection, il a un comportement polaritonique, qui n'est radiatif qu'avec une brisure de symétrie. Il faudrait faire une étude de ce rapport en prenant soin de connaître également la densité de défauts, par exemple par une étude TEM, ou par spectroscopie Raman (via la largeur de raie). Ce rapport doit de plus être mesuré à puissance et température constante, car sa valeur en dépend (la série D sature avant la série S avec la puissance d'excitation - Figure 3.19, et sa tenue en température est plus faible - Figure 3.20a). Notons que son évolution avec la

température n'est pas vraiment comprise. En effet, la diminution de ce rapport d'un facteur 3 à 5 entre 5 et 375 K n'est pas compatible avec un dépiégeage des porteurs de la série D. L'évolution pourrait donc être plutôt liée à un changement dans le mécanisme de transfert entre la série S et la série D avec la température.

*Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés des semiconducteurs nitrure massifs et en nanofils. Pour les nitrures standard, après avoir rappelé les résultats de la littérature sur les couches et nanofils de GaN, nous avons analysé nos spectres de couches et de nanofils d'AlN synthétisés par MBE. Nous avons mis en évidence les singularités d'émission dans les nanofils. Celles-ci étant spécifiques à ces nanostructures, nous les avons reliées à des effets de surface, même si des mesures complémentaires sont nécessaires afin de confirmer cette relation.*

*Dans un deuxième temps, nous avons présenté les mesures complémentaires sur le nitrure de bore réalisées sur des échantillons de qualité optique à l'état de l'art. Nous avons confirmé les structures fines des spectres faisant référence dans la littérature, et étudié plus finement le lien entre défauts structuraux et émission. Nous avons ainsi défini un paramètre permettant de qualifier la qualité cristalline d'un échantillon de h-BN. Ensuite, nous avons étudié les propriétés optiques fines des excitons, ce qui nous a permis de donner une valeur précise de l'énergie de liaison de l'exciton ainsi que du gap, et de sa variation avec la température. Cela nous a permis de pouvoir discuter de la nature des excitons (Frenkel ou Wannier, auto-piégés ou polaritonique), et du gap dans le h-BN (direct ou indirect). Enfin nous avons étudié les niveaux d'absorption des transitions extrinsèques, ce qui nous a permis de les mettre en relation avec la littérature et de discuter de leur origine (excitons liés ou excitons piégés sur des défauts). Cette discussion a soulevé un certain nombre de points d'incompatibilité qui sont autant de pistes pour les recherches futures.*

Ce travail a fait l'objet de 2 publications :

- L. MUSEUR, G. BRASSE, A. PIERRET, S. MAINE, B. ATTAL-TRETOUT, F. DUCASTELLE, A. LOISEAU, J. BARJON, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, and A. KANAEV, *Exciton optical transitions in a hexagonal boron nitride single crystal*. Physica status solidi (RRL) 5(5-6), 214 (2011).
- A. PIERRET, J. LOAYZA, B. BERINI, A. BETZ, B. PLAÇAIS, F. DUCASTELLE, J. BARJON et A. LOISEAU, *Excitonic recombinations in hBN : from bulk to exfoliated layers*. Physical Review B 89, 035114 (2014).



# Nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

*Ce chapitre traite des nanofils de nitrure de gallium et d'aluminium synthétisés par épitaxie par jets moléculaires. Le but est de comprendre leur structure afin de déterminer leur mécanisme de croissance, et d'étudier les propriétés optiques qui en découlent. Plusieurs séries d'échantillons ont ainsi été réalisées en variant les paramètres de croissance.*

*Tout d'abord, nous justifierons la procédure expérimentale utilisée pour permettre leur croissance et leur caractérisation (Paragraphe 4.1). Ceci nous amènera à présenter la première série d'échantillons, réalisée en se plaçant dans les conditions de croissance standard de fils de GaN et en ajoutant simplement un flux d'aluminium supplémentaire (Paragraphe 4.2). Nous analyserons les variations de propriétés structurales et optiques au niveau macroscopique suite à la variation des flux utilisés. Pour aller plus loin, nous avons souhaité observer ces fils à l'échelle du nano-objet unique. De telles mesures nécessitent que les fils soient bien séparés, ce qui n'était pas le cas de la première série d'échantillons. Une deuxième série a donc été synthétisée, en diminuant la densité des fils (série de fils moins denses, Paragraphe 4.3). Nous détaillerons les résultats obtenus sur des nano-objets uniques, en prenant soin d'essayer de corrélérer structure et propriétés optiques à l'échelle nanométrique. Tout ceci nous amènera à une discussion en proposant un modèle de croissance de ces fils en épitaxie par jets moléculaires et à quelques perspectives (Paragraphe 4.4).*

## Sommaire

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 4.1     | Démarche expérimentale de croissance . . . . .  | 114 |
| 4.2     | Nanofils denses . . . . .   | 116 |
| 4.2.1   | Luminescence moyenne des fils . . . . .   | 117 |
| 4.2.2   | Détermination de la composition moyenne des fils . . . . .  | 118 |
| 4.2.2.1 | Analyse par spectroscopie Raman . . . . .   | 118 |
| 4.2.2.2 | Analyse par diffraction de rayons X . . . . .   | 120 |
| 4.2.3   | Retour sur les propriétés de luminescence : Mise en évidence d'états localisés dans l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . . . . . | 123 |
| 4.2.3.1 | Analyse des spectres de photoluminescence à la lumière de la connaissance de la composition . . . . .                                 | 123 |
| 4.2.3.2 | Structure des nanofils en STEM et EDX . . . . .   | 125 |
| 4.2.3.3 | Confirmation de la présence d'AlN pur dans les nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . . . . .                             | 128 |
| 4.2.3.4 | Origine spatiale de la luminescence dans les fils riches en Al . . . . .  | 129 |
| 4.2.4   | Analyse de la localisation des porteurs dans les nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . . . . .                           | 132 |
| 4.2.4.1 | Analyse de la bande profonde à 4.3 eV . . . . .   | 132 |
| 4.2.4.2 | Analyse de la localisation des porteurs au niveau du bord de bande . . . . .  | 134 |

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 4.2.4.3 | Lien avec les propriétés structurales des nanofils . . . . .                        | 136 |
| 4.3     | Etude de fils moins denses . . . . .  | 137 |
| 4.3.1   | Stratégie de croissance . . . . .   | 137 |
| 4.3.2   | Compréhension de la luminescence des fils : étude à l'échelle du fil unique         | 139 |
| 4.3.2.1 | Analyse des fils présentant 80 % d'Al dans les flux métalliques                     | 141 |
| 4.3.2.2 | Analyse des fils présentant 29 % d'Al dans les flux métalliques                     | 143 |
| 4.3.3   | Propriétés structurales fines des fils . . . . .                                    | 148 |
| 4.4     | Discussions et conclusions : vers un modèle de croissance . . . . .                 | 151 |
| 4.4.1   | Propriétés optiques des fils . . . . .  | 151 |
| 4.4.1.1 | Bandes situées à 4.3 eV dans les échantillons riches en Al . .                      | 151 |
| 4.4.1.2 | Luminescence présente dans les sections d'AlN . . . . .                             | 152 |
| 4.4.1.3 | Etats localisés au niveau du bord de bande de l'Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N | 153 |
| 4.4.2   | Morphologie des fils . . . . .  | 155 |
| 4.4.2.1 | Nucléation d'AlN sur la base de GaN . . . . .                                       | 155 |
| 4.4.2.2 | Section d'Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N . . . . .                             | 158 |
| 4.4.2.3 | Forme des fils . . . . .  | 160 |
| 4.4.2.4 | Contrainte de la base . . . . .   | 161 |
| 4.4.3   | Modèle de croissance . . . . .  | 161 |
| 4.4.4   | Perspectives . . . . .  | 161 |

## 4.1 Démarche expérimentale de croissance

Nous avons vu dans les Paragraphes 1.3.1.1 et 2.1 que les essais dans la littérature de croissance de nanofils d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N sont le plus souvent réalisés par nucléation directe sur le substrat. Cette procédure conduit à la croissance d'une couche 2D riche en Al indésirable entre les fils, qui perturbe les analyses macroscopiques faites ensuite. La nucléation d'un matériau ternaire n'est pas non plus aisée à appréhender et maîtriser. De plus, comme rappelé au Paragraphe 2.1, la morphologie unidimensionnelle des nanofils de GaN est assurée par la diffusion du gallium sur les flancs du bas vers le haut du fil. Le contrôle de la diffusion des espèces en surface est donc très important dans le cas des nanofils. Or la mobilité de l'aluminium étant inférieure à celle du gallium et ce processus de diffusion étant thermodynamiquement activé, jusqu'à conduire à la désorption des espèces à température élevée, le gallium et l'aluminium ont une différence de comportement à une température donnée. On peut donc prévoir que la croissance de nanofils d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N va être difficile à contrôler. Dans l'idéal, il faudrait trouver une fenêtre de température et de flux permettant la diffusion des deux espèces, en évitant une trop grande désorption du gallium. On peut également imaginer une influence de la présence du gallium sur les processus de diffusion de l'aluminium ou vice-versa, avec une diminution de la diffusion du gallium ou une augmentation de celle de l'aluminium.

La première étape consiste donc à rechercher comment induire la structure filaire. En suivant la même démarche que celle adoptée pour les fils d'In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N [Tou11], nous avons choisi d'utiliser des nanofils de GaN, dont la croissance est très bien maîtrisée, comme base (notons que cette démarche a été utilisée par d'autres auteurs pour les fils d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N simultanément au début de nos travaux [All12, Wan12a]).

Cependant cette astuce ne réduit pas totalement la formation d'une couche 2D entre les fils pendant la croissance de l'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N. Le plus simple pour l'éviter est d'empêcher les flux d'atteindre le substrat. Pour cela, on tire parti de l'effet d'ombrage induit par les fils de GaN. Il faut que ces derniers soient suffisamment longs et denses tout en évitant leur coalescence. Les

premiers résultats que je décrirai ci-après portent donc sur la maîtrise de la densité des fils. Je n'ai pas utilisé de buffer d'AlN afin d'avoir un minimum de paramètres à contrôler (simplement avec le flux de gallium et la température). J'ai choisi un temps de croissance de 2h pour cette base, avec un rapport des flux  $\phi_{Ga}/\phi_N$  égal à  $1/2$ , le flux d'azote actif étant de 0.3 ML/s (cf Chapitre 2, Paragraphe 2.1.3). On obtient ainsi des fils de GaN de 250 nm, avec un diamètre de 15 nm.

Entre la croissance du GaN et celle d' $Al_xGa_{1-x}N$ , on ne réalise pas d'arrêt de croissance (arrêt de tous les flux par la fermeture de tous les caches)<sup>1</sup>. Cette précision est importante car un arrêt de croissance peut aussi engendrer la désorption d'un éventuel excès d'adatoms qui serait présent au sommet du fil, et ainsi changer les conditions initiales de croissance pour la section d' $Al_xGa_{1-x}N$ . Cela impose que, si la même cellule de gallium est utilisée entre le GaN et l' $Al_xGa_{1-x}N$ , sa température doit être modifiée pendant la croissance. J'ai choisi de le faire sur les 5 dernières minutes de croissance du GaN et non au début de l' $Al_xGa_{1-x}N$ , pour assurer des flux constants sur toute la partie  $Al_xGa_{1-x}N$  et éviter un régime de transition extrinsèque.

La température de croissance de l' $Al_xGa_{1-x}N$  est maintenue égale à celle utilisée pour les fils de GaN de la base dans un premier temps.

Comme mentionné plus haut, la première étape est de définir la densité optimale des fils, en vue de la suppression de la couche 2D entre les fils sans leur coalescence. Au vu des paramètres choisis (pas de buffer d'AlN et un flux de Ga fixé), la température du substrat est utilisée comme variable d'ajustement. Un gradient de température étant présent le long du rayon du wafer, cet effet nous permet de voir l'influence du changement de densité des fils sur la morphologie de l'échantillon (Figure 2.7b). La Figure 4.1 montre cette variation après croissance d' $Al_xGa_{1-x}N$ . On remarque qu'au centre ("0mm"), la trop faible densité des fils engendre la formation d'une couche 2D entre eux, tandis que vers 10 mm du centre, la densité, passant de

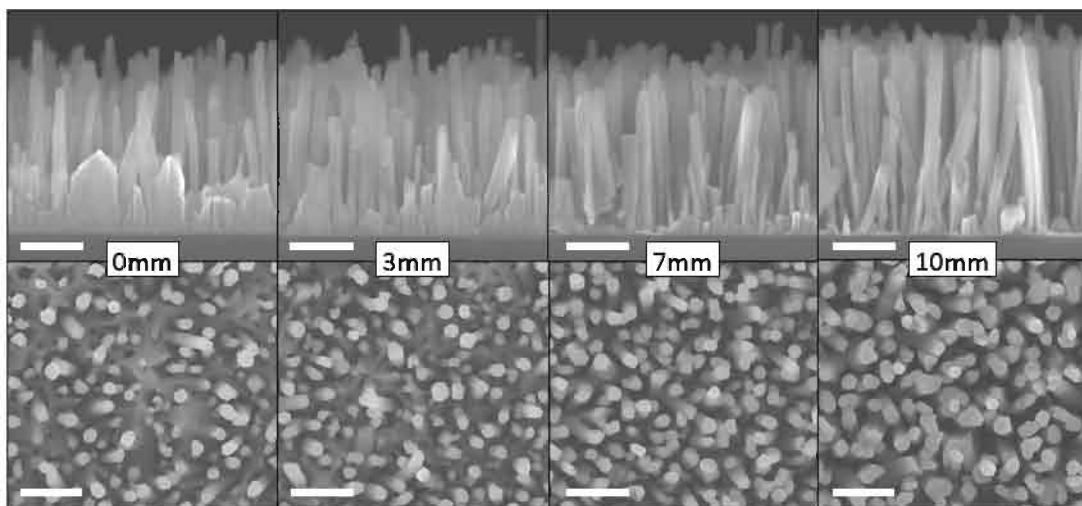


FIGURE 4.1: Evolution le long du diamètre (distance indiquée par rapport au centre du wafer) de la morphologie de l'échantillon N1639 (Images MEB vue de côté en haut, vue de dessus en bas). Au centre ("0mm"), les fils sont un peu trop éparés, engendrant la croissance d'une couche 2D entre les fils. La densité optimale est à 10 mm du centre. (Les barres d'échelle représentent 200 nm).

1. Cette précaution est essentielle dans le cas de croissance de puits ou boîtes quantiques, où les propriétés des interfaces sont importantes pour les propriétés optiques. En effet ce temps d'attente peut engendrer un dépôt d'impuretés sur la surface. Il est ainsi nécessaire lors de la réalisation d'insertions dans les fils, qui est un développement possible des nanofils d' $Al_xGa_{1-x}N$  en vue de la réalisation de LED.

$1.5 \times 10^{10}$  à  $2.5 \times 10^{10}$  NW/cm<sup>2</sup>, est suffisante pour l'éviter. Au delà, les fils sont trop denses et coalescent. Près du bord du wafer, on observe une couche 2D colonnaire (non représentée). La "bonne" densité, c'est-à-dire la densité minimale pour laquelle on n'observe pas de couche à la base des fils d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, est donc dans ce cas précis à 10mm. Pour que cette densité de fils soit observée au centre du wafer, il faut que le temps de désorption de gallium soit de 7.5 s, mesuré au centre. On remarque que cette densité est justement dans la zone de température où elle varie fortement avec ce paramètre (revoir la Figure 2.7b : une grande variation est visible en changeant de 1 s le temps de désorption du Ga), d'où la grande rigueur nécessaire dans les calibrations de la température de croissance. Cependant on notera qu'en cas d'une légère erreur de calibration (l'incertitude de mesure du temps de désorption étant de quelques dixièmes de secondes), une zone du wafer proche du centre présentera la bonne densité, où l'on fera les caractérisations. Ce qu'il est important de noter à la vue de ces images MEB, est que la structure filaire est maintenue lors de la croissance de l'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N.

Sachant que l'aluminium s'incorpore préférentiellement par rapport au gallium comme rappelé au Paragraphe 2.1.4, il faut maintenant comprendre par quoi la composition des nanofils est fixée. Dans le cas des couches 2D d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, obtenues en conditions riche en métal, la composition est donnée par le rapport des flux  $\phi_{Al}/\phi_N$ , le gallium ne servant qu'à compléter la matrice jusqu'à la stoechiométrie. Pour la croissance des nanofils de GaN, faite en conditions riche en azote, la stoechiométrie du matériau est assurée en haut du fil grâce à la diffusion du gallium. Donc sachant que les adatoms de Ga sont plus nombreux mais que l'Al s'incorpore préférentiellement, que se passe-t-il en haut d'un nanofil d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N ?

Afin de définir et comprendre les différents phénomènes présents, j'ai entrepris la croissance de nanofils d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N dans les conditions définies ci-dessus (donc similaires à celles pour des nanofils de GaN dans un premier temps), mais en faisant varier la composition nominale des flux. Le but a été ensuite d'observer les variations de morphologie, composition, ... selon la composition nominale des flux. J'ai choisi de fixer le flux d'aluminium et de faire varier celui de gallium. Afin d'avoir une grande plage de variation du flux de gallium tout en restant en conditions riche azote, nécessaires à la croissance en géométrie filaire, j'ai choisi un rapport de flux  $\phi_{Al}/\phi_N$  de 1/4, et fait varier celui de Ga entre 1/2 et 1/16 par rapport à celui d'azote.

Idéalement, deux cas de figure peuvent se présenter, sachant que l'on doit former au sommet du fil un matériau stoechiométrique entre les éléments métalliques et l'azote. (i) Soit la stoechiométrie est atteinte au sommet du fil, l'Al s'incorporant directement au sommet complété par le gallium arrivant directement et celui provenant de la diffusion. On s'attend dans ce cas à avoir des nanofils de composition fixe, et cette configuration aurait lieu pour les flux de gallium les plus élevés. (ii) Soit les quantités d'atomes métalliques ne sont pas suffisantes en haut du fil pour atteindre la stoechiométrie par rapport à l'azote, à cause de la trop faible quantité de gallium y arrivant. L'azote actif excédentaire se recombinerait en diazote, quittant la surface. La composition du fil s'enrichirait par conséquent en Al. Cette configuration aurait lieu pour les flux les plus faibles de Ga. La limite entre les deux configurations serait à déterminer. Voyons ce qu'il en est à la lumière des résultats expérimentaux obtenus.

## 4.2 Nanofils denses

La première série d'échantillons a consisté en des fils denses (c'est-à-dire à la limite de l'apparition de la couche 2D). Les paramètres ont été expliqués ci-dessus, et le détail des échantillons est présenté Tableau 4.1. Chaque échantillon sera nommé dans la suite selon son pourcentage



|   |       |       |       |       |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\frac{\phi_{Ga}}{\phi_N}$ (%)                | 62.5  | 50    | 37.5  | 25    | 18.75 | 12.5  | 6.25  |
| $\frac{\phi_{III}}{\phi_N}$ (%)               | 87.5  | 75    | 62.5  | 50    | 43.75 | 37.5  | 31.25 |
| $\frac{\phi_{Al}}{(\phi_{Al}+\phi_{Ga})}$ (%) | 29    | 33    | 40    | 50    | 57    | 67    | 80    |
| N° échantillon                                | N1704 | N1640 | N1639 | N1628 | N1638 | N1630 | N1647 |

TABLEAU 4.1: Rapport des flux de la série d'échantillons de nanofils d' $Al_xGa_{1-x}N$  denses. Le  $\phi_{Ga}/\phi_N$  est fixé selon les valeurs du tableau, et les autres rapports sont calculés, sachant que le rapport  $\phi_{Al}/\phi_N$  est fixé à 25%. La température de croissance correspond à 7.5 s de désorption du Ga. (Parmi ces échantillons, le N1639 est le seul pour lequel la densité étant trop faible au centre, les caractérisations ont été faites à 10 mm du centre.)

d'Al dans les flux métalliques nominaux (troisième ligne du tableau). J'ai entrepris plusieurs caractérisations, d'abord globales, puis plus fines, dont les résultats sont détaillés dans ce paragraphe.

#### 4.2.1 Luminescence moyenne des fils

Nous avons tout d'abord entrepris de mesurer les propriétés optiques d'assemblées de nanofils. Pour cela, la photoluminescence a été mesurée avec le laser émettant à 193 nm (6.4 eV) à 5 K, la puissance du laser étant fixée à  $10^{-12}$  J/ $\mu m^2$ . Ces conditions assurent une excitation au-dessus du gap de l'AlN sans élargissement des raies (cf Paragraphe 2.3.1.2). Les spectres des sept échantillons sont présentés sur la Figure 4.2. Pour les compositions nominales les plus faibles (moins de 50%, représentées en ligne pointillée), les spectres présentent un pic unique, se déplaçant vers les hautes énergies en diminuant le flux de Ga. Le pic est relativement large (200 meV) par rapport à un alliage parfaitement désordonné (cf Paragraphe 1.2.3.1). Pour les échantillons "33%" et "40%", on note que les pics sont dédoublés avec une différence d'énergie

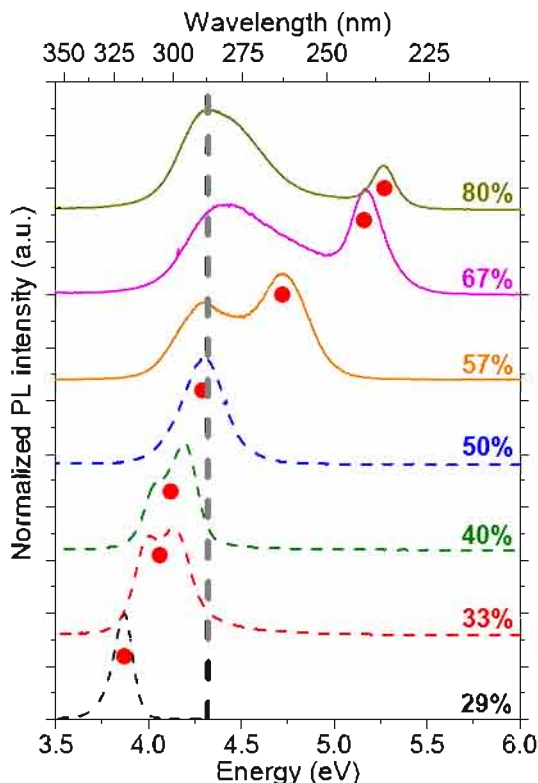


FIGURE 4.2: Spectres normalisés de photoluminescence des 7 échantillons des nanofils d' $Al_xGa_{1-x}N$  présentant différent rapport de flux métalliques (de 29 à 80%) à 5 K ( $\lambda_{exc} = 193$  nm).



faible. Cela peut être dû à la présence de deux compositions proches d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, provenant d'une dispersion d'un fil à un autre ou au sein même des fils. On y reviendra dans la discussion à la lumière des différentes analyses faites par la suite. Pour le moment, nous ne considérons que la valeur moyenne. Pour les échantillons avec les plus faibles flux de gallium (correspondant à un rapport de flux  $\frac{\phi_{Al}}{\phi_{Al} + \phi_{Ga}}$  plus grand que 50%, représentés par des lignes pleines sur la Figure 4.2), deux pics bien séparés sont observés. L'un (pointé) augmente en énergie de façon similaire aux spectres précédents, tandis que l'autre reste à une énergie constante correspondant à 4.3 eV (ligne verticale pointillée).

Comme mentionné plus haut, nous nous attendions à obtenir plusieurs échantillons avec une même composition, donc présentant un pic de luminescence à énergie fixée. En effet on s'attend à ce que les échantillons les plus riches en Ga, qui ont des rapports  $\phi_{III}/\phi_N$  et  $\phi_{Ga}/\phi_N$  supérieurs à 50 %, rentrent dans le premier cas (i) décrit plus haut, avec une quantité suffisante d'adatoms métalliques au sommet du fil. Dans cette configuration, la composition serait de ce fait fixée par le rapport des flux  $\phi_{III}/\phi_N$  (25 % dans le cas présent). On se serait donc attendu à une composition d'alliage de 25 %, soit, en utilisant l'Eq. (1.18) donnant approximativement le gap attendu pour un alliage parfait, à un pic vers 4 eV. La première conclusion importante à tirer est donc que la croissance des fils d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N ne se déroule pas comme celle d'une couche 2D. A partir d'un flux de Ga inférieur à celui d'Al, les choses semblent même se compliquer, avec l'apparition de deux pics bien distincts en énergie. Cette observation peut être interprétée comme la présence de deux phases de compositions très différentes, pouvant provenir de deux populations de fils distinctes, ou d'une démixtion à l'échelle d'un fil ou à l'échelle nanométrique avec la formation d'amas comme dans [Gao06] par exemple. Une démixtion dans un fil pourrait avoir comme origine la formation d'une structure cœur-coquille, comme c'est le cas pour les fils d'In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N [Tou11]. Néanmoins, on se rappelle (cf Paragraphe 1.2.3) que la détermination de la composition d'un alliage par des méthodes optiques est approximative et l'est encore plus par la photoluminescence à cause de la présence d'un décalage de Stokes. Ce dernier est lié aux fluctuations d'alliage et au phénomène de localisation des porteurs, présent dans un alliage parfait, et amplifié par des variations de composition à l'échelle de la longueur de diffusion des porteurs. Pour comprendre ces spectres, nous avons donc cherché à déterminer la composition des fils.

## 4.2.2 Détermination de la composition moyenne des fils

La composition moyenne des fils a été déterminée par des méthodes structurales, en l'occurrence la spectroscopie Raman et la diffraction de RX.

### 4.2.2.1 Analyse par spectroscopie Raman

Les mesures et analyses des données Raman ont été réalisées par Ana Cros de l'Instituto de Ciencia de Materiales de l'université de Valencia, en Espagne, avec Sonia Murcia-Mascaros. L'utilisation d'un laser YAG doublé à 532 nm, focalisé sur l'échantillon à température ambiante, permet de mesurer le signal rétrodiffusé pour en déduire le décalage Raman. La configuration utilisée pour la mesure permet de détecter la vibration  $E_{2h}$ . Plusieurs études montrent qu'il y a deux fréquences de vibration Raman  $E_{2h}$  dans un Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, l'une associée à la vibration de la liaison Ga-N, et l'autre associée à celle d'Al-N [Cro97, Dav02]. Davydov et al. ont étudié la variation de ces fréquences avec la composition de l'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N dans des couches 2D, dont la composition était bien connue et dont l'état de contrainte était nul (vérifié par DRX et EPMA<sup>2</sup>).

2. Electron Probe Microanalysis, technique se rapprochant de l'EDX.

Ils montrent ainsi que la fréquence de vibration de chaque mode varie avec la composition entre celle du GaN (à  $568 \text{ cm}^{-1}$ ) et celle de l'AlN (à  $655 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette étude est donc utilisée comme courbe de calibration pour déterminer la composition de nos fils. La détection des deux modes en simultanément n'est en général pas possible, car l'intensité de chaque mode décroît lorsque le métal auquel il est associé n'est plus suffisamment présent. Il est aussi à noter que cette analyse suppose que nos fils soient eux aussi relaxés, ce qui est une hypothèse raisonnable pour des fils. Cependant nous montrerons plus loin que les fils sont en fait entourés d'une coquille, ce qui change la contrainte du cœur des fils et détériore la précision de la mesure de la composition.

La Figure 4.3a présente les spectres pour l'ensemble des échantillons, dont la composition nominale des flux est indiquée à droite. L'analyse est compliquée à cause du substrat de silicium. En effet, le signal Raman du Si se trouve entre celui du GaN et de l'AlN purs (leurs valeurs sont représentées par des lignes pointillées) et se superpose donc à celui de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Le spectre d'un substrat nu est par conséquent mesuré pour l'utiliser comme référence et est représenté en gris en bas de la Figure 4.3a. Pour extraire les valeurs des modes de vibration, le spectre de référence est soustrait au spectre des échantillons d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

Le résultat est indiqué pour l'échantillon "80%" en haut de la figure. On peut y observer 3 pics :

- Le pic P1, à  $570 \text{ cm}^{-1}$ , est attribué à du GaN pur et correspond donc à la base de GaN des fils. Il est décalé de  $2 \text{ cm}^{-1}$  vers les hautes fréquences par rapport au massif, indiquant que la base est contrainte. Cela est une indication de la possible présence d'une coquille autour de cette base. Nous y reviendrons à la lumière des autres analyses.
- Le pic P2, à  $582 \text{ cm}^{-1}$ , est attribué au mode  $E_{2h}$  associé à la liaison Ga-N de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Par comparaison avec les résultats de Davydov et al. [Dav02], on en déduit une concentration en Al de  $x \approx 40\%$ .

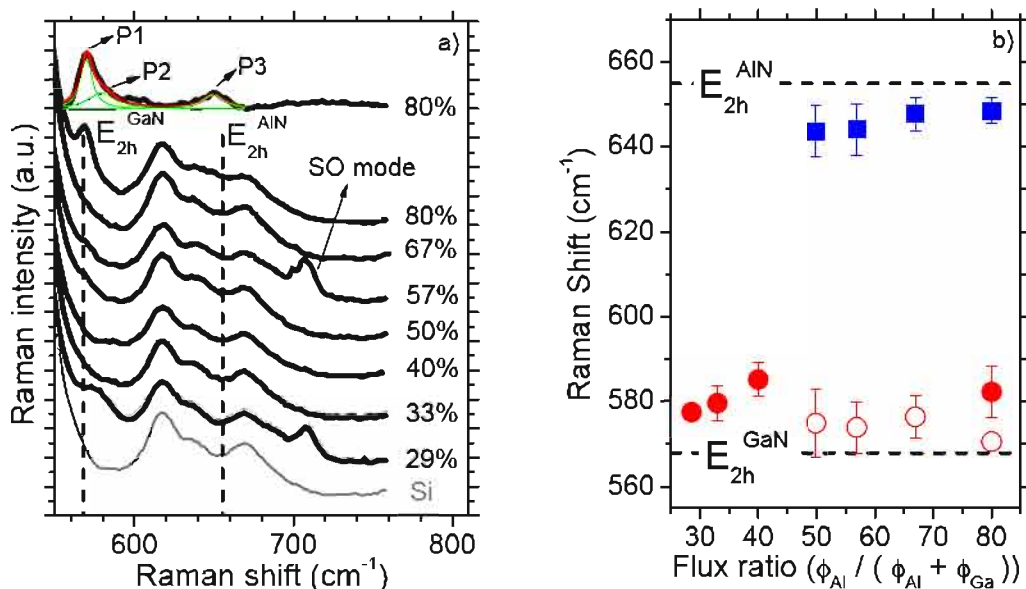


FIGURE 4.3: (a) Spectres Raman des différents échantillons. Le spectre du Si servant de référence a été ajouté en bas en gris ainsi qu'un exemple de spectre soustrait pour l'échantillon "80%" en haut, avec la déconvolution en 3 lorentziennes. (b) Fréquences Raman du mode  $E_{2h}$  de l'ensemble des échantillons d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  en fonction du rapport des flux métalliques. Les cercles -  $\circ$  - reportent celles attribuées au GaN pur, les points -  $\bullet$  - et les carrés -  $\blacksquare$  - reportent celles associées à la liaison Ga-N et Al-N de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  respectivement. Les lignes pointillées représentent les valeurs pour le GaN et de l'AlN relaxé respectivement.

- Enfin, le pic P3, à  $648\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode  $E_{2h}$  associé à la liaison Al-N avec  $x \approx 77\%$ .

Pour cet échantillon, l'analyse du spectre Raman indique donc la coexistence de régions ayant des compositions différentes d'alliage. En prenant en compte la plus faible efficacité diffusante du mode lié à la liaison Al-N, cette analyse indique cependant que ce sont les régions contenant  $\approx 77\%$  d'Al qui dominent.

La même analyse a été faite pour les autres échantillons. Les fréquences observées pour chaque échantillon sont reportées Figure 4.3b en fonction du rapport des flux métalliques nominaux. Les lignes pointillées indiquent comme précédemment les fréquences pour le GaN et l'AlN relaxés. Les points et les carrés correspondent aux modes associés aux liaisons Ga-N et Al-N de l'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N respectivement, tandis que les cercles sont attribués à la base de GaN. Les pics liés au GaN pur et à la liaison Ga-N dans l'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N sont à des fréquences proches, et peuvent se superposer. Cela explique que l'on n'arrive pas toujours à les décorréler. La différenciation entre les pics liés au GaN pur et à la liaison Ga-N dans l'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, a été faite par leur largeur à mi-hauteur (FWHM) : le mode attribué à l'alliage est affecté par le désordre d'alliage [Dav02] et présente une largeur à mi-hauteur plus importante, d'environ  $40\text{ cm}^{-1}$ . Celui attribué à la base de GaN est plus fin, avec une FWHM d'environ  $25\text{ cm}^{-1}$ . La barre d'erreur représente principalement l'incertitude provenant de la procédure de soustraction du fond. Les pics vus sur certains échantillons vers  $700\text{ cm}^{-1}$  sont attribués à des modes de surface. L'ensemble de ces mesures nous a permis de déterminer la composition de l'alliage, toujours par comparaison avec [Dav02]. Elle est représentée par des carrés sur la Figure 4.4.

La mesure comportant une incertitude importante, une autre configuration expérimentale a été utilisée sur l'échantillon "29%". Elle permet de mesurer le mode  $A_1(\text{LO})$  de l'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N. Il est observé à  $787.3\text{ cm}^{-1}$ . Toujours en utilisant l'analyse de [Dav02] sur ce mode, cela nous a permis de confirmer que ces fils avaient une composition de 25%, en cohérence avec l'analyse sur le mode  $E_{2h}$ .

#### 4.2.2.2 Analyse par diffraction de rayons X

Pour confirmer l'analyse Raman qui donne une barre d'erreur relativement importante sur la composition (surtout pour les échantillons avec un rapport des flux métalliques vers 50%, où elle est de 30%), nous avons entrepris des expériences de diffraction X. Elles ont été réalisées avec Hubert Renevier du LMGP (Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique) à Grenoble, sur la ligne BM02-D2AM (Diffraction et Diffusion Anomale Multi-longueurs d'onde) du synchrotron ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble. Les données ont été en partie traitées par Cédric Leclere du LMGP. Un faisceau monochromatique est focalisé sur  $0.3 \times 0.15\text{ mm}^2$  sur l'échantillon placé sur un diffractomètre. On réalise alors des cartographies dans l'espace réciproque autour d'une réflexion donnée. Cela permet de déterminer les paramètres de maille moyen du matériau par la loi de Bragg.

L'enregistrement d'une cartographie autour d'une réflexion de Bragg asymétrique permet de déterminer les paramètres de maille moyens  $a$  et  $c$ . Cependant, les échantillons présentant une grande mosaïcité due à l'absence de buffer d'AlN, les réflexions sont très étalées, et on ne peut alors en déduire précisément qu'un paramètre sur les deux (suivant la réflexion utilisée). Cet étalement est bien visible sur les cartographies de diffraction autour de deux réflexions ( $10\bar{1}5$ ) et  $(30\bar{3}2)$  enregistrées sur deux échantillons ("50%" et "80%") et représentées Figure 4.5<sup>3</sup>. Nous

3. Les mesures réalisées sur ces deux échantillons sont faites dans le repère défini par la maille hexagonale du

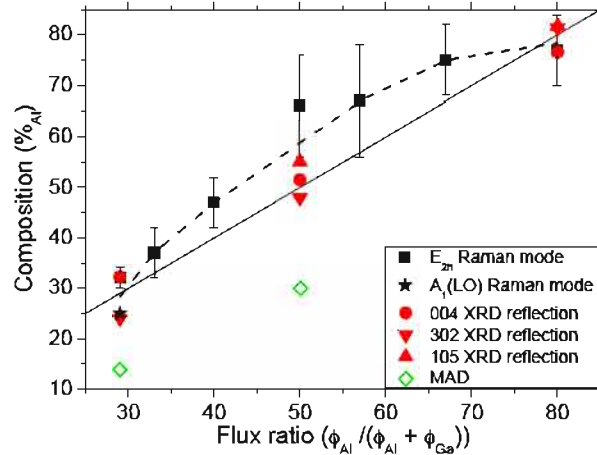


FIGURE 4.4: Composition des fils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  déduite des caractérisations structurales. Les carrés - ■ - et les étoiles - ★ - sont les valeurs déduites des mesures du mode Raman  $E_{2h}$  et  $A_1(\text{LO})$  respectivement, tandis que les points - ● -, triangles pointant vers le bas - ▼ - et triangles pointant vers le haut - ▲ - sont celles déduites des analyses DRX sur les réflexions (0004), (3032) et (1015). La ligne pleine représente l'équation  $\frac{N_{\text{Al}}}{N_{\text{Al}}+N_{\text{Ga}}} = \frac{\phi_{\text{Al}}}{\phi_{\text{Al}}+\phi_{\text{Ga}}}$ , tandis que la ligne pointillée représente la valeur moyenne de la composition obtenue expérimentalement. Les losanges - ◇ - représentent la composition déduite des mesures de MAD.

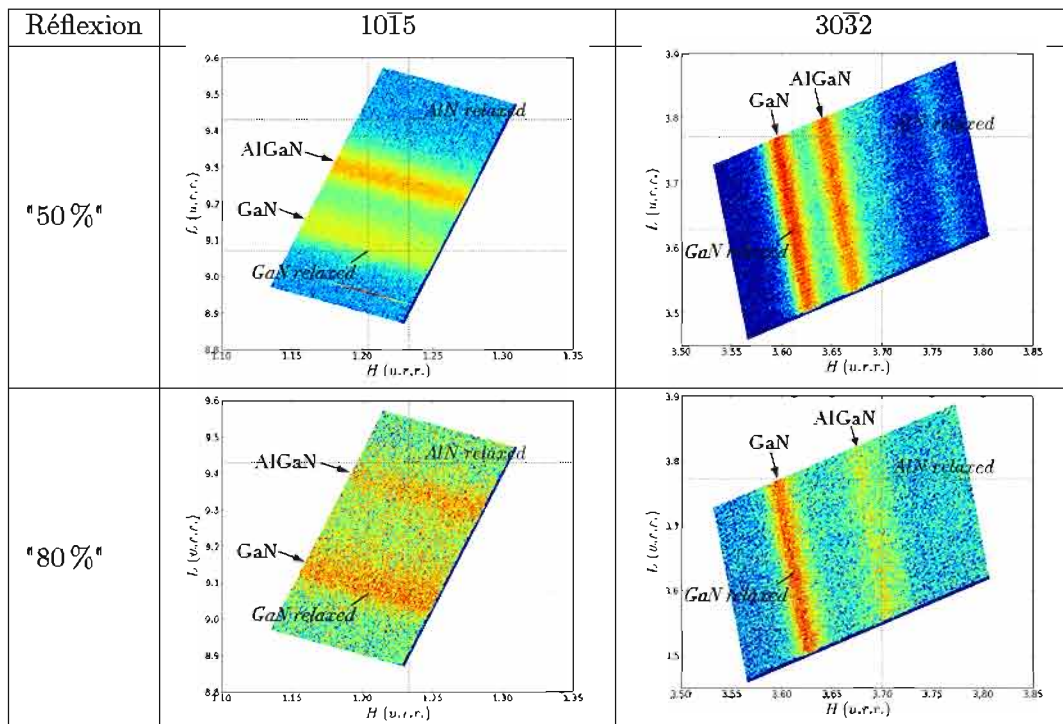


FIGURE 4.5: Cartographies de diffraction RX autour des réflexions (1015) et (3032) de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  pour les échantillons "50 %" et "80 %" (représentées dans la maille hexagonale du Si). Les lignes pointillées correspondent aux paramètres de maille du GaN et de l'AlN relaxés.

silicium, définie au Paragraphe 1.1.2. Ainsi les réflexions du GaN (0002) $_{\text{Ga}_2\text{N}}$ , (1015) $_{\text{Ga}_2\text{N}}$  et (3032) $_{\text{Ga}_2\text{N}}$  dans la maille du GaN sont les réflexions (0 0 . 3,628) $_{\text{Si}}$ , (1,204 0 . 9,071) $_{\text{Si}}$  et (3,61 0 . 3,628) $_{\text{Si}}$  respectivement dans la maille du Si.

avons aussi analysé en DRX l'échantillon "29 %", où nous avons simplement fait des balayages autour de la réflexion (11 $\bar{2}$ 0). La réflexion (10 $\bar{1}$ 5) est utilisée pour déterminer le paramètre de maille axial  $c$ , tandis que les (30 $\bar{3}$ 2) et (11 $\bar{2}$ 0) sont utilisées pour déterminer le paramètre de maille dans le plan  $a$ . Pour ces trois échantillons, nous avons aussi enregistré un balayage dans la direction (000 $\ell$ ), ce qui nous permet d'en déduire le paramètre de maille  $c$  indépendamment de  $a$ .

Pour chaque réflexion et échantillon, deux pics sont présents. L'un, proche de la position du GaN relaxé, est attribué à la base de GaN, tandis que l'autre est attribué à l'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N. On remarque que la valeur  $H$  de la base de GaN est à la position relaxée du GaN dans le plan, mais que sa valeur  $L$  est plus petite que la valeur relaxée hors du plan (de 0.2 %). Cette observation est typique de la présence d'une coquille épitaxiée sur les flancs de fils, dans un matériau présentant un paramètre de maille plus petit que le cœur [Hes10]. Dans notre cas, elle peut être due à la présence d'une coquille d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N riche en Al, comprimant la base de GaN selon  $c$ , mais la laissant relaxée suivant  $a$ . Cette analyse est cohérente avec les observations Raman ci-dessus et sera confirmée plus loin par des observations STEM. Le pic lié à l'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N nous permet de déduire la composition moyenne de l'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N via la loi de Vegard (Eq. (1.1)), en le supposant non contraint.

Les différentes valeurs de composition de l'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, déduites des paramètres de maille mesurés, sont représentées sur la Figure 4.4 par des symboles rouges. Celles déduites du paramètre  $c$  pour les échantillons "29 %" et "50 %" sont légèrement supérieures à celles déduites du paramètre  $a$ . Cela peut être expliqué par une légère contrainte de l'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N selon  $c$  et non  $a$  comme pour la base de GaN. Cependant vu les incertitudes de mesure et la largeur des pics, la conclusion demande à être confirmée, mais cet effet n'influence que très peu les valeurs de composition déduites.

Pour avoir une mesure plus directe de la composition, des mesures de diffraction anormale multi-longueurs d'onde (Multiwavelength Anomalous Diffraction - MAD) au niveau du seuil K du Ga ont été réalisées sur les trois mêmes échantillons mesurés en DRX. Cette technique permet, en variant l'énergie des RX, de se déplacer aux alentours du seuil d'absorption K du Ga (à 10367 eV, les atomes de Ga sont alors des atomes anomaux) et d'observer la variation d'intensité d'une tache de diffraction en fonction de cette énergie (variation du facteur de structure). La modélisation de la profondeur du pic d'absorption au seuil par le calcul du facteur de structure avec un modèle cristallographique permet de déterminer la composition globale d'atomes de Ga (par rapport à ceux d'Al) qui absorbent le rayonnement X au niveau du seuil, et diffractent dans une direction donnée de l'espace réciproque [Lan10a, Kat09, Hes12a, FN12].

Nous avons enregistré le signal diffracté sur (1,0479 0 . 5,0343)<sup>4</sup> pour l'échantillon "29 %", (1,2178 1,2178 . 3,7023)<sup>5</sup> pour l'échantillon "50 %", et (1,2311 1,2311 . 3,7219)<sup>6</sup> pour l'échantillon "80 %". Leur modélisation nous permet de déterminer que la composition de l'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N est de 14 et 30 % pour les échantillons "29 %" et "50 %" respectivement<sup>7</sup>. Pour l'échantillon "80 %", la proportion de Ga est trop faible pour avoir un effet anomal suffisant pour déterminer une concentration. Cela confirme cependant que la concentration en Al y est élevée.

Les valeurs trouvées ont été reportées sur la Figure 4.4. On remarque qu'elles sont éloignées de celles trouvées par les autres techniques ce qui tendrait à montrer des inhomogénéités de

4. dans la maille du GaN.

5. dans la maille hexagonale du Si, soit (1,0115 1,0115 . 2,041) dans la maille du GaN.

6. dans la maille hexagonale du Si, soit (1,0225 1,0225 . 2,0517) dans la maille du GaN.

7. Il est à noter que le meilleur ajustement étant obtenu en partant de l'hypothèse d'une polarité azote des fils, on montre que les fils ont cette polarité [FN12].



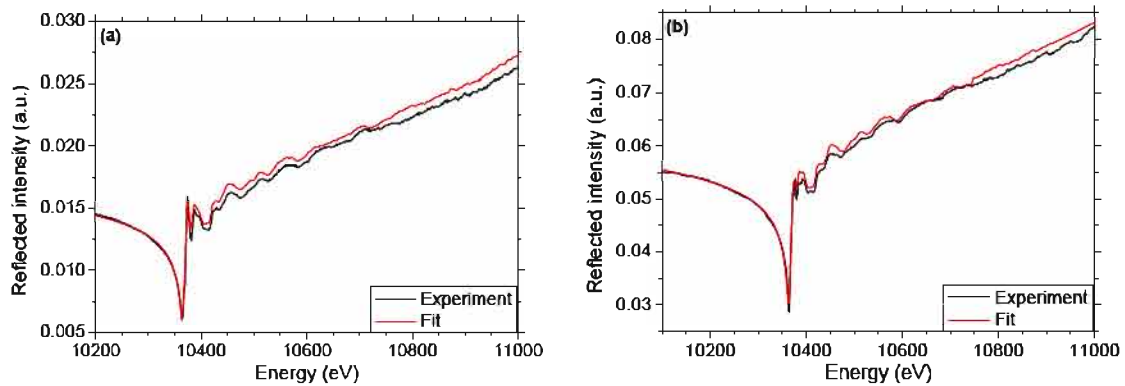


FIGURE 4.6: Balayage en énergie près du seuil K du Ga (10 367 eV) de l'échantillon (a) "29%" sur la tache (1,0479 0 . 5,0343) et (b) "50%" sur la tache (1,0115 1,0115 . 2,041), avec la modélisation.

composition.

Les oscillations après-seuil sont les oscillations DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure), qui permettent d'avoir une information plus locale, et pourraient nous permettre d'avoir des informations pour comprendre cette contradiction. Mais leurs analyses nécessitant des modélisations lourdes et les interprétations étant ensuite difficiles, en particulier pour nos échantillons, nous ne les exploiterons pas plus.

De ces différentes mesures structurales afin de connaître la composition moyenne des fils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , nous prenons la valeur moyenne des mesures faites par Raman et DRX. Celle-ci est représentée par la ligne pointillée sur la Figure 4.4. On remarque qu'elle suit assez bien l'équation  $\frac{\mathcal{N}_{\text{Al}}}{\mathcal{N}_{\text{Al}}+\mathcal{N}_{\text{Ga}}} = \frac{\phi_{\text{Al}}}{\phi_{\text{Al}}+\phi_{\text{Ga}}}$ , représentée par la ligne continue. Nous en déduisons que la composition des fils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  suit le rapport des flux nominaux  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Ga})$ .

### 4.2.3 Retour sur les propriétés de luminescence : Mise en évidence d'états localisés dans l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

#### 4.2.3.1 Analyse des spectres de photoluminescence à la lumière de la connaissance de la composition

Maintenant que la composition des fils a été déterminée, revenons sur les spectres de luminescence présentés Figure 4.2. Pour les comprendre, le gap de l'alliage peut être estimé en considérant qu'il peut être approximé par l'Eq. (1.18), rappelée ci-après :

$$E_g(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = x E_g(\text{AlN}) + (1-x) E_g(\text{GaN}) - b x(1-x).$$

Le paramètre  $b$  de bowing est pris égal à 1 eV, comme recommandé dans [Vur03]. Afin de pouvoir comparer l'énergie de luminescence théorique et expérimentale, rappelons que l'énergie de liaison de l'exciton dans les semiconducteurs III-N, et en particulier l'AlN, est grande ( $E_X^b(\text{GaN})=28\text{ meV}$ ;  $E_X^b(\text{AlN})=57\text{ meV}$ ; cf Tableau 1.3). De plus, la luminescence des III-N standard ne provient, à basse température, principalement que de celle des excitons liés aux donneurs neutres. L'Eq. (1.18) est donc adaptée ainsi :

$$E_{D^0X}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = x E_{D^0X}(\text{AlN}) + (1-x) E_{D^0X}(\text{GaN}) - b x(1-x), \quad (4.1)$$

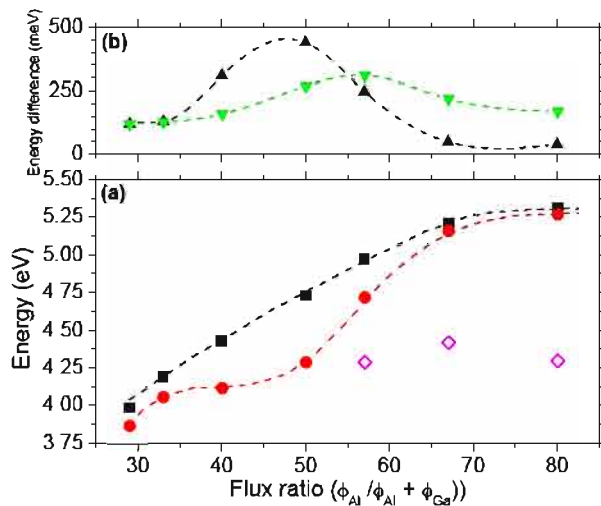


FIGURE 4.7: (a) Énergie de la transition  $D^{\circ}X$  attendue d'après la composition déduite des caractérisations structurales (carrés - ■ -), du pic de PL relié au bord de bande (points - ● -) et du pic de PL relié à des états profonds (losanges - ◇ -) des fils d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N. (b) La différence entre la valeur attendue et mesurée du bord de bande est représentée par des triangles pointant vers le haut - ▲, tandis que la largeur à mi-hauteur des pics de PL reliés au bord de bande est représentée par des triangles pointant vers le bas - ▼. (Les lignes pointillées sont des guides pour les yeux.)

avec  $E_{D^{\circ}X}(\text{GaN})=3.471$  eV et  $E_{D^{\circ}X}(\text{AlN})=6.02$  eV, les énergies d'émission des excitons liés du GaN et de l'AlN respectivement, tabulées et trouvées au Chapitre 3. Cela suppose que l'on considère l'énergie de liaison de l'exciton et celle de l'exciton lié aux donneurs neutres comme variant linéairement entre le GaN et l'AlN.

En injectant dans cette équation la composition moyenne déterminée Figure 4.4, nous en déduisons l'énergie du  $D^{\circ}X$  hypothétique de l'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N de chaque échantillon, en supposant avoir un alliage parfait. Ces valeurs sont représentées par des carrés sur la Figure 4.7a. Les maxima des pics de PL y sont aussi reportés : ceux d'énergie variable avec le flux, marqués par des points dans la Figure 4.2, sont représentés de la même manière dans la Figure 4.7a, tandis que ceux d'énergie constante, mis en valeur par une ligne pointillée dans la Figure 4.2, sont reportés par des losanges dans la Figure 4.7a.

Il apparaît que le pic de PL variable avec le flux suit la même tendance que l'énergie du  $D^{\circ}X$  hypothétique. Nous en concluons que ce pic est dû à la recombinaison des porteurs au niveau du bord de bande de l'alliage.

On observe cependant une différence significative entre la valeur hypothétique et celle mesurée, en particulier pour des alliages proches de 50 %, révélatrice de la présence d'un décalage de Stokes important. Sa valeur est représentée Figure 4.7b pour chaque échantillon par des triangles pointant vers le haut. Le fait qu'il soit le plus important vers 50 % indique que l'alliage est le moins homogène pour cette concentration. Cela est logique sachant qu'à cette composition (et rapport des flux), la compétition entre Al et Ga pendant la croissance est la plus importante. On a aussi indiqué la largeur à mi-hauteur des pics de PL du bord de bande<sup>8</sup>. On voit qu'elle est bien supérieure à la valeur théorique pour un alliage d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N parfait (entre 50 et 95 meV suivant la composition, cf Figure 1.13), ce qui indique là encore que l'alliage n'est pas très homogène.

La bande à énergie fixe est présente uniquement pour les échantillons présentant une composition forte en Al, et est toujours à la même énergie (centrée à 4.3 eV), elle n'est donc pas corrélée avec la composition de l'alliage. Pour connaître son origine, nous avons entrepris plusieurs caractérisations distinctes. La première question à laquelle il faut répondre est de savoir si les deux bandes observées en PL proviennent spatialement du même endroit dans un fil. A cette fin, nous avons entrepris des mesures de cathodoluminescence sur l'échantillon "80%", ce qui permet de corréler structure et localisation de la luminescence. Mais au préalable, il nous faut connaître la

8. Pour les échantillons avec 33 et 40 % d'Al dans les flux nominaux, où il y a 2 pics proches en énergie, nous avons pris en compte uniquement la largeur du pic de plus haute énergie.

structure des fils, que nous avons étudiée en STEM en mode champ sombre. Cette analyse nous a aussi permis de caractériser les inhomogénéités mises en évidence ci-dessus, en particulier pour les compositions intermédiaires. Cela nous permettra aussi de vérifier la présence d'une coquille autour de la base de GaN.

#### 4.2.3.2 Structure des nanofils en STEM et EDX

Trois échantillons présentant des compositions variées ("29%", "50%" et "80%") ont été étudiés à l'échelle du fil unique par STEM sur le microscope Hitachi avec Catherine Bougerol et sur le MEB Zeiss (Figure 4.8). Dans ces images en champ sombre, le contraste est principalement un contraste chimique lié au numéro atomique  $Z$  des éléments. Les régions les plus sombres correspondent aux zones les plus riches en Al. La base de GaN apparaît donc en plus clair et est indiquée pour chaque fil par une accolade bleue. Il faut noter qu'il peut y avoir un léger contraste de diffraction lié au fait qu'on utilise un simple détecteur champ sombre et non un détecteur champ sombre annulaire à grand angle (détecteur HAADF). On observe des contrastes importants à l'intérieur des fils, et plus la fraction de Ga dans les flux est faible, plus les fils apparaissent hétérogènes, avec des variations de contraste sur de plus longues distances.

Pour l'échantillon "29%", le fil semble homogène en composition. Un agrandissement près de la base (en (b)) indique la présence d'une coquille plus sombre, donc de composition plus riche en Al.

Pour l'échantillon "50%", on observe de grandes variations de fil à fil. Quelques exemples sont donnés. Sur le fil 1, l'alternance de zones de contraste clair et foncé, indique une alternance de régions riches en Ga et riches en Al. Ce contraste pourrait aussi être dû à un contraste de diffraction lié à la présence de fautes d'empilement, les zones claires semblant être plutôt des lignes. Cependant on montrera plus loin (Paragraphe 4.3.3) que ces fautes sont en général localisées dans le milieu du fil. Or le contraste vu ici est présent tout le long du fil. Le fil 2 est plus homogène le long de son axe. Perpendiculairement à son axe, on observe une coquille avec un contraste plus foncé. Son épaisseur se réduit au profit du cœur d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , dont le diamètre s'élargit au fur et à mesure, le fil conservant un diamètre à peu près constant. Le fil 3 présente les mêmes caractéristiques que le fil 2, à ceci près que l'on observe une zone au contraste plus foncé identique à la coquille juste au dessus de la base. Après 30 nm, le changement brutal de contraste indique un changement vers un  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  de composition moins riche en Al. Les variations de contraste au milieu de cette section sont soit des variations de composition, soit du contraste de diffraction (lié à une variation de contrainte ou d'orientation du fil). Le diamètre du fil croît relativement brutalement juste au dessus de la base, mais est ensuite constant. Le fil 4 est beaucoup plus perturbé, on observe de multiples variations de contraste. Le fil 5 semble relativement homogène mais la différence de contraste est importante entre la base de GaN et l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , ce qui montrerait que le fil est plus riche en Al que les fils précédents.

Enfin, pour l'échantillon le plus riche en Al ("80%"), la situation est encore plus extrême. La morphologie décrite pour le fil 3 de l'échantillon "50%" est ici courante, la partie très riche en Al étant plus étendue. Au dessus de la base de GaN, une section d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  très riche en Al est observée sur 100 nm se terminant par un changement brutal de composition vers un  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  plus riche en Ga. On observe encore la présence d'une coquille très riche en Al (de composition proche de la zone située au-dessus de la base) autour de la base et autour de la section d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  supérieure. L'épaisseur de la coquille diminue le long de l'axe de croissance. Le diamètre du fil n'augmente que dans la partie très riche en Al. Le fil 2 présente la même structure, la partie très riche en Al étant encore plus longue (250 nm). Dans ce cas, la section terminale du fil, moins riche en Al, n'a pas une forme conique, mais un diamètre égal à celui du

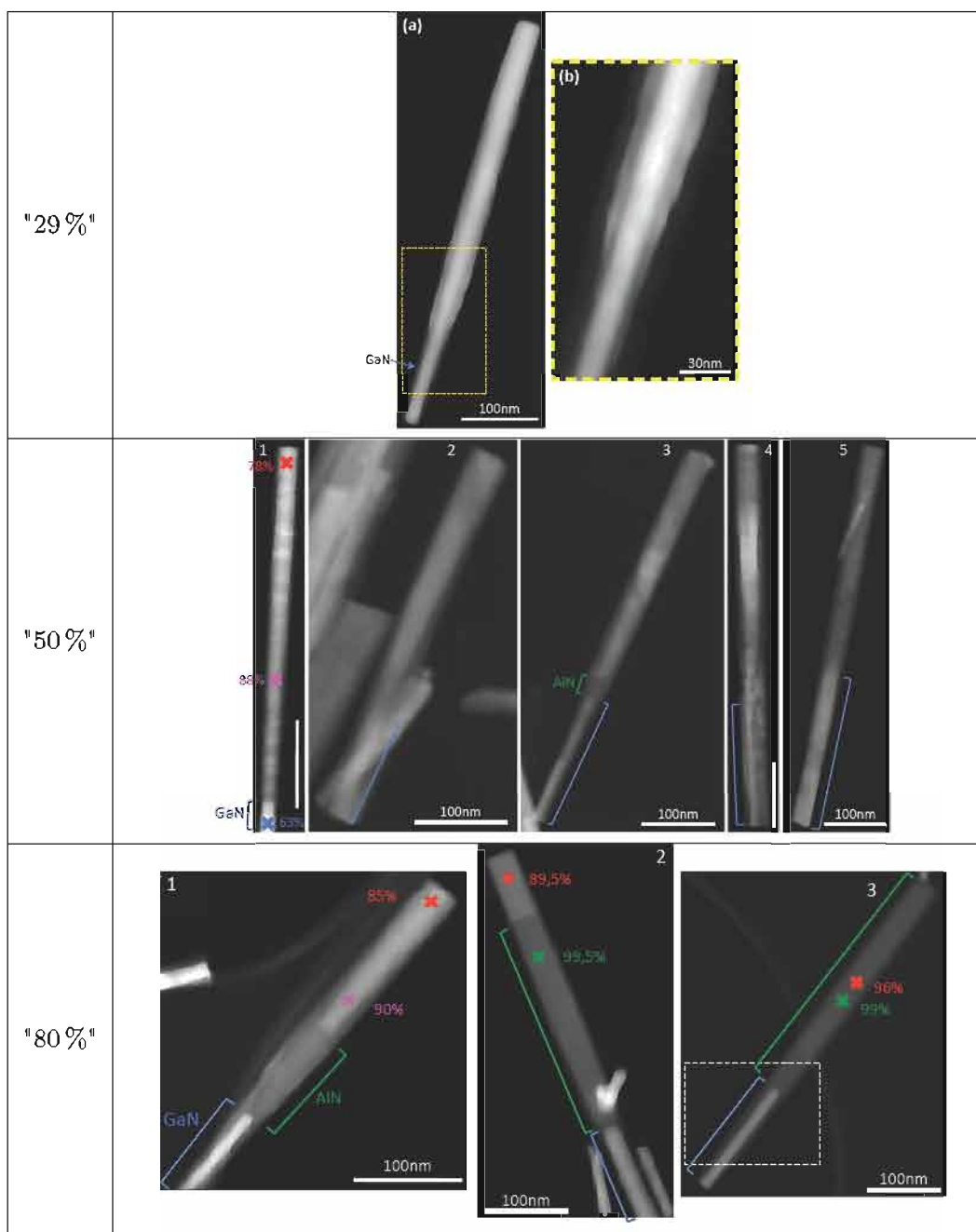


FIGURE 4.8: Images STEM en champ sombre de fils des échantillons "29%", "50%" et "80%". Pour l'échantillon "29%", l'image (b) est un agrandissement de (a) au niveau du rectangle en traits pointillés. Les accolades bleues représentent les bases de GaN et toutes les barres d'échelle indiquent 100 nm sauf mention contraire. Les croix et les valeurs accolées indiquent les points d'analyses EDX avec le pourcentage d'Al par rapport aux éléments métalliques mesuré.

fil. L'augmentation de diamètre se fait alors sur la première centaine de nm. Finalement pour le fil 3, cette section terminale est absente et le fil présente uniquement une section très riche en Al.

Pour connaître les compositions relatives à chaque contraste, des analyses EDX (Energy Dispersive X-ray) ont été effectuées sur le STEM Hitachi. Lorsque le fil présente une coquille, la mesure faite au niveau de l'axe central du fil ne donne pas la composition du cœur, mais celle du système cœur-coquille. Pour discriminer les deux contributions, nous avons suivi la procédure de Allah et al. [All12], qui considère que la concentration mesurée au centre du fil ( $x_{centre}$ ) est

la moyenne des concentrations de la coquille ( $x_{coquille}$ ) et du cœur ( $x_{cœur}$ ), pondérées par leur épaisseur respective ( $e_{coquille}$  et  $d_{cœur}$ ), soit l'équation :

$$x_{cœur} * d_{cœur} + 2 x_{coquille} * e_{coquille} = x_{centre} * d_{centre}, \quad (4.2)$$

avec  $d_{centre}$  le diamètre du fil.

L'analyse est cependant compliquée par la présence d'Al dans un élément du porte-objet (comme expliqué Paragraphe 2.2.4.1). Cet effet se voit bien sur les analyses de l'échantillon "29%", au niveau de l'image (b) de la Figure 4.8. On trouve que la coquille contient 75% et le centre 58% d'Al, là où le cœur fait 22 nm et la coquille 8 nm. En utilisant l'Eq. (4.2), on trouve une concentration de 48% pour le cœur, ce qui est beaucoup trop élevée vue la composition déduite des caractérisations précédentes. Il y a donc une détection excédentaire d'Al par le détecteur. Afin d'avoir une mesure plus quantitative, la partie du porte-objet contenant de l'Al (le clip) est enlevée (en collant la grille avec de la colle carbone) pour les échantillons "50%" et "80%".

Les analyses pour l'échantillon "80%", au niveau du haut de la base du fil 3 de la Figure 4.8, zone marquée par un rectangle en ligne pointillée, sont détaillées Figure 4.9, et sont plus cohérentes. Les différents points d'analyse (point 1 et scans (b), (c) et (e)) montrent que la coquille est de l'AlN à plus de 99%. Les points mesurés au milieu du scan (b) indiquent une concentration du centre de 53%. Vu les mesures d'épaisseur et de diamètre indiquées, on trouve une concentration en utilisant l'Eq. (4.2) pour le cœur de 2%, ce qui est très proche de la concentration réelle (0%, c'est la base de GaN!), et dans la barre d'erreur d'une telle mesure. Au début du scan (d), qui est aussi sur l'axe du fil, on mesure une concentration au centre de 58%, et on

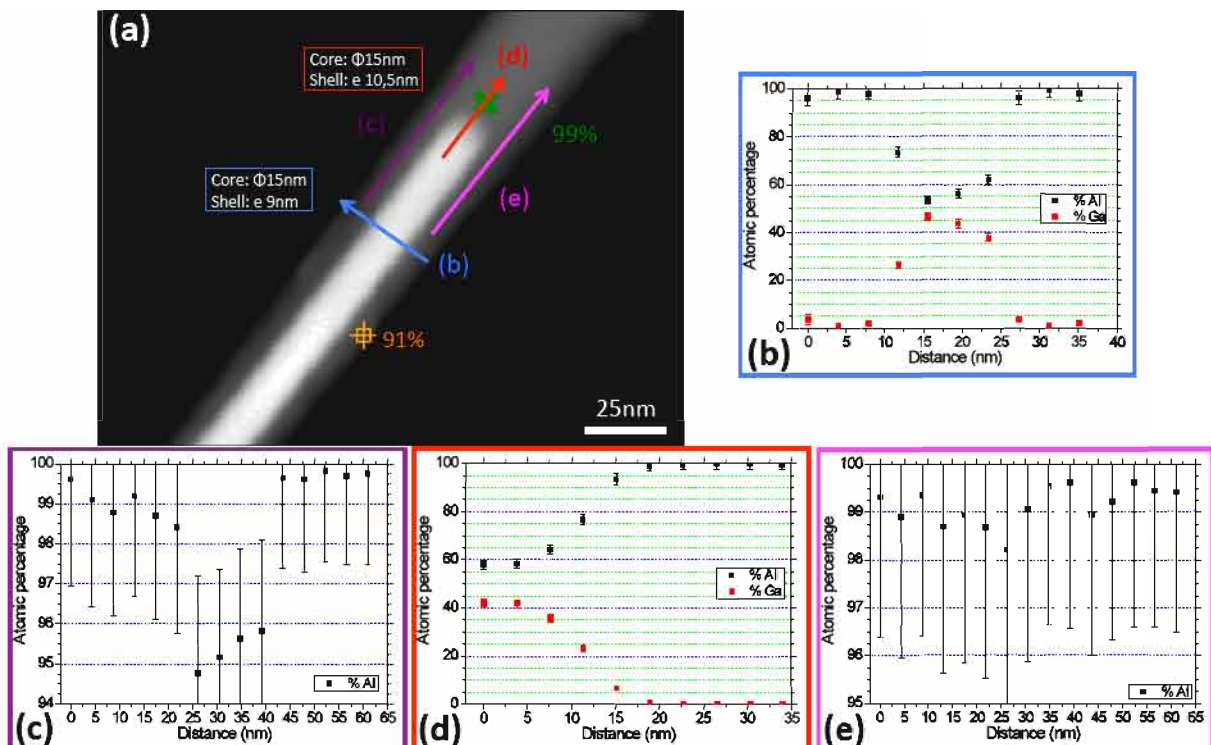


FIGURE 4.9: (a) Image STEM au niveau du haut de la base du fil 2 de l'échantillon "80%" de la Figure 4.8 (zone indiquée par un rectangle), avec les analyses EDX effectuées. Les flèches y indiquent les scans en ligne, dont les résultats sont présentés sur les graphiques (b) - (e) correspondant, tandis que les croix indiquent les points d'analyse.



trouve que le cœur a une composition de 0.6 %, là encore très proche de la concentration réelle.

Ces mesures nous permettent d'affirmer la présence d'une coquille d'AlN (à quelques pourcents près, liés à la sensibilité de la technique) pour l'échantillon "80 %". La présence de cette coquille d'AlN est cohérente avec la mise en évidence d'une base de GaN contrainte selon  $c$  dans les analyses DRX et Raman. Pour les fils de l'échantillon "29 %", cette coquille est de l'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N de concentration plus faible, puisque le contraste est proche de celui de la base de GaN et que l'analyse EDX non quantitative effectuée indique une concentration de 75 %.

Concernant la concentration des sections d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, reprenons les analyses de la Figure 4.9 pour l'échantillon "80 %". Le scan (d) montre que la section très riche en Al est de l'AlN, en cohérence avec le contraste de l'image STEM. Les analyses sur les deux autres fils de la Figure 4.8 donnent le même résultat (croix vertes). La section Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N située au dessus (croix rouges) est de composition 85 % et 90 %. Le point intermédiaire du fil 1 (donnant 90 %), corrigé de l'influence de la coquille par l'analyse avec l'Eq. (4.2), donne 80 % d'Al. Ces valeurs sont en moyenne légèrement supérieures à ce qui a été déterminé par les caractérisations par diffraction RX et spectroscopie Raman, mais restent dans les barres d'erreur des différentes mesures. Enfin pour l'échantillon "50 %", l'analyse EDX en deux points sur le fil 1 indique une concentration de 78 et 88 %, ce qui est plus élevé que celle déduites des autres analyses.

#### 4.2.3.3 Confirmation de la présence d'AlN pur dans les nanofils d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N

Les analyses EDX étant limitées à un nombre restreint de fils et sa sensibilité étant de seulement quelques pourcents, une confirmation de la présence d'AlN pur à plus grande échelle est nécessaire. Vu la proportion observée sur les images STEM, les analyses structurales de spectroscopie Raman et diffraction de RX devraient l'avoir mise en évidence. Plusieurs raisons permettent d'expliquer cette incohérence.

La spectroscopie Raman est moins sensible à l'AlN qu'au GaN à cause de la moindre efficacité de rétrodiffusion de l'AlN (pour le massif, cette efficacité est d'environ 3 fois plus faible pour l'AlN). De plus, le substrat de Si et la largeur des pics nous gênent dans l'analyse. Pour la diffraction de RX, les pics étant très larges, on ne peut rien conclure quant à la présence d'AlN.

Reste à considérer les spectres de photoluminescence montrés plus haut. En agrandissant la zone des hautes énergies du spectre de l'échantillon "80 %" de la Figure 4.2, la luminescence d'AlN pur est en fait détectée, mise en évidence par la présence de pics fins à 6.033 eV et 5.86 eV (Figure 4.10). Ces pics sont en effet aussi observés, et à la même position, dans les nanofils d'AlN pur présentés dans le Chapitre 3 au Paragraphe 3.1.2, dont le spectre est ajouté sur la Figure 4.10. Le pic à 6.033 eV correspond à la transition des excitons liés  $D^0X$ , et est à exactement la même énergie dans les deux échantillons. Détecter ces pics indique la présence d'AlN pur sur des volumes d'au moins quelques dizaines de nm de diamètre, les porteurs rencontrant un donneur dans l'AlN avant un atome de Ga, ce dernier créant un puits de potentiel plus profond<sup>9</sup>. Cela est cohérent avec les analyses STEM et EDX. De plus, l'intensité du pic sur cet échantillon est égale à 8% de celle sur les fils d'AlN pur (synthétisés lors de la même campagne de croissance), mesurés dans les mêmes conditions. Ainsi cela signifie qu'au moins 8% de l'échantillon est constitué d'AlN pur. C'est beaucoup moins que la proportion vue sur les images STEM, mais cette valeur

9. Plus précisément, on peut estimer que les volumes d'AlN sont au moins égaux au cube du libre parcours moyen des excitons libres (avant qu'ils se lient aux donneurs). Sachant que la densité de donneurs pourrait être d'environ  $10^{17}$  atomes/cm<sup>3</sup>, la distance moyenne entre 2 donneurs pourrait être d'une vingtaine de nm. Cela donne des zones d'AlN de quelques dizaines de nm de diamètre.

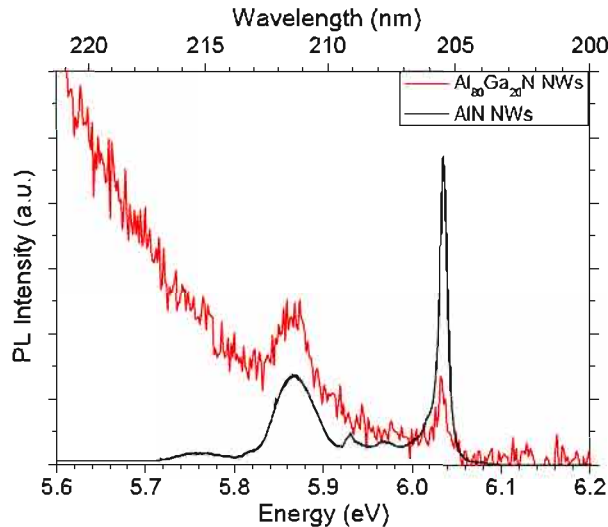


FIGURE 4.10: Photoluminescence des nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  de l'échantillon "80%" dans la zone hautes énergies du spectre présenté Figure 4.2. On a ajouté en noir le spectre des nanofils d'AlN présenté Figure 3.5 ( $\lambda_{exc} = 193 \text{ nm}$ ).

déterminée par l'intensité de la PL est sous-estimée car une section d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est présente au-dessus de celle d'AlN, laquelle absorbe une partie de la puissance du laser et de la lumière émise.

On note que ces pics d'AlN sont visibles en PL sur les échantillons "80%" et "67%", mais pas pour des compositions en Al plus faibles (même en dispersant les fils sur un substrat, ce qui doit faciliter la détection du signal de l'AlN vue la morphologie des fils et la polarisation de l'émission excitonique de l'AlN). Cette conclusion est cohérente avec les observations STEM.

#### 4.2.3.4 Origine spatiale de la luminescence dans les fils riches en Al

Cette analyse de la structure des nanofils nous a permis de montrer que les nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  "80%" présentent une partie AlN et une partie  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Nous avons vu aussi que cet échantillon présentait deux bandes en photoluminescence, l'une étant le bord de bande (à 5.27 eV). Revenant à notre question initiale, on peut la préciser en se demandant si la bande à 4.3 eV provient de la zone AlN ou de la zone  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Si elle était liée à l'AlN, cela expliquerait qu'elle ne change pas avec la concentration. Nous écartons qu'elle soit la bande de défauts de l'AlN (la bande violette), étant rapportée à  $3.2 \pm 0.5 \text{ eV}$  [Mat97] et à notre connaissance n'a jamais été observée à 4.3 eV.

Regardons donc la localisation spatiale des deux bandes de cet échantillon étudié en cathodoluminescence dans un STEM, réalisée au LPS (Orsay). On rappelle que sur ce système, l'échantillon est à 150 K et que la sonde électronique de 60 kV a un diamètre de 1 nm de diamètre. Nous avons représenté Figure 4.11 les données d'un spectre-image sur un fil représentatif de l'échantillon "80%". Sur les images en champ clair (Figure 4.11a) et sombre annulaire (Figure 4.11b), on remarque la base de GaN à gauche jusque 220 nm. Ensuite sur environ 60 nm, le contraste plus clair en champ clair et plus gris en champ sombre indique la présence d'AlN (qui a le même contraste que la coquille). Enfin, la réinversion graduelle de contraste montre l'incorporation de plus en plus importante de Ga.

Sur la Figure 4.11g, le spectre du fil entier (en trait noir épais) est comparé à ceux d'autres fils du même échantillon (en traits colorés) ainsi qu'à celui de macroPL d'un ensemble de fils (à 150 K, en lignes pointillées). Les spectres s'étendent principalement entre 4 et 5.6 eV. Il n'y a pas de signal à plus haute énergie, et donc pas non plus de signal lié à l'AlN, ce qui était attendu sachant que nous n'avons pas non plus pu détecter la luminescence de l'AlN sur des nanofils purs.

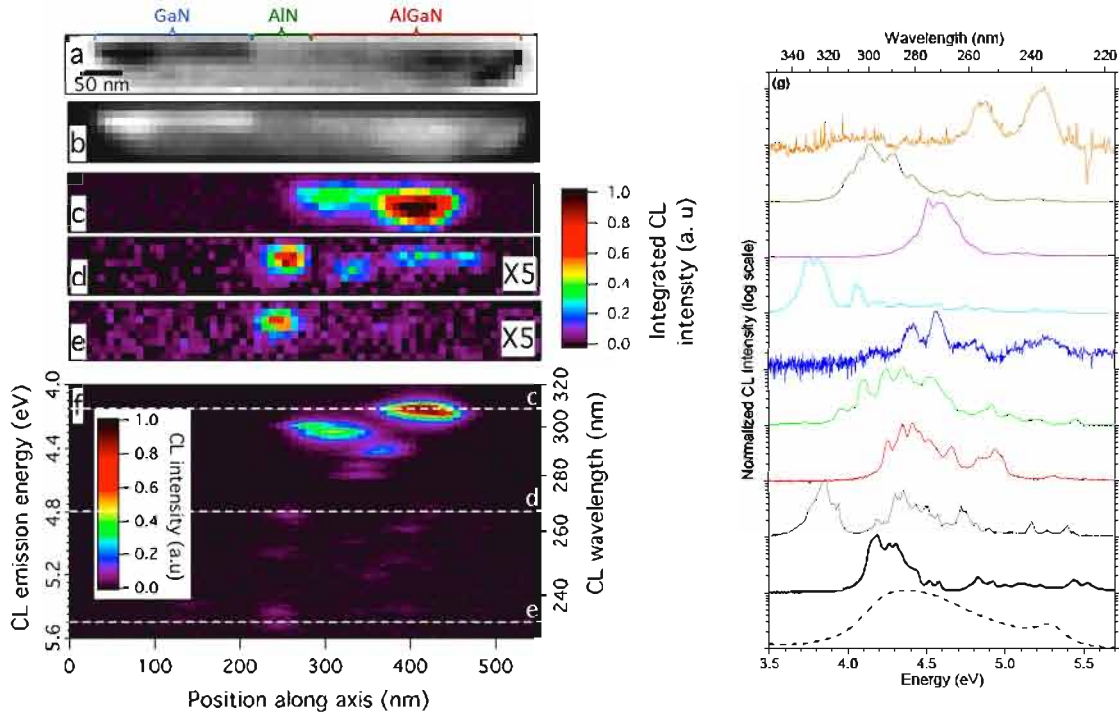


FIGURE 4.11: Spectre-image de cathodoluminescence d'un nanofil d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  de l'échantillon "80%" : Images STEM en (a) champ clair et (b) champ sombre annulaire du fil. (c)-(e) Cartographies d'intensité intégrée autour des énergies (c) 4.15 eV, (d) 4.8 eV et (e) 5.5 eV. L'échelle des intensités est la même pour les 3 cartographies, mais un facteur 5 est appliqué pour (d) et (e). (f) Spectres le long de l'axe du fil, représentés sous forme de cartographies 2D position/énergie. L'intensité a été intégrée selon toute la largeur du fil. Les lignes pointillées représentent les énergies sélectionnées pour les cartographies (c)-(e). (g) Spectre de cathodoluminescence du fil considéré sur les cartographies (en trait noir épais), comparé à ceux d'autres fils (en traits colorés), et à celui de macroPL (en ligne pointillée). Pour tous, la température de l'échantillon est 150 K. (courant d'excitation : 30 pA)

A la température de la mesure de la CL (150 K), le rapport d'intensité entre le bord de bande à 5.25 eV et la bande à 4.3 eV est affaibli sur le spectre de PL par rapport à 5 K. A l'opposé, sur les spectres de CL des fils uniques, on ne distingue pas de bande spécifique à 5.25 eV. Il est donc difficile de savoir si le signal vers 5.3 eV est lié au bord de bande ou s'il correspond à la queue de la bande à 4.3 eV. Cette difficulté d'identification claire d'une bande à 5.3 eV peut être due à la convolution du signal avec la fonction de transmission entre l'échantillon et le détecteur pour le système de CL. A cela s'ajoute le fait qu'à 150 K, le bord de bande commence à être très faible en intensité et que la température de l'échantillon en CL a été déterminée à  $\pm 20$  K près.

Regardons maintenant en détail, dans la mesure du possible, la localisation de l'émission pour chaque bande de luminescence. Les spectres enregistrés en chaque point sont représentés Figure 4.11f sous forme d'une cartographie 2D avec l'énergie d'émission en fonction de la position sur l'axe du fil. Le signal a été intégré selon toute la largeur du fil. On remarque que le fil ne luminesce qu'à partir d'une distance de 230 nm du bas du fil. La base de GaN ne luminesce donc pas, ce que nous expliquons par la présence de la coquille d'AlN (cf Paragraphe 4.4.2.4). Nous n'observons pas non plus de luminescence en haut du fil, sur les dernières dizaines de nm ( $\approx 50$  nm). Cela peut s'expliquer par l'absence d'AlN au niveau de cette zone supérieure. Les effets bénéfiques d'une coquille (en terme de passivation de surface) sont donc absents, et il semble que ce soit très préjudiciable pour l'observation en CL de nanofils de nitrure standard [Rob07, SG12].

En résumé, la zone luminescente correspond à la section d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et à la fin de la zone

AlN. Sur toute cette partie, aucune corrélation entre énergie et zone de luminescence ne peut être faite : quelle que soit la position le long du fil, la luminescence a lieu sur toute la plage d'énergie, et quelle que soit la plage d'énergie de luminescence, elle a lieu à plusieurs endroits dans le fil. En particulier, on ne peut pas définir de zone spécifique luminescente uniquement dans la plage d'énergie d'une des deux bandes (bord de bande et bande à 4.3 eV). Cette absence de corrélation est mieux mise en évidence sur les images monochromatiques centrées à trois énergies différentes (4.15, 4.8 et 5.5 eV, et intégrées sur 200 meV), représentées Figures 4.11c à 4.11e respectivement.

Cette observation est générale même si quelques fils peuvent présenter une luminescence un peu différente. Sur la Figure 4.12, nous présentons un autre fil, dont le spectre global est le spectre du haut de la Figure 4.11g. On remarque encore que la luminescence n'a lieu que sur une zone particulière du fil, représentée par des traits pointillés sur la Figure 4.12a. Dans ce fil, la luminescence du bord de bande est bien distincte comme on peut le voir sur les spectres de la Figure 4.12e pris en différentes zones indiquées sur les Figures 4.12a à 4.12c. Elle n'a lieu que dans la zone présentant le contraste le plus sombre en imagerie STEM en mode champ clair (Figure 4.12a) en haut du fil, ce qui correspond à la zone d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et ne comprend pas la zone d'AlN (cf Figure 4.12d ou Figure 4.12e). Par contre, la raie vers 4.85 eV (255 nm) est présente dans toutes les zones luminescentes, avec deux centres radiatifs distincts. Ainsi dans ce cas précis, nous voyons que la bande à 4.85 eV, qui est une contribution à la bande à 4.3 eV, est présente sur une zone plus grande que le bord de bande. La luminescence de ce dernier provient de la zone  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et non AlN.

Cette dernière observation n'étant faite que sur ce fil, nous concluons que les deux bandes de luminescence semblent localisées dans le fil spatialement au même endroit, en haut de la section d'AlN et dans la section  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  du fil. Cela est clair pour la bande à 4.3 eV, mais est à confirmer pour le bord de bande comme précisé plus haut, par exemple en réalisant ces mesures

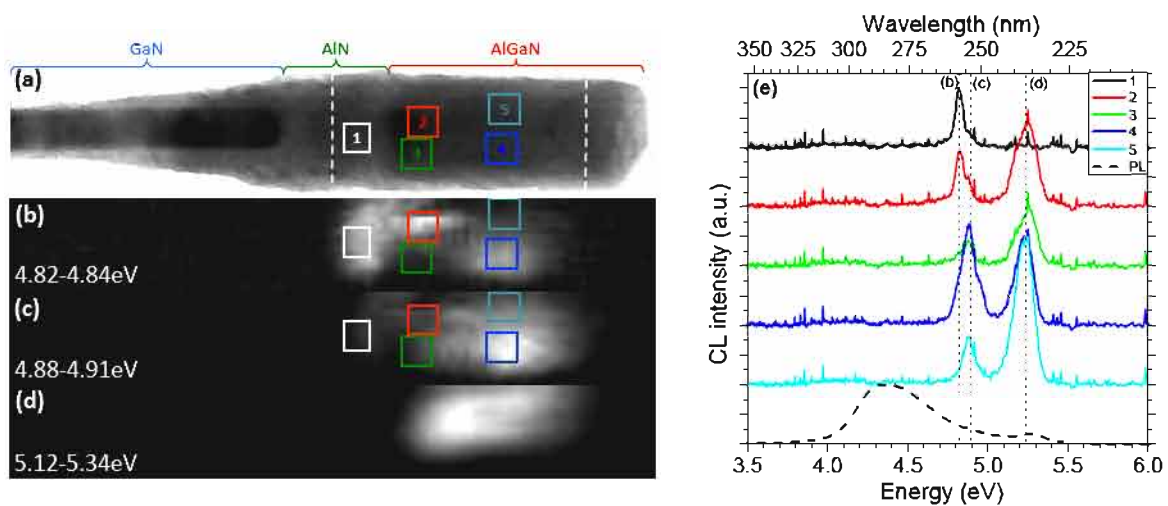


FIGURE 4.12: Spectre-image de cathodoluminescence d'un autre fil d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  de l'échantillon "80 %" : (a) Image STEM en mode champ clair. Les lignes pointillées représentent la zone luminescente. (b-d) Cartographies d'intensité intégrée entre les énergies (b) 4.82 et 4.84 eV, (c) 4.88 et 4.91 eV et (d) 5.12 et 5.34 eV. (e) Spectres intégrés dans les cinq zones repérées en (a-c), comparé à celui de macroPL à 150 K. Les lignes pointillées indiquent les énergies auxquelles les cartographies (b-d) ont été prises. (courant d'excitation : 30 pA)



sur un système mieux optimisé pour l'UV et à 5 K.

Nous remarquons sur les spectres de fils uniques qu'ils sont très structurés, indiquant la présence de nombreux pics. Nous voyons aussi sur les cartographies que les zones luminescentes à une énergie sont toujours très petites. Ces observations indiquent que les deux bandes sont probablement des états localisés. On doit pouvoir en voir la signature en photoluminescence.

## 4.2.4 Analyse de la localisation des porteurs dans les nanofils d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N

### 4.2.4.1 Analyse de la bande profonde à 4.3 eV

Afin d'approfondir la nature de la bande centrée à 4.3 eV, nous avons entrepris des mesures plus poussées en photoluminescence sur l'échantillon "80%". Tout d'abord la Figure 4.13 montre la variation de l'intensité de luminescence avec la température de l'échantillon, entre 5 et 300 K.

Sur la Figure 4.13a, on remarque que les deux bandes, celle liée au bord de bande et celle à 4.3 eV, décroissent toutes deux en intensité lorsque la température augmente. Cependant la bande associée au bord de bande décroît bien plus fortement que la bande à 4.3 eV. L'évolution de leur intensité intégrée normalisée est représentée Figure 4.13b. Le rapport des intensités  $I_{5K}/I_{300K}$  est égal à 240 pour le bord de bande, tandis qu'il est égal à 2 pour la bande à 4.3 eV.

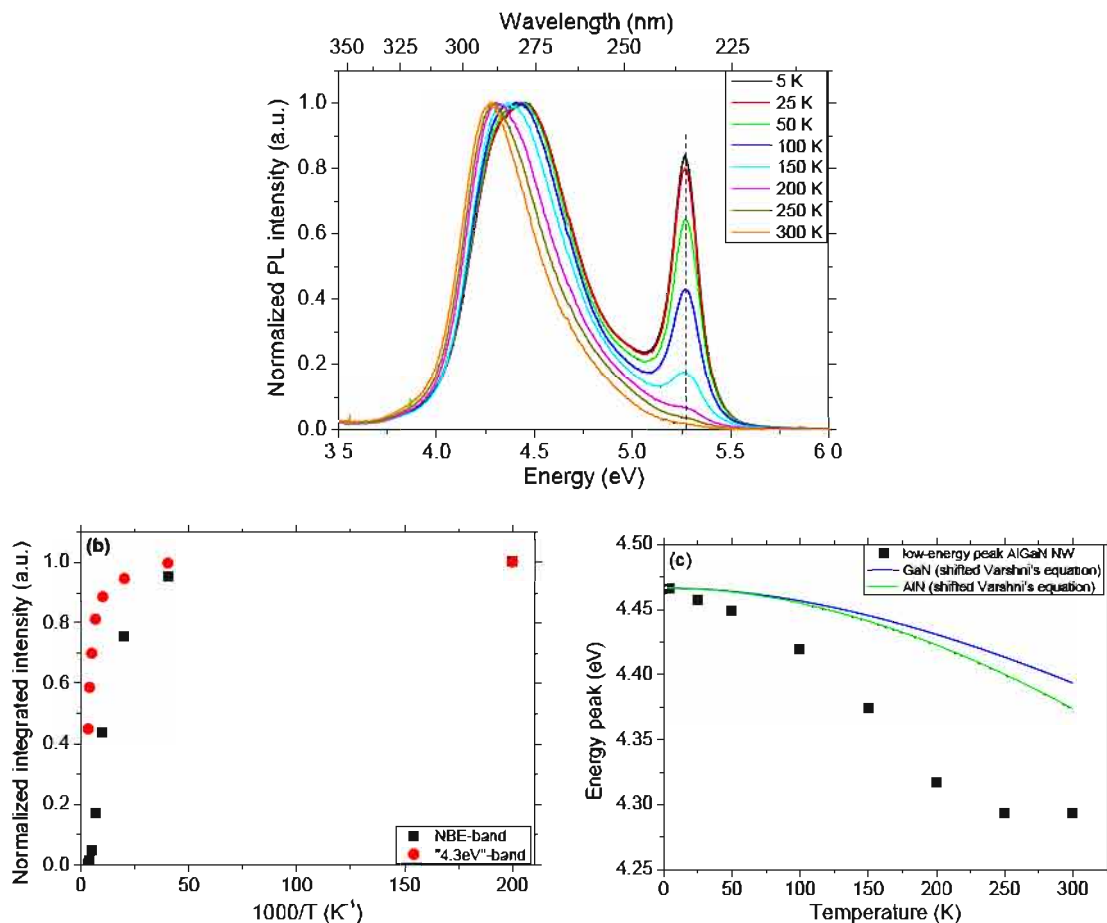


FIGURE 4.13: Luminescence en fonction de la température de l'échantillon "80%" ( $\lambda_{exc} = 193$  nm). (a) Spectres entre 5 et 300 K; (b) Evolution de l'intensité intégrée renormalisée du bord de bande et de la bande à 4.3 eV. (c) Evolution de la position en énergie de la bande à 4.3 eV. L'évolution en fonction de la température du gap est ajoutée pour le GaN (ligne bleue) et l'AlN (ligne verte) pour comparaison, selon l'équation de Varshni (décalée en énergie par souci de clarté).



On observe aussi que l'énergie d'émission du bord de bande ne varie pas avec la température, tandis que la variation de celle à 4.3 eV est représentée Figure 4.13c. On remarque qu'elle varie beaucoup plus que ce qui est attendu de la variation du gap avec la température, donnée, dans un modèle simple, par l'équation de Varshni (Eq. (1.8)), et représentée par des lignes continues pour le GaN et l'AlN. Ces deux indices (variation de l'intensité et de la position en énergie avec la température) nous confirment que la bande à 4.3 eV a bien pour origine des états localisés, avec une énergie de localisation plus importante que le bord de bande.

L'analyse de la variation de l'intensité intégrée avec la température pourrait nous donner un ordre de grandeur de l'énergie d'activation de la transition, que l'on peut assimiler à cette énergie de localisation des porteurs. Cependant la faible dynamique (le signal ne diminue que d'un facteur 2) ne nous permet pas de la déduire. Nous pouvons simplement dire qu'elle est bien supérieure à 25 meV, la différence d'énergie thermique entre 5 et 300 K.

La variation de l'énergie d'émission de cette bande avec la température, représentée Figure 4.13c, devrait alors présenter une forme en S (courbe en "S-shape", Paragraphe 1.2.3.2). Cependant nous ne l'observons pas pour la même raison que précédemment, 300 K (25 meV) n'étant pas suffisant pour délocaliser les porteurs. On note pourtant une stagnation entre 250 et 300 K, qui pourrait être le début de la "S-shape". Pour mieux analyser ces observations, il faudrait pouvoir étendre le domaine de température de mesure, ce qui n'est pas possible avec notre cryostat.

Nous pouvons aussi regarder si cette bande est à une plus grande densité d'états électroniques que la bande excitonique. En effet le bord de bande étant relié à une émission des excitons liés à des donneurs, qui sont en nombre limité, cette bande sature à partir d'un certain nombre de porteurs créés, mais qui est grand. Si la bande à 4.3 eV est liée à des états localisés, ils sont normalement en plus faible nombre et la bande devrait donc rapidement saturer avec l'augmentation du nombre de porteurs créés.

Nous avons donc mesuré la photoluminescence à 5 K en fonction de la puissance d'excitation, sur ce même échantillon. Les spectres sont représentés Figure 4.14a, sur lesquels on ne remarque pas de changement de forme ni de position avec la puissance. On a aussi représenté Figure 4.14b l'évolution de l'intensité des deux bandes (à 4.3 eV et celle relative au bord de bande) et de leur rapport d'intensité. Nous observons que la bande à 4.3 eV sature à une puissance d'excitation

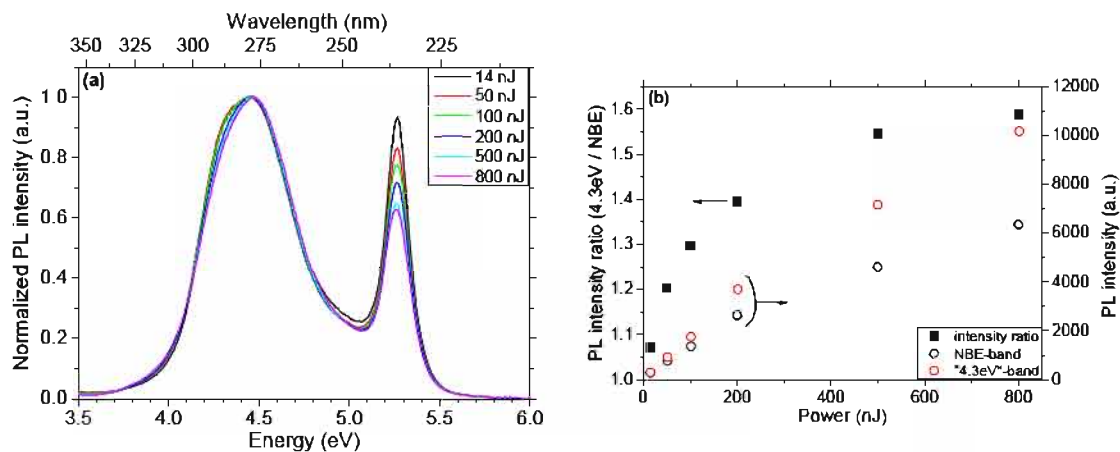


FIGURE 4.14: Evolution (a) des spectres normalisés et (b) du rapport d'intensité (carrés pleins - ■) et de l'intensité de la bande à 4.3 eV (cercles noirs - ○) et le bord de bande (cercles rouges - ○), en fonction de la puissance d'excitation de l'échantillon "80 %" à 5 K ( $\lambda_{exc} = 193$  nm).

plus élevée que celle relative au bord de bande. Cela indique qu'elle est liée à la présence d'états présentant une densité importante, supérieure à la densité de donneurs, et n'a donc probablement pas pour origine des défauts ponctuels.

Les états localisés sont mis en évidence par la présence de pics fins spectralement comme sur les spectres de cathodoluminescence Figure 4.11g. La résolution spectrale du banc de cathodoluminescence n'étant pas très bonne, et pour éviter d'éventuels artefacts liés à l'excitation par faisceau électronique, nous avons souhaité observer la photoluminescence sur fils uniques et connaître la finesse des raies.

Pour cela, nous avons enregistré des spectres de microphotoluminescence. Elle a été entreprise avec le laser émettant à 244 nm (5.08 eV) à 5 K, qui permet d'avoir un spot laser avec un diamètre de l'ordre du micromètre. La résolution spectrale est dans le cas présent de 500  $\mu\text{eV}$ . L'énergie des photons du laser ne nous permet d'exciter que l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  comprenant moins de 70 % d'Al, et la détection est coupée à 4.66 eV. Ainsi nous ne pouvons pas observer le bord de bande des fils avec une composition de 80 %, mais la bande à 4.3 eV pourra être en principe observer sans problème. Les fils sont alors dispersés par grattage sur un wafer nu de Si. Cette méthode ne permettant pas de les individualiser, les mesures sont réalisées uniquement sur des agrégats de quelques fils (5 à 10), ce qui est néanmoins suffisant pour observer des pics plus fins.

Les résultats sont présentés Figure 4.15c pour l'échantillon "80 %". L'apparition de pics fins sur la bande à 4.3 eV est donc confirmée sur cet échantillon, montrant la présence d'états localisés sur cette bande profonde. Les pics les plus fins font quelques meV de large (le plus fin observé a une largeur à mi-hauteur de 1.1 meV).

#### 4.2.4.2 Analyse de la localisation des porteurs au niveau du bord de bande

Sur les Figures 4.15a et 4.15b, nous avons représenté les spectres de microPL des échantillons "29 %" et "50 %" mesurés dans les mêmes conditions que l'échantillon "80 %" (Figure 4.15c). On remarque qu'ils présentent les mêmes caractéristiques, avec la présence de pics spectralement fins. Le pic le plus fin observé pour l'échantillon "29 %" a une largeur à mi-hauteur de 2.7 meV, et pour l'échantillon "50 %", elle est de 6 meV, mais la résolution du spectromètre pour cette dernière mesure était alors moins bonne (quelques meV), les pics peuvent donc être plus fins. Ainsi cette caractéristique des spectres, et donc la présence d'états localisés, n'est pas spécifique à la bande à 4.3 eV, mais l'est aussi pour le bord de bande. Cela est aussi probable pour l'échantillon

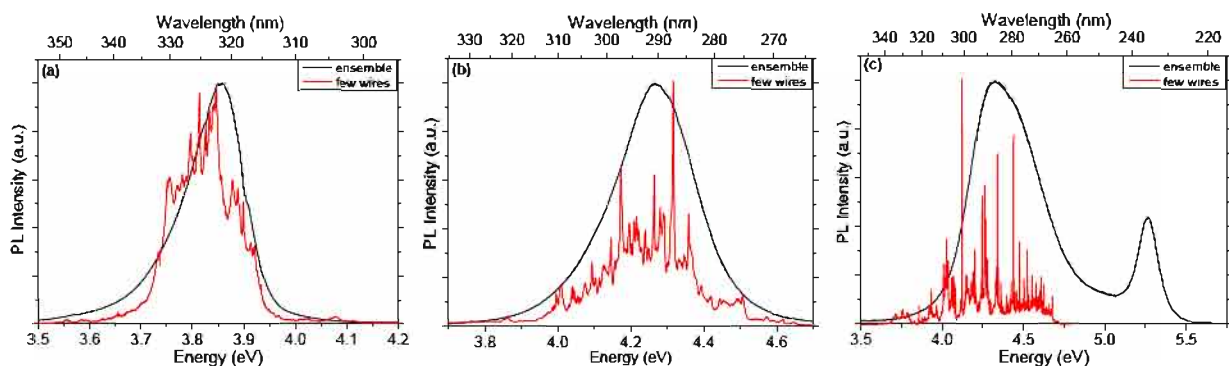


FIGURE 4.15: Spectres de microphotoluminescence de quelques nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  des échantillons (a) "29 %", (b) "50 %" et (c) "80 %" à 5 K (en rouge,  $\lambda_{exc} = 244$  nm). Les spectres sont coupés à 4.66 eV (266 nm) par le filtre dichroïque. Les pics les plus fins font quelques meV de large. Les spectres de macroPL des mêmes échantillons de la Figure 4.2 ont été ajoutés (en noir,  $\lambda_{exc} = 193$  nm).

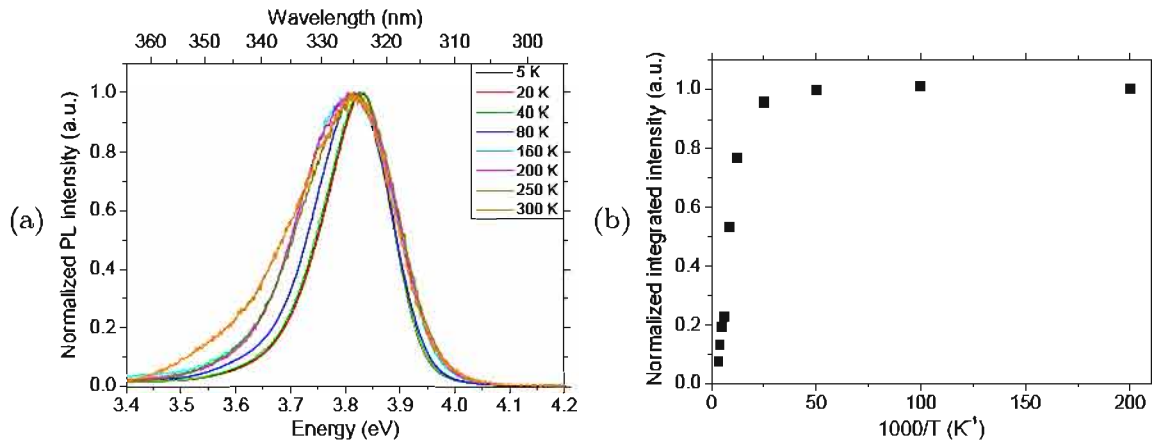


FIGURE 4.16: Luminescence en fonction de la température de l'échantillon "29 %" ( $\lambda_{exc} = 244$  nm). (a) Spectres entre 5 et 300 K ; (b) Evolution de l'intensité intégrée renormalisée.

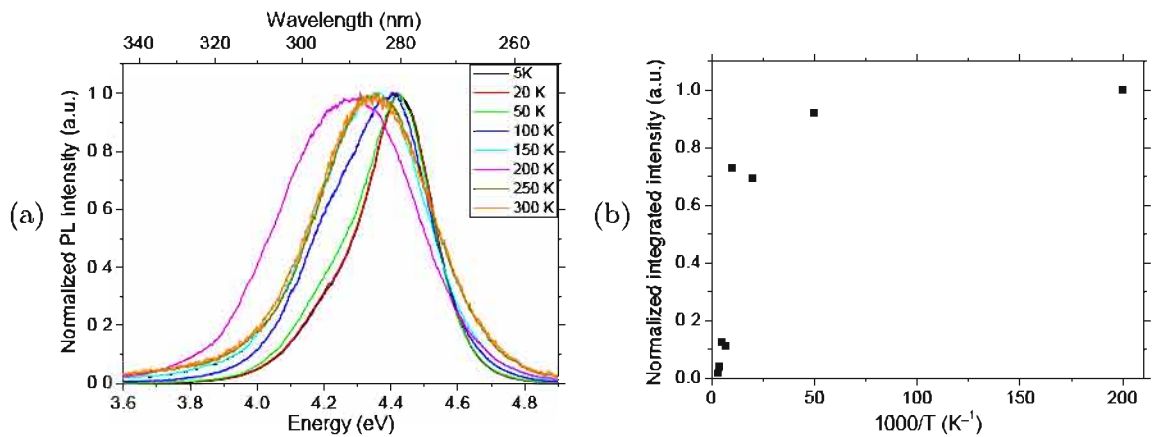


FIGURE 4.17: Luminescence en fonction de la température de l'échantillon "50 %" ( $\lambda_{exc} = 244$  nm). (a) Spectres entre 5 et 300 K ; (b) Evolution de l'intensité intégrée renormalisée.

"80 %" au vu des résultats de cathodoluminescence (Figure 4.11).

Comme pour l'analyse de la localisation sur la bande à 4.3 eV, on peut comparer l'évolution avec la température des spectres de photoluminescence. Ceux-ci ont été acquis avec le laser émettant à 244 nm. Les résultats sont présentés Figure 4.16a pour l'échantillon "30%", et Figure 4.17a pour l'échantillon "50%". De ces spectres, l'évolution de l'intensité intégrée peut être mesurée et est représentée Figures 4.16b et 4.17b. Pour l'échantillon "80%", les résultats sont Figure 4.13.

On remarque que le rapport des intensités  $I_{5K}/I_{300K}$  est très dépendant de la composition des échantillons. Il est de 13 pour l'échantillon "30%", 180 pour le "50%" et égal à 240 pour l'échantillon "80%" sur le pic de bord de bande. Ainsi plus l'échantillon est riche en Al, moins les porteurs sont localisés ou plus il y a de canaux de désexcitation. Cette localisation des porteurs peut être simplement liée au désordre inhérent à l'alliage comme c'est le cas pour l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , pour lequel la localisation n'est probablement qu'une conséquence de la localisation des trous sur une chaîne d'In-N-In. Cependant on a vu dans la littérature sur l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  que le matériau pouvait présenter un phénomène d'ordre à longue distance dans la direction  $c$ . Cela forme des hétérostructures, qui peuvent également expliquer la localisation. Nous avons donc cherché à observer au niveau structural la trace d'un tel phénomène.

#### 4.2.4.3 Lien avec les propriétés structurales des nanofils

Un phénomène d'ordre à longue distance doit pouvoir être mis en évidence en diffraction de rayons X dans la direction  $(000\ell)$ . Nous avons entrepris des balayages  $\theta/2\theta$  le long de cette direction. Les diagrammes sont présentés Figure 4.18 pour les trois échantillons "29%", "50%" et "80%". L'axe des abscisses est en unités du réseau réciproque de la maille hexagonale du Si dans la direction  $(000\ell)_{\text{GaN}}$  ( $\ell_{\text{Si}} = 1.8141 \ell_{\text{GaN}}$ , voir le Paragraphe 1.1.2 et <sup>3</sup>).

Les diffractogrammes des échantillons "50%" et "80%" sont standard, avec les pics liés aux réflexions  $(0002)$  et  $(0004)$  du GaN et de l'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, ainsi que le pic  $(0006)$ <sup>10</sup> du Si lié au substrat.

Pour l'échantillon "29%", des pics supplémentaires sont néanmoins observés en  $\ell = 5.52$  et de part et d'autre des pics  $(0002)$  et  $(0004)$  de l'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (marqués par des astérisques). Le pic à  $(0005,52)$  dans la maille hexagonale du Si correspond à  $(0003,05)$  dans la maille du GaN. Ce pic correspond donc à la réflexion  $(0003)$  de l'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N. Les réflexions  $(00\ell)$  avec  $\ell$  impairs ne sont pourtant pas autorisées dans la maille wurtzite parfaite. Cette extinction est due à la présence d'un axe hélicoïdal 6<sub>3</sub>. L'apparition de ces pics est donc liée à la rupture de cette symétrie, due par exemple au fait que des plans métalliques successifs n'ont plus la même composition. Cela est le cas si d'un plan à l'autre, la proportion d'Al et de Ga n'est pas la même. Si les plans étaient uniquement d'Al et d'autres uniquement de Ga, alors, pour obtenir une composition moyenne de 30% en Al, on serait en présence d'une superposition de deux plans de Ga pour un plan d'Al. Cela ferait alors apparaître une périodicité supplémentaire, égale à trois plans atomiques métalliques. On aurait alors des pics supplémentaires en  $(000\frac{8}{3})$  et  $(000\frac{10}{3})$  (dans la maille de l'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N), soit en  $(0004,84)$  et  $(0006,05)$  dans la maille du Si. Or ce n'est pas le cas, et on a plutôt des pics supplémentaires de part et d'autre des pics principaux de l'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N ( $(0002)$  et  $(0004)$ ). Ces réflexions satellites sont en fait liées à une modulation de composition, la distance entre les pics satellites et leur pic principal respectif dans l'espace réciproque (égale à  $0.231\ell$ ,  $0.207\ell$  et  $0.265\ell$  dans la maille hexagonale du Si dans le cas présent) étant égale à l'inverse de sa période. Cette dernière est déterminée à environ  $7.5 c_{\text{GaN}}$  soit 15 ML.

En définitive, ces résultats indiquent qu'il existe un phénomène de mise en ordre dans l'échantillon "30%", qui est celui qui présente justement la plus forte localisation des porteurs. Il n'a malheureusement pas été possible de confirmer cette observation par des images STEM haute résolution sur cet échantillon. En effet les fils sont à la limite de la coalescence sur leur substrat ce qui limite leur dispersion sur une grille TEM. Ils ont tendance à rester en fagot, ce qui est

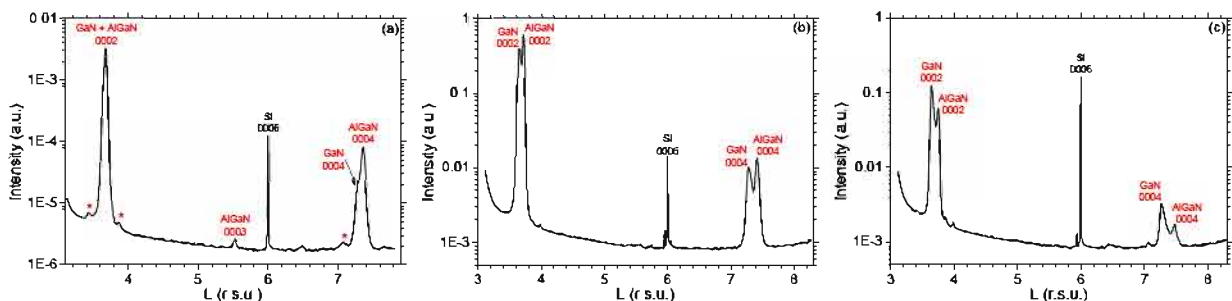


FIGURE 4.18: Diagramme de diffraction de RX le long de  $(000\ell)$  des échantillons d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (a) "29%", (b) "50%" et (c) "80%", dans le réseau réciproque de la maille hexagonale du Si. Les étoiles en (a) indiquent les pics de surstructures.

10. soit la réflexion  $(222)$  dans sa maille cubique.

gênant même pour des caractérisations en TEM (pour les orienter par exemple)<sup>11</sup>. Nous verrons cependant plus loin que des observations sur d'autres échantillons ont été faites et confirment notre interprétation des diffractogrammes. Cela a été possible grâce à la diminution de la densité initiale des fils sur le substrat au moment de la croissance.

*L'étude de cette première série d'échantillon a montré que les nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  présentaient une photoluminescence démontrant un écart par rapport à des nanofils d'alliage homogène. Pour la comprendre, nous avons déterminé leur structure et composition et réalisé des analyses complémentaires sur leur luminescence. Nous en avons déduit que les fils présentaient en moyenne un alliage de composition égale au rapport des flux métalliques, et que les fils les plus riches en Al avaient une section d'AlN pur involontaire. De plus ces fils présentent des états localisés que ce soit au niveau du bord de bande ou d'une seconde bande plus profonde. Nous avons essayé de relier cette observation avec la structure locale des fils, en montrant la présence d'une mise en ordre de l'alliage. Cependant des mesures à une échelle plus réduite sont nécessaires.*

## 4.3 Etude de fils moins denses

Pour aller plus loin et mieux comprendre la structure des fils, nous avons cherché à caractériser plus finement des fils uniques. Nous avons été gênés par la mauvaise dispersion des fils quand ils sont denses sur le substrat. La solution choisie pour y remédier a consisté à diminuer la densité initiale des fils sur le substrat, en modifiant les conditions de croissance des bases de GaN. Comme je l'ai déjà présenté au début de ce chapitre, une moindre densité de fils entraîne l'apparition d'une couche 2D à la base des fils, empêchant des caractérisations macroscopiques propres, mais facilitant l'observation de fils uniques dispersés sur un autre substrat. Ainsi une deuxième série d'échantillons a été réalisée, avec les mêmes conditions expérimentales que la première série, en ne changeant que la densité des fils de GaN.

### 4.3.1 Stratégie de croissance

Comme détaillé au début de ce chapitre et en 2.1.3, la densité des fils de GaN peut facilement être changée en augmentant très légèrement la température du substrat ou en diminuant le flux de Ga. La densité de nos nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  étant fixée par celle des fils de GaN, qui en constituent la base, il suffit de changer les paramètres pendant la croissance des fils de GaN. Des deux solutions pour changer la densité, nous avons choisi la première. La température de croissance, augmentée pour la croissance de la base, est abaissée pour la partie  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  afin qu'elle se fasse dans les mêmes conditions que la première série. Afin d'assurer une température déjà stabilisée au début de la partie  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , la température est diminuée 10 minutes avant son début.

Il a tout d'abord fallu déterminer la température optimale du substrat pour obtenir une densité adéquate. Nous avons vu que la variation de la densité en fonction de la température est très brutale dans cette gamme, mais qu'un gradient spatial de température, donc de densité,

---

11. Nous n'avons réussi leur dispersion pour permettre les observations de fils uniques présentées plus haut qu'en s'aidant d'éthanol.



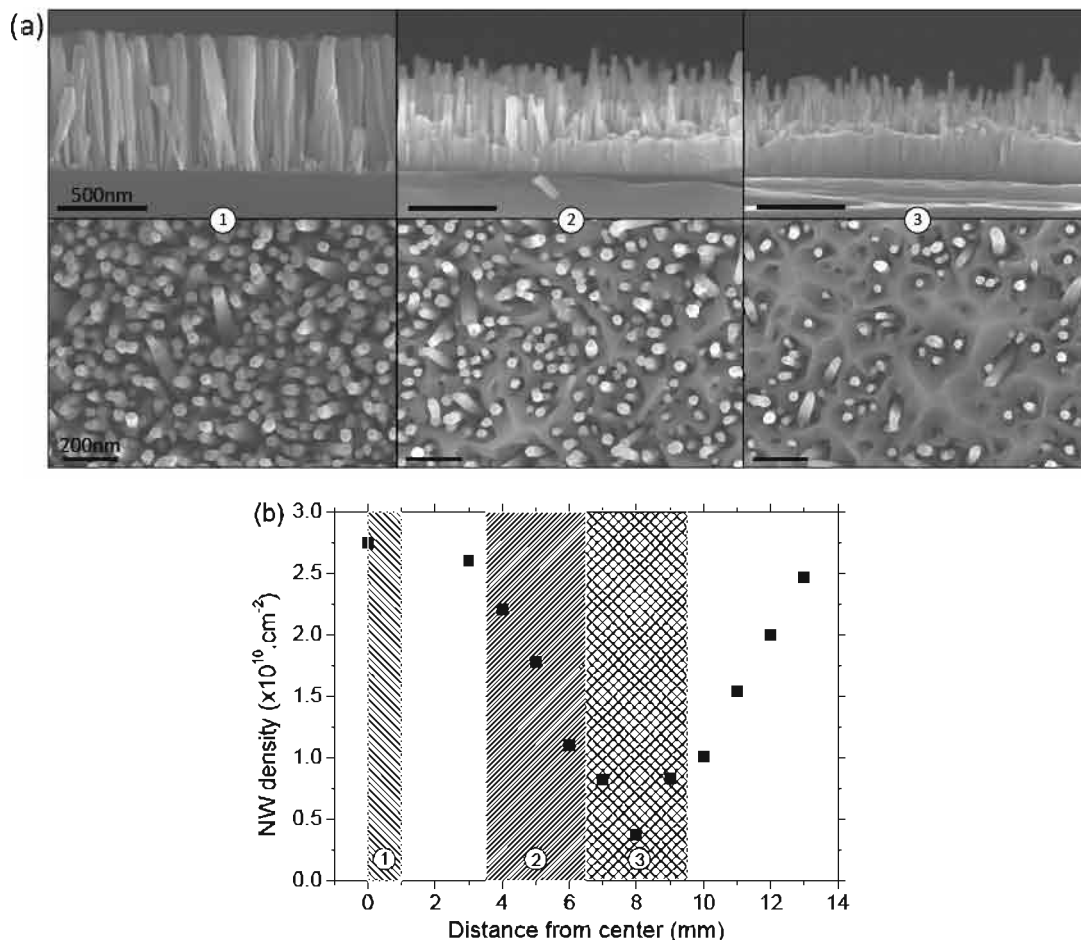


FIGURE 4.19: Images MEB de l'échantillon N1908 (vue de côté en haut, vue de dessus en bas) sur trois zones : ① au centre, de densité forte ; ② vers 5 mm du centre, de densité plus faible ; ③ vers 8 mm du centre, de densité minimale. Les barres d'échelle représentent 500 nm et 200 nm. (b) Evolution de la densité des fils le long du rayon du wafer. Les trois zones correspondantes aux images de (a) sont hachurées.

était toujours présent sur l'échantillon. La Figure 4.19a montre l'évolution de la morphologie des échantillons le long du rayon du wafer lorsque le temps de désorption du Ga sur le Si est diminué de 0.8 s. Cela correspond à quelques degrés de plus (environ 5 °C). Le gradient de densité obtenu le long du rayon du wafer est mis en évidence sur la Figure 4.19b. Le fait que le minimum de densité soit à 8 mm et non au centre du wafer est lié à la géométrie du four et de son filament (cf 2.1.1). Les images MEB en (a) correspondent aux trois zones hachurées en (b). Au centre (zone ①) la densité est similaire aux échantillons de la précédente série. Par contre, la densité est diminuée de pratiquement un facteur 10 là où elle est la plus faible (zone ③). La couche 2D est alors importante et les fils sont recouverts. Sachant que l'on souhaite faire des caractérisations structurales sur toute la partie  $Al_xGa_{1-x}N$ , il faut s'assurer que celle-ci soit bien complète, et donc avoir une partie de la base de GaN toujours hors de la couche en fin de croissance. Ainsi la densité de la zone ③ est un peu trop faible pour notre étude. Les caractérisations seront donc faites pour une densité correspondant à la zone marquée ②.

Pour notre étude de fils uniques, nous nous sommes concentrés sur trois rapports de flux métalliques, correspondant aux conditions des trois échantillons les plus étudiés au paragraphe précédent. Les détails des paramètres de croissance sont indiqués dans le Tableau 4.2<sup>12</sup>.

12. La différence de temps de désorption du Ga pour la croissance de l' $Al_xGa_{1-x}N$  entre la série 'dense' et

|   |       |                  |       |
|---|-------|------------------|-------|
| $\frac{\phi_{Ga}}{\phi_N}$ (%)                | 62.5  | 25               | 6.25  |
| $\frac{\phi_{III}}{\phi_N}$ (%)               | 87.5  | 50               | 31.25 |
| $\frac{\phi_{Al}}{(\phi_{Al}+\phi_{Ga})}$ (%) | 29    | 50               | 80    |
| N° échantillon                                | N1908 | N1907 (et N1819) | N1899 |

TABLEAU 4.2: Rapport des flux de la série d'échantillons de nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  moins denses. Le rapport  $\phi_{Al}/\phi_N$  est de 25 %. La température de croissance est de 7.2 s pour la base de GaN et 8 s pour l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

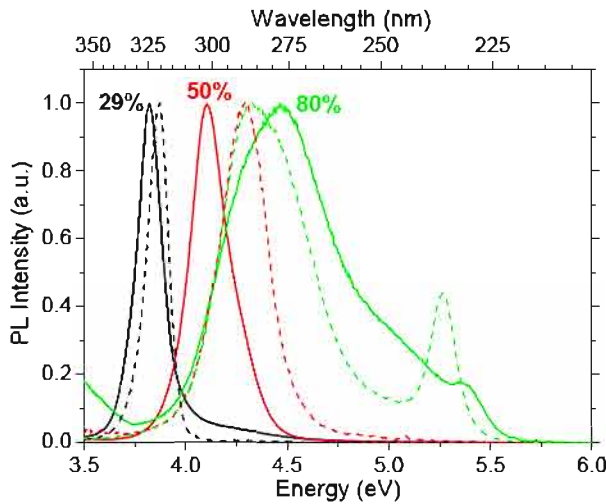


FIGURE 4.20: Spectres normalisés de photoluminescence des nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  des échantillons présentant une zone de plus faible densité avec un rapport des flux métalliques de 29 %, 50 % et 80 % d'Al par rapport aux flux métalliques, mesurés dans la zone de forte densité (en traits pleins). Les spectres des échantillons de la première série ont été ajoutés en traits pointillés (à 5 K,  $\lambda_{exc} = 193$  nm).

Nous avons tout d'abord souhaité contrôler que les zones denses étaient comparables à la première série, en mesurant la luminescence à 5 K de nos échantillons avec le laser à 193 nm. La Figure 4.20 présente ces spectres en traits pleins et les compare avec les spectres obtenus sur les premiers échantillons (de la Figure 4.2 et ajoutés ici en traits pointillés). On constate que des spectres similaires sont obtenus pour les échantillons présentant un rapport de flux métalliques de 29 % et 50 %, avec un seul pic et à la même position (à une petite centaine de meV près, de l'ordre de grandeur des dispersions des maxima observées entre différents échantillons réalisés dans les mêmes conditions). A contrario, le spectre de l'échantillon "80 %" présente des différences. On retrouve un pic à haute énergie, mais moins intense, ainsi que la bande large vers 4.3 eV, mais les deux sont moins déconvolués. On peut même y inclure une troisième bande entre les deux (centrée vers 5 eV). Les alliages d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ayant les compositions les plus riches en Al pouvant être plus sensibles aux impuretés que le GaN, nous avons pensé qu'il pouvait s'agir d'un problème de propreté du bâti (nos nanofils test de GaN présentaient un pic de D°X avec une largeur à mi-hauteur de 3 meV et non 2 meV lors de la première série). De plus, on ne voit pas de luminescence de l'AlN, alors que les fils en contiennent, comme on peut le supposer d'après l'étude précédente et comme on le montrera dans la suite.

Avant d'attribuer les effets observés à un problème d'impuretés résiduelles plus importantes, assurons-nous d'abord que la structure de nos fils n'a pas changé. Leur composition moyenne est semblable au vu des énergies similaires de luminescence principale des échantillons.

#### 4.3.2 Compréhension de la luminescence des fils : étude à l'échelle du fil unique

La morphologie de nos nanostructures a été déterminée par l'observation des fils en microscopie électronique en mode champ sombre. Nous avons enregistré des images STEM avec le

"peu dense" est liée au changement de four entre les deux. Pour s'assurer d'être à la même température entre les deux séries, la calibration a été de faire croître un échantillon d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  avec les conditions de croissance de l'échantillon "50 %" de fils denses, et d'obtenir la même densité de fils.

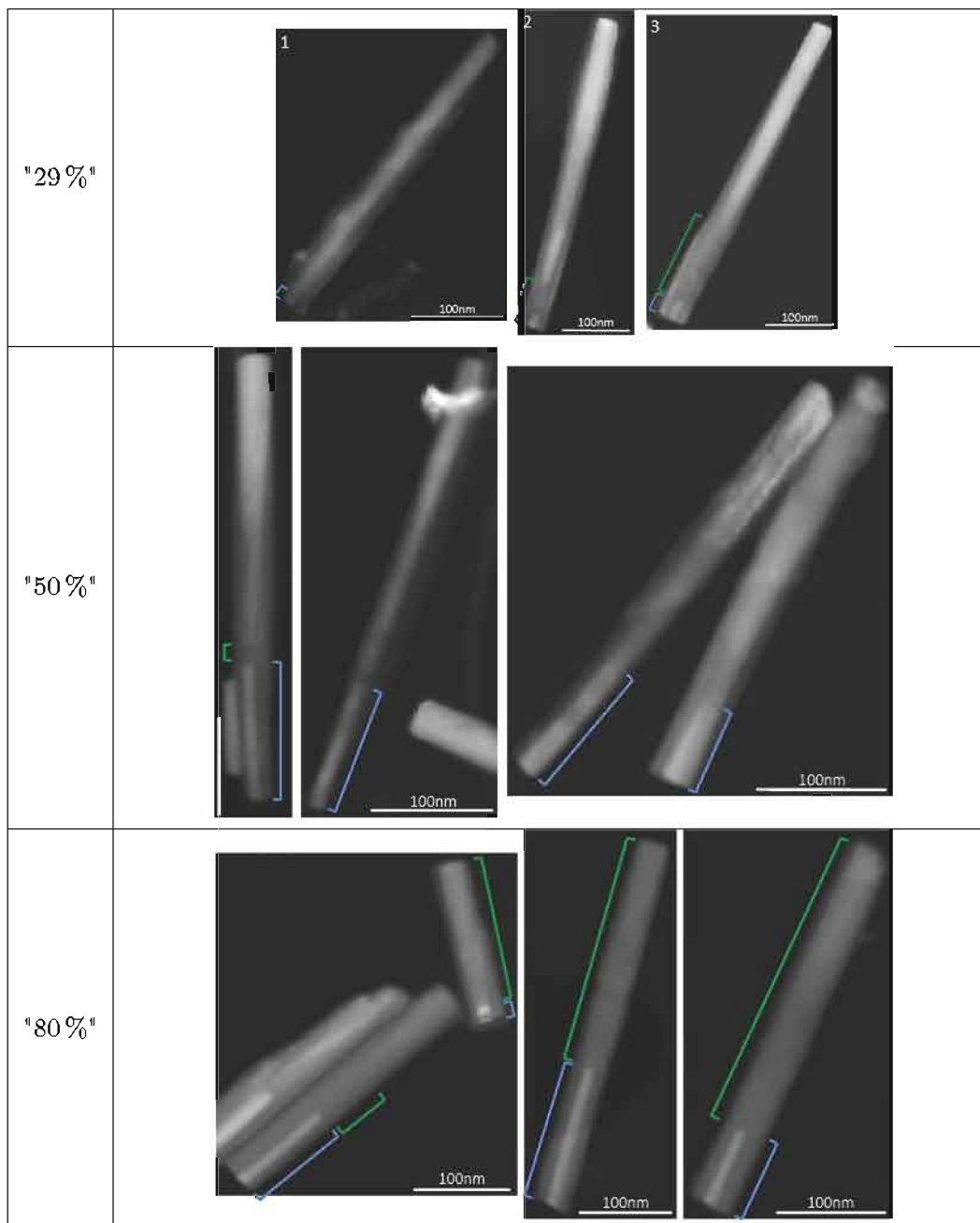


FIGURE 4.21: Images STEM dans un MEB en champ sombre de fils des échantillons peu denses "29%", "50%" et "80%", pris dans la zone de forte densité (zone correspondante à ①). Les accolades bleues représentent les bases de GaN et toutes les barres d'échelle indiquent 100 nm.

MEB Zeiss, présentées Figure 4.21 pour les trois échantillons.

La morphologie est semblable à celles des échantillons de la première série (Figure 4.8). On retrouve la base de GaN souvent suivie d'une partie AlN, qui bascule progressivement vers un  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  plus riche en Ga, et plus les flux métalliques utilisés sont riches en Al, plus la section AlN est longue. Une grande variabilité entre fils est aussi observée. Cependant des différences importantes avec la première série sont constatées. Pour l'échantillon "29%" de la première série, une partie AlN était rarement vue alors qu'elle est souvent présente dans la deuxième série. Les fils de l'échantillon "50%" sont similaires à ceux de la première série, avec une petite partie d'AlN. Enfin dans les fils de l'échantillon "80%", à l'inverse de ceux de la première série, on observe principalement de l'AlN, la section d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  étant très réduite voire inexistante.

Cela est inattendu car la luminescence présente une luminescence à des énergies compatibles avec la présence d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Mais cette observation pourrait expliquer la diminution de la contribution du bord de bande dans cet échantillon, comme on le verra plus tard.

#### 4.3.2.1 Analyse des fils présentant 80 % d'Al dans les flux métalliques

Afin d'analyser plus précisément l'échantillon 80 % de cette deuxième série, nous avons enregistré des spectres EDX sur des fils uniques<sup>13</sup> (une dizaine) en des points précis le long de leur axe (Figure 4.22). Sur le premier fil, on retrouve que la partie la plus sombre des images en mode champ sombre correspond à de l'AlN pur à quelques pourcents près (Figures 4.22a et 4.22b). Par contre, le signal EDX indique que du Ga s'incorpore au sommet du fil sur quelques dizaines de nm

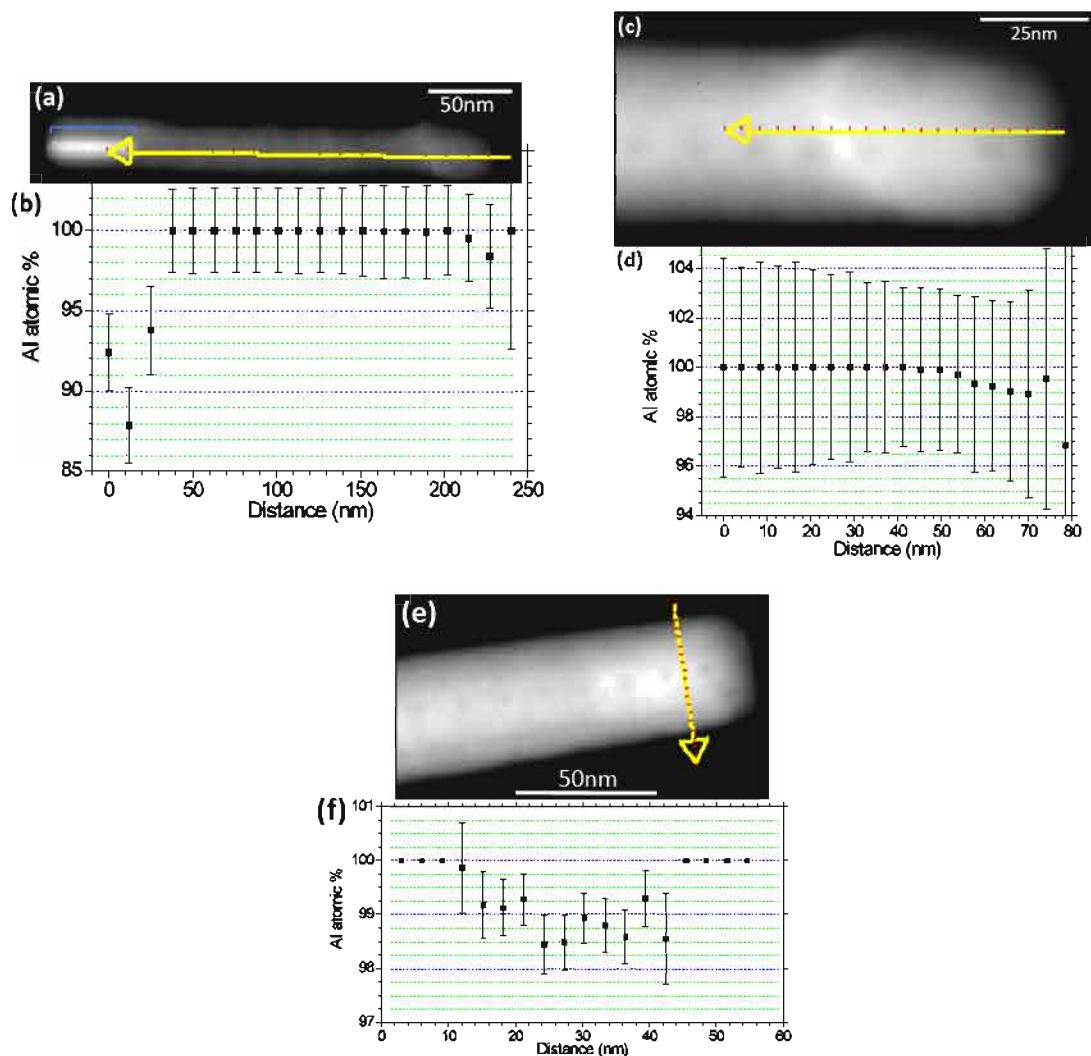


FIGURE 4.22: Analyse EDX de nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  de l'échantillon "80 %" moins dense dans la zone de plus faible densité : (a) Image STEM en champ sombre du fil entier avec (b) le profil du pourcentage atomique d'aluminium déduit des spectres EDX enregistrés selon la flèche le long de l'axe à intervalle régulier. L'accolade bleue représente la base de GaN. (c) Zoom sur le haut du fil, avec (d) le profil EDX axial selon la flèche. (e-f) Zoom sur le haut d'un deuxième fil, avec le profil EDX radial selon la flèche (les 3 premiers et 4 derniers points sont hors du fil).

13. Ils proviennent de la zone ② de plus faible densité et non de la zone ①, mais on montrera plus loin (Paragraphe 4.3.3) que la densité ne change que très peu la morphologie des fils.



(Figures 4.22c et 4.22d). On ne peut pas être plus précis quant à la composition car on moyenne le signal EDX sur toute l'épaisseur du fil. Pour connaître l'homogénéité selon le rayon, un scan radial a été enregistré sur un autre fil représentatif (Figures 4.22e et 4.22f). On y voit que le fil ne présente pas de coquille AlN, mais la concentration observée n'est pas complètement constante, même si les variations sont dans la marge d'erreur de la technique. Ainsi l'homogénéité est difficile à qualifier, mais l'incorporation de Ga au sommet des fils est générale sur tous ceux observés.

Pour savoir si la luminescence observée correspond bien à cette structure, nous avons entrepris de la cathodoluminescence dans un STEM sur une dizaine de fils, en corrélant avec des analyses EDX sur les mêmes fils. Les spectres sont présentés sur la Figure 4.23f et comparés au spectre de macrophotoluminescence enregistré sur des fils pris au même endroit sur le wafer. Les flèches bleues indiquent la luminescence au niveau de la base de GaN<sup>14</sup>, tandis que les flèches rouges

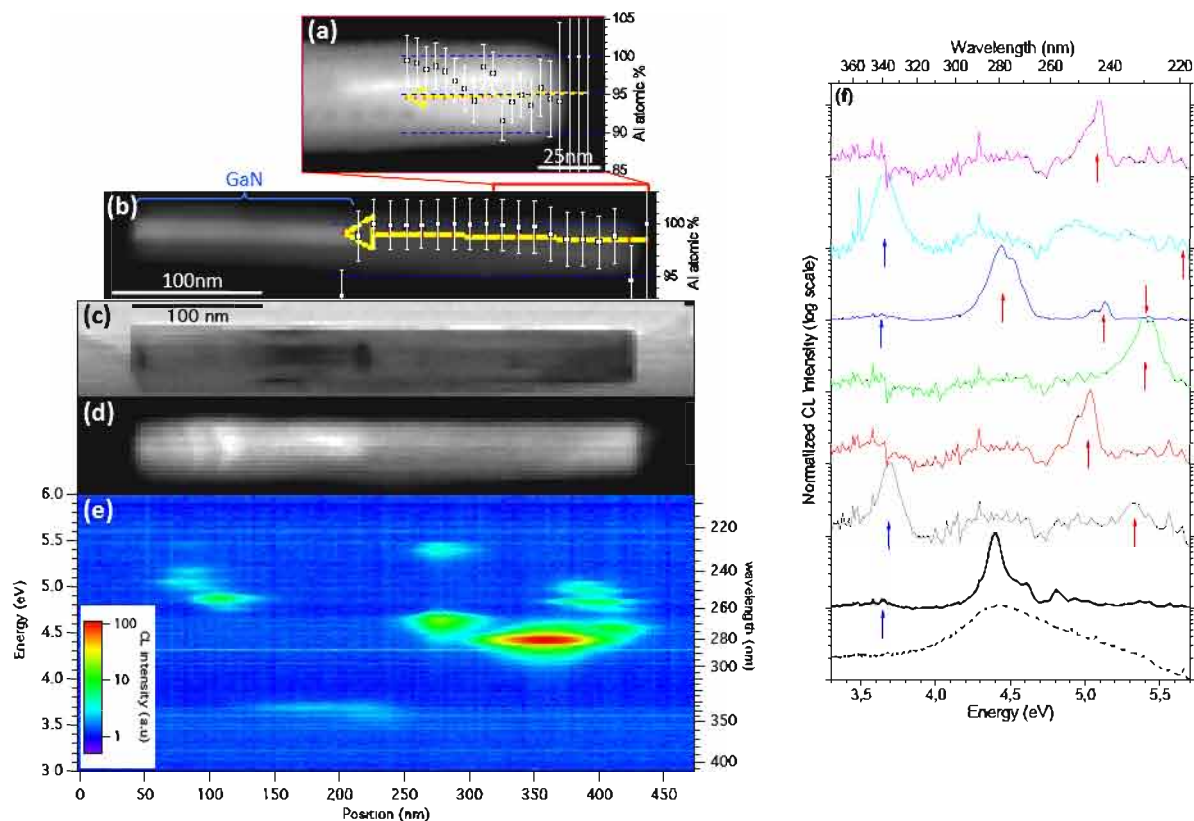


FIGURE 4.23: Cathodoluminescence d'un nanofil d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  de l'échantillon "80%" moins dense dans la zone de plus faible densité : (a-b) Images STEM en champ sombre superposé avec le profil de concentration atomique en Al le long de l'axe du fil selon la flèche, obtenu par EDX. (a) étant un agrandissement de (b) sur le haut du fil. (un point tous les 3.82 nm pour (a), et tous les 10.7 nm pour (b)) (c-e) Spectre-image avec les images STEM en (c) champ clair et (d) champ sombre annulaire du fil et (e) les spectres le long de l'axe du fil, représentés sous forme de cartographies 2D position/énergie. L'intensité a été intégrée selon toute la largeur du fil. (f) Spectre de cathodoluminescence du fil considéré sur les cartographies (en trait noir épais), comparé à ceux d'autres fils (en traits colorés), et à celui de macroPL pris sur un ensemble de fils mis sur un substrat de Si provenant de la même zone du wafer (en ligne pointillée). Les flèches bleues indiquent les pics liés à la luminescence de la base (le cas échéant), tandis que les rouges indiquent ceux liés à la luminescence de la partie  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Pour tous, la température de l'échantillon est 150 K. (courant d'excitation : 800 pA)

14. Habituellement la luminescence de la base de GaN n'est pas observée. La luminescence ici vers 3.7 eV - 335 nm - indiquerait qu'elle est fortement contrainte, même si cette valeur est trop loin de la valeur relaxée pour que cette explication soit satisfaisante.



indiquent la luminescence des parties  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . La luminescence de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est présente pour tous les fils observés et la plupart du temps uniquement dans les dernières dizaines de nm (par exemple pour le premier fil observé en EDX Figure 4.22, la luminescence a lieu sur une zone de  $40\text{ nm} \times 40\text{ nm}$  située juste en dessous du sommet du fil).

Cela nous confirme que les fils de l'échantillon "80 %" de cette deuxième série contiennent une petite zone où du Ga est incorporé. Cette section luminescent à une énergie supérieure à 5 eV avec une faible intensité, cela explique la faible intensité de la bande à haute énergie sur les spectres de PL comparé au spectre du même échantillon de la première série. Néanmoins cela n'explique pas la luminescence aux plus faibles énergies. Pour cela il faut noter que certains fils présentent une luminescence différente.

C'est le cas pour le fil avec le spectre en bleu ou celui en trait noir épais. On note alors que la luminescence est très intense et se produit pour un grand nombre d'énergies différentes, le maximum étant vers 4.5 eV, là où les spectres de luminescence macroscopique montrent justement un maximum. Pour ce dernier spectre aucune flèche rouge n'a été indiquée à cause du trop grand nombre de pics de luminescence, mais la cartographie en Figure 4.23e les met bien en évidence, mettant en exergue leur répartition spatiale le long de l'axe du fil. La luminescence est alors présente sur pratiquement toute la longueur d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  du fil. L'analyse du contraste en champ sombre ainsi que du profil de concentration en Al extrait de spectres EDX (Figures 4.23a et 4.23b) indique pourtant que seul le haut du fil contient du Ga. La luminescence provient donc en grande partie de zones contenant très peu de Ga.

En définitive, plus encore que pour les fils "80 %" de la série précédente de fils denses, la luminescence principale provient d'états localisés, pouvant être liés à l'incorporation de Ga en très faible quantité, suffisante pour créer des centres radiatifs de plus faible énergie par rapport au gap de l'AlN.

Cette étude en cathodoluminescence nous permet d'expliquer la différence entre les spectres obtenus pour l'échantillon "80 %" de la première et de la deuxième série. Dans l'échantillon de la première série, la partie  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  était présente sur une plus grande longueur que sur la deuxième série, d'où la plus forte intensité de la bande à 5.5 eV comparée à la bande plus profonde à 4.3 eV. Quant à la troisième bande vers 5 eV, elle est tellement peu décorrélée des deux autres qu'elle ne peut être étudiée en elle-même pour connaître son origine. Elle peut aussi avoir une contribution dans l'échantillon de la première série, mais le bord de bande à 5.3 eV plus intense peut la masquer. Notons justement que les ajustements gaussiens des spectres de la première série nécessitent d'ajouter une gaussienne très large centrée à 4.7 eV, en plus d'une gaussienne pour le bord de bande et d'une pour la bande à 4.3 eV. Néanmoins, comme nous l'avons noté plus haut, malgré la présence de sections d'AlN de longueur non négligeable, les fils ne présentent pas de luminescence correspondant à l'AlN, même sur des fils couchés excités avec le laser à 193 nm, et contrairement aux échantillons de la première série. Il est donc possible que la propreté du bâti ne soit pas aussi bonne pour assurer la luminescence de l'AlN.

#### 4.3.2.2 Analyse des fils présentant 29 % d'Al dans les flux métalliques

Nous avons noté dans les observations en microscopie en champ sombre de la Figure 4.21 que l'échantillon "29 %" présentait une zone riche en Al juste au-dessus de la base. Comme nous venons de voir à deux reprises en cathodoluminescence sur les échantillons présentant 80 % d'Al dans les flux métalliques que la zone AlN luminescait de manière aléatoire vers 4.5-5 eV, nous pouvons maintenant nous demander si cela peut être aussi le cas dans cet échantillon riche en Ga. Nous n'avons rien remarqué à première vue dans le spectre de macroPL de cet échantillon

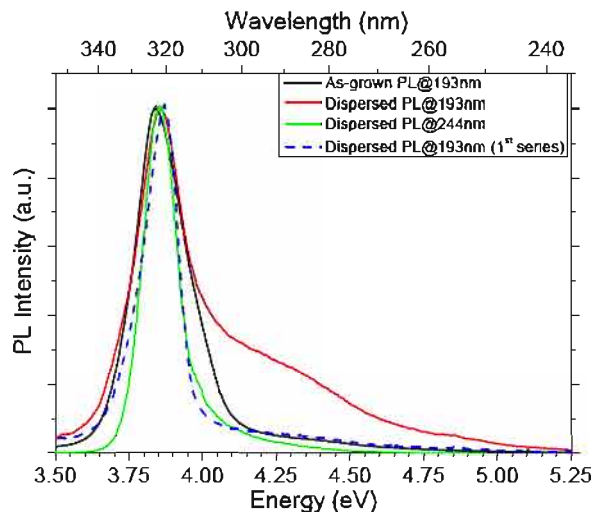


FIGURE 4.24: Spectre normalisé de photoluminescence sur l'échantillon brut "29 %" présentant une zone de densité moindre, dans la zone de forte densité, excité à 193 nm (en noir), comparé aux mêmes fils mais dispersés sur un substrat de Si, excités à 193 nm (en rouge) et à 244 nm (en vert), à 5K. Pour comparaison, le spectre des fils dispersés de l'échantillon présentant les mêmes conditions de croissance mais avec des fils denses (de la première série) a été ajoutée (en ligne pointillée).

Figure 4.20, ce qui peut se comprendre en considérant que les porteurs créés dans la zone riche en Al peuvent diffuser et se recombiner préférentiellement dans la zone riche en Ga ayant un gap de plus basse énergie. Néanmoins, comme nous avons vu que la luminescence dans la zone riche en Al provenait d'états localisés, les porteurs sont piégés et ne peuvent par conséquent pas diffuser vers les zones présentant des états de plus basses énergies.

En observant plus attentivement les deux spectres des échantillons "29 %" de la Figure 4.20, nous remarquons que le spectre pris sur l'échantillon de la deuxième série "traîne" plus vers les hautes énergies par rapport à celui enregistré sur l'échantillon de la première série. Si cette luminescence provient, comme nous en faisons l'hypothèse, de la zone située juste au-dessus de la base, en regardant les fils couchés (sur un substrat), cette bande devrait être plus intense. Le spectre de la Figure 4.24 (en rouge) montre bien de la luminescence à plus haute énergie, qui n'est pas présente dans les fils de la première série présentant la même composition (spectre en trait bleu pointillé). Cette luminescence provient de porteurs créés dans une zone plus riche en Al que 70 % (au moins en partie), car elle n'est pas présente sur le spectre acquis sur le même échantillon de fils dispersés avec le laser à 244 nm (5.08 eV, correspondant au gap d'un alliage parfaitement ordonné d'Al<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>N). On peut donc raisonnablement supposer que cette luminescence provient d'inclusions dans la zone riche en Al. Les expériences de cathodoluminescence ci-après montrent que cela est plus compliqué.

La Figure 4.25 représente les données d'un spectre-image représentatif sur un fil. Sur l'image en champ clair (Figure 4.25a), on remarque la base de GaN à gauche sur 100 nm. Ensuite, sur environ 95 nm, le contraste plus clair indique la présence d'AlN (vérifiée par EDX). Enfin, la réinversion du contraste révèle l'incorporation de Ga, indiquant une section d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, entourée d'une coquille d'AlN. Les spectres sont représentés sous forme de cartographie Figure 4.25b.

Nous avons repéré 4 zones présentant une luminescence singulière. La zone ①, située au niveau de la base de GaN et du début de la zone AlN, ne montre aucun signal de luminescence. Ensuite la zone ②, qui correspond à la fin de la section d'AlN, montre une luminescence peu intense entre 4.2 et 5 eV. Elle est très localisée comme on l'analysera un peu plus loin. S'en suit la zone ③, qui est le début de la zone d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, où on observe un gradient dans l'énergie de luminescence, celle-ci passant de 4.5 à 4 eV sur presque 200 nm. Enfin la zone ④ présente une luminescence homogène à 3.9 eV, jusque 25 nm sous le sommet, le haut du fil ne luminescant pas.

Ces observations sont générales sur tous les fils étudiés. Sur la Figure 4.25c, les spectres

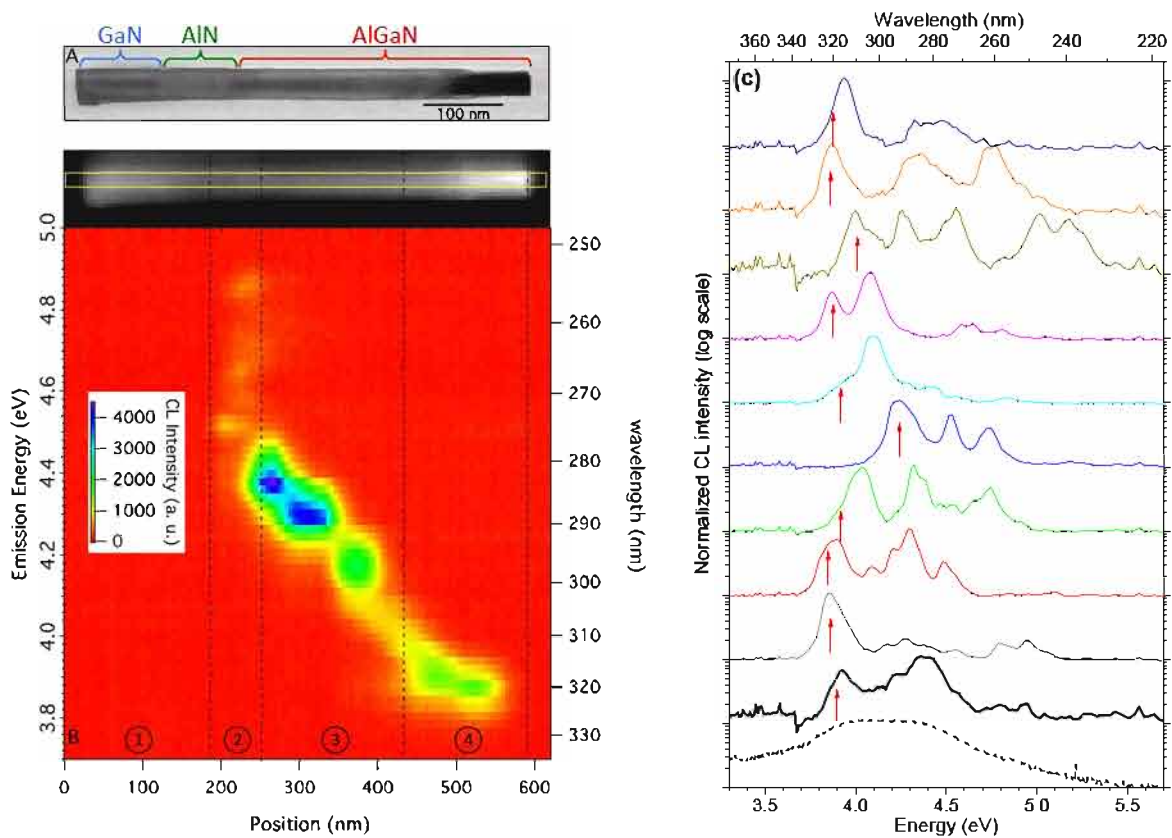


FIGURE 4.25: Cathodoluminescence d'un nanofil d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  de l'échantillon moins dense "29%" dans la zone de faible densité. (a) Image STEM en champ clair du fil. (b) Spectre-image avec (en haut) l'image ADF du fil, et (en bas) les spectres le long de l'axe du fil, représentés sous forme de cartographies 2D position/énergie. L'intensité en chaque point de l'axe a été intégrée dans la direction perpendiculaire, sur la distance représentée par la hauteur du rectangle de la région d'intérêt sur l'image ADF. (c) Spectre de cathodoluminescence du fil considéré sur les cartographies (en trait noir épais), comparé à ceux d'autres fils (en traits colorés), et à celui de macroPL (en ligne pointillée). Les flèches rouges indiquent le pic lié à la luminescence de la zone ④ des fils. Pour tous, la température de l'échantillon est 150 K. (courant d'excitation : 800 pA)

des autres fils sont représentés, les flèches rouges indiquant la luminescence du haut des fils, toujours située vers 3.9-4 eV. A chaque fois, une large zone luminesce à cette énergie, et de façon homogène le long de l'axe du fil mais également selon le diamètre du fil, comme le montre la série de spectres de la Figure 4.26 panneau de gauche, prise selon la ligne rouge indiquée sur l'image STEM en (a). Cela montre que la composition des fils est ici homogène, ce qui indique que la croissance en haut des fils a atteint un régime stationnaire.

L'observation d'un gradient de luminescence dans la zone ③ indique vraisemblablement un gradient de composition. Une étude en EDX détaillée, en prenant en compte l'épaisseur et la composition de la coquille, serait à faire pour pouvoir le confirmer.

L'intensité de luminescence plus importante au début de cette zone ③ indique que l'alliage n'est ici pas homogène et forme des amas. Ceci est particulièrement bien mis en évidence en analysant précisément la zone ②, Figure 4.26 panneau de droite. Sur cette figure, en (B) est placée l'image STEM du fil. Sur trois zones proches situées dans la partie ②, marquées par des cercles, les spectres sont tracés en (A). On remarque que chaque spectre est différent, même si on note un nombre limité de pics présents sur les 3 spectres, mais avec des intensités différentes. En représentant des cartographies monochromatiques centrées sur chaque pic ((C-E)), ces derniers

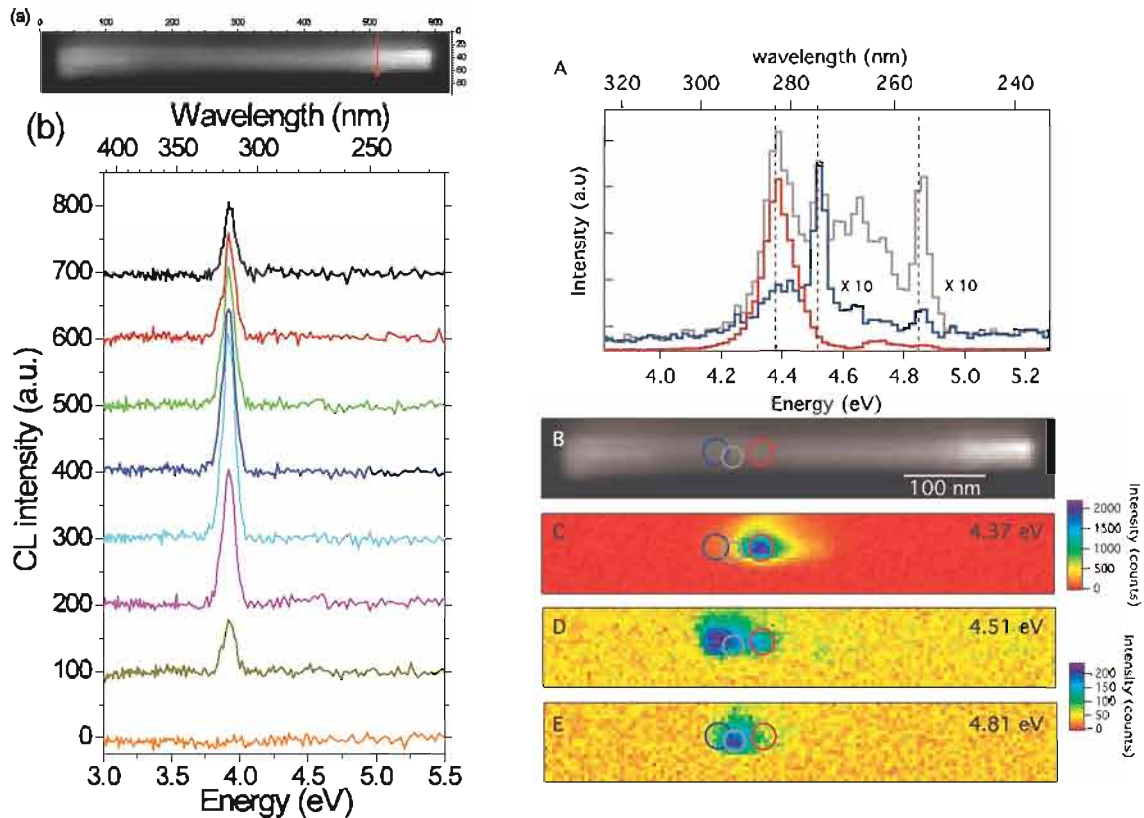


FIGURE 4.26: (a-b) Spectres dans la zone ④ de luminescence homogène, pris selon la flèche indiquée sur l'image en champ sombre (a) acquise en même temps. (A-E) Localisation du signal de CL dans la zone ① de nucléation. (A) Spectres extraits des régions indiquées par des cercles sur l'image ADF présentée en (B) et sur les cartographies d'intensité intégrée (C)-(E). L'intensité est intégrée autour des énergies de chaque pic principal des spectres de (A) (indiquées par des lignes pointillées).

proviennent chacun d'une zone différente du fil, ce qui montre la présence de trois centres de recombinaisons radiatives dans cette zone du fil.

Pour résumer le cas présent, contrairement à la première série, le fait que la croissance de la partie Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N commence par de l'AlN conduit à l'apparition d'un gradient de composition. Initialement ce ne sont que des petites inclusions de Ga dans l'AlN, induisant un petit nombre de centres de recombinaison radiatifs à différentes énergies, jusqu'à atteindre un régime stationnaire dans les 100 derniers nm du fil, correspondant à la composition attendue d'après les flux utilisés et la conclusion de l'étude de la première série.

La Figure 4.27 compare maintenant les résultats obtenus en CL (en donnant le spectre du fil étudié, en rouge) avec les spectres de PL sur un ensemble (en noir à 5 K et en vert à 150 K). Le spectre de CL comprend principalement deux bandes, la première à 3.9 eV provenant du haut du fil (zone ④) et la deuxième vers 4.3 eV provenant du début de l'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (zone ②). Ces deux bandes correspondent bien aux deux bandes du spectre de PL des fils couchés sur le substrat à 5 K. L'énergie d'émission du haut des fils, correspondant au régime stationnaire, étant à la même énergie que celle des fils de la première série, la composition est toujours en accord avec les flux utilisés. On s'étonne cependant que le rapport d'intensité entre les deux bandes soit inversé (et cela est général pour tous les fils regardés en CL). Cela s'explique en regardant le spectre à 150 K, température de l'échantillon en CL. Les deux bandes se retrouvent alors à la



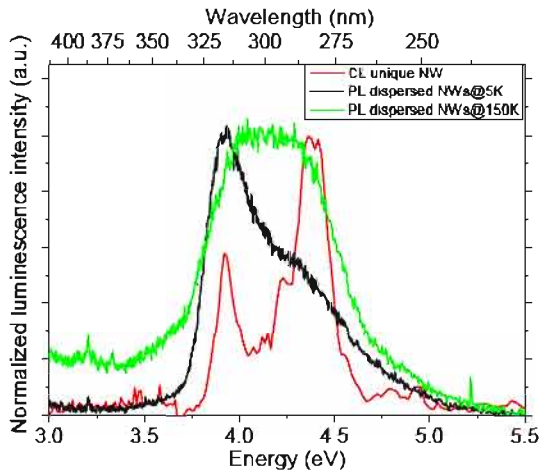


FIGURE 4.27: Spectre normalisé de cathodoluminescence du fil entier de l'échantillon "29 %" (en rouge, à 150 K), comparé à celui de macroPL à 5 K (en noir) et à 150 K ( $\lambda_{exc} = 193$  nm).

même intensité, ce qui est cohérent avec les hypothèses émises sur leur origine, les états localisés étant moins sensible à la température que les états étendus.

Bien que les pics sur les spectres de CL sont relativement fins (40 meV), ils sont plus larges que sur les spectres de microPL des échantillons de la première série (2 meV, Figure 4.15). Même si cela peut être un effet de la température, nous savons aussi que l'excitation en CL et en PL est totalement différente. Tout d'abord les électrons en CL étant beaucoup plus énergétiques, ils induisent une puissance d'excitation plus élevée, et la quantité de porteurs en simultané dans le matériau est ainsi augmentée, ce qui peut élargir les raies. Deuxièmement le faisceau électronique introduit des charges dans le matériau, qui ont tendance à se piéger (les échantillons chargent sous faisceau). Cela crée des champs électriques pouvant être importants et variables localement, contribuant à l'élargissement des raies [Rob07]. Enfin la matière peut aussi se modifier sous l'effet de l'irradiation. Des observations allant dans ce sens avec l'observation d'élargissement des raies ont déjà été faites sur des fils de GaN [SG12].

Dans le cas présent, nous avons cherché à savoir si nous avions le même effet. Nous avons par conséquent acquis des spectres de microPL sur des amas de quelques fils entre 5 et 150 K de l'échantillon "29 %" de la série des fils peu denses (non représentés). On observe que la largeur à mi-hauteur des pics s'élargissent de 2 à 10 meV, ce qui nous rapproche des observations de CL. Il faut aussi noter que les spectres de CL ont été acquis ici avec une résolution spectrale de 25 meV. En extrapolant les spectres de microPL avec un pas reproduisant cette résolution, nous arrivons à reproduire la largeur des raies obtenues en CL. Ainsi les deux effets, température de mesure élevée et résolution spectrale faible, suffisent à expliquer la largeur des raies obtenues en CL. Des spectres présentant des pics de 10 meV ont été obtenus en CL avec une meilleure résolution spectrale (5 meV). Cette largeur est cohérente avec les mesures de microPL à 150 K effectuées sur le même échantillon.

Sur ces échantillons, nous avons aussi fait des mesures de microphotoluminescence sur fils uniques, préalablement repérés en MEB, et déposés sur des membranes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (membranes transparentes aux électrons, réalisées par Martien Den Hertog). Nous avons noté une évolution des spectres avec le temps d'illumination. En effet en acquérant plusieurs spectres dans le temps à la même puissance, nous observons un décalage vers le rouge de chaque pic fin. Cet effet est aussi observé en augmentant la puissance du laser, mais les spectres ayant été acquis toujours dans le même ordre, ce n'est peut-être que l'effet de l'évolution temporelle du signal. Ces décalages peuvent être interprétés comme une variation de l'état de charge autour du centre radiatif, dû au piégeage de charges dans le matériau. Au cours de l'illumination, les charges s'accumulent,



modifiant la force de l'effet Stark quantique. Ce type de phénomène est très souvent observé dans les semiconducteurs à grand gap, et en particulier les nitrures, par exemple dans des systèmes de boîtes quantiques GaN dans AlN conduisant à un élargissement des raies, et le phénomène est alors appelé diffusion spectrale [Bar06]. Nos observations de microPL sont cohérentes avec l'existence d'états localisés, qui ont des temps de vie plus longs et favorisent le piégeage de charges.

### 4.3.3 Propriétés structurales fines des fils

Pour expliquer la luminescence localisée, nous avons voulu connaître la structure des fils. Au Paragraphe 4.2.4.3, nous l'avons fait à une échelle macroscopique en diffraction de RX. Pour cette série d'échantillons, grâce à la meilleure dispersion des fils sur les grilles TEM, nous avons pu faire une étude à l'échelle du nanomètre.

Nous avons tout d'abord fait des observations en TEM haute résolution, avec une analyse par GPA (Geometrical Phase Analysis). Cette technique permet en général de bien mettre en évidence la présence d'une coquille par la visualisation des variations de paramètre de maille, en particulier dans le cas d'un système GaN/AlN. Mais dans notre cas, les différences de paramètres de maille entre le GaN, l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  de différentes compositions et l'AlN sont trop faibles et cette technique ne nous a apporté que peu d'informations. Il est à noter que les images TEM ne font pas apparaître de dislocation.

Nous avons donc réalisé des observations STEM haute résolution sur le microscope Titan corrigé sonde au CEA avec Martien Den Hertog sur un échantillon de cette série (le "50%" N1819).

La Figure 4.28a montre une image HAADF de la partie haute d'un fil orienté en axe de zone  $[11\bar{2}0]$ , dans la section d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . La coquille d'AlN est présente, son épaisseur diminuant graduellement le long de l'axe du fil. Le contraste au centre n'est pas constant le long de cet axe, comme le profil d'intensité le met en évidence Figure 4.28b. L'intensité augmente graduellement. C'est en partie une conséquence de la diminution de la coquille d'AlN, mais on peut aussi supposer une augmentation de la concentration en Ga dans le cœur du fil, comme nous l'avons montré pour les fils de l'échantillon "29%" observés en CL Paragraphe 4.3.2.2.

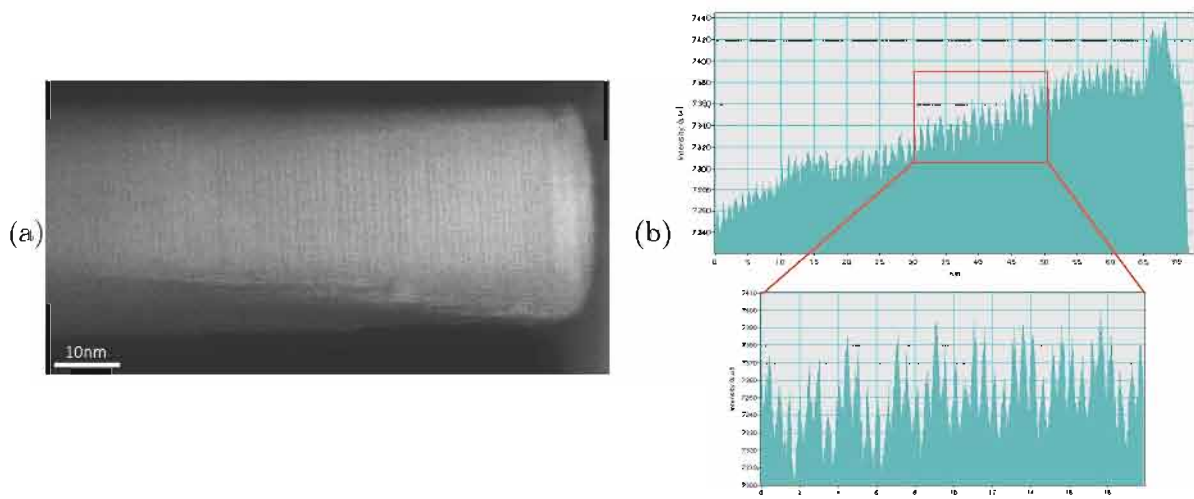


FIGURE 4.28: (a) Image HRSTEM-HAADF de la section d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  d'un fil de l'échantillon "50%" (N1819), orienté en axe de zone  $[11\bar{2}0]$ . (b) Profil d'intensité du contraste de l'image le long de l'axe du fil (en haut), avec un agrandissement (en bas) permettant la résolution des plans atomiques.

On note de plus que le haut du fil apparaît bien plus clair sur 5 nm, indiquant la présence d'un sommet plus riche en Ga. Cette observation sera expliquée en regard du mécanisme de croissance que nous proposerons dans la discussion au paragraphe suivant.

Enfin en regardant plus finement ce profil on remarque qu'il est en dent de scie, la période étant plus grande que la distance entre les plans  $c$ . En effectuant un agrandissement (profil du bas, les maxima étant maintenant bien les plans métalliques), une oscillation de contraste, donc de composition, avec une période de 4-5 plans, est visible. On peut estimer à une dizaine de pourcents la variation de composition sur une période. La composition de chaque plan ne peut pas être déterminée avec plus de précision car le contraste n'est pas calibré puisque nous n'avons pas de référence sur l'image d'une zone de concentration connue (du GaN ou de l'AlN) ni d'épaisseur constante.

Cette oscillation de la composition crée une structure semblable à des hétérostructures, de manière similaire à la littérature sur les couches 2D d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Ces observations n'ont pu être faites que sur trois fils de cet échantillon et ces contrastes étaient présents sur deux d'entre eux. Ces observations sont à mettre en parallèle avec celles faites en diffraction de RX sur l'échantillon présentant 29% d'Al dans les flux métalliques de la première série Figure 4.18. On observait alors des pics de diffraction  $(000\ell)$  avec  $\ell$  impair, ainsi que des pics satellites des réflexions principales, qui mettent aussi en évidence la modulation de composition que nous venons de voir en microscopie. Ainsi ce phénomène semble assez général dans les fils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

Un deuxième point à regarder en microscopie haute résolution est la zone de transition AlN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , qui présente une luminescence très localisée, et très intense dans la partie  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Les images STEM de la Figure 4.29, en champ clair et champ sombre avec un détecteur HAADF, sur un fil du même échantillon, montrent cette zone. On ne distingue rien de particulier sur le contraste chimique en HAADF. S'il y a des amas de Ga ou des atomes de Ga isolés dans la matrice, ils ne sont pas distinguables. On remarque cependant des fautes d'empilement (quatre). Nous les avons toujours observées à cet endroit et en nombre restreint (moins d'une dizaine). Ces fautes peuvent aussi être responsables d'une luminescence localisée dans la zone de nucléation. De plus, elles peuvent induire une énergie de luminescence différente suivant la composition locale de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  l'entourant, en accord avec les multiples pics observés en CL (Figure 4.26 panneau de droite).

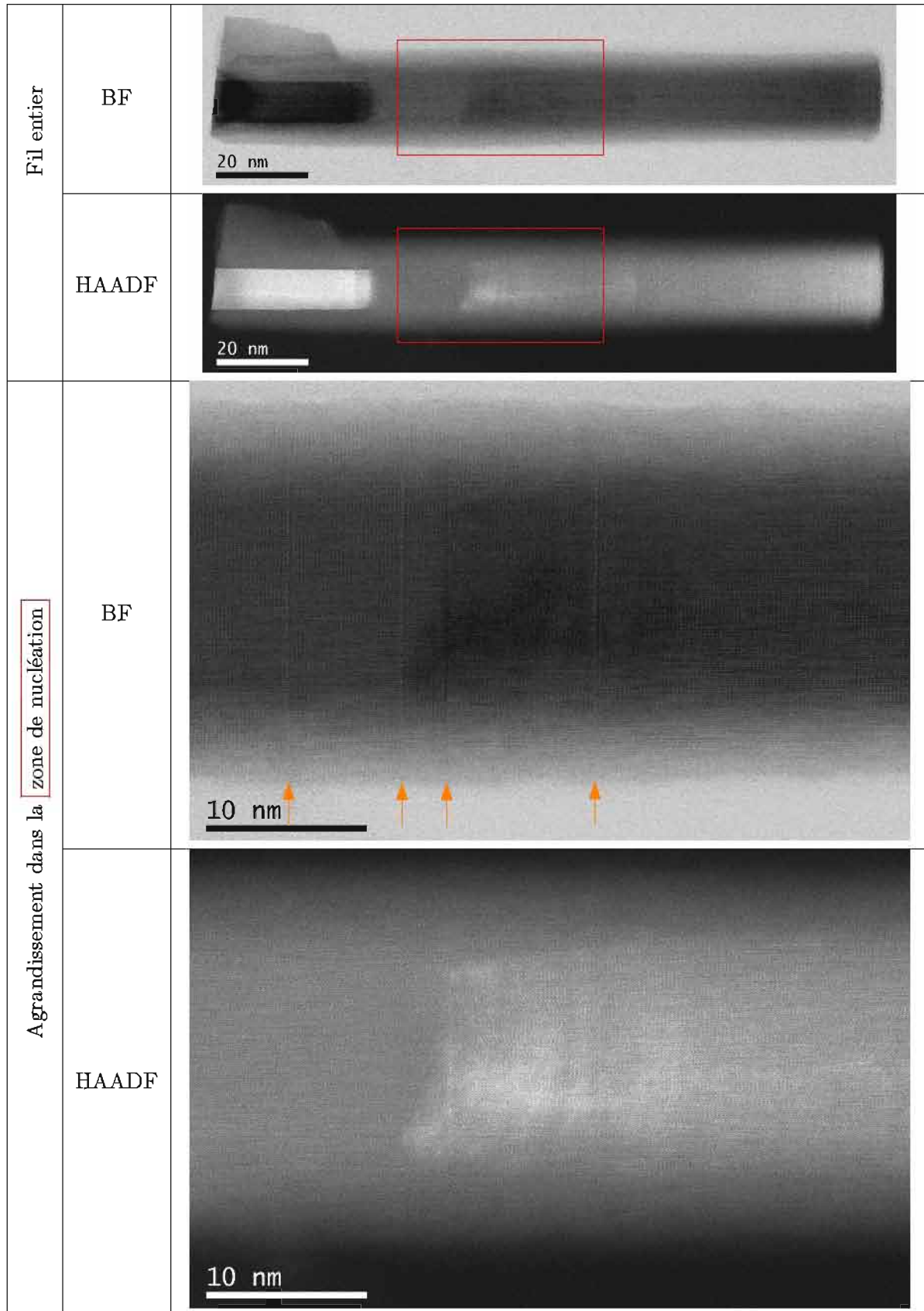


FIGURE 4.29: Images HRSTEM en mode champ clair et en mode HAADF d'un fil de l'échantillon "50%" (N1819). En haut, le fil entier ; en bas, un agrandissement sur la zone de nucléation de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , entourée en rouge. Les flèches y indiquent les fautes d'empilement.

## 4.4 Discussions et conclusions : vers un modèle de croissance

Les résultats expérimentaux établissent que l'exposition d'un fil de GaN à un flux de Ga, Al et azote, ne conduit pas à un nitrure d'alliage métallique homogène parfaitement désordonné. Nous mettons en évidence plutôt un alliage inhomogène, présentant parfois une mise en ordre, dont la composition globale et locale est fortement influencée par les conditions de croissance. Plus précisément, nous observons souvent la nucléation d'abord d'un fil d'AlN, incorporant du Ga au fur et à mesure jusqu'à atteindre une composition dictée par le rapport des flux métalliques. Ces différentes compositions influencent par la suite les propriétés de luminescence, qui présentent des états localisés, que ce soit au niveau du bord de bande ou des bandes plus profondes en énergie. Dans ce paragraphe conclusif, nous allons essayer de comprendre ces différents phénomènes, tant au point de vue de l'optique que de la croissance, pour laquelle nous proposerons un modèle.

### 4.4.1 Propriétés optiques des fils

Les propriétés optiques des fils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  étudiés sont caractérisées par des états localisés, que ce soit au niveau du bord de bande ou des autres bandes. Ces dernières, situées à plus haute ou plus basse énergie que le bord de bande, présentent une localisation supérieure au bord de bande, caractérisée par une meilleure tenue en température (Figures 4.13 et 4.27). Nous allons proposer des origines possibles de chaque bande caractéristique à la lumière de nos observations.

#### 4.4.1.1 Bandes situées à 4.3 eV dans les échantillons riches en Al

Les états localisés associés à la bande à 4.3 eV étant à plus basse énergie que le bord de bande, nous avons envisagé plusieurs origines.

Premièrement, la bande à 4.3 eV pourrait être associée à la bande d'impuretés "violette" de l'AlN. Comme déjà mentionné, malgré une grande disparité de sa valeur dans la littérature, elle est toujours rapportée à plus basse énergie que 4.3 eV. De plus, nos mesures de CL ont montré qu'elle n'était pas spécialement localisée dans la section AlN des fils (Figure 4.11).

Deuxièmement, cette bande pourrait être due à cette bande d'impuretés, mais dans l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Là encore, à notre connaissance, cette bande n'a jamais été reportée vers 4.3 eV, sauf à 4.7 eV dans des couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  dopées Si par l'équipe de H.X. Jiang [Nep06b]. Cependant la position de cette bande change avec la composition de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  entre  $x = 0.5$  et  $x = 1$  [Nep06b, Nam05], en suivant à peu près les variations du gap de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Ce n'est pas ce que nous observons. De plus, les mesures en fonction de la puissance d'excitation nous indiquent que cette bande est liée à la présence d'états présentant une densité importante, supérieure à celles des états donneurs (Figure 4.14).

En définitive nous excluons une origine identique à celle de la bande de défauts de l'AlN ou du GaN.

Comme cette luminescence n'est pas corrélée avec l'apparition d'une phase supplémentaire dans les analyses structurales globales (spectroscopie Raman et diffraction de rayon X), cette émission provient d'une faible quantité de matière. Cela est cohérent avec l'hypothèse la liant à des états localisés. Nous pouvons suggérer qu'ils proviennent d'amas dans la matrice d' $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}$ , qui seraient suffisamment petits pour induire une localisation des excitons, mais trop petits pour être mis en évidence par les caractérisations structurales que nous avons entreprises.

Nous avons néanmoins noté que cet échantillon présentait un pic supplémentaire en Raman, que nous avons nommé P2 dans la Figure 4.3a, à  $582\text{ cm}^{-1}$ . La composition que nous pouvons en

déduire d'après Davydov et al. [Dav02] est d'environ 40% en Al. La présence de ce pic pourrait être une preuve de la présence de ces amas. La composition que l'on peut déduire de leur énergie d'émission en PL, est aussi de 40% en Al. Cependant ces valeurs ne donnent pas forcément leur composition réelle. En effet, leur fréquence de vibration Raman peut être biaisée par l'effet de contrainte dans ces amas tandis que leur énergie d'émission de luminescence est sujette à l'influence du confinement quantique ainsi que de l'effet Stark.

Pourtant, si nous attribuons cette bande à des amas d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  plus riches en Ga que la matrice, cela n'est pas cohérent en faisant un bilan de matière, avec le fait que cette bande, n'est présente en luminescence que pour les échantillons les plus riches en Al. Nous pouvons supposer que des amas de même composition sont en fait présents quelle que soit la composition globale, mais qu'ils ne sont pas mis en évidence en luminescence sur les échantillons les plus riches en Ga, car les niveaux du bord de bande de la matrice seraient alors ceux de plus faible énergie, donc les porteurs y thermalisaient entièrement.

Pour pouvoir trancher, il faudrait faire des expériences d'absorption ou d'excitation de la photoluminescence. Nous avons fait des essais d'absorption, mais les spectres obtenus ne sont pas probants pour probablement deux raisons. La première d'entre elles est que nous avons utilisé une lampe Xenon comme source d'excitation, dont la puissance diminue en allant vers les hautes énergies, ce qui induit une excitation probablement trop faible. La deuxième, plus problématique, est que, les bandes de luminescence étant larges, celles d'absorption le sont encore plus. La force d'oscillateur par unité d'énergie n'est pas assez importante pour donner une variation significative de l'intensité absorbée. Cet effet est accentué par le fait que, pour effectuer les expériences d'absorption, il est nécessaire de disperser les fils sur un substrat transparent (du saphir), d'où une faible densité et une faible épaisseur de fils, ce qui diminue d'autant plus l'intensité absorbée. Afin de remédier à ce problème, nous avons commencé à développer la croissance de fils de GaN sur saphir (par K. Hestroffer et 5 élèves de l'INPG en stage M1 début 2012). L'objectif était de maîtriser leur densité et leur longueur, pour faire ensuite croître les fils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  dessus, et pouvoir mesurer l'absorption directement.

Nous notons cependant que les échantillons présentant 33 et 40% d'Al dans les flux métalliques présentaient un dédoublement du pic de luminescence (Figure 4.2). Deux explications sont envisageables. La première est que les deux pics proviennent de l'émission du bord de bande d'un alliage de deux compositions distinctes, soit à l'intérieur d'un même fil, soit entre fils. La deuxième explication pourrait être que ce dédoublement ne soit pas lié à la présence de deux bandes excitoniques, mais que l'une d'elle soit une bande similaire à la bande à 4.3 eV.

Une analyse structurale poussée en HAADF-HRSTEM ou EDX, pourrait s'avérer utile pour déterminer la structure cristalline fine de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  aux différents endroits de luminescence.

#### 4.4.1.2 Luminescence présente dans les sections d'AlN

Les observations de cathodoluminescence (Figures 4.11, 4.12, 4.23, 4.25 et 4.26) indiquent souvent une luminescence vers 4.5-5 eV très localisée, située dans la partie terminale de la section AlN (voir particulièrement Figure 4.26 panneau de droite). Cette luminescence peut avoir deux origines.

La première peut être la présence de petits amas d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  dans la matrice d'AlN, formant comme une boîte quantique. Cela est cohérent avec le fait que cette luminescence est principalement excitée avec une énergie supérieure à 5 eV (Figure 4.24). Cela serait alors la preuve d'une incorporation progressive du Ga. La CL étant bien plus sensible à des faibles va-



riations de composition locale que l'EDX ou le STEM, cela expliquerait qu'on n'en voit pas la trace dans ces dernières analyses. L'incorporation des atomes de Ga serait ainsi suffisante pour créer des états localisés dans le gap, mais trop peu pour changer le contraste moyen en STEM.

La deuxième origine de la luminescence dans la partie supérieure de la section d'AlN pourrait être les fautes d'empilement présentes uniquement dans cette zone-là, comme mises en évidence Figure 4.29. L'énergie de luminescence des fautes d'empilement dans l'AlN n'est pas connue. Dans le GaN, elles ne sont situées qu'une centaine de meV sous l'énergie de recombinaison de l'exciton lié. Dans le cas présent, l'énergie d'émission est beaucoup plus basse, de plus de 1 eV par rapport à l'énergie d'émission de l'exciton lié de l'AlN. Par conséquent cette deuxième explication semble moins probable.

En définitive, nous pensons que la luminescence en haut de la section d'AlN est liée à des amas de GaN ou d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , indiquant que l'incorporation du Ga est progressive. De même que précédemment une analyse poussée par HRSTEM pourrait être utile.

#### 4.4.1.3 Etats localisés au niveau du bord de bande de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Les états localisés mis en évidence au niveau du bord de bande peuvent être reliés aux inhomogénéités inhérentes de l'alliage (cf Paragraphe 1.2.3.1). La localisation aisée des excitons dans l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  était attendue à cause du petit rayon de Bohr de l'exciton dans l'AlN (1.5 nm soit 8 liaisons Al-N contre 2.6 nm soit 13 liaisons Ga-N dans le GaN). Analysons cet effet au regard des mesures de PL et de composition.

Le petit décalage en énergie entre émission hypothétique et réelle, mis en évidence Figure 4.7 pour les compositions les plus riches en Al, est de 50 meV. L'énergie d'émission hypothétique correspondant, à l'énergie de liaison de l'exciton au donneur près, à l'énergie d'absorption attendue pour la composition trouvée de l'alliage, ce décalage en énergie est ce qu'on appelle abusivement un décalage de Stokes. Pour ces échantillons, il est du même ordre de grandeur que la largeur à mi-hauteur théoriquement attendu pour un alliage parfaitement désordonné (Figure 1.13), mais est bien plus faible que la largeur mesurée sur les spectres de PL. Ainsi la thermalisation des porteurs vers les niveaux de plus basses énergies n'est sûrement pas totale, et est une conséquence supplémentaire de la localisation des porteurs. Au vu de la grande différence entre le décalage de Stokes et la largeur à mi-hauteur, la localisation doit être importante. Cependant cela est contradictoire avec la grande décroissance de la luminescence avec la température de ces échantillons (Figure 4.13b).

Pour les compositions les plus riches en Ga, le décalage plus important entre énergie d'émission hypothétique et observée indique un alliage moins bien désordonné (Figure 4.7). Ceci est cohérent avec la bonne tenue en température de l'échantillon 30% (Figure 4.16a). Cette forte localisation des porteurs peut être reliée à la mise en ordre observée en DRX (Figure 4.18a), et confirmée par HRSTEM sur un autre échantillon (Figure 4.28), faisant état d'une alternance de plans plus riches en Ga avec des plus riches en Al. Ces observations sont similaires à celles faites dans les couches 2D, présentées au Paragraphe 1.1.3 [Kor97, Neu99, Lev01, Laü03, Alb05, Gao06, Wis06b]. Cependant très peu de liens ont été faits dans la littérature entre ces hétérostructures et les propriétés optiques. On peut juste noter les calculs de Gao et al. et Albrecht et al. montrant que la modulation dans ces couches induit une diminution de 200 meV du gap [Gao06, Alb05]. Dans les arséniures, il a pourtant été clairement montré que cette modulation de composition implique une forte augmentation de l'intensité émise (d'un ordre de grandeur) due à la localisation des porteurs dans un plan avec un meilleur recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous [Chi95a, Chi95b, Chi96]. Dans le cas présent, nous n'avons pas pu faire une telle comparaison mais nous avons vraisemblablement le même phénomène. En tout état de cause, la mise

en ordre n'a été observée que sur l'échantillon le plus riche en Ga, parmi les trois échantillons regardés couvrant toute la gamme de composition (Figure 4.18), ce qui est cohérent avec sa meilleure tenue en température.

Pour les échantillons ayant une composition proche de 50%, le très fort décalage de Stokes indique une forte dégradation du désordre d'alliage (Figure 4.7). La diminution de l'énergie de luminescence (100 meV) et l'élargissement vers les basses énergies des spectres avec l'augmentation de la température est en accord avec cela (Figure 4.17a). La dénomination d'alliage est même peut-être excessive au vu de la très grande dépendance de la valeur de la composition trouvée suivant les techniques de caractérisations structurales utilisées ainsi que les grandes barres d'erreur : celle sur la valeur de la composition déduite par spectroscopie Raman est de 30%, avec une plage d'incertitude ne comprenant pas la valeur déduite par la diffraction X, elle-même en désaccord avec les mesures de MAD (Figure 4.4). Le contraste des images STEM est aussi très fluctuant d'un fil à l'autre et à l'intérieur d'un fil (Figure 4.8). Cet échantillon peut donc présenter une ségrégation, ce qui est cohérent avec sa composition intermédiaire, où la compétition sur le front de croissance entre le Ga et l'Al est maximale.

Cette hypothèse est appuyée par des analyses complémentaires préliminaires de Raman résonant sur l'échantillon 50% de la première série (Figure 4.30), réalisées au CEMES (Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales) à Toulouse par F. Demangeot, R. Péchou et J. Wang. L'excitation est réalisée avec les différentes raies d'un laser Ar<sup>+</sup>/Kr<sup>+</sup> à température ambiante. La configuration utilisée permet de mesurer le décalage Raman des phonons LO. Les expériences de Raman résonant permettent d'augmenter significativement le signal mesuré, lié à l'excitation en résonance sur des niveaux électroniques. Ainsi le signal Raman est amplifié aux fréquences correspondant aux niveaux électroniques excités, donc dans le cas présent à la matière ayant le gap de l'énergie d'excitation.

Nous observons que, en fonction de la longueur d'onde d'excitation (335 nm - 3.7 eV, 300 nm - 4.1 eV - et 275 nm - 4.5 eV, correspondant à une excitation en résonance d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N avec une composition de 17, 34 et 50% respectivement), la fréquence du phonon LO varie entre 755 et 827 cm<sup>-1</sup>. On en déduit que la composition de l'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N se situe entre 9 et 47% d'après Davydov et al. [Dav02], ce qui est cohérent avec la composition de l'alliage excité par chaque longueur d'onde.

Par conséquent, ces résultats indiquent la présence d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N de composition plus faiblement riche en Al que 50% dans cet échantillon. Cela explique le grand décalage de Stokes et la grande largeur à mi-hauteur des spectres de photoluminescence. En définitive, nous montrons

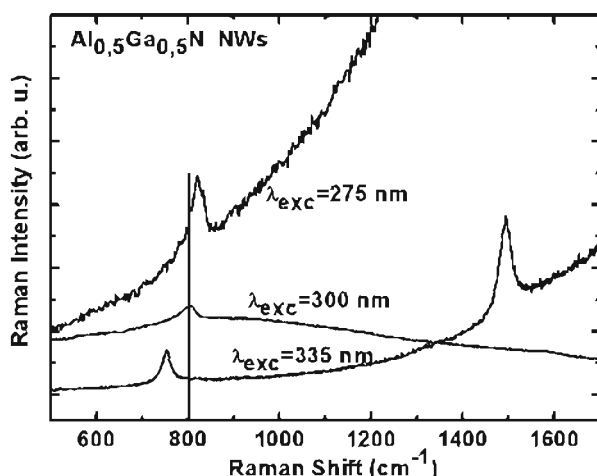


FIGURE 4.30: Raman résonant à différentes longueurs d'onde d'excitation de l'échantillon de nanofils denses "50%" (phonons LO).

une grande dispersion de composition pour les fils présentant 50 % d'Al dans les flux (locale ou entre fils, cela reste à déterminer).

Enfin il faut noter que les valeurs de décalage de Stokes que nous avons déterminées peuvent être sous- ou sur-estimées suivant les échantillons. En effet, elles ont été déterminées en comparant l'énergie d'émission avec une estimation de l'énergie d'absorption, faite à partir de la valeur de la composition déterminée par des méthodes structurales. Or nous avons vu que l'incertitude sur nos mesures de Raman et DRX était grande. A cela s'ajoute l'incertitude sur la valeur du paramètre de bowing dans l'équation du gap en fonction de la composition (Eq. (1.18)). Pour confirmer les décalages de Stokes et pouvoir être plus précis pour comparer nos résultats, il pourrait être judicieux de mesurer l'excitation de la photoluminescence ou l'absorption de chaque échantillon. Pour l'échantillon avec 50 % d'Al dans les flux, où une grande dispersion des résultats est observée, on doit pouvoir mettre en évidence une bande d'absorption très large couvrant les énergies correspondant aux compositions trouvées par les méthodes structurales.

En conclusion, cette analyse des propriétés optiques des fils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  montre que l'alliage est loin d'être parfaitement désordonné avec la présence d'états localisés. Ces propriétés sont pour le moment relativement éloignées de ce qui se fait pour le moment sur les couches 2D [Mey99, Col02, Nep06a].

## 4.4.2 Morphologie des fils

### 4.4.2.1 Nucléation d'AlN sur la base de GaN

La première observation importante et complètement inattendue a été la présence, sur les échantillons réalisés avec une composition en Ga dans les flux la moins importante, d'une section en AlN au dessus de la base de GaN, alors que la surface de l'échantillon était exposée à un flux d'Al ainsi que d'un flux de Ga (Figures 4.8, 4.9, 4.21 et 4.22). Cela montre que le Ga ne s'incorpore pas systématiquement. Ce fait est d'autant plus surprenant que la différence de paramètre de maille est maximale entre le GaN et l'AlN. La minimisation de la contrainte devrait plutôt favoriser l'incorporation de Ga, les fils de GaN étant relaxés (initialement, avant la croissance radiale de la coquille d'AlN).

La non-incorporation du Ga ne peut s'expliquer par sa désorption totale à la surface du fil, qui pourrait être lié à la température de croissance des fils plus élevée par rapport au cas des couches 2D. En effet la croissance des fils de GaN est réalisée à la même température, sa vitesse de croissance est donc non nulle. Ainsi cette hypothèse ne tient pas et par conséquent l'aluminium a un effet sur l'incorporation du gallium.

La température plus élevée pour la croissance de fils que pour celle de couches 2D induit pourtant deux conséquences. La première est une augmentation de la différence de stabilité entre la liaison Al-N et celle de Ga-N. La deuxième est une légère désorption du Ga, diminuant du même coup la densité de Ga au sommet du fil. Or la densité d'adatoms sur le front de croissance est un paramètre important lors de la nucléation, par exemple car il contrôle la densité des fils de GaN sur un substrat de Si [Hes12b]. Dans notre cas, la diminution de la densité de Ga diminue d'autant la probabilité de formation de germes de GaN ou d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  comparé à ceux d'AlN au sommet du fil. La diffusion de Ga des flancs des fils vers leur sommet ne semble pas suffisante pour compenser ces deux effets et ainsi de l'AlN est préférentiellement formé. L'incorporation de Ga dans de l'AlN n'étant pas favorable, la formation d'une section longue d'AlN est en définitive fortement probable.

Cette explication se justifie par la différence de morphologie entre les échantillons élaborés avec une composition nominale de flux différente. Au sein de la première série, nous avons clairement remarqué que plus le flux de Ga diminuait, plus la proportion de fils présentant une section AlN augmentait (Figure 4.8 et résumé sur la Figure 4.31a). Nous l'expliquons par la diminution de la proportion d'adatoms de Ga au sommet du fil, et donc par la plus forte probabilité de nucléation d'AlN plutôt que d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

Une dernière confirmation expérimentale provient d'un essai de croissance de fils où nous avons baissé la température de croissance de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (de 30 °C), alors que le rapport des flux métalliques était de 80 %, donc très riche en Al. Les images de microscopie électronique en transmission sont sur la Figure 4.31b. Alors que ce rapport des flux métalliques induit une section d'AlN la plus longue parmi les différents rapports de flux utilisés dans les deux séries présentées dans ce chapitre, la longueur de la section d'AlN pour cet échantillon réalisé à basse température est clairement en deçà (Figure 4.31a).

Néanmoins, l'observation faite dans la première série que plus le flux de Ga était faible et plus la section AlN était longue, n'est pas totalement reproductible dans la deuxième série. On note en effet que l'échantillon "50 %" de cette deuxième série présente moins fréquemment cette section AlN que l'échantillon "29 %" (Figures 4.21 et 4.31a). Il nous faut aussi expliquer pourquoi la deuxième série présente en général des sections d'AlN plus longues que dans la première série. Une hypothèse, qui se base sur notre compréhension de la nucléation de la section d'AlN que nous venons de présenter, est que la température ait été légèrement plus élevée au cours de la croissance de la deuxième qu'au cours de celle de la première série. On se rappelle que la température de nos croissances nous place à la limite de la complète désorption du Ga (pour laquelle il n'y a alors même plus de fils de GaN sur le substrat). La conséquence d'une température légèrement plus élevée lors du début de la section d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , est une désorption du Ga plus importante et de ce fait une nucléation d'AlN plus probable. Nous avons pris la

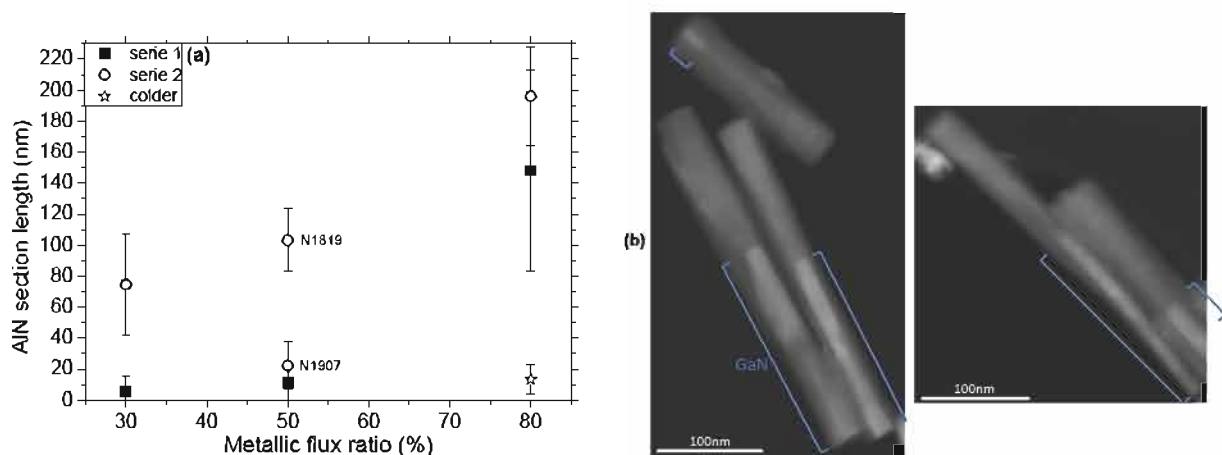


FIGURE 4.31: (a) Longueur de la section d'AlN en fonction du rapport des flux métalliques pour les différents échantillons de la première et deuxième série et l'échantillon dont les images STEM sont en (b) (statistique sur 10 à 30 fils suivant les échantillons). (b) Images STEM dans un MEB en champ sombre de fils d'un échantillon présentant un rapport de flux métalliques de 80 %, les fils de GaN sont denses, mais la température de croissance de la section  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est abaissée (à une température correspondant à un temps de désorption du Ga de 18 s, ce qui correspond à moins 30 °C par rapport à un temps de 8 s. Les accolades bleues représentent les bases de GaN (Echantillon N1906).

précaution de diminuer la température du four entre la base de GaN et la section  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  10min avant le changement de flux, ce qui nous semble raisonnable pour laisser le temps au substrat de se stabiliser en température. On peut cependant supposer que ce temps n'est en fait pas suffisant. Afin d'éviter cet effet, nous suggérons pour le futur de diminuer la densité des fils de GaN en diminuant les flux plutôt qu'en augmentant la température du substrat.

D'autres différences de conditions expérimentales entre les deux séries peuvent être à l'origine de cette différence. L'une d'elles, vraie pour tous les échantillons de chaque série, est que lors de la première série le four a été régulé en température (du substrat), alors que pour les échantillons réalisés ensuite, et en particulier ceux présentés dans la deuxième série, le four était régulé en puissance<sup>15</sup>. Or la régulation en puissance n'assure pas une température constante de l'échantillon. Cela se manifeste particulièrement sur des croissances longues, la température de l'échantillon indiquée par le thermocouple après une dizaine d'heures étant de 20 à 30° plus froide qu'au début (cela s'explique par l'émissivité supérieure du GaN par rapport au Si). Ainsi le substrat se refroidit au cours du temps de croissance avec une régulation en puissance. Selon notre compréhension des phénomènes ayant cours, cette différence de procédure expérimentale devrait conduire à une plus grande incorporation du Ga, ce qui est l'inverse de ce que nous observons et ne semble donc pas expliquer la différence de structure observée.

Une autre différence pourrait provenir d'une utilisation de cellules à effusion différentes entre les échantillons. En effet, le bâti comporte trois cellules de Ga et deux d'Al. L'angle formé par leur axe et la normale au substrat étant différent d'une cellule à l'autre, les flux atomiques arrivent avec un angle différent sur le substrat. Plus cet angle est important, plus la proportion d'atomes arrivant sur les flancs des fils par rapport à ceux arrivant sur le sommet est importante [Hes12a, Fox09]. L'effet principal est une plus faible proportion d'atomes d'Al sur le sommet du fil, la proportion d'atomes de Ga changeant probablement moins car ils diffusent plus. Cela a aussi une influence par rapport à l'effet d'ombrage : plus cet angle est grand, plus les atomes arrivent proche du sommet des fils. La diffusion se faisant sur une longueur limitée, la conséquence est qu'une plus grande proportion des atomes de Ga arrivant sur les flancs, diffusent effectivement jusqu'au sommet. Cependant nous avons pris soin de toujours utiliser les mêmes cellules, ou, pour celles de Ga, faisant un angle identique par rapport à l'axe des fils.

La dernière différence expérimentale est l'utilisation d'une cellule plasma azote différente. Cependant tous les flux ont été calibrés par rapport au flux effectif de N, et ce paramètre ne semble pas être critique.

Ainsi nous proposons qu'une simple variabilité de la température du substrat est à l'origine de cette différence de morphologie entre les deux séries.

Cette explication peut aussi être valable pour l'échantillon "50 %" de la deuxième série, qui présente une section d'AlN plus courte que l'échantillon "29 %" de cette même série (Figure 4.21, échantillon N1907 sur la Figure 4.31a). On peut invoquer une erreur de calibration de la température du substrat, qui, même si elle est faible, peut conduire à une grande différence de désorption du Ga. Cette explication est d'autant plus plausible que cet échantillon réalisé avec un rapport de flux métalliques de 50 % a été reproduite plusieurs fois et que dans les autres échantillons, la partie AlN est plus conséquente (par exemple pour les fils observés en HRSTEM Figures 4.28 et 4.29, pris sur l'échantillon N1819, cf Figure 4.31a).

Cependant cette petite erreur aurait pu se produire bien d'autres fois. Une autre explication pourrait alors être que cet échantillon a été réalisé avec une cellule de Ga différente (la cellule

15. pour cause de dysfonctionnement du thermocouple.



Ga1 et non la Ga2 comme tous les autres échantillons présentés dans ce travail). Cela implique une subtile différence : l'ordre dans lequel une surface latérale donnée reçoit les trois flux au fur et à mesure de la rotation de l'échantillon. Ainsi pour la plupart des échantillons, une surface latérale donnée reçoit d'abord N puis Al et enfin les atomes de Ga, l'échantillon tournant d'un quart de tour entre la première et la dernière cellule. Le Ga a ainsi  $\frac{3}{4}$  de tour pour diffuser jusqu'au sommet, avant que l'azote et l'Al n'arrivent sur les flancs des fils et forme un composé. Ainsi plus de Ga peut arriver jusqu'au sommet du fil. Pour cet échantillon précis avec 50% d'Al dans les flux, l'ordre est différent : la surface latérale reçoit d'abord Ga, puis N et enfin l'Al, l'échantillon tournant de  $\frac{3}{8}$ <sup>ème</sup> de tour entre la première et la dernière cellule. Cette fois-ci ce sont les adatoms d'Al qui ont du temps pour diffuser. Cette différence de temps laissé aux espèces pour diffuser pourrait expliquer que l'échantillon "50%" de la deuxième série présente une morphologie différente avec une section AlN moins importante.

En définitive on peut conclure que les conditions expérimentales de croissance sont extrêmement importantes. Il serait nécessaire de faire une étude propre sur certains paramètres, comme le choix des cellules, pour confirmer ou infirmer ces hypothèses.

#### 4.4.2.2 Section d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N

Beaucoup d'images STEM des fils montrent que la section AlN se termine brutalement avec le début d'une section d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (Figures 4.8, 4.11b, 4.12a, 4.21, 4.25a et 4.29). Cependant par l'interprétation des observations de CL, nous en déduisons, comme discuté précédemment (en 4.4.1.2), que le haut de la section d'AlN présente des amas de GaN ou d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, indiquant que l'incorporation du Ga se fait d'abord progressivement. La transition brutale fait penser à l'existence d'une barrière de potentiel. On observe cependant une variabilité entre fils, la transition étant parfois plus progressive.

Pour expliquer le changement d'incorporation du Ga pendant la croissance, nous supposons que, bien que seul l'Al s'incorpore sur la base de GaN, le Ga ne désorbe pas complètement (la température de croissance permet tout de même la croissance de fils de GaN). Ainsi, du Ga doit s'accumuler sur la surface supérieure du fil. A un certain point, la probabilité de nucléation d'un germe de GaN ou d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N devient non nulle : des atomes de Ga s'incorporent donc. Or plus du Ga s'incorpore, plus l'état de contrainte est favorable à son incorporation et moins il l'est pour l'Al, de manière identique à ce qui a été présentée par Mizerov et al. [Miz11]. Cela conduit à la formation d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N. Initialement, l'alliage n'est pas très homogène, comme en témoigne la luminescence importante au début de la section d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (Figure 4.25) et sa tenue en température (Figure 4.27).

Au vu de nos observations en HRSTEM d'une oscillation de composition cyclique d'un plan à l'autre (Figure 4.28), ainsi que de la rupture de la symétrie 6<sub>3</sub> avec la présence de pics de surstructures dans les analyses par diffraction X (Figure 4.18), on peut conclure que l'incorporation du Ga et de l'Al se fait ensuite de manière alternée, plan par plan.

Cette alternance de composition entre plans est observée dans la littérature sur la croissance de nanofils InAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> catalysés [Har10]. Cependant dans ce cas-là, la modulation périodique est contrôlée et est due à la rotation du substrat pendant la croissance et à l'inhomogénéité des flux sur la surface du substrat. Ainsi les fils situés sur la périphérie du wafer ne reçoivent pas les flux des trois éléments constamment. La modulation est donc liée aux vitesses de croissance et de rotation. Dans notre cas, les oscillations de composition ne sont d'une part pas constantes tout le long de l'axe du fil et varient d'un fil à l'autre. De plus, par rapport à nos conditions de

croissance (vitesses de croissance et de rotation de 2 nm/min et 5 tour/min respectivement), la modulation liée à cet effet géométrique serait de 0.7-0.8 ML. Dans notre cas, nous observons une période d'environ 5 ML sur nos images STEM-HAADF Figure 4.28. Les pics satellites autour des réflexions (0002) et (0004) de la Figure 4.18a indiquent une période de modulation de 15 ML. Ces deux valeurs, bien que différentes (ce n'est pas le même échantillon ni les mêmes flux), sont du même ordre de grandeur, mais pas avec celui de la valeur trouvée avec une origine géométrique.

En définitive, cette modulation de composition à l'échelle atomique le long de l'axe du fil est tout à fait similaire à celle observée dans les couches 2D. Nous pouvons l'expliquer par un phénomène de réservoir, de manière similaire à notre explication pour la transition d'AlN à  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , l'incorporation d'un plan riche en un élément le vidant préférentiellement par rapport à l'autre élément. Nous pensons néanmoins que l'Al s'incorpore toujours un peu plus préférentiellement puisque nous voyons sur les images d'HRSTEM Figure 4.28 que les derniers 5 nm présentent un contraste plus clair, indiquant un  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  plus riche en Ga. Cela est probablement dû au fait qu'une fois les caches fermés, les flux sont coupés, mais le plasma d'azote reste allumé. Or le cache de cette cellule n'est pas étanche<sup>16</sup>. Ainsi s'il reste des adatoms en surface non incorporés, ils vont réagir avec les atomes d'azote actif résiduels et légèrement poursuivre la croissance. Comme nous voyons 5 nm d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  riche en Ga, cela signifie qu'une quantité non négligeable de Ga était accumulée sur la facette supérieure du fil.

Ce mécanisme de réservoir peut aussi expliquer l'observation d'une alternance de sections d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  riches en Al et riches en Ga sur de plus grandes longueurs, comme nous l'avons observé sur le fil 1 de l'échantillon "50 %" de la première série (Figure 4.8).

Les échantillons de la première série, réalisés avec un rapport des flux métalliques riches en Ga, ne présentent pas de section AlN (Figures 4.8 et 4.31a). L' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  se forme alors directement sur le GaN, car d'après notre modèle, il y a suffisamment de Ga en haut du fil pour contrebalancer l'incorporation préférentielle de l'Al. La structure de ces fils est similaire à celle observée par Allah et al. [All12], qui, pour des fils jusqu'à 50 % d'Al, n'observent pas de section d'AlN au dessus de la base de GaN.

La cathodoluminescence des fils à 29 % d'Al de la deuxième série (Figure 4.25b) présente une luminescence homogène selon le diamètre du fil dans les zones ③ et ④, indiquant que l'alliage y est plus homogène que dans la zone de nucléation de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (zone ②). Un gradient axial est observé pour tous les fils regardés en CL de cet échantillon. Il est tout à fait cohérent avec le mécanisme proposé ci-dessus. D'autres échantillons étudiés en CL ne le présentent pas, comme par exemple les échantillons "80 %" de la première et deuxième série, dont les cartographies de CL sont présentées Figures 4.11 et 4.23 respectivement. Cela est sûrement lié au fait que la section d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est plus courte et que le bord de bande est difficilement visible à 150 K.

Allah et al. [All12] déduisent aussi un gradient de leur analyses EDX, mais inversé par rapport à nous. Ils l'expliquent par le fait que, à cause de l'augmentation de l'effet d'ombrage par l'augmentation du diamètre des fils, de moins en moins d'atomes arrivent sur les flancs. Cela induit en particulier une diminution de la quantité d'adatoms de Ga diffusant jusqu'au sommet, et donc une diminution de la composition en Ga des fils. Le fait que cette observation ait été faite sur des fils sans section AlN et deux fois plus longs peut expliquer cette contradiction. Des études supplémentaires sont donc nécessaires.

16. La preuve en est que le substrat de Si nu se niture avec le plasma d'azote allumé mais le cache fermé.

Nous avons montré au tout début du chapitre que l'alliage moyen des fils suit le rapport des flux métalliques (Figure 4.4). La suite des analyses a montré que c'est plus compliqué, et qu'en fait, c'est plutôt uniquement le haut des fils qui présente cette composition. Ces derniers résultats sont cohérents avec le type d'analyses pratiquées. En effet, la photoluminescence comme la spectroscopie Raman ne sondent que la première centaine de nanomètre, donc bien la partie supérieure des fils. La composition des fils en régime stationnaire semble ainsi être fixée grâce à un équilibre du système entre la quantité de gallium arrivant au sommet du fil et l'incorporation préférentielle de l'Al comparée à celle du Ga.

Ces observations sont cohérentes avec la littérature. Park et al. [Par06b] montre que l'augmentation du flux d'Al induit une augmentation de la composition en Al, sur une plage entre 0 et 15 %, tandis que Ristic et al. [Ris02a, Ris02b] montre que la composition suit aussi le rapport des flux métalliques nominaux avec un léger excès d'Al. Ils expliquent ce dernier point par une plus grande désorption du Ga.

Cependant la largeur des pics de diffraction de rayons X de la Figure 4.5 et de ceux de luminescence (Figure 4.7b), les variations des fréquences Raman en résonance Figure 4.30, et des contrastes STEM (Figure 4.8) montrent clairement qu'il existe une grande variété de composition dans les échantillons. Ainsi la détermination de la composition faite sur un ensemble de fils ne donne qu'une tendance. Les raisonnements tenus initialement au début de ce chapitre sont sûrement trop simples. De nombreux autres mécanismes sont sûrement en jeu lors de la croissance, en plus de ceux déjà invoqués, comme la diffusion de l'Al sur les plans *m* de l'AlN qui peut ne pas être nulle (K. Hestroffer le montre pour l'Al sur le GaN, mais rien n'a été démontré sur l'AlN [Hes12a]). Ainsi la composition finale peut être difficile à prévoir dans l'état actuel des connaissances. Même si une tendance similaire entre les flux et la composition des flux se retrouve dans la littérature, la généralisation de ce résultat à des conditions de croissance plus variées demande d'autres expériences, en variant par exemple le rapport du flux d'aluminium sur celui d'azote.

#### 4.4.2.3 Forme des fils

Dans nos observations STEM de nos nanofils, nous avons remarqué que les fils avaient une forme conique juste au dessus de la base de GaN, le diamètre étant ensuite constant. Parfois, la section d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, après le changement brutal de composition, a aussi cette forme. Cela est particulièrement frappant sur l'échantillon de la première série réalisé avec un rapport des flux métalliques de 80 %, sur le fil 1 de la Figure 4.8. Enfin, la coquille autour de la base de GaN voit son diamètre augmenter en allant vers l'interface GaN/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (voir Figure 4.8 échantillon 29 %, et Figure 4.9).

Cette forme est similaire aux observations de Allah et al. pour l'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N [All12] et K. Hestroffer pour l'AlN [Hes12a]. Elle est expliquée par la somme de deux effets : la faible diffusion des adatoms sur les flancs des fils et l'effet d'ombrage. Si une espèce diffuse peu sur les flancs, elle s'y incorpore, ce qui conduit à une augmentation du diamètre du fil. Cette augmentation de diamètre a lieu uniquement sur la hauteur du fil qui n'est pas ombrée par les fils voisins. Comme la hauteur des fils augmente, les parties les plus basses des bases de GaN sont rapidement dans l'ombre du fil voisin, si bien que la coquille n'y grossit plus, et reste donc fine. Plus on s'approche du haut des bases de GaN, plus les flancs reçoivent de grande quantité d'atomes et la coquille est d'autant plus épaisse. Par contre, les flancs de la zone Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N reçoivent des atomes pendant une durée identique quelque soit la position considérée. Ainsi l'épaisseur de la coquille devrait être constante, sauf très proche du sommet. Or à ce phénomène s'ajoute l'augmentation du diamètre des fils, qui conduit à une augmentation de l'effet d'ombrage.

Les calculs appliqués à nos paramètres expérimentaux, du modèle géométrique de K. Hestroffer [Hes12a], qui tient compte de la distance entre fils et de leur diamètre (60 nm et 20 nm respectivement), de l'angle de la cellule d'Al par rapport à la normale au substrat ( $28^\circ$ ), de la hauteur initiale des fils de GaN (300 nm), de la vitesse de croissance axiale et radiale (0.0038 nm/s et 0.038 nm/s respectivement), ainsi que du temps de croissance (4500 s), montrent que l'on obtient une structure conique, avec un angle de divergence de  $3^\circ$ . La mesure de cet angle sur le fil 1 de l'échantillon "80%" de la Figure 4.8 donne  $4^\circ$ , ce qui est cohérent avec le modèle. Le modèle démontre aussi qu'à partir d'une certaine hauteur, le diamètre du fil devient constant, car il n'est jamais soumis au phénomène d'ombrage pendant la croissance, ce que nous observons bien. Ainsi la forme du fil est bien expliquée par un modèle géométrique sans diffusion de l'Al.

Le fait que la section d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  a aussi cette forme conique, avec un angle similaire, montre que le Ga suit aussi ce modèle géométrique, et qui signifie qu'il ne diffuse pas totalement (en tout cas, moins que s'il était seul, car les fils de GaN pur n'ont pas cette forme). Pour quantifier tous ces effets et comprendre entièrement la croissance, il faudrait faire des expériences supplémentaires, par exemple en étudiant la croissance des fils pas à pas ou en changeant les angles des cellules par rapport à l'axe des fils.

#### 4.4.2.4 Contrainte de la base

Nous avons noté à plusieurs reprises que la base de GaN présentait des caractéristiques différentes par rapport à des fils relaxés. Cela a été observé en spectroscopie Raman, par un décalage de quelques  $\text{cm}^{-1}$  de la vibration  $E_{2h}$  (Figure 4.3b), ou en diffraction RX, par un paramètre de maille  $c$  0.6 % plus petit que le paramètre de maille du GaN relaxé (Figure 4.5). Ces observations sont cohérentes avec l'observation d'une coquille riche en Al autour du cœur en STEM (Figures 4.8, 4.9 et 4.21).

Nous avons aussi observé qu'en général la base ne luminescrait pas. Nous l'avons en particulier noté dans les observations de CL<sup>17</sup>. Cet effet peut s'expliquer par la présence d'une coquille d'AlN entourant la base. K. Hestroffer [Hes12a] montre en effet une diminution constante de la photoluminescence de nanofils de GaN avec l'augmentation de l'épaisseur de la coquille d'AlN. Cela est plutôt contraire à ce qu'on pouvait s'attendre et aux observations de Rigutti et al. [Rig11], au regard des propriétés d'une coquille en terme de passivation de surface des fils que nous connaissons (cf Paragraphe 1.2.4, Page 35), mais nous obtenons ici le même résultat. Une explication possible peut être la contrainte engendrée sur le GaN par la coquille [Hes12a].

#### 4.4.3 Modèle de croissance

Les schémas de la Figure 4.32 résument la morphologie des fils et le modèle de croissance que nous proposons, basés sur nos observations expérimentales et nos interprétations présentées ci-dessus. Ces schémas sont simplifiés et ne tiennent pas compte de la morphologie complète des fils (forme conique en particulier). Ce mécanisme aboutit à la formation de nanofils dont les principaux traits de morphologie sont repris sur l'image de microscopie électronique en (e).

#### 4.4.4 Perspectives

Pour mettre au jour les inhomogénéités que nous supposons (amas d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  dans AlN ou dans une matrice d'un  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  d'une autre composition), nous avons à plusieurs reprises mentionné le fait que du STEM haute résolution pourrait être utile, même si nous sommes

17. Nous l'observons aussi en PL, pour laquelle nous notons cependant que la luminescence du bord de bande du GaN peut être observée en augmentant sensiblement la puissance du laser.

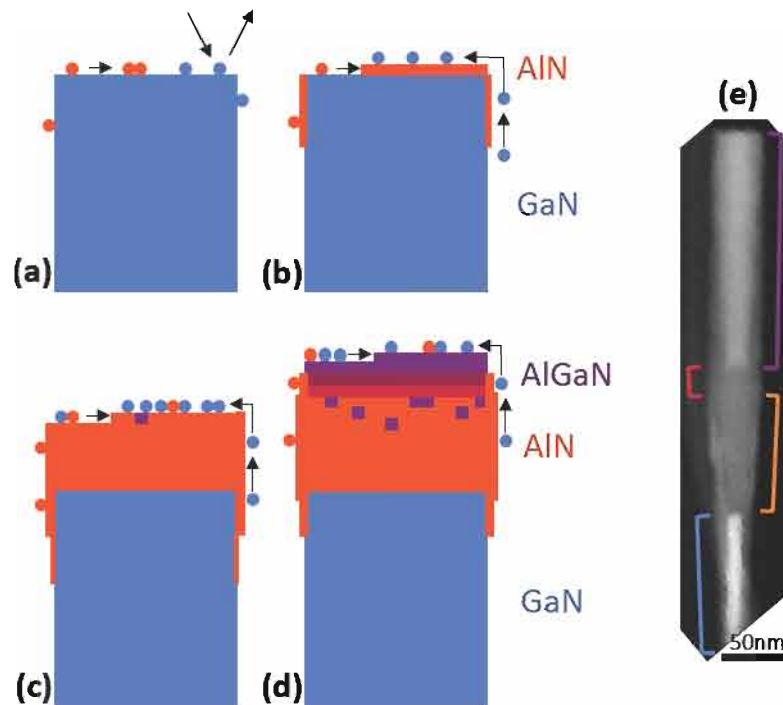


FIGURE 4.32: (a-d) Schéma du modèle de croissance proposé pour la croissance des nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . (a) et (b) Arrivée des atomes de Ga et d'Al au sommet de la base de nanofils de GaN. Ga-N étant moins stable que Al-N, Ga est plus sujet à la désorption, tandis que l'AlN est formé préférentiellement. Les atomes de Ga qui n'ont pas désorbé, s'accumulent sur la facette supérieure du fil. (c) et (d) Ga devenant en excès par rapport à l'Al, la probabilité de former la liaison Ga-N augmente, si bien que, à un moment donné, la formation d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  peut avoir lieu, d'abord petit à petit, puis brutalement, avec persistance d'un gradient de composition, jusqu'à atteindre la composition des flux nominaux. Ce mécanisme permet d'expliquer la morphologie des fils reprise sur l'image (e) de microscopie électronique. La section d'AlN est plus ou moins longue suivant le rapport des flux métalliques et la température de croissance.

confrontés à la vision projetée de la microscopie électronique, qui moyenne les contrastes sur l'épaisseur. Ainsi voir quelques atomes de Ga dans une colonne atomique d'Al pourrait être très difficile. Les observations faites Paragraphe 4.3.3 n'ont pas permis de mettre en évidence d'amas, mais il faudrait étendre ces observations dans le futur. La détermination de leur composition précise est aussi une tâche ardue. Nous avons employé la spectroscopie EDX. Pour être spatialement plus précis, l'utilisation de la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS) pourrait être développée<sup>18</sup>. Très peu de littérature utilise cette technique sur l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , mais on peut citer les travaux d'Amari et al. [Ama11]. L'EELS a l'avantage d'avoir une résolution spatiale pouvant aller jusqu'à la colonne atomique, contrairement à l'EDX, pour laquelle la diffusion des électrons et photons X la détériore. Pour remédier à cet effet de moyenne dû à la projection, nous pourrions aussi envisager de faire des coupes transverses des fils, par amincissement standard (polissage mécanique et bombardement ionique) [Hei13], par FIB (Focused Ion Beam)<sup>19</sup>, ou par ultramicrotomie<sup>20</sup>.

En vue d'améliorer l'homogénéité des fils, une possibilité pourrait être de diminuer la température de croissance des fils. Nous avons vu que l'essai réalisé avec un rapport de flux riche en Al

18. même si de l'EDX à résolution atomique devient maintenant possible.

19. Même si nous pouvons être confrontés au problème de détérioration du matériau par amorphisation sur une cinquantaine de nm, soit le rayon de nos fils.

20. Cette technique a été utilisée dans les arséniures et les phosphures, plus mous que les nitrures, pour réaliser des coupes perpendiculairement à l'axe des fils [Wag10].



semblait concluant, avec la disparition de la partie AlN Figure 4.31b. Cependant les propriétés optiques mesurées sur cet échantillon ne présentent pas de caractéristique bien différente. Il ne semble par conséquent pas que ces conditions améliorent l'homogénéité à l'échelle locale. Cependant cette piste semble à examiner plus en détail. Afin de mieux équilibrer la diffusion des deux éléments III tout en maintenant une température de croissance relativement basse, on pourrait envisager l'utilisation d'un surfactant. L'ajout d'In a montré son efficacité dans ce sens pour les couches 2D de GaN ou d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  [Wid98, Mon03a] et pour les nanofils de GaN [Lan08].

Nous nous sommes aussi parfois demandés si les inhomogénéités observées étaient à l'échelle d'un fil ou de fil à fil. L'inhomogénéité entre fils provient probablement d'une différence d'environnement d'un fil à l'autre liée à des variations de densité locale. Ces dernières modifient le phénomène d'ombrage sur chaque fil et ainsi la quantité d'atomes arrivant sur les flancs, et cela explique certains aspects de la morphologie de nos fils. Ce phénomène peut aussi être asymétrique autour de la circonférence du fil et induire une coquille asymétrique comme sur le fil 2 de l'échantillon "50%" de la première série (Figure 4.8). Cette dissymétrie induit une contrainte anisotrope, comme c'est le cas pour les fils cœur-coquille GaN-AlN [Hes10] et peut modifier l'incorporation du Ga et de l'Al. Afin d'homogénéiser la croissance d'un fil à l'autre, il faudrait que tous les fils soient régulièrement espacés. Pour cela, la croissance sélective avec un masque (Selective Area Growth - SAG) est bien adaptée. La technique est maintenant au point dans la littérature pour la croissance de fils de GaN comme rappelé Paragraphe 1.3.1.1. Des essais ont été réalisés par K. Hestroffer, mais demandent à être poursuivis. Cette technique permettrait aussi de facilement fixer la densité des fils. Cependant la densité finale était aussi un moyen pour nous de savoir avec précision que nous étions à la même température de croissance pour nos échantillons. Il faudra donc trouver un autre moyen de contrôle aussi précis. Le problème de la couche 2D disparaîtrait en choisissant un masque sélectif au Ga comme à l'Al, mais un tel masque n'a pas été mis au point à notre connaissance.

Nous avons montré que la composition des fils était fixée, en régime stationnaire, par le rapport des flux métalliques  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Ga})$ . Ce résultat est en accord avec les quelques publications sur le sujet. Cependant des expériences préliminaires que j'ai entreprises montrent que ce n'est peut-être pas toujours le cas, et que le rapport des flux totaux (azote compris) a sûrement son importance. Ainsi il faudrait explorer d'autres conditions expérimentales et déterminer la composition réelle des fils (et pas seulement les propriétés de luminescence), pour comprendre complètement la composition des fils. La composition réelle pourrait être déterminée plus précisément grâce à une meilleure homogénéité des fils entre eux (point précédent) et par des mesures plus quantitatives en EDX (utilisation d'un standard, correction de l'épaisseur, ...), ou améliorées en spectroscopie Raman (en reportant les fils sur un autre substrat, amorphe) ou en diffraction RX (en réalisant la croissance de fils mieux orientés, en utilisant un buffer d'AlN par exemple). Afin de comprendre les différents phénomènes présents et la forme des fils, des calculs pourraient être entrepris. Les calculs de Jindal et al. [Jin08, Jin09b] sont faits sur les trois types de facettes des nanofils ((001),  $(1\bar{1}00)$  et  $(11\bar{2}0)$ ), mais l'influence de la présence des différents éléments en même temps sur la surface n'est pas pris en compte. Or on sait que dans les couches 2D, le gallium favorise sa diffusion [Tar97, Dau00, Mul01, Gog04b], il pourrait donc favoriser aussi celle de l'aluminium (ou bien l'aluminium freiner celle du gallium).

Les nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  sont une première étape en vue de la réalisation d'hétérostructures  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  émettant dans l'UV. Cela suppose de pouvoir bien contrôler la composition des insertions tout comme des barrières. En effet, l'énergie d'émission d'une insertion

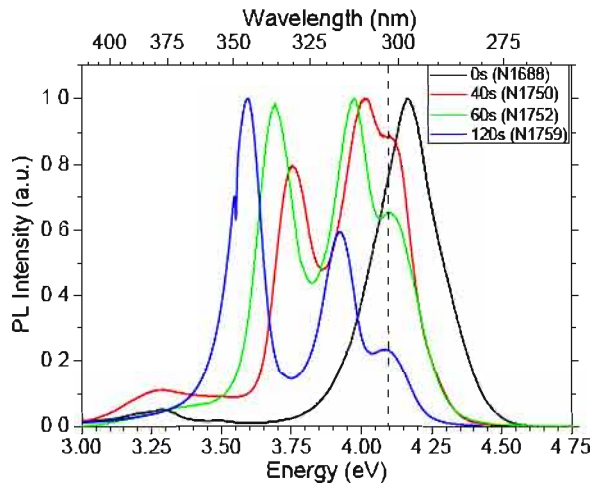


FIGURE 4.33: Spectres de photoluminescence d'échantillons de nanofils denses d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  avec un flux de 50% dans les flux métalliques contenant une insertion de GaN (avec un temps de croissance de 40, 60 et 120 s), comparés au spectre de nanofils sans insertion avec les mêmes conditions de croissance ( $\lambda_{exc} = 244 \text{ nm}$ ).

varie avec son épaisseur, sa composition, mais aussi la composition des barrières, supérieures et inférieures. Vu les inhomogénéités au sein des fils que l'on vient de voir, cela s'avère une tâche difficile. Nous avons fait un premier essai de fils d' $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  comprenant une insertion de GaN, avec différentes épaisseurs d'insertion suivant l'échantillon<sup>21</sup>. Nous avons observé sur les spectres de luminescence trois bandes (voir Figure 4.33). L'une était fixe quelle que soit l'épaisseur de l'insertion (mise en évidence par des traits pointillés), à la même position que les fils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , et est donc attribuée au fil-barrière. Les deux autres bandes se décalent ensemble vers le rouge avec l'augmentation de l'épaisseur de l'insertion. Nous les attribuons de ce fait à la luminescence des insertions. Nous expliquons l'observation de deux bandes pour les insertions par des barrières différentes d'un fil à l'autre. Suivant que l'insertion soit dans une zone d' $\text{AlN}$  ou dans une zone  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , cela nous donne deux populations d'insertions, luminescant à deux énergies différentes. Aucune observation STEM n'a été faite afin de confirmer cette hypothèse, mais cela mérite de s'y intéresser. Notons qu'un stagiaire du laboratoire NPSC en 2012 (R. Estivill) a regardé d'autres échantillons du même type et que ceux-ci présentaient effectivement une différence de composition entre la barrière inférieure et supérieure. Une autre difficulté à surmonter en vue de la fabrication de nanofils avec des insertions d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est le contrôle, en plus de la composition, de l'épaisseur. Dans notre étude, nous n'avons pas du tout étudié les variations de longueur des parties  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  en fonction de la composition et de la température, mais nous pouvons observer des variations, qu'il est nécessaire de comprendre.

*Pour conclure, nous avons mené une des premières études systématiques sur la croissance par MBE de nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , sur une grande plage de composition (30-100%). Par rapport aux études précédentes, afin de mieux caractériser nos échantillons, nous avons supprimé la présence de la couche 2D à la base des fils en utilisant une base de fils de GaN dont la densité est contrôlée au mieux pour tirer parti de l'effet d'ombrage. Nous avons montré que les fils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ne présentaient pas de dislocation mais n'avaient pas les caractéristiques d'un alliage de nitrure métallique parfaitement désordonné. Si la température de croissance est similaire à la température de croissance des fils de GaN et les flux plus riches*

21. Temps de croissance : 2h pour la partie basse d' $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ ; 40, 60 et 120 s pour l'insertion (avec  $\phi_{Ga}/\phi_N = 1/4$ ), et 30 min pour la partie haute d' $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ . Les conditions de croissance de l' $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  sont identiques à celles de l'échantillon N1628 (cf Tableau 4.1).

en Al qu'en Ga, nous observons d'abord une section du fil en AlN pur. Au fur et à mesure de la croissance, du Ga s'incorpore, d'abord sous forme d'amas, puis de manière continue. La section d' $Al_xGa_{1-x}N$  présente souvent un gradient allant vers des compositions plus riches en Ga, jusqu'à atteindre une composition proche du rapport des flux métalliques  $Al/(Al+Ga)$ . Si la température est plus faible ou les flux plus riches en Ga, le fil est uniquement en  $Al_xGa_{1-x}N$ , aussi de composition fixée par les flux.

Nous expliquons la morphologie de ces fils par un modèle de croissance gouverné par la cinétique, influencée par l'incorporation préférentielle de l'Al et la diffusion privilégiée du Ga.

Les inhomogénéités à l'échelle macroscopique ou nanoscopique contrôlent les propriétés optiques, caractérisées par des états localisés. Ces états sont soit liés aux inhomogénéités inhérentes à l'alliage, soit liés à des amas d' $Al_xGa_{1-x}N$  formant comme des boîtes quantiques.

Ce travail a fait l'objet de 3 publications :

- A. PIERRET, C. BOUGEROL, S. MURCIA-MASCAROS, A. CROS, H. RENEVIER, B. GAYRAL, et B. DAUDIN, *Growth, structural and optical properties of AlGa<sub>x</sub>N nanowires in the whole composition range*. Nanotechnology **24**(11), 115704 (2013).
- A. PIERRET, C. BOUGEROL, B. GAYRAL, M. KOCIK, et B. DAUDIN, *Probing alloy composition gradient and nanometer-scale carrier localization in single AlGa<sub>x</sub>N nanowires by nanocathodoluminescence*. Nanotechnology **24**(30), 305703 (2013).
- A. PIERRET, C. BOUGEROL, M. DEN HERTO, B. GAYRAL, M. KOCIK, H. RENEVIER, et B. DAUDIN, *Structural and optical properties of  $Al_xGa_{1-x}N$  nanowires*. Physica status solidi (RRL) **7**(10), 868 (2013).



## Nanostructures de BN

Dans ce dernier chapitre, nous allons nous focaliser sur les nanostructures de nitrure de bore, présentement les nanofeuillets (Paragraphe 5.1) et les nanotubes (Paragraphe 5.2). La compréhension de leur propriétés optiques se fait sur la base des connaissances acquises sur le matériau massif, détaillées dans le Chapitre 3. Cela nous permettra de mettre en évidence l'influence de la réduction de dimensionnalité dans le BN, en regard de ce qui se passe dans les matériaux semiconducteurs habituels, comme par exemple dans les nitrures standard présentés au début du Chapitre 3.

### Sommaire

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 5.1     | Les nanofeuillets de BN . . . . .   | 167 |
| 5.1.1   | Etude structurale des échantillons exfoliés . . . . .                                       | 168 |
| 5.1.2   | Recombinations excitoniques dans les feuillets de BN . . . . .                              | 169 |
| 5.2     | Les nanotubes de BN . . . . .   | 173 |
| 5.2.1   | Etat des connaissances de leurs propriétés optiques avant le début de cette thèse . . . . . | 173 |
| 5.2.2   | Etude en cathodoluminescence des tubes multiparois . . . . .                                | 175 |
| 5.2.2.1 | Variabilité de l'intensité de luminescence entre tubes . . . . .                            | 176 |
| 5.2.2.2 | Inhomogénéités à l'échelle du nanomètre . . . . .   | 178 |
| 5.2.3   | Structure des tubes multiparois . . . . .   | 180 |
| 5.2.3.1 | Leur structure d'après la littérature . . . . .   | 180 |
| 5.2.3.2 | Etude en mode champ clair et champ sombre . . . . .   | 182 |
| 5.2.3.3 | Etude en mode tomographie . . . . .   | 185 |
| 5.2.4   | Corrélation propriétés de cathodoluminescence et structure . . . . .                        | 187 |
| 5.2.5   | Etude en photoluminescence sur des ensembles de tubes multiparois . . . . .                 | 191 |
| 5.2.6   | Discussion sur les propriétés de photoluminescence des tubes multiparois . . . . .          | 192 |
| 5.2.6.1 | Transitions DAP et libre-lié . . . . .  | 192 |
| 5.2.6.2 | Etats localisés . . . . .   | 197 |
| 5.2.7   | Nanotubes de BN avec peu de feuillets . . . . .   | 198 |
| 5.2.7.1 | Nanotubes de quelques feuillets de l'équipe de C. Park . . . . .                            | 198 |
| 5.2.7.2 | Nanotubes monoparoi de l'Onera . . . . .  | 200 |

### 5.1 Les nanofeuillets de BN

Nous avons vu au Paragraphe 3.2 que les propriétés optiques du nitrure de bore hexagonal étaient particulières. Les spectres de luminescence sont dominés par deux bandes, appelées S et D, la première étant attribuée aux excitons et la seconde à des excitons piégés sur des défauts



cristallins. Au vu des calculs et de la mesure de l'énergie de liaison de l'exciton que nous avons déterminée à 380 meV, l'exciton est très localisé. Si nous appliquions le modèle de Wannier, le rayon de Bohr de l'exciton serait de 4 Å, soit de l'ordre de grandeur de la distance inter-plan. Les calculs ab-initio, dont les résultats ont été présentés en 1.2.4 Page 21, indiquent aussi que l'extension spatiale de la fonction d'onde reste dans un plan (voir Figure 1.10 [Wir05, Arn06, Arn08, Wir08]). Afin de compléter et affiner notre compréhension des excitons dans le h-BN, l'effet de la réduction de l'épaisseur jusqu'à la monocouche doit être analysé. Comme nous l'avons présenté dans les Paragraphes 1.3.1.2 et 1.3.2.2, la fabrication de nanofeuillets n'en est qu'à ces débuts, poussée par les développements sur le graphène. De plus, il y a très peu d'études sur les propriétés optiques, la plupart ne concernant que l'absorption à 300 K, et celles sur les propriétés de luminescence étant encore plus restreintes et peu approfondies [Li12, Wan12b] (voir Paragraphe 1.2.4). Ce peu d'études indiquent tout de même que le gap et la luminescence sont dans la même plage d'énergie que pour le h-BN massif. Ainsi nous avons pu utiliser les mêmes installations expérimentales que pour le h-BN.

Pour être sûr d'observer uniquement l'effet de la réduction de l'épaisseur sur le matériau, nous sommes partis du matériau massif que nous avons exfolié. La poudre de Saint-Gobain présentant des propriétés optiques à l'état de l'art et étant disponible en grande quantité, nous sommes partis de cet échantillon, qui a été exfolié au LPA suivant la méthode présentée Paragraphe 1.3.3. Les plaquettes sont ainsi déposées sur un substrat de 90 nm de SiO<sub>2</sub> sur Si. Le repérage se fait au préalable par microscopie optique, afin d'identifier les zones les plus fines. En effet, le contraste, pour une épaisseur de SiO<sub>2</sub> et une longueur d'onde données, est proportionnel à l'épaisseur de la plaquette [Gor11]. Cependant cette méthode n'est pas très précise pour le BN, car pour les épaisseurs les plus faibles, le contraste est trop faible (au contraire du carbone). Ainsi la mesure de l'épaisseur a été faite par microscopie à force atomique (atomic force microscopy - AFM). Ces plaquettes ne faisant que quelques micromètres dans le plan, nous avons analysé leur luminescence par cathodoluminescence dans un MEB au GEMaC à 20 K. Afin de minimiser l'effet d'irradiation, nous avons enregistré les spectres en mode balayage rapide du faisceau sur un rectangle de 1.5×1.2 μm<sup>2</sup>. Cette étude a été réalisée pendant le stage M2 de Jorge Loayza en 2012.

### 5.1.1 Etude structurale des échantillons exfoliés

L'étude par AFM a été faite au LPA par A. Betz avant les mesures de CL, puis au GEMaC par J. Loayza, B. Bérimi et J. Barjon pour les images les plus résolues, après la CL. Un Scanning Probe Microscope Brukers Dimension 3100 a alors été utilisé en mode contact intermittent ("tapping mode") avec une pointe commerciale MPP-11100.

Plusieurs fragments ont été analysés dont nous présentons trois exemples représentatifs, nommés A, B et C, sur les images AFM de la Figure 5.1. Nous avons ainsi pu observer leur état de surface et déterminer leur épaisseur. Nous voyons que les plaquettes sont bien disposées à plat sur la surface du SiO<sub>2</sub>. Cependant leur surface présente une certaine rugosité due probablement à la présence de fragments de colle du scotch utilisé pour l'exfoliation. Quelques trous de 10 à 100 nm de diamètre sont aussi visibles. Nous ne savons pas s'ils étaient déjà présents dans le matériau massif ou s'ils sont dus à l'exposition aux électrons, comme il a été reporté dans la littérature sur l'exfoliation par gravure par faisceau électronique (Paragraphe 2.2 Page 63 [Jin09a, Mey09, Sue12, Pan12, Ale12]).

Afin de déterminer leur épaisseur, nous avons mesuré des profils AFM sur les bords des plaquettes. Cependant, à cause de la présence d'eau entre l'échantillon et le substrat, comme expliqué au Paragraphe 1.3.3, l'épaisseur est surestimée et nous avons dû adapter notre stratégie.

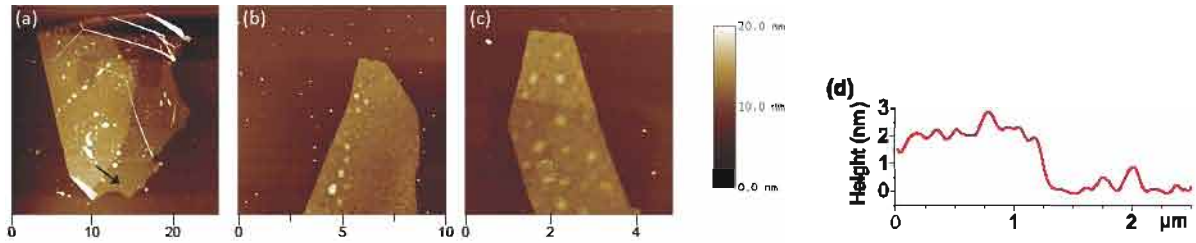


FIGURE 5.1: Images AFM des couches de h-BN exfolié transférées sur le substrat de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  : échantillon (a) A, (b) B et (c) C. L'unité des échelles des images est le micromètre. (d) Profil pris au niveau de la partie repliée de la plaquette A, le long de la flèche indiquée en (a).

|                                  | Echantillon A     | Echantillon B     | Echantillon C     |
|----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Épaisseur moyenne (nm)           | $2.1 \pm 0.1$ (5) | $2.8 \pm 0.4$ (5) | $3.4 \pm 0.3$ (4) |
| Nombre de couches atomiques (ML) | $6 \pm 1$         | $8 \pm 2$         | $10 \pm 2$        |

TABLEAU 5.1: Résumé des mesures AFM d'épaisseur sur les couches exfoliées présentées Figure 5.1. Le nombre de mesures sur lesquelles la moyenne a été calculée est indiqué entre parenthèses.

Pour cela nous avons tiré profit de la géométrie particulière de la plaquette A. Une partie de cette plaquette étant repliée sur elle-même, la mesure au niveau de la zone de pliage donne une valeur de l'épaisseur indépendante de l'épaisseur d'eau intercalée (représenté par une flèche sur la Figure 5.1a). Nous avons ainsi déterminé que cette plaquette faisait 2.1 nm (valeur moyennée sur neuf mesures le long de la marche, voir le profil Figure 5.1d). L'écart à la moyenne est inférieur à 0.33 nm, qui est la distance inter-plans le long de l'axe  $c$  dans le h-BN, indiquant une bonne homogénéité de l'épaisseur du nanofeuillet A. Cette hauteur nous donne le nombre de monocouches de BN, déterminé à 6. Ensuite, en mesurant l'épaisseur en bord de plaquette, nous avons pu en déduire l'épaisseur d'eau, trouvée égale à  $1.9 \text{ nm} \pm 0.25 \text{ nm}$  (moyenne sur sept mesures). En prenant comme référence cette épaisseur d'eau, considérée comme homogène sur tout le substrat, nous avons pu déterminer que les fragments des deux autres plaquettes, B et C, ont des épaisseurs correspondant à 8 et 10 couches atomiques respectivement. Ces mesures sont résumées dans le Tableau 5.1.

On peut remarquer que les zones imagées pendant les acquisitions de CL apparaissent comme des rectangles plus sombres sur les images AFM, ce qui indique une hauteur plus faible à cet endroit. Cela peut être expliqué par la gravure par faisceau électronique du h-BN. Cependant comme nous observons ce même effet sur la hauteur du  $\text{SiO}_2$ , nous pensons que c'est plus probablement une réduction du volume de silice amorphe sous irradiation, phénomène bien connu dans la littérature [Kal96]. Néanmoins, la gravure du BN est probable et peut même être favorisée par la présence de glace sous la plaquette, comme cela a été reporté pour le graphène [Gar12].

### 5.1.2 Recombinations excitoniques dans les feuillets de BN

Les spectres relatifs à ces trois couches exfoliées sont visibles sur la Figure 5.2 et comparés au spectre de CL du cristal HPHT (de la Figure 3.18).

La première caractéristique de ces spectres est que l'intensité globale de luminescence a fortement décliné par rapport au matériau massif et décroît en fonction de l'épaisseur. Ce fait n'est pas étonnant sachant que pour des échantillons d'épaisseur nanométrique, le faisceau d'électron traverse entièrement la couche, et que la génération de paires électron-trou est directement

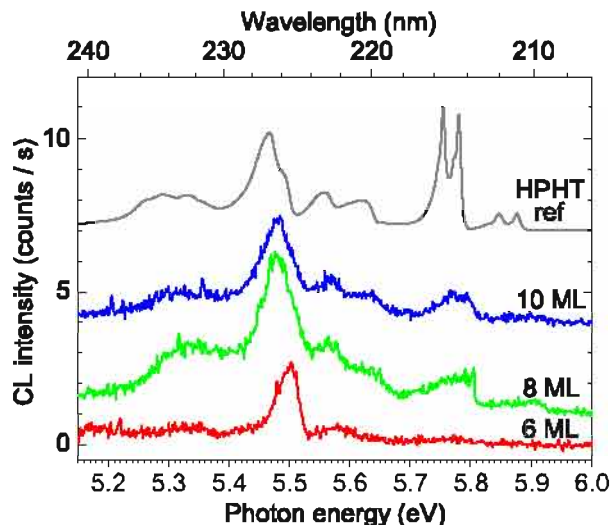


FIGURE 5.2: Spectres des nanofeuillets de h-BN exfoliés A (6 ML), B (8 ML) et C (10 ML) comparé au spectre normalisé de référence du cristal HPHT. La ligne de base des spectres a été décalée par souci de clarté.

proportionnelle à l'épaisseur traversée.

Il n'en reste par moins remarquable d'observer de la luminescence pour des échantillons aussi minces. En effet, comme nous l'avons présenté au Paragraphe 1.2.4 Page 35, dans les semiconducteurs standard, tels que les III-V ou les II-VI, de taille nanométrique (nanofils, quantum dots colloïdaux, ...), le rapport surface sur volume est très grand. Les effets de surface (liaisons pendantes, atomes adsorbés, ...) expliquent les changements observés sur les propriétés du nanomatériau : recombinaisons non radiatives à la surface, distorsions des bandes. Cela conduit à la réduction de la luminescence pour les matériaux de taille les plus petites, ou à l'apparition de nouvelles bandes comme nous l'avons vu au début du Chapitre 3 sur les nanofils nitrure. Dans le h-BN, au vu des nos résultats, ces effets de surface semblent réduits, probablement à cause de la structure  $sp^2$  et de la forte localisation des excitons à l'échelle de la couche atomique.

En second lieu, les spectres de CL des échantillons exfoliés sont dominés par les raies D4 et D2. Les raies S3-S4 et S1-S2 sont plus faibles et non résolues, mais sont clairement attribuées par comparaison avec le spectre de référence du cristal HPHT. Si on compare plus attentivement ces spectres, on constate que la raie D4 est progressivement décalée vers les hautes énergies, passant de 5.471 eV pour le spectre de référence à 5.479, 5.477 et 5.499 eV pour les couches exfoliées C (10 ML), B (8 ML) et A (6 ML) respectivement. Pour les couches avec 8 et 10 ML, le décalage vers le bleu est observé pour la série D ainsi que pour les raies S, ce qui indique une modification intrinsèque de l'énergie d'émission (changement de la valeur du gap et/ou de l'énergie de liaison de l'exciton). Pour l'échantillon le plus fin, les raies de la série S ne sont pas observées, probablement à cause du trop faible rapport signal sur bruit.

Pour comprendre ces résultats, comme nous l'avons expliqué en Paragraphe 1.2.4.2, aucun calcul n'a été fait sur l'influence du nombre de couches dans des nanofeuillets de BN. Cependant, on peut se baser sur notre connaissance des propriétés excitoniques du h-BN (Paragraphe 1.2.2.1 Page 21 et Paragraphe 3.2), indiquant que l'exciton est fortement confiné au sein d'une monocouche [Arn06]. De ce fait, le confinement quantique ne se ferait sentir que pour les épaisseurs les plus faibles, inférieures à 6 ML, et donc les propriétés optiques des feuillets de BN seraient sensiblement les mêmes que celles du h-BN, ce qui est bien ce que nous observons. Pour expliquer le faible décalage en énergie de la luminescence, nous pouvons regarder le travail théorique de Wirtz et al. sur l'influence de l'écartement des feuillets de h-BN. Il montre que l'augmentation de la bande interdite (produisant un décalage vers le bleu) ainsi que de l'énergie de liaison de l'exciton (produisant un décalage vers le rouge), se compensent mutuellement avec l'augmenta-

tion de la distance inter-feuillets [Wir06]. Les calculs donnent un décalage de 200 meV vers le bleu, de l'ordre de grandeur de l'erreur dans ce type de calculs. Nos résultats montrent une faible augmentation (d'environ 30 meV) de l'énergie de recombinaison des excitons de la série D entre le massif et la plaquette la plus fine, ce qui est en bon accord avec les prédictions théoriques actuellement disponibles. Il serait intéressant d'avoir des calculs plus appropriés pour confirmer cette tendance.

Enfin, on constate que les recombinaisons excitoniques des nanofeuillets exfoliés sont toujours dominées par la série D. On peut utiliser le rapport D/S introduit au Paragraphe 3.2.2.1 pour quantifier cette observation. Au cœur des cristallites de départ, dans des conditions d'excitation similaires, ce rapport varie d'une cristallite à l'autre mais se situe toujours entre 0.2 et 0.5 (0.2 pour la cristallite étudiée au Paragraphe 3.2.2.1 - Figure 3.17c). Au contraire, sur ces trois plaquettes, ce rapport est de 4 dans les échantillons avec 8 et 10 ML (échantillons B et C) et est d'environ 10 dans l'échantillon de 6 ML (échantillon A), soit de deux ordres de grandeur supérieurs au matériau de départ. Cela indique une forte densité de défauts, a priori surprenante étant donnée la grande qualité des cristallites de départ, et le fait que l'exfoliation s'effectuant vraisemblablement sur un grain, la plaquette ne comprend pas de joint de grain.

Plusieurs causes peuvent être à l'origine de cet effet. Même si nous ne pouvons pas exclure la déformation induite par le gel de la couche d'eau pendant les expériences de CL à 20 K, la gravure du h-BN par le faisceau électronique n'est pas à exclure. Nous avons par exemple observé une évolution des spectres au fur et à mesure de l'exposition, ce qui indique que la structure du BN pourrait avoir été modifiée pendant ce temps, comme on peut le voir sur la Figure 5.3. Le deuxième spectre présente un meilleur rapport signal sur bruit, mais le rapport D/S a fortement augmenté, et ce malgré les précautions prises pour minimiser le taux d'irradiation. La question est aussi posée de la pertinence de la méthode d'exfoliation utilisée, qui peut endommager les couches et leur empilement. Une simple pression exercée sur le cristal suffit en effet à diminuer l'intensité de la série S au profit de la série D comme cela a été montré sur les cristaux HPHT [Wat06b]. Nous nous demandons aussi si le substrat est approprié, étant donné la rugosité et les charges de surface du substrat de silice utilisé en support, qui peuvent dégrader les propriétés du BN, à l'instar des dégradations observées sur le graphène [Gan11].

De plus amples calculs et expériences sont nécessaires pour connaître le comportement d'échantillons plus fins, ainsi que l'influence de la fabrication des échantillons (méthode d'exfo-

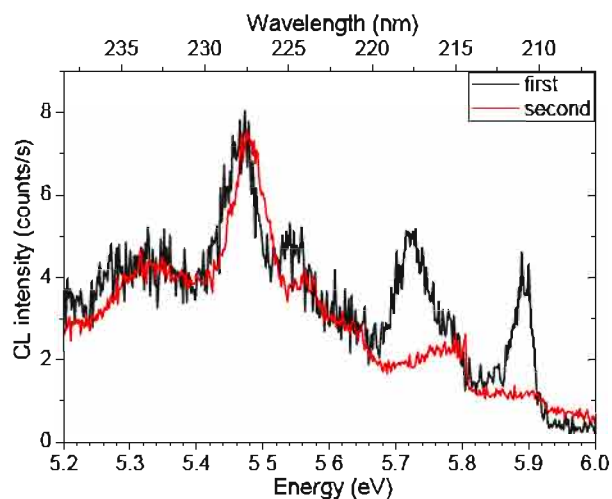


FIGURE 5.3: Evolution du spectre de l'échantillon B (8ML) avec le temps. Le premier spectre a été enregistré pendant 50 s et le deuxième 50 s plus tard pendant 300 s.



liation, substrat) sur les spectres obtenus. Ainsi il serait intéressant de regarder des échantillons présentant moins de couches et bien caractérisés par ailleurs, comme par exemple les échantillons obtenus par Gorbachev et al. [Gor11], qui sont exfoliés sur du  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  mais présentent entre 1 et 4 ML, ou des échantillons suspendus sur grilles TEM, comme par exemple ceux de l'équipe de P.M. Ajayan [Son10], de J. Kong [Shi10], de R.S. Ruoff [lsm12], ou de H.M. Cheng [Gao13], synthétisés par CVD et transférés sur grilles TEM. On peut aussi penser à exfolier directement sur grilles TEM en  $\text{SiO}_2$ , un support transparent aux électrons. L'intérêt d'étudier des échantillons sur grilles TEM est que l'on peut aussi analyser la structure cristallographique en parallèle, comme nous l'avons vu dans le Chapitre 4 pour les nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et comme nous allons le voir dans la suite de ce chapitre pour les nanotubes de BN.

Pour écarter l'interrogation sur l'effet de l'irradiation des échantillons par le faisceau électronique, il serait intéressant de les regarder par micro-photoluminescence, que nous avons commencé à développer sur le banc à 193 nm. Bien sûr, à plus long terme, lorsque nous serons sûrs d'observer la luminescence intrinsèque des feuillets, il faudra entreprendre des mesures de spectroscopie plus poussées (absorption, excitation de la photoluminescence, PL résolue en temps et en température, ...), afin de confirmer les calculs au sujet de l'évolution de l'énergie de liaison de l'exciton et du gap et de voir les effets du confinement sur les temps de vie des porteurs.

Comprendre ces effets nous permettrait aussi de mieux connaître l'origine de la série D. Nous voyons ici une augmentation de son intensité relativement à la série S, alors que nous n'avons vraisemblablement pas de joint de grain. La série D pourrait également provenir d'un changement dans l'empilement des couches (empilement rhomboédrique de type ABCABC, ou graphitique). L'étude TEM qui a été faite sur les cristallites St-Gobain, exfoliées dans ce travail, (Annexe A) mettait en avant des problèmes d'empilement des couches déjà dans le matériau massif, et l'exfoliation peut augmenter cet effet. Une autre étude TEM préliminaire sur le matériau exfolié a montré, à travers l'observation de franges de Moiré, un fort désordre entre plans. Une étude TEM plus approfondie sera nécessaire par la suite en parallèle de l'étude CL.

*En conclusion, nous avons observé en cathodoluminescence des nanofeuillets obtenus par exfoliation. Leurs épaisseur et morphologie ont été obtenues par des mesures AFM, la plus fine faisant 6 ML, soit 2.1 nm. Nous avons réussi à observer de la luminescence de ces plaquettes, les spectres présentant une grande similarité avec le matériau massif. Grâce à l'observation de plusieurs plaquettes de différentes épaisseurs, nous avons pu voir un début d'effet de réduction de dimensionnalité par l'observation d'un déplacement de 30 meV des raies de la série D. Bien que cette observation soit cohérente avec les calculs théoriques, qui ne prédisent qu'un faible effet, ce travail est préliminaire et mérite d'être approfondi, en particulier afin de connaître l'influence du substrat et de la méthode de préparation.*

*En tout état de cause, l'observation de luminescence d'un matériau de si petite épaisseur sans préparation particulière de la surface (avec des surfactants par exemple) montre bien que le h-BN se comporte comme un matériau lamellaire avec des liaisons  $sp^2$ , ce qui met en exergue sa particularité et son intérêt en vu de dispositifs optiques de ce matériau.*

*Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés de luminescence des nanotubes de BN, qui sont un enroulement de nanofeuillets de BN mais présentent de façon surprenante des propriétés optiques un peu différentes, que nous allons essayer de comprendre en détail.*



## 5.2 Les nanotubes de BN

Nous avons présenté la morphologie des nanotubes en général dans le premier chapitre en 1.1.4.3 et les effets sur la structure de bande comparé au massif d'un point de vue théorique au Paragraphe 1.2.4 Page 34. Les échantillons étudiés ont été présentés en 1.3.3. Il y a trois types d'échantillon : les tubes de l'équipe de D. Golberg, qui sont des multiparois comprenant entre 20 et 120 feuillets pour des diamètres entre 20 et 150 nm, les tubes de l'équipe de C. Park, multiparois avec peu de feuillets (entre 1 et 10) et les tubes de l'Onera, monoparoi. Nous allons tout d'abord faire un état des connaissances avant cette thèse, qui proviennent essentiellement de la thèse de P. Jaffrennou à l'Onera, basées sur les tubes multiparois de l'équipe de D. Golberg [Jaf08a, Jaf08t]. Puis nous présenterons les résultats obtenus en cathodoluminescence, que nous corrèlerons à la structure de ces tubes qui a été étudiée très finement par différentes techniques de microscopie électronique en transmission. Enfin, nous compléterons l'analyse de leurs propriétés optiques par une étude en photoluminescence et en excitation de la photoluminescence. Dans un second temps, nous présenterons les résultats obtenus sur les deux autres types d'échantillons. Tout ceci nous amènera à conclure sur l'origine de la luminescence dans les tubes de BN.

### 5.2.1 Etat des connaissances de leurs propriétés optiques avant le début de cette thèse

Tout d'abord, précisons qu'au début de ce travail, les interprétations des propriétés optiques des tubes multiparois s'appuyaient sur celles alors établies sur le h-BN. L'étude de P. Jaffrennou sur les tubes n'est donc pas basée sur l'étude la plus aboutie de Watanabe et al. sur le h-BN [Wat09a]. Ainsi, on savait que les excitons étaient forts (suite aux calculs théoriques de Arnaud et al. et Wirtz et al.), mais il n'y avait pas encore de confirmation expérimentale. De même, les caractéristiques structurales des tubes étaient relativement peu connues. Elles provenaient de l'étude faite par microscopie électronique par l'équipe de D. Golberg [Gol07]. Cette étude détermine que les tubes ont des feuillets espacés de 0.34 nm, la distance interplan du h-BN, mais qu'ils possèdent des défauts structuraux le long des parois, notamment des dislocations [Gol07, Jaf08a]. Ces défauts sont en particulier dus au fait que les feuillets intérieurs des tubes sont polygonaux tandis que les feuillets extérieurs sont cylindriques. Cependant notons que des analyses structurales plus fines avaient déjà été réalisées sur ces mêmes tubes par Celik-Aktas et al. [CA05a], sur laquelle nous allons nous appuyer et que l'on présentera lors de notre propre étude, mais l'équipe n'en avait pas connaissance à l'époque.

Les tubes avaient été étudiés en photoluminescence sur le banc équipé du laser à 193 nm et en excitation de la photoluminescence avec une radiation synchrotron à 10 K, et en cathodoluminescence à 100 K avec un spot de 100 nm. Les expériences ont montré que les tubes luminescent aux mêmes plages d'énergies que le h-BN, comme le montre les spectres de PL à 193 nm (Figure 5.4a) [Jaf08b, Jaf08a]. Le spectre de PL des tubes (en noir) présente une émission dans l'UV entre 5.1 eV et 5.6 eV (220-240 nm), en plus d'une bande de défauts vers 4 eV, comme pour le h-BN. La bande UV des tubes est plus large et bien moins structurée que celle du h-BN. Un agrandissement sur cette dernière bande est fait sur les Figure 5.4b (pour les tubes) et Figure 5.4c (pour le h-BN), similaire à la Figure 3.14). Le spectre de PL des tubes peut être décomposé en deux bandes, nommées A et B, respectivement centrées à 5.3 et 5.5 eV (226 et 234 nm), ce qui correspond à peu près aux énergies d'émission de la raie DAP et D4 du h-BN. En effectuant de la PLE sur chacune de ces deux bandes (également sur ces deux figures : en gris clair pour 5.5 eV et gris foncé pour 5.3 eV), on observe que la bande B présente une énergie d'absorption à 5.82 eV

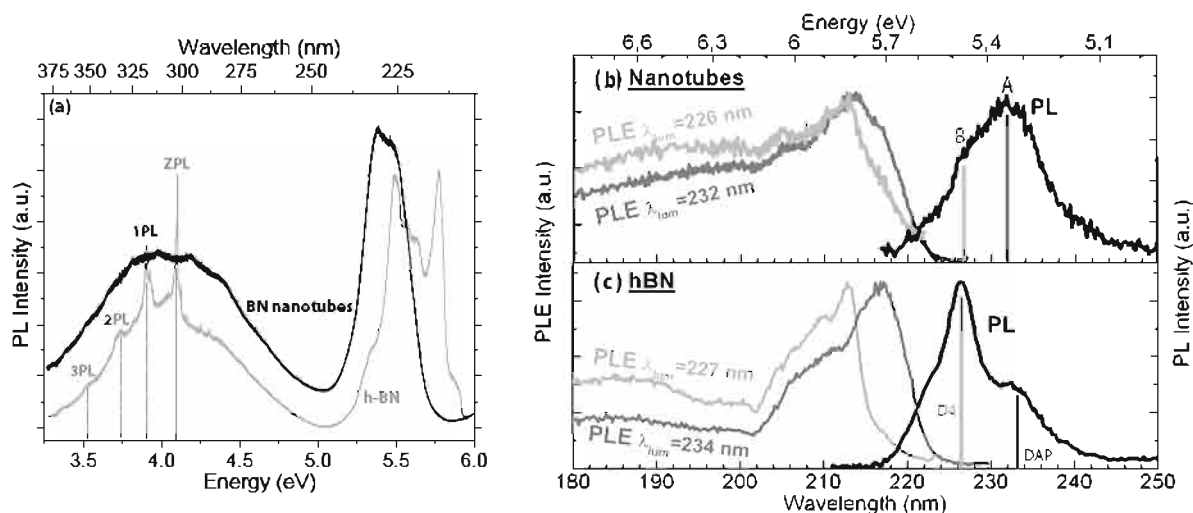


FIGURE 5.4: (a) Spectres de photoluminescence des tubes multiparois (en noir) et de poudre de h-BN (en gris). (b-c) Spectres d'excitation de la photoluminescence (en gris) et de photoluminescence excitée à 5.82 eV (213 nm, en noir) (b) des tubes multiparois comparés à (c) celle de poudre de h-BN pressée, à 10K. Tirés de [Jaf08b].

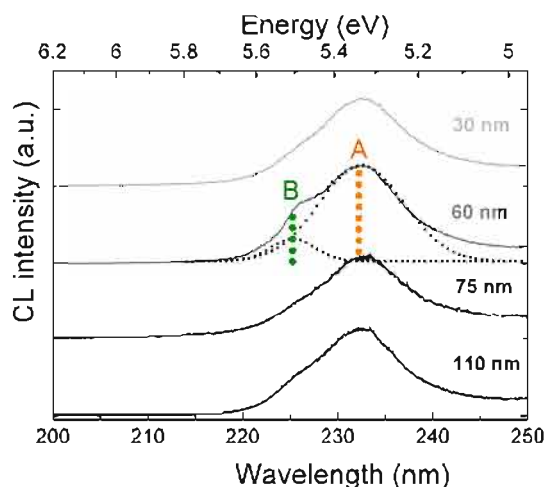


FIGURE 5.5: Spectres de cathodoluminescence de tubes multiparois uniques de 30, 60, 75 et 110nm de diamètre (correspondant à des tubes de 25, 50, 60 et 120 feuillets respectivement) à 100 K. Les traits verticaux correspondent aux énergies centrales de deux bandes obtenues en déconvoluant les spectres. Tiré de [Jaf08a, Jaf08b].

(213 nm), comme les excitons D du h-BN, et que la bande A présente une énergie d'absorption à 5.82 eV avec un épaulement à 5.7 eV (213 nm et 218 nm), énergie d'absorption des excitons D et de la raie à 5.34 eV (232 nm) du h-BN.

A l'époque, l'absorption à 5.82 eV (213 nm) était interprétée comme la raie d'absorption des excitons libres. Ainsi l'interprétation de ces résultats était que les tubes et le h-BN présentent la même structure électronique, la différence des propriétés d'émission provenant du fait que les excitons créés à 5.7 eV sont immédiatement piégés sur les défauts structuraux plus présents dans les tubes que dans le h-BN. Les deux bandes UV étaient alors attribuées à des excitons liés à des défauts, la bande à plus basse énergie ayant une contribution des transitions DAP.

Cette étude sur des ensembles de tubes en PL a été justifiée par la similarité des spectres obtenus en CL sur des tubes uniques et sur des ensembles. Ainsi la largeur des spectres en PL est intrinsèque aux tubes. De plus, quel que soit leur diamètre, les tubes présentent la même signature spectrale (Figure 5.5), et aucun décalage en énergie n'est observé avec la diminution du diamètre, ce qui est cohérent avec les calculs théoriques sur les excitons dans le h-BN et sur

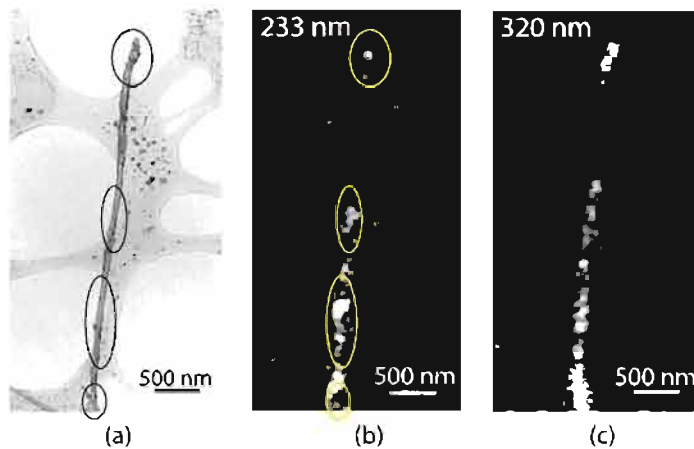


FIGURE 5.6: Cathodoluminescence d'un tube multiparois à 100 K : Images (a) TEM et (b-c) monochromatiques à (b) 5.32 eV (233 nm) et (c) 3.9 eV (320 nm) du tube. Les zones entourées indiquent les parties du tube suspendues (en (a)) et qui luminesce le plus (en (b)). Tiré de [Jaf08a].

les tubes, qui ne présentent une variation des propriétés optiques que pour les très petits tubes (diamètre inférieur au nanomètre) [Par06a, Wir06].

Enfin, des images monochromatiques ont été enregistrées à 5.32 eV (233 nm, Figure 5.6b) (et 3.9 eV - 320 nm, énergie d'émission de la bande de défauts, Figure 5.6c) et corrélées avec l'image TEM du même tube à la même échelle (Figure 5.6a). Il est remarqué que la luminescence sur la bande de défauts est plus homogène que sur la bande UV. Sur l'image de la Figure 5.6b, il est aussi noté que la luminescence est plus intense là où le tube n'est pas en contact avec la peau de carbone.

D'autres types de tubes ont été étudiés par P. Jaffrenou et également par d'autres équipes. Tous montrent le même type de spectres, avec une bande large de quelques centaines de meV vers 5.4 eV [Jaf07b, Jaf08a, Yu09, Su09, Li10, Hua11]. Même les tubes les plus fins, de moins de 10 nm de diamètre, qui sont bien mieux cristallisés, présentent les mêmes propriétés optiques [Yu09, Hua11].

Une étude approfondie est donc nécessaire afin de comprendre l'origine de cette émission très large, déjà présente à l'échelle du tube unique. Il s'agira aussi d'étudier de nouveaux tubes, présentant une petite taille et une meilleure cristallinité, pour voir si on observe de la luminescence des excitons libres.

Pour cela, nous avons tout d'abord mené une étude plus poussée en cathodoluminescence dans un MEB au GEMaC sur les mêmes tubes multiparois de l'équipe de D. Golberg étudiés par P. Jaffrenou. Nous avons bénéficié des améliorations expérimentales (canon FEG avec une taille de spot de 3 nm, et température de l'échantillon à 20 K) pour mener une étude à plusieurs échelles : à celle du tube, en corrélant son intensité de luminescence avec sa taille et sa qualité cristalline, et à l'échelle nanométrique, en enregistrant des images de luminescence résolues à cette échelle et en déterminant la structure cristalline précise du tube par TEM. Cette étude tend à être statistique, en comparant plusieurs tubes individuels.

### 5.2.2 Etude en cathodoluminescence des tubes multiparois

Le but étant de chercher à connaître le lien structure/intensité d'émission, nous avons tout d'abord réalisé une étude statistique sur neuf tubes dispersés sur une grille TEM, en enregistrant leur luminescence en CL (ce paragraphe) et en déterminant leur structure en TEM (Paragraphe 5.2.3).

### 5.2.2.1 Variabilité de l'intensité de luminescence entre tubes

Les images TEM et clichés de diffraction, à la même échelle pour les neuf tubes étudiés (nommés T1 à T9), sont représentés sur la Figure 5.7<sup>1</sup>. Les rectangles sur chaque image TEM représentent la fenêtre de balayage du faisceau d'électrons du MEB prise pour enregistrer les spectres de CL. Le but étant de pouvoir comparer les intensités des spectres, la puissance (ou le flux d'électrons) par unité de surface et la durée de l'excitation électronique lors de l'acquisition en CL doivent être identiques pour tous les tubes. Ainsi les fenêtres de balayage ont toutes la même taille, et la vitesse de balayage et le temps d'acquisition sont toujours identiques. Nous avons aussi pris soin de ne pas mesurer le signal sur une partie du tube reposant sur la peau de carbone, les études précédentes ayant montré un possible effet.

Les spectres acquis sont représentés sur la Figure 5.8. Comme les études de la littérature l'avaient déjà mis en évidence, tous les tubes qui luminescent présentent un spectre similaire, avec des bandes toutes aussi larges qu'en PL et en CL à 100 K sur fils uniques des études précédentes. On observe tout de même des différences entre les spectres, le maximum n'étant pas toujours à la même énergie. Une autre grande différence entre les spectres est l'intensité de

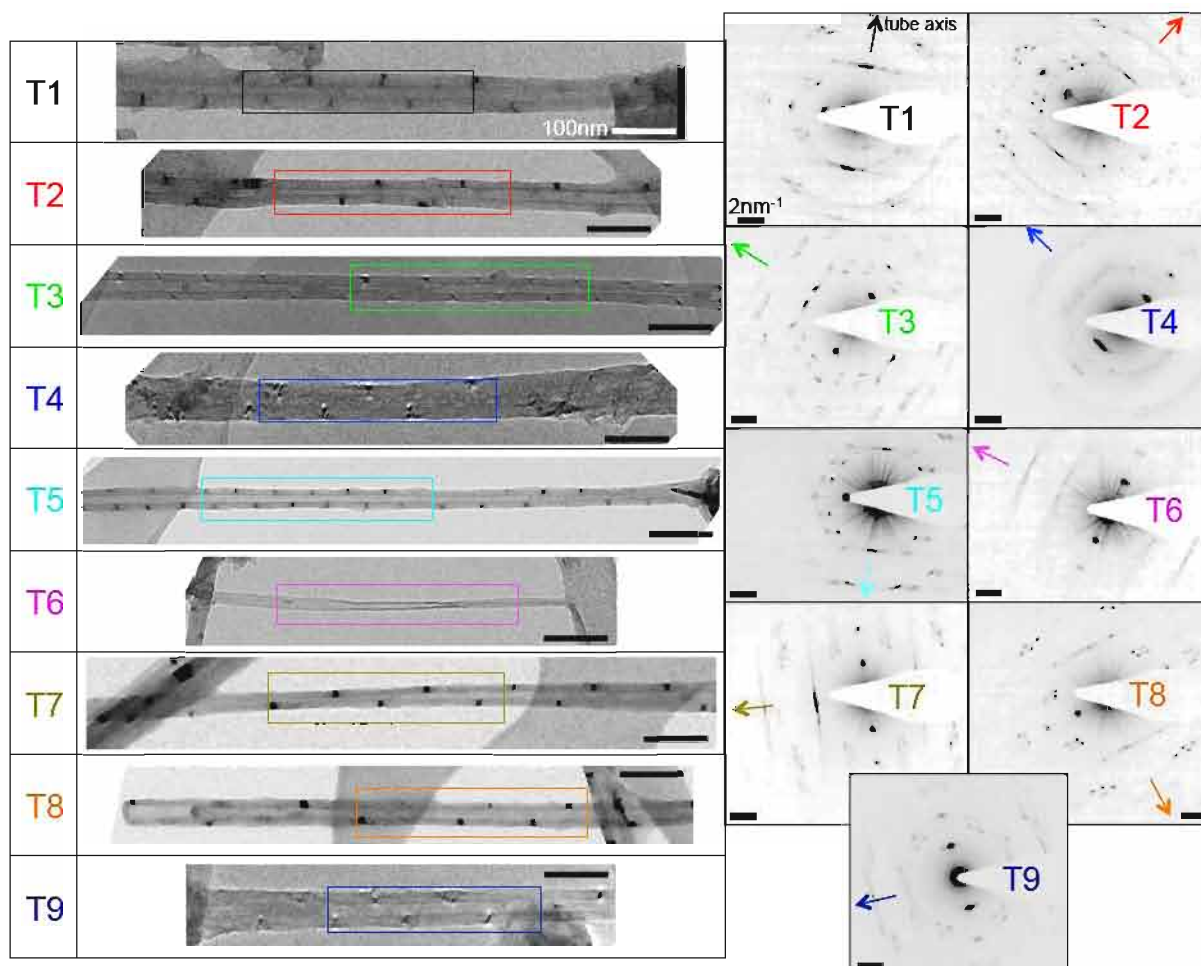


FIGURE 5.7: Images TEM en mode champ clair (à gauche) et clichés de diffraction (à droite) de neuf tubes. Les rectangles correspondent aux fenêtres de balayage prises pour enregistrer les spectres de CL. Les flèches sur les clichés représentent la direction de l'axe du tube. Toutes les barres d'échelle des images TEM et des clichés de diffraction représentent 100 nm et 2 nm<sup>-1</sup> respectivement.

1. Les clichés présentent des taches supplémentaires par rapport à des tubes normaux, nous y reviendrons un peu plus loin.



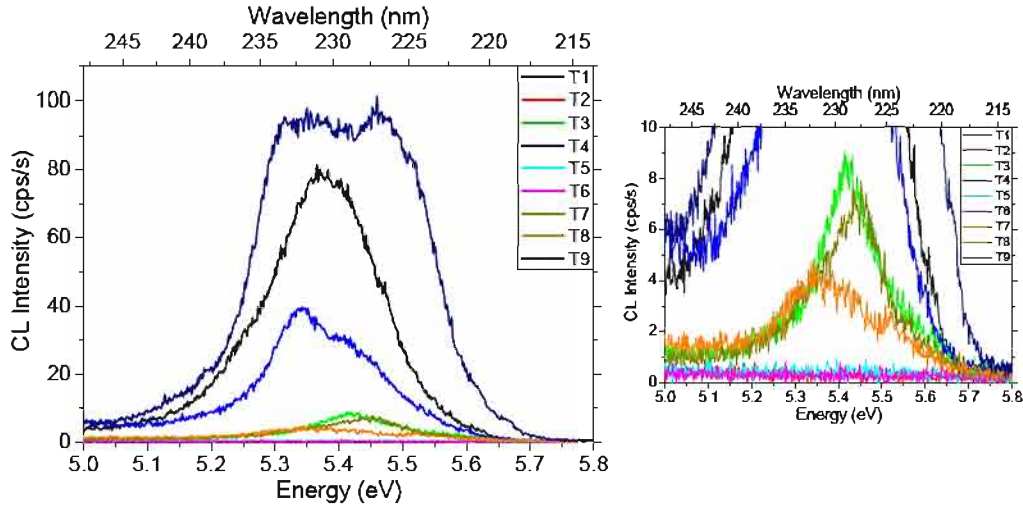


FIGURE 5.8: Spectres de cathodoluminescence à 20 K des neuf tubes présentés Figure 5.7, l'insert est un zoom sur les spectres de plus faible intensité.

la luminescence. On notera en particulier que certains tubes ne luminescent pas du tout.

La faiblesse du signal pouvant être liée au plus faible volume d'excitation, nous avons mesuré d'une part l'intensité intégrée entre 5 et 6 eV pour chaque spectre (indiquée dans la dernière colonne du tableau Figure 5.9a), ainsi que le volume de matière excitée d'autre part. Pour cela, nous avons déterminé grâce aux images TEM le rayon intérieur ( $R_{int}$ ) et extérieur ( $R_{ext}$ ) de chaque tube. Le volume excité est égal à :

$$V_{exc} = h\pi (R_{ext}^2 - R_{int}^2), \quad (5.1)$$

$h$  étant la longueur de la fenêtre de balayage. Ce volume est indiqué pour chaque tube dans la deuxième colonne du tableau Figure 5.9a. Ces deux données sont tracées l'une en fonction de l'autre sur la Figure 5.9b. On observe que, en moyenne, plus le tube est gros, plus il luminesce, mais de grandes variations sont observées. Ainsi bien que le **tube 2** soit parmi les plus gros, il ne luminesce pas du tout. Le **tube 5**, qui a la même quantité de matière excitée que le **tube 7** ou le **tube 8**, ne luminesce pourtant pas. Le **tube 6**, très fin, ne luminesce pas non plus. Pour ce dernier, on pourrait supposer que le rapport signal sur bruit est trop faible pour le temps d'intégration choisi. Or, en supposant que le signal varie linéairement avec le volume excité, le maximum d'intensité du spectre devrait être de 50-100 coups pour ce tube (sur le temps d'intégration que l'on a choisi), le signal devrait donc sortir du bruit. Par conséquent, afin d'essayer de connaître la raison de ces variations, nous avons regardé plus attentivement les données structurales des tubes de la Figure 5.7, fournies par leur diagramme de diffraction.

Les tubes n'ont pas tous la même chiralité. Plus précisément, pour certains tubes, les feuillets ont tous la même chiralité, mais celle-ci peut varier d'un nanotube à l'autre, tandis que pour d'autres tubes, les feuillets ont des chiralités variables. Nous avons estimé l'angle chiral en mesurant l'angle entre les taches (100) pour chaque tube (voir Paragraphe 2.2.3.1 pour les détails sur la méthode). Les résultats sont résumés dans la troisième et quatrième colonne du tableau Figure 5.9a. Cette méthode ne permet pas de connaître précisément les angles chiraux mais est suffisante ici. Notons que la plupart des tubes ont une chiralité proche de zigzag ( $\theta = 0^\circ$ ), ce qui est cohérent avec la littérature (cf Paragraphe 1.1.4.3). Les plus gros tubes présentent bien plus qu'une chiralité. En particulier le **tube 4** n'a pas de chiralité principale mais en a un



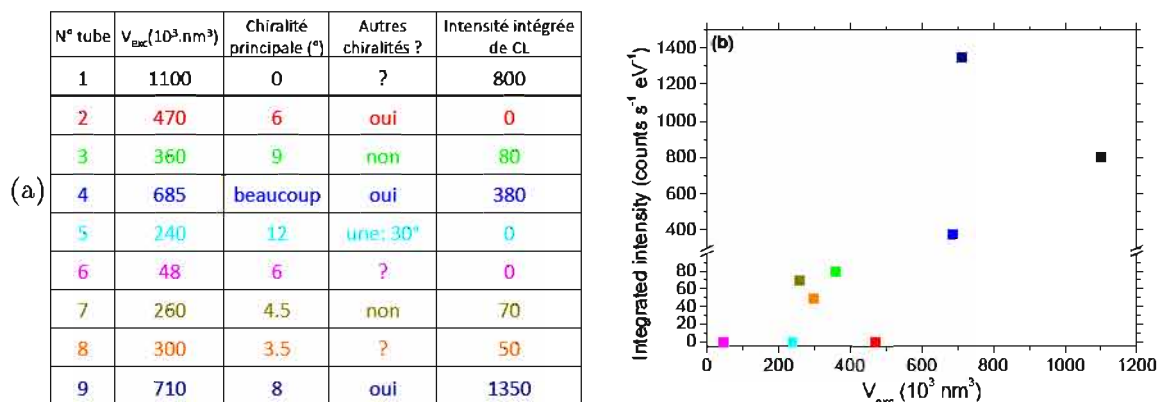


FIGURE 5.9: (a) Caractéristiques structurales (volume excité et chiralités), et intensité intégrée de cathodoluminescence entre 5 et 6 eV et (b) intensité intégrée en fonction du volume excité, des neuf tubes présentés Figure 5.7.

grand nombre, mis en évidence sur son diagramme de diffraction par un cercle (de diamètre  $d_{100}^*$ ) légèrement pointé, au lieu de taches distinctes. Le tube 9, bien qu'ayant une chiralité principale, présente aussi un léger cercle pointé (indiqué dans la quatrième colonne du Figure 5.9a par "oui"). Le tube 1 est de chiralité zigzag, mais il n'est pas clair si d'autres chiralités sont présentes (on image un quart de cercle) (indiqué dans la quatrième colonne du Figure 5.9a par "?"). Les autres tubes peuvent avoir une seule chiralité ("non"), deux (une principale et une secondaire), ou être dans les cas des tubes 1 ou 9. Tous les cas de figure sont donc possibles, et l'intensité de la luminescence n'est pas corrélée.

La conclusion que l'on tire de cette étude couplée structure/luminescence à l'échelle d'un tube entier est qu'aucune corrélation entre le nombre de chiralités présentes dans un tube ou ses chiralités, et l'intensité de luminescence n'est trouvée. Pour tenter de mieux comprendre la raison de cette variabilité de luminescence, il est nécessaire de faire une étude à l'échelle encore plus locale, à l'échelle du nanomètre, la taille du spot électronique faisant 3 nm.

### 5.2.2.2 Inhomogénéités à l'échelle du nanomètre

L'étude à l'échelle du nanomètre peut dans un premier temps être faite en pointant le spot électronique du MEB en différents points du tube et en y enregistrant le signal de cathodoluminescence. Sur la Figure 5.10a, l'image TEM d'un tube est représentée, avec la position des trois points où les spectres de la Figure 5.10b ont été enregistrés. Ces spectres sont comparés avec le spectre de PL de l'ensemble des tubes. Les bandes larges observées en PL et CL sur de grandes zones sont donc en fait composées d'une multitude de raies faisant une cinquantaine de meV de large.

Cette inhomogénéité se remarque aussi en enregistrant des images monochromatiques d'un tube (nommé "tube A") (Figure 5.11). Le spectre de CL à 20 K du tube est représenté sur la Figure 5.11a. Dans le domaine spectral indiqué par la zone ombrée, nous avons enregistré des images monochromatiques à différentes énergies, indiquées à gauche de la Figure 5.11d. Ces images sont prises sur une zone suspendue d'un tube dont l'image TEM à la même échelle est représentée Figure 5.11b. On remarque que la luminescence n'est pas du tout homogène à une énergie donnée et est localisée à des endroits différents selon l'énergie, même si une similarité des images prises à énergies proches est observée (Figure 5.11d). Pourtant toute cette zone du

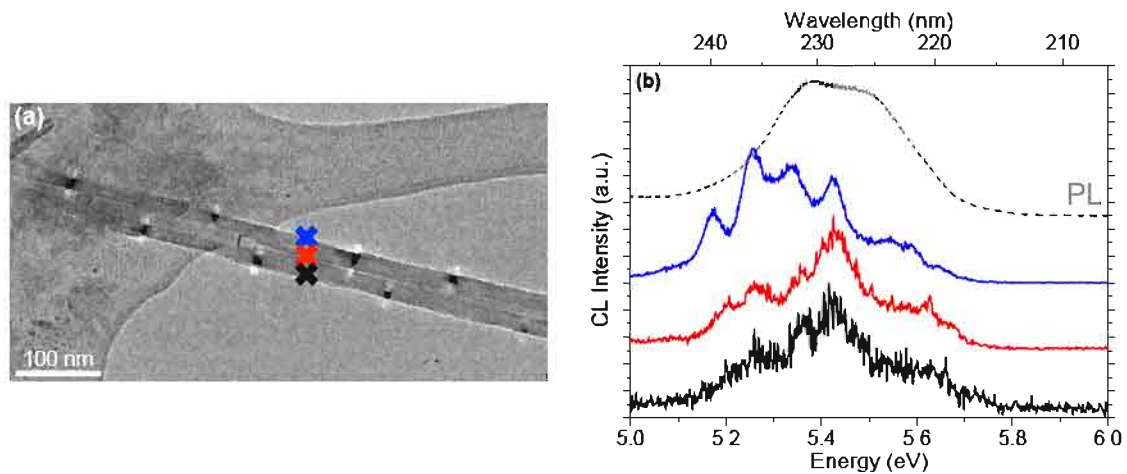


FIGURE 5.10: (a) Image TEM d'un tube multiparois, sur lequel trois spectres ont été enregistrés à quelques dizaines de nanomètres de distance, présentés en (b) et comparés au spectre de PL.

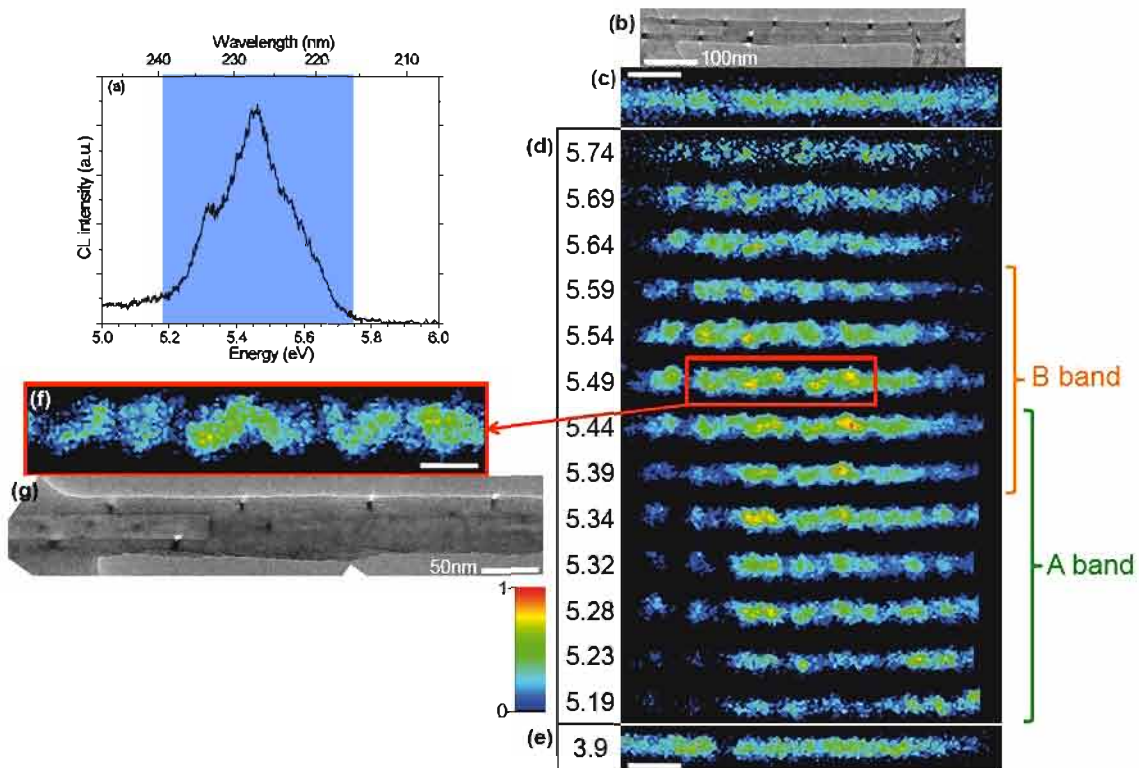


FIGURE 5.11: Cartographie de cathodoluminescence d'un tube multiparois (tube A) : (a) Spectre de CL, images (b) TEM et de CL (c) panchromatique et monochromatiques (d) à treize énergies réparties entre 5.19 eV (239 nm) et 5.74 eV (216 nm) (plage ombrée sur le spectre (a)), et (e) à 3.9 eV (320 nm, bande de défauts). Les images sont toutes à la même échelle et les barres d'échelle représentent 100 nm. (f-g) Agrandissement au niveau de la zone encadrée en rouge en (d), de (f) l'image monochromatique à 5.49 eV (226 nm) et (g) de l'image TEM. Les barres d'échelle représentent 50 nm. Toutes les images de CL sont normalisées.

tube luminesce, comme l'image panchromatique (non filtrée en énergie, Figure 5.11c) le met en évidence. Cette hétérogénéité et cette localisation de la luminescence est de plus spécifique aux énergies UV, au contraire de l'homogénéité caractéristique de l'image monochromatique de CL enregistrée au niveau de la bande de défauts (à 3.9 eV - 320 nm - cf Figure 5.11e). En regardant à

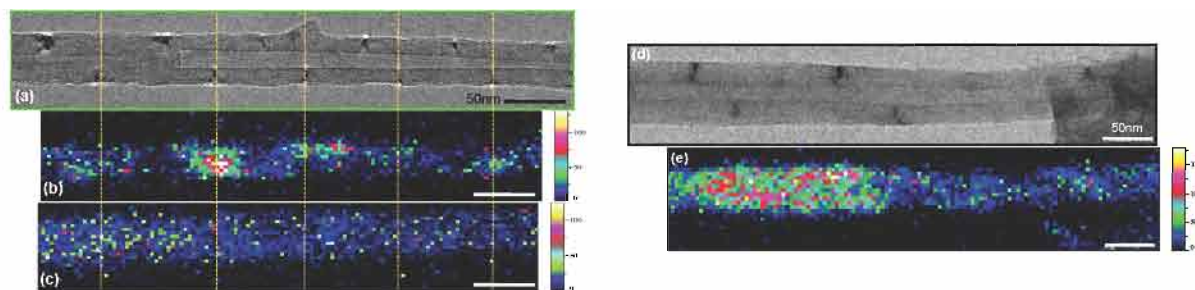


FIGURE 5.12: (gauche) Images (a) TEM et de CL monochromatiques à (b) 5.49 eV (226 nm) et (c) 3.9 eV (320 nm) du **tube 3**. (droite) Images (d) TEM et de (e) CL monochromatique à 5.44 eV (228 nm) du tube 1. Les barres d'échelle représentent 50 nm.

plus fort grandissement l'image monochromatique à 5.49 eV (226 nm, Figure 5.11f), on remarque que la localisation de la luminescence suit même un profil particulier, qui semble être oscillant le long de l'axe du tube. Nous avons mis en regard de cette image de CL celle de TEM au même grandissement et au même endroit. On remarque une corrélation entre les endroits où la luminescence se localise au niveau du bord du tube et ceux où l'on voit des taches noires sur l'image TEM. En mesurant le plus précisément possible la périodicité de l'oscillation de CL et celle des taches noires en TEM, on note cependant une différence entre les deux valeurs trouvées, la première faisant environ 35 nm et la seconde 55 nm.

Cette forme de localisation de la luminescence est plus ou moins bien imagée selon l'énergie choisie. Elle n'est toutefois pas spécifique à ce tube. En effet le **tube 3**, présenté au paragraphe précédent, présente aussi cette localisation sous forme d'oscillations à 5.49 eV (226 nm), qui est corrélable aux taches noires imagées en TEM, comme on peut le voir sur la Figure 5.12 panneau de gauche. Notons que pour cet exemple la corrélation se fait directement, la position des maxima de luminescence étant à celle de l'apparition des taches noires en bas du tube. Là encore la luminescence au niveau de la bande de défauts est homogène (Figure 5.12c).

Afin d'expliquer ces corrélations, il est nécessaire de mieux connaître la structure précise de ces tubes, la présence de taches noires de contraste de diffraction n'étant pas attendue dans un tube comme nous l'avons présenté en Paragraphe 2.2.3.2, Figure 2.12a. C'est ce que nous allons détailler dans le paragraphe suivant. Notons auparavant que tous les tubes ne présentent pas une luminescence avec une localisation aussi bien structurée. C'est le cas du tube 1, dont l'image monochromatique de CL à 5.44 eV (228 nm) est représentée Figure 5.12e. Dans ce cas, la luminescence est certes inhomogène, mais ne présente pas d'oscillation.

## 5.2.3 Structure des tubes multiparois

### 5.2.3.1 Leur structure d'après la littérature

Nous avons présenté dans le Chapitre 1 en 1.1.4.3 les caractéristiques structurales des nanotubes en général. Nous y avons rappelé la structure et nomenclature des tubes monoparois ainsi que celle des tubes multiparois parfaits. Dans le Chapitre 2 en 2.2.3.2, nous avons présenté des images TEM de tubes, qui présentent des lignes noires, matérialisant les parois du tube lorsqu'elles sont verticales (perpendiculaire au plan de la feuille, soit parallèle au faisceau d'électrons), et avons expliqué ce contraste. Ce contraste dans ces images est symétrique par rapport à l'axe du tube, et est identique tout le long de cet axe. Ici nous voyons que les nanotubes de BN multiparois présentent un contraste variable le long de ce même axe, avec l'apparition de

taches noires en alternance de chaque côté du tube. Le contraste en TEM pouvant avoir plusieurs origines, des études dans la littérature ont analysé ces zones.

Kim et al. en 2005 ont réalisé une étude par EDX. Leurs résultats indiquent que les tubes contiennent du bore, de l'azote, mais aussi du magnésium et de l'oxygène (les éléments du catalyseur), mais que ces deux derniers ne se trouvent que dans les zones noires [Kim05]. Cependant ces résultats ont été contredits par la suite par Golberg et al. en 2007 [Gol07], dont les analyses de spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) ne montrent aucune trace d'autre élément que le bore et l'azote, même dans les zones noires.

Une étude précise sur la structure de ces tubes a été faite par Celik-Aktas et al. en 2005, qui mettent très clairement en évidence que les zones noires sont un contraste de diffraction, à cause d'une variation de l'orientation des feuillets, [CA05a]. Pour cela, ils confirment tout d'abord, par une analyse EDX et EELS, comme Golberg et al., que ces zones ne contiennent pas d'autres éléments que du B et du N en proportion détectable par ces méthodes (de l'ordre du pourcent). De plus leur analyse d'images TEM en mode champ clair et champ sombre sur la réflexion (002)<sup>2</sup> indique que ces zones sont en conditions de Bragg pour cette réflexion (voir la fig. 2 de [CA05a]). Cette réflexion apparaissant sur les clichés de diffraction lorsqu'on est en axe de zone [hk0], cela indique que dans ces zones les feuillets sont verticaux (par rapport au plan de la feuille). Vu l'importance de l'intensité diffractée, les conditions de Bragg y sont parfaitement remplies, ce qui signifie que les feuillets n'y sont pas courbés, comme c'est normalement le cas dans un tube. Les auteurs le mettent aussi en évidence sur des images haute-résolution montrant que dans ces zones noires, les feuillets sont très bien imagés contrairement aux autres zones (voir la fig. 4 de [CA05a]). Cette orientation est aussi démontrée par des analyses de la structure fine des spectres EELS sur les seuils du bore et de l'azote. Tous ces éléments indiquent qu'en certains endroits, les tubes sont facettés.

Ces taches noires sont de plus mobiles lorsqu'on incline l'échantillon. En inclinant le tube autour de son axe, les taches noires se décalent tout en gardant un espacement constant (voir la fig. 5 de [CA05a]). Ceci signifie que les facettes tournent autour de l'axe du tube pour former une hélice.

Enfin les auteurs analysent les clichés de diffraction des tubes. Ils remarquent que par rapport à un tube multiparois "parfait" (dont nous avons expliqué leur cliché dans le Chapitre 2 en 2.2.3.2), les clichés présentent des taches supplémentaires, qui sont des réflexions appartenant aux axes de zone [201],  $\bar{2}01$  et [u21] ( $u$  inconnu mais différent de 0). Une portion du tube donnée ne présentant pas toutes les orientations de la facette, les auteurs interprètent ce résultat par le fait que la facette du tube, en tournant autour de l'axe du tube, prend des positions dans lesquelles elles se retrouvent orientées selon ces différents axes de zone.

En définitive, ces différentes caractérisations leur ont permis de proposer que les tubes ont une structure en double hélice, l'une étant facettée avec trois orientations différentes et bien cristallisée et l'autre circulaire et moins ordonnée comme le montre la Figure 5.13 tiré de l'article de [CA05a].

Néanmoins nos propres investigations, qui ont repris ces analyses, ont montré que, bien que leurs observations soient reproductibles, ce modèle n'est pas correct. Nous avons réalisé une étude en TEM en mode champ clair, champ sombre, haute-résolution et en tomographie afin de déterminer leur structure exacte.

---

2. La notation à trois indices est adoptée même si on est dans le système hexagonal.



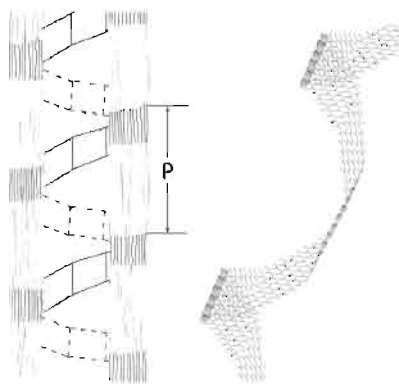


FIGURE 5.13: Structure des nanotubes de BN multiparois selon Celik-Aktas et al. [CA05a].

### 5.2.3.2 Etude en mode champ clair et champ sombre

Tout d'abord, nous allons détailler plus en avant le diagramme de diffraction de ces tubes multiparois. Nous représentons sur la Figure 5.14 le cliché de diffraction agrandi du **tube 3**, que nous avons indexé pour mettre en valeur les réflexions liées aux différents axes de zone. Nous remarquons que la ligne équatoriale (rangée  $(00\ell)$ ) est discrétisée à cause du grand nombre de feuillets et du diamètre important du tube. De plus, pour ce tube, nous ne pouvons inscrire que deux hexagones dans le cercle de diamètre  $d_{100}^*$ , ce qui signifie que tous les feuillets ont la même chiralité, égale à  $9^\circ$ . Chacune des réflexions est de plus plutôt un point et non une ligne (pas de "layer lines"). Cela est une conséquence du diamètre important par rapport à un tube monoparois, mais aussi de la bonne détermination du paramètre de maille de la partie des feuillets à plat, et non diminuant (en apparence, à cause de la vue projetée en TEM) à cause de la courbure, ce qui est une preuve supplémentaire du facettage. Enfin, comme Celik-Aktas et al. l'avaient remarqué [CA05a], des réflexions supplémentaires appartenant aux axes de zone  $[201]$ ,  $[20\bar{1}]$ ,  $[u21]$  et  $[u2\bar{1}]$  (en vert clair, rose et violet) sont présentes. Celles-ci sont dues à des orientations différentes de la maille. L'angle entre les axes de zone  $[201]$  et  $[001]$  étant de  $37.1^\circ$ , la maille cristalline de h-BN, donc la facette, est tournée d'autant pour se retrouver dans cette condition de diffraction. La valeur de  $u$  pour les axes de zone  $[u21]$  et  $[u2\bar{1}]$  est a priori supérieure à 1 car on ne voit pas de tache d'ordre supérieur. Nous confirmons donc la présence d'un facettage, avec

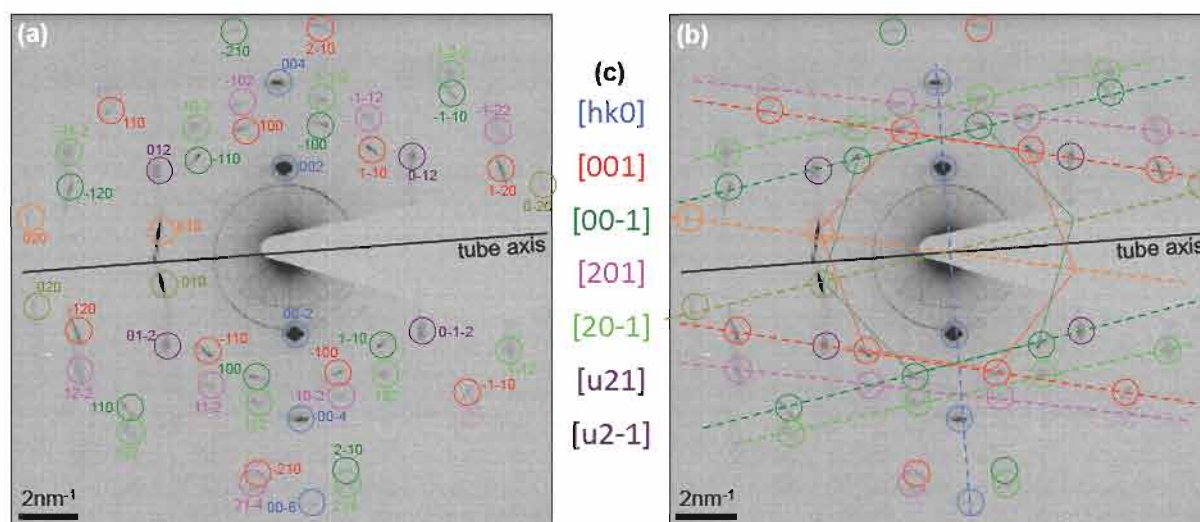


FIGURE 5.14: Cliché de diffraction du **tube 3** pris sur une grande portion du tube (a) indexé, les réflexions appartenant au même axe de zone (indiqué en (c)) étant regroupées par couleurs et (b) avec quelques rangées mises en valeur.



au moins quatre orientations différentes des facettes.

Pour matérialiser les positions de la facette pour ces différentes conditions d'orientation, nous avons entrepris des expériences d'imagerie en mode champ sombre. Nous avons expliqué le principe au Paragraphe 2.2.3.2. Nous avons choisi différentes taches du cliché appartenant aux six axes de zone, et les images sont représentées sur la Figure 5.15a, avec l'image en mode champ clair en haut<sup>3</sup>. Comme Celik-Aktas et al. l'avait publié [CA05a], on remarque clairement que les zones noires sont les zones qui diffractent dans la direction (002). Les zones qui diffractent dans les directions (100) et  $(\bar{1}10)$  sont au centre des tubes et sont situées à mi-chemin entre deux zones diffractant dans la direction (002), en alternance. Ces réflexions faisant partie des axes de zones  $[001]$  et  $[00\bar{1}]$ , elles apparaissent quand la facette est à plat, sur la face supérieure et inférieure du tube respectivement, d'où leur alternance. Pour les images en champ sombre sur les réflexions  $(\bar{1}02)$  et  $(\bar{1}0\bar{2})$ , les zones diffractant dans ces directions ne sont pas tout à fait situées sur les bords du tube, ni au centre, ce qui est cohérent avec une inclinaison intermédiaire.

Sur l'image de DF  $(\bar{1}0\bar{2})$ , on observe de plus que sur une section transversale du tube donnée, deux zones diffractent dans cette direction, ce qui montre qu'il y a pas qu'une hélice de facettes. Cela se voit aussi en remarquant que sur des sections transversales du tube, une partie diffracte selon  $(\bar{1}0\bar{2})$  et une autre selon (002). En définitive nous montrons que le tube est complètement facetté.

Afin d'avoir une vision plus précise à un plus grand grandissement, nous avons réalisé la même chose, mais numériquement à partir d'une image haute-résolution du tube<sup>4</sup>, dans la zone

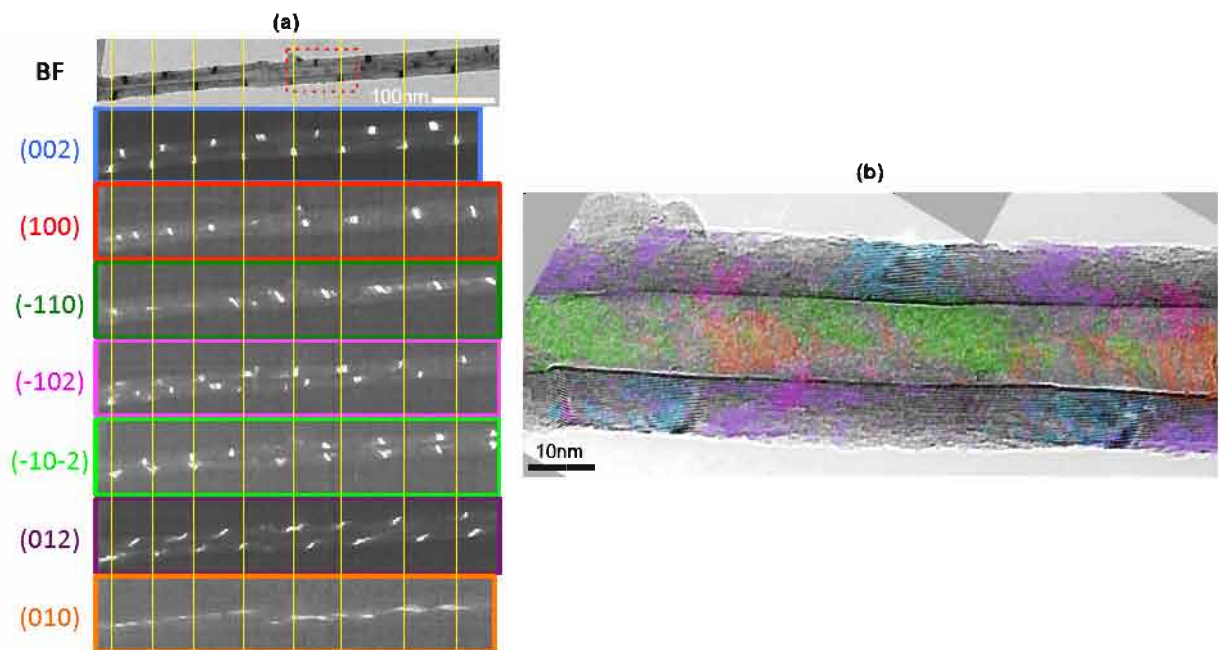


FIGURE 5.15: Images TEM en mode champ sombre sur différentes taches du **tube 3** à deux grandissements différents : (a) obtenues en mode DF sur le microscope CM20 (en haut, l'image BF) et (b) obtenues en filtrant dans l'espace réciproque une image haute-résolution de la zone entourée en rouge sur l'image BF de (a), acquise sur le TEM Zeiss. Le code couleurs entre l'encadrement des images de (a) et l'image de (b) est le même.

3. La zone à gauche de la zone encadrée en rouge est une zone de défauts apparue lors de ces expériences, entre l'image de DF (002) et (100).

4. reconstruite à partir de trois images recollées.

entourée en ligne pointillée rouge sur la Figure 5.15a. En réalisant la transformée de Fourier de l'image, on reconstruit le cliché de diffraction, que l'on filtre afin de ne sélectionner qu'une paire de réflexion (comme dans un microscope où l'on ne sélectionne qu'une réflexion en mode champ sombre). En faisant la transformée inverse, on reconstruit ainsi une image ne contenant que les zones diffractant dans la direction sélectionnée, similaire à ce qu'on aurait pu obtenir directement dans le microscope en mode champ sombre. Le résultat est représenté sur la Figure 5.15b, où nous avons superposé l'image initiale et les zones diffractant dans les six directions. On retrouve ce que l'on a observé, avec l'alternance des zones diffractant dans les différentes directions. On remarque de plus très bien les positions des facettes par rapport à l'axe du tube suivant leur orientation : plus elles sont proches de l'horizontalité, plus elles sont proches de l'axe du tube. On remarque aussi que toutes les zones du tube diffractent dans une direction donnée. Ainsi il y a toujours une facette proche d'un axe de zone d'une rangée dense, ce qui s'explique par le grand nombre de facettes.

Nous concluons de ces observations que le tube a une section polygonale qui tourne autour de l'axe du tube comme une hélice. Cette hélice semble continue car lorsqu'on fait tourner le tube selon son axe dans un microscope (expérience de tilt), les zones noires se translatent continûment. Cela montre aussi que toutes les facettes sont formées d'un empilement de plans  $c$ , ces derniers étant parallèles à l'axe du tube. Le polygone aurait huit côtés (correspondant aux huit orientations principales). Cependant s'il était régulier, lorsqu'une facette serait à plat, une autre le serait aussi (donc les images de DF (100) et  $(\bar{1}10)$  seraient identiques), et deux autres seraient verticales (donc les taches noires ou les taches claires sur le DF (002) seraient positionnées symétriquement par rapport à l'axe du tube). Les 4 autres seraient alors orientées à  $45^\circ$ , donc hors d'un axe de zone. Or nous observons un enchaînement quasi-parfait entre une zone diffractant selon (002), puis selon (100),  $(00\bar{2})$ ,  $(\bar{1}10)$  et enfin encore selon (002), la distance entre chaque zone étant à peu près constante. Cela montre que la section du tube est loin d'être parfaitement octogonale, elle serait même plutôt heptagonale. En effet, chaque côté d'un polygone régulier avec un nombre impair de côté est perpendiculaire à la bissectrice de l'angle formé par les deux côtés opposés. L'angle entre deux faces consécutives est de  $51^\circ$ . Ainsi si une face de l'heptagone est verticale (en axe de zone  $[hk0]$ ), chaque rotation de  $12.75^\circ$  consécutive amène dans l'ordre une face en position horizontale (en axe de zone  $[001]$ ), puis une troisième face en position verticale de l'autre côté du tube, puis une quatrième horizontalement (en axe de zone  $[00\bar{1}]$ ), une cinquième en position verticale, du même côté que la première, etc. . . , ce qui est exactement ce que l'on observe en suivant l'ordre des facettes le long de l'axe du tube.

En conclusion nous montrons par ces expériences que le tube est multi-facetté, avec une section heptagonale, qui tourne pour former une hélice, dont le pas serait égal à sept périodes d'apparition d'une tache noire d'un côté du tube.

Il est à noter qu'a priori, nous ne sommes pas parfaitement en axe de zone pour les orientations  $[201]$ ,  $[20\bar{1}]$ ,  $[u21]$  et  $[u2\bar{1}]$ . En effet, la facette doit tourner autour de la direction de l'axe du tube, qui n'est pas l'axe  $[010]$ , mais est tourné de  $9^\circ$  (l'angle chiral) par rapport à celui-ci. A cet écart avec les conditions de Bragg exactes, il faut ajouter une éventuelle désorientation du faisceau d'électrons par rapport à la perpendiculaire à l'axe du tube. Cela peut expliquer l'absence des réflexions  $(\bar{1}12)$  et  $(1\bar{1}\bar{2})$  de l'axe de zone  $[201]$  ou d'autres taches des axes de zone  $[u21]$  et  $[u2\bar{1}]$ . Pour ces deux derniers, les facettes doivent toujours être loin de ces axes de zone car le tube est plus proche d'une structure zigzag que chaise.

Tous les clichés de diffraction des tubes étudiés de cet échantillon présentent ces mêmes taches supplémentaires liées au micro-facettage. C'est en particulier le cas des neuf tubes de la Figure 5.7, excepté le **tube 6**, qui ne présente qu'onze feuilletts. Le micro-facettage est donc spécifique aux tubes avec un diamètre conséquent. Cependant en lien avec notre remarque précédente sur l'absence de certaines réflexions, il est assez surprenant de constater que, quel que soit la chiralité des tubes, le même nombre de taches est observé. Plus spécifiquement, certaines chiralités pourraient faire apparaître plus de réflexions relatives aux axes de zone  $[u21]$  et  $[u2\bar{1}]$ .

Afin de confirmer le micro-facettage des tubes, nous avons de ce fait entrepris des études complémentaires en tomographie.

### 5.2.3.3 Etude en mode tomographie

Nous avons voulu avoir une vision plus tri-dimensionnelle, car notre analyse est limitée par la vision projetée du TEM standard, et ne permet pas, par exemple, de comprendre précisément comment les facettes sont reliées les unes aux autres, ni quel rôle la chiralité des feuilletts peut jouer sur la géométrie des facettes. La tomographie TEM est l'expérience idéale pour obtenir ce type d'information, que nous avons entreprise par une collaboration avec O. Ersen et S. Moldovan de l'IPCMS (Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg). Cette technique consiste à enregistrer une série d'images (de projection en 2D) prises en inclinant le tube autour de son axe entre idéalement  $-90^\circ$  et  $+90^\circ$ , puis à faire une reconstruction 3D à l'aide d'un logiciel de corrélation d'images. Le microscope utilisé est un TEM-FEG Jeol 2100F, et les images ont été acquises en mode BF avec un angle d'inclinaison entre  $-72.5^\circ$  et  $+72.5^\circ$ .

La Figure 5.16 représente des coupes du volume reconstruit selon une section transverse perpendiculaire à l'axe du tube, à différents endroits le long de l'axe, repérés sur l'image BF en haut de la figure (pour (a) à (c)). On peut voir que le tube est bien polygonal. Cela se remarque particulièrement sur la paroi intérieure du tube, même si la paroi extérieure présente la même structure, mais de façon moins visible à cause d'une atténuation des contrastes due à la présence d'amorphe en surface. Bien que le tube présente toujours la même alternance de zones noires, le polygone n'a pas toujours le même nombre de côtés. Ce nombre varie entre

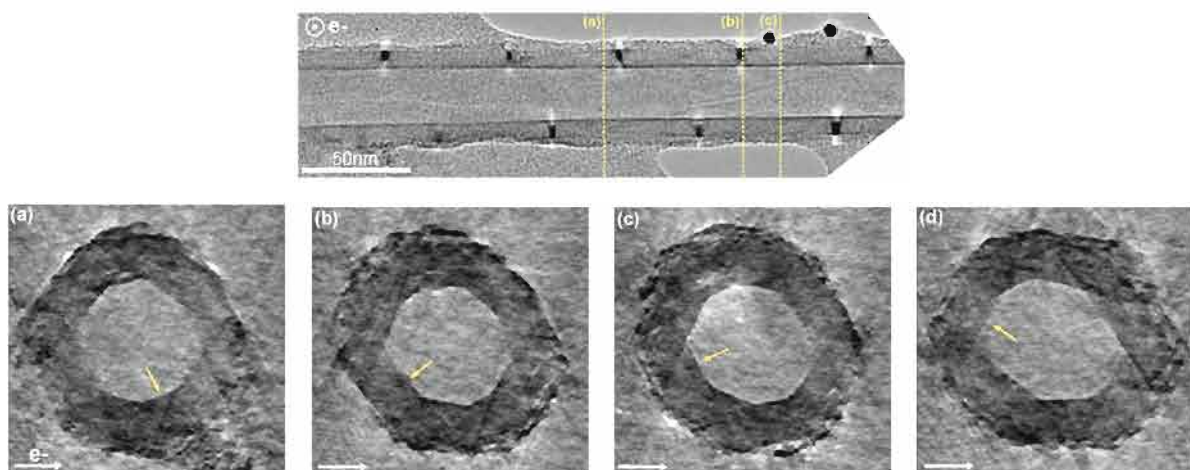


FIGURE 5.16: (haut) Image BF du tube étudié en tomographie, avec la position des coupes transverses prises. (bas) Images de coupe transverse perpendiculairement à l'axe du tube du volume reconstruit par tomographie à différents endroits le long de l'axe du tube ((b) est à 65 nm de (a), (c) à 85 nm et (d) à 180 nm, comme indiqué pour (a) à (c) sur l'image BF), présentant un polygone à (d) 7, (a,c) 8 et (b) 9 côtés. Les flèches jaunes marquent la position d'une facette que l'on suit, tandis que les flèches blanches indiquent la direction du faisceau électronique.

6 et 9, avec une prédilection pour 7 et 8 côtés, soit plus que 6 contrairement à ce qu'avait trouvé Celik-Aktas et al. [CA05a]. Le fait que l'on trouve des sections avec un nombre pair de côtés n'est pas contradictoire avec nos précédentes conclusions, car on voit que les polygones sont très irréguliers. En repérant la position d'une facette (marquée par la flèche jaune), nous confirmons que les facettes tournent le long de l'axe du tube. De plus, nous remarquons que sur l'image (b), prise à un endroit où apparaît une tache noire sur l'image BF, la facette du haut est bien horizontale. Sachant que les électrons proviennent de la gauche comme l'indique la flèche blanche, cette facette est bien parallèle au faisceau d'électrons, donc bien en axe de zone  $[hk0]$ .

Enfin, entre les images (a) et (c), séparées de 85 nm, la facette repérée a tourné de  $90^\circ$ . Ainsi le pas de l'hélice serait de 340 nm. Cependant, en prenant des images de sections transverses plus espacées, on trouve par le même raisonnement une périodicité de 540 nm. Ainsi le pas de l'hélice n'est pas constant, tout comme ne l'est pas le nombre de facettes, ce qui peut être lié. Cette mesure du pas de l'hélice aurait pu nous donner le nombre moyen de facettes. Pour mieux mettre en évidence le pas de l'hélice, une reconstruction 3D est en cours, mais est difficile à cause des faibles contrastes.

La reconstruction du volume du tube par tomographie met aussi en évidence des défauts sous forme de trous dans la structure des feuillets, repérés sur la Figure 5.17 par les flèches. Ces trous sont à plusieurs endroits et relativement étendus le long de l'axe. Ils sont aussi visibles dans les images de coupes transverses de la Figure 5.16. Par contre, cela ne nous permet pas de savoir pour le moment si ces trous sont présents tout le long de l'axe du tube et s'ils tournent en même temps que les facettes ou non.

En définitive, nous proposons un modèle de structure de ces tubes multiparois, représenté sur la Figure 5.18. Chaque facette étant formée de plans  $c$ , cette structure peut être vue comme un polycristal, impliquant la présence de joints de grain entre les facettes, matérialisés sur le schéma par les lignes continues en spirale autour du tube. La nature de ces joints de grain peut en partie être déterminée. On remarque que sur les images de DF, les facettes sont spatialement bien délimitées et on observe les traces des joints de facettes dans le plan de projection. Ceci est particulièrement clair pour les facettes vues à plat sur les DF (100) et  $(\bar{1}10)$  (Figure 5.15a et agrandissement Figure 5.19). Pour ces orientations, on observe que le bord de facette correspond à une direction du type  $[T10]$ , qui est une direction de liaison B-N. Ainsi la ligne de jonction entre facettes correspond bien à la structure intuitée par Celik-Aktas et al. [CA05a] et reproduite sur la Figure 5.19b. Pour une détermination complète du plan de joint de facette, il faudrait l'observer debout (parallèle au faisceau électronique), ce qui n'est pas aisé compte tenu de l'irrégularité de facettage.

Afin de pouvoir définir plus précisément les joints de facettes, il faudrait faire une étude de tomographie avec une meilleure résolution spatiale, ainsi que construire la structure cristallographique en 3D pour déterminer l'angle entre les facettes, si celui-ci est fixé par l'hélicité. Mais le doute persiste pour savoir si cet angle est quelconque ou non. Au vu de la reconstruction par tomographie du tube et de la variabilité de la forme de la section transversale et du nombre de



FIGURE 5.17: Image d'une coupe longitudinale du volume reconstruit par tomographie du tube, mettant en évidence des trous dans les feuillets (indiqués par des flèches). La barre d'échelle représente 50 nm.



facettes observées, il semble que cet angle soit plutôt quelconque. Néanmoins, l'étude de Celik-Aktas et al. met en évidence une corrélation entre l'angle chiral et le rapport périodicité des taches noires sur diamètre des tubes, sans toutefois donner une explication [CA05a]. La compréhension de la structure des joints de facettes devrait permettre dans le futur de préciser ce lien.

Notons pour finir qu'une étude sur des "nano-parchemins" (nanoscrolls en anglais<sup>5</sup>) de carbone a déduit la même structure de facettage de leur étude en utilisant approximativement les mêmes techniques de microscopie électronique en transmission [Chu09]. Les parois d'un nanoscroll possèdent toutes la même chiralité, ou tout du moins en nombre limité dans le cas de plusieurs nanoscrolls les uns dans les autres. Les tubes de BN ayant fréquemment cette particularité, au contraire des nanotubes de carbone multiparois, il n'est pas exclu que certains tubes aient cette structure. Les images HRTEM de tels tubes sont caractérisées par des variations de diamètre le long de l'axe et par une asymétrie de l'épaisseur des feuillets de part et d'autre de l'axe (due à certaines distances inter-feuillets plus grande, là où une spirale se termine) [Ame95]. Nos tubes de BN ayant un nombre très important de feuillets et étant couverts d'amorphe, il est difficile de conclure sur ce point.

#### 5.2.4 Corrélation propriétés de cathodoluminescence et structure

Revenons maintenant sur notre compréhension de la localisation de la luminescence dans les tubes observés en 5.2.2.2.

Tout d'abord reprenons les tubes qui présentaient une luminescence sous forme d'oscillations (tube A, Figures 5.11f et 5.11g et tube 3, Figure 5.12 panneau de gauche) à 5.49 eV (226 nm). En comparant les images de TEM et de CL, nous avons montré que la période des oscillations était du même ordre de grandeur que la périodicité des taches noires, soit quelques dizaines de nanomètres. Pour comprendre l'origine de ces taches, nous avons étudié au paragraphe précédent la structure de ces tubes, qui s'est avérée complexe. Les tubes sont multi-facettés, avec une section polygonale tournant autour de l'axe du tube pour former une hélice avec un pas de quelques centaines de nanomètres. Les taches noires sont liées à un fort contraste de diffraction lorsqu'une facette se retrouve perpendiculaire au plan de projection, soit en axe de zone  $[hk0]$ . Le pas de l'hélice est donc égal à une petite dizaine de fois la périodicité des taches noires. Par conséquent la période de l'oscillation de la luminescence ne coïncide pas avec celle de l'hélice. Comme nous avons remarqué que la localisation spatiale de la luminescence est une caractéristique de la bande UV, au contraire de la bande de défauts plutôt reliée à des impuretés chimiques (C, O), nous avons cherché d'autres particularités structurales dans le tube aux endroits de forte luminescence.

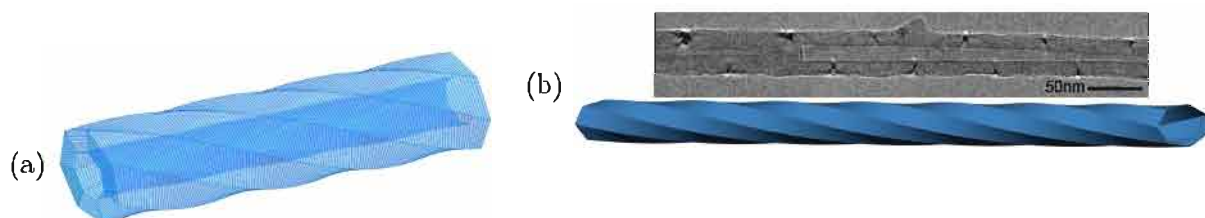


FIGURE 5.18: Modèle de structure proposé pour les tubes multi-parois de l'équipe de D. Golberg, avec en (b) la correspondance entre le modèle et l'image observée en TEM.

5. Un nanoscroll a la structure d'un seul feuillet enroulé comme une feuille de papier, avec par conséquent une section transverse en spirale.



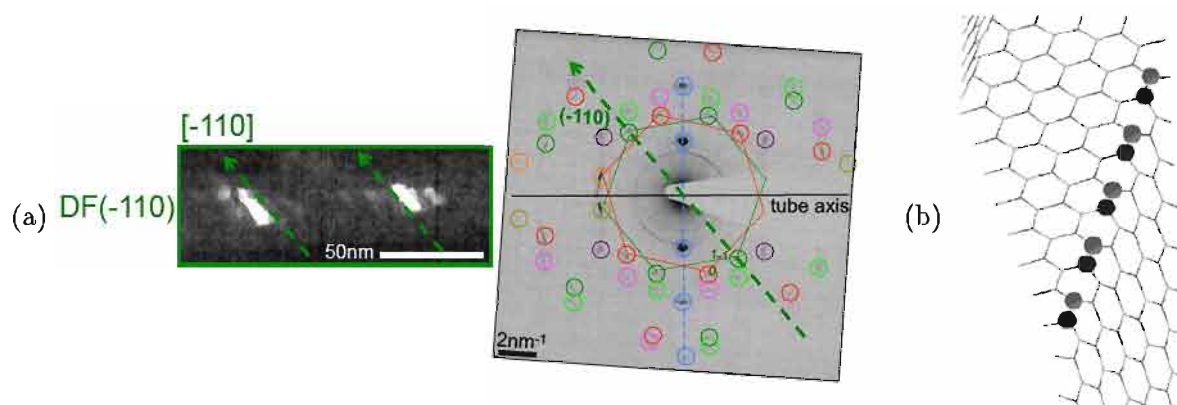


FIGURE 5.19: (a) Orientation des traces des joints de facettes sur le DF  $(\bar{1}10)$  et correspondance avec le réseau réciproque. (b) Structure idéale des joints de facette, tiré de [CA05a].

Pour cela, nous avons filtré l'image haute-résolution sur différentes taches du **tube 3**, prise dans une zone où nous avons des contrastes de luminescence. Nous avons trouvé un grand nombre de dislocations (Figure 5.20c), indiquées par des cercles sur la Figure 5.20a. On remarque qu'elles sont plus présentes à certains endroits et que leur densité est particulièrement grande dans la zone luminescant le plus fortement, délimitée par les lignes verticales jaunes sur la Figure 5.20b.

Ainsi les dislocations pourraient être à l'origine de la luminescence dans les tubes. Pour s'en assurer, cette analyse aurait besoin d'être étendue sur de plus grandes distances pour voir si cette corrélation a toujours lieu, ou si elle est ici fortuite. L'étude des autres tubes, qui présentent le micro-facettage mais pas d'oscillation de luminescence, peut aussi nous donner des indications.

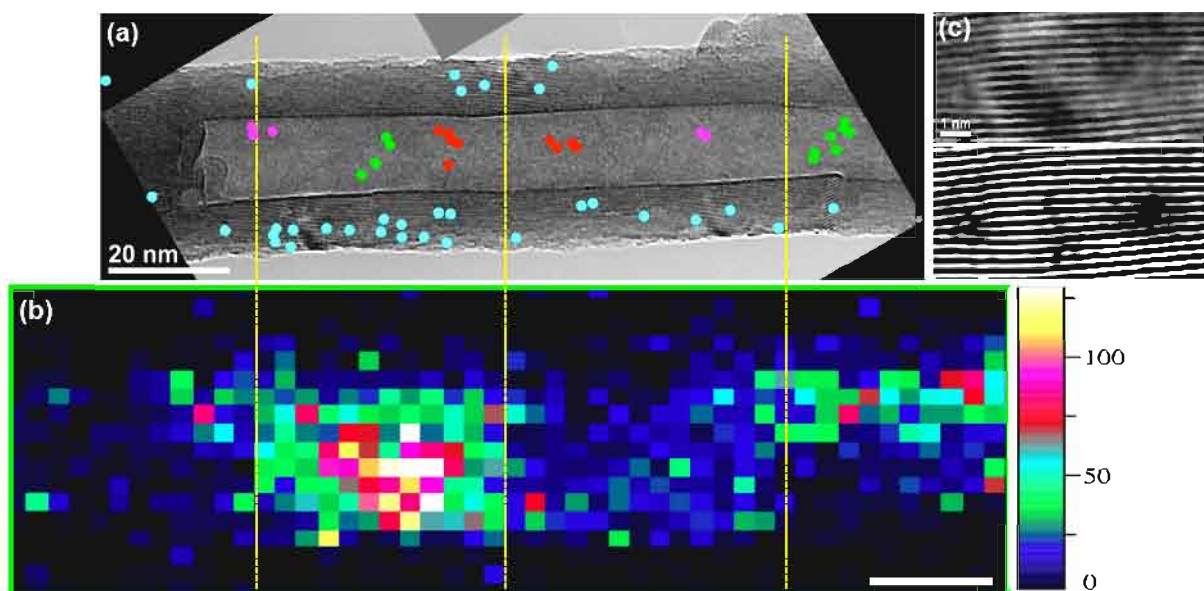


FIGURE 5.20: Images (a) de HRTEM et (b) de CL monochromatique à 5.49 eV (226 nm) agrandie du **tube 3**. Les barres d'échelle représentent 20 nm, les traits verticaux délimitent les zones fortement luminescentes et les cercles indiquent les positions de dislocations, dont leur couleur correspond à la tache de diffraction utilisée pour le filtrage, selon le code couleur de la Figure 5.15. (c) Agrandissement sur deux dislocations (image HR et filtrée selon (002)).

Regardons tout d'abord ceux qui présentent de la luminescence (tubes 1 et 9), en nous concentrant sur le tube 1 (Figure 5.12e).

Ce dernier est un des tubes qui luminesce le plus fortement parmi notre sélection. Sur l'image monochromatique à 5.44 eV (228 nm) (Figure 5.12e et reproduite Figure 5.21f), on remarque que la zone à gauche est plus luminescente que celle à droite. En regardant attentivement l'image haute-résolution, représentée Figure 5.21a, on remarque des zones très perturbées cristallographiquement. Un trou dans les feuillets est visible (entouré, et agrandi Figure 5.21g)<sup>6</sup>, ainsi qu'une partie partiellement facettée (dans l'accolade, et agrandie Figure 5.21h), les feuillets intérieurs ne présentant pas de variation de contraste et étant donc vraisemblablement de section circulaire. Ces défauts sont situés à gauche et au centre respectivement. Les images de DF (Figures 5.21b à 5.21e) mettent de plus en évidence que la partie droite du tube présente un contraste de diffraction bien moins important que la partie gauche. La section transverse de la partie droite du tube est de ce fait plus circulaire. L'image haute-résolution n'est pas à grandissement suffisant pour détecter des dislocations, mais la cristallinité semble équivalente entre la zone semi-facettée

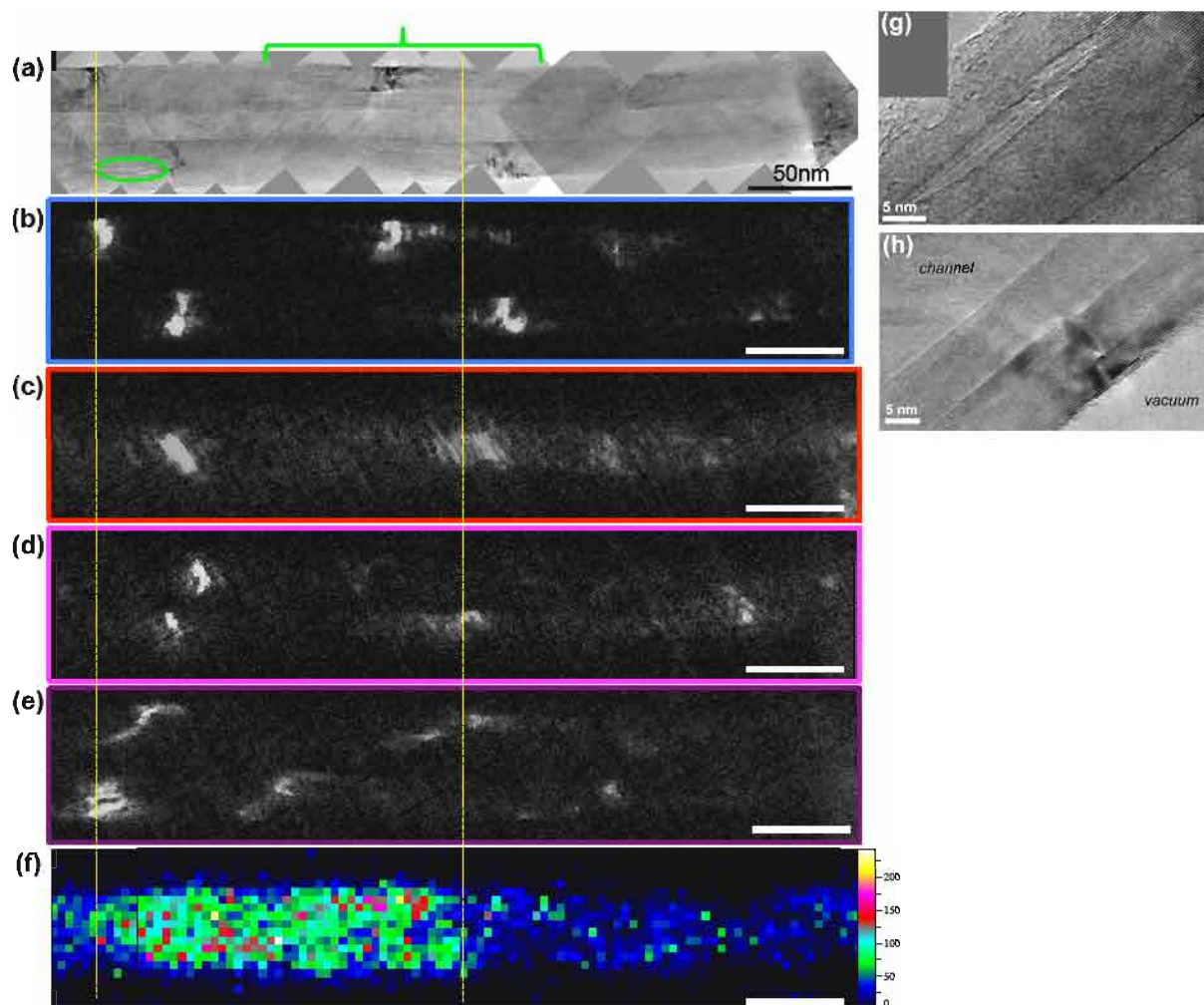


FIGURE 5.21: Images (a) de HRTEM acquise avec le CM20, (b-e) en mode DF sur les réflexions (b) (002), (c) (100) (d) (102) et (e) (012) et (f) de CL monochromatique à 5.44 eV (228 nm) du tube 1. Les barres d'échelle représentent 50 nm et les traits verticaux délimitent la zone fortement luminescente. L'ellipse et l'accolade en (a) indiquent respectivement la position d'un trou et d'une section non entièrement facettée, dont des agrandissements sont respectivement en (g) et (h).

6. pouvant être similaire à ceux mis en évidence en tomographie sur un autre tube.

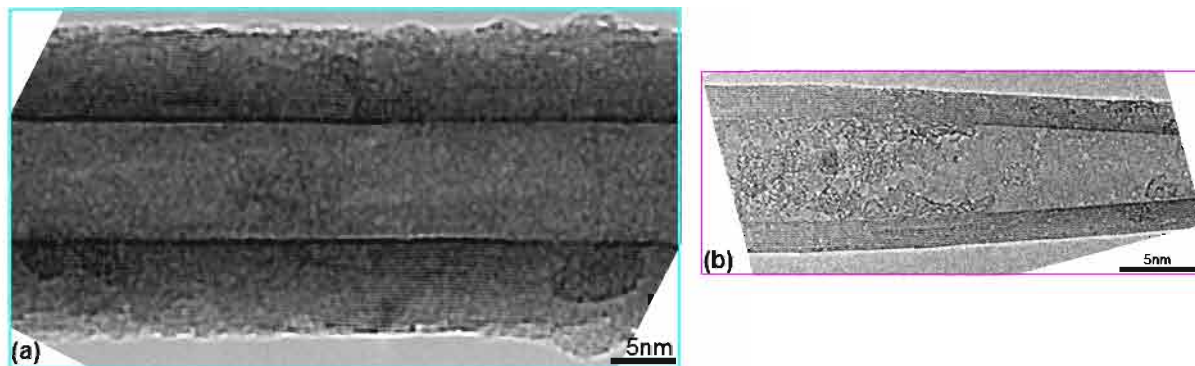


FIGURE 5.22: Images de HRTEM du (a) tube 5 et du (b) tube 6. Acquisées avec (a) le TEM Zeiss et (b) le TEM CM20.

et celle plus circulaire. Ainsi dans le cas présent, la structure facettée des tubes semble favoriser la luminescence.

Regardons maintenant la dernière catégorie de tubes, qui ne présentent pas de luminescence. Les tubes 5 et 6 en font parti. L'observation de leur structure en microscopie haute-résolution indique pourtant qu'ils sont très bien cristallisés (Figure 5.22). Sur 650 nm de longueur, on ne dénombre que 5 dislocations en filtrant l'image haute-résolution selon (002) du tube 5, et son micro-facettage est très régulier (Figure 5.7). L'étude du tube 6 réalisée selon le même mode opératoire indique qu'il n'est pas facetté et ne présente ni dislocation ni trou. L'absence de facettage ne permet donc pas non plus d'observer de luminescence. L'étude de ce dernier cas étaye la thèse de la luminescence de défauts structuraux dans les tubes multiparois de BN.

L'étude des tubes 4 et 9 se révèle aussi intéressante. L'image TEM de la Figure 5.7 du tube 4 montre que les taches noires ne sont pas très bien définies, ainsi que l'intérieur du tube. Comme l'atteste son cliché de diffraction, la cristallinité n'est pas optimale, les taches liées au facettage étant difficilement visibles. Les taches noires du tube 9 sont aussi mal définies par rapport aux autres tubes. Pourtant ces deux tubes sont, avec le tube 1, les plus luminescents, et bien plus qu'en considérant simplement un volume excité plus important (Figure 5.9a).

En définitive, les défauts structuraux tels que des dislocations, trous dans les feuillets, . . . , semblent avoir un rôle primordial et le micro-facettage semble être une condition nécessaire mais pas suffisante pour observer la luminescence des tubes. Le lien entre les deux n'est pas clair et va de pair avec la compréhension de la structure des joints de facettes. Il faudrait en effet savoir si les dislocations sont plus présentes aux joints de facette, et quelle est l'influence de la chiralité sur leur présence, même si aucun lien entre chiralité et intensité de luminescence n'a pour le moment été trouvé (Figure 5.9a). Concernant l'observation de luminescence localisée sous forme d'oscillations, qui est visible dans deux tubes (tubes 3 et A) sur quatre étudiés avec un grandissement suffisant en CL (tubes 1, 3, 9 et A), nous avons fait le lien entre dislocations et luminescence pour l'un d'entre eux (Figure 5.20). Bien que nous n'ayons mis en évidence que certains types de dislocations par nos expériences, cela pourrait être la preuve que les dislocations sont liées aux joints entre facettes. Cependant si tel est le cas, le tube étant entièrement facetté, on ne devrait pas avoir de variation de luminescence. Cependant notons que la période de l'oscillation correspond à la périodicité de la structure. On peut alors invoquer un phénomène de polarisation, qui du fait de l'orientation des facettes et de l'angle de collection limité, pourrait



induire que seule la luminescence est détectée si la facette a la bonne direction par rapport à l'axe optique du système de collection. L'influence de l'intensité de luminescence suivant l'orientation de la détection par rapport aux plans  $c$  n'a pas encore été mise en évidence, mais on peut noter les travaux de Watanabe et al. et Majety et al. qui ont montré l'influence de la polarisation sur les spectres [Wat09a, Maj12a]. Des investigations supplémentaires sont donc à prévoir dans le futur pour parfaitement comprendre la localisation sous forme d'oscillations et savoir si elle existe quelle que soit l'énergie de luminescence entre 5.2 et 5.65 eV.

### 5.2.5 Etude en photoluminescence sur des ensembles de tubes multiparois

Afin de mieux connaître la nature de la luminescence des tubes, nous avons réalisé des études spectroscopiques sur des ensembles de tubes, en excitation de la photoluminescence, et en PL dépendante du temps, de la température et de la puissance.

Comme pour l'étude du gap du h-BN par PLE dans le Chapitre 3, les études d'excitation de la photoluminescence et résolue en temps ont été faites au synchrotron DESY à Hamburg par L. Museur et A. Kanaev de l'université de Villetaneuse à 9 K.

Les spectres de photoluminescence à différentes énergies d'excitation sont représentés sur la Figure 5.23a. La luminescence apparaît à 5.29 eV (234 nm) lorsque l'énergie d'excitation est à 5.8 eV (213 nm). Comme les précédentes études l'avaient souligné, les spectres peuvent être décomposés en deux bandes, que nous nommons A (centrée à 5.34 eV - 232 nm) et B (centrée à 5.54 eV - 224 nm). Un exemple est donné sur le spectre obtenu par une excitation à 5.69 eV (218 nm). Les maxima des deux bandes ont été représentés en fonction de l'énergie d'excitation Figures 5.23b et 5.23c. Nous observons qu'avec l'augmentation de l'énergie d'excitation de 5.6 à 5.8 eV (221 à 213 nm), les deux bandes se déplacent vers les hautes énergies linéairement. L'ajustement donne une pente de 0.2 pour la bande A et 0.3 pour la bande B. Au dessus de  $E_{exc} = 5.8$  eV (213 nm), elles sont d'énergie constante, à 5.36 eV (231 nm) pour la bande A, et 5.54 eV (224 nm) pour la bande B.

Leurs intensités varient aussi en fonction de l'énergie d'excitation. Les spectres d'excitation de la photoluminescence des deux bandes sont représentés sur la Figure 5.24. Les spectres étant enregistrés à énergie fixe ( $E_{lum} = 5.34$  eV pour la bande A et  $E_{lum} = 5.53$  eV pour la bande B), et à cause de la grande largeur des bandes (190 meV) et de leur décalage vers le bleu, le spectre de PLE de la bande A peut légèrement contaminer celui de la bande B pour une énergie d'excitation supérieure à 5.7 eV. Les deux spectres sont similaires avec un maximum pour  $E_{exc} = 5.81$  eV (213 nm) et une énergie de seuil d'absorption à 5.56 eV (223 nm).

Les deux bandes ont aussi des temps de déclin différents. Deux spectres de photoluminescence résolue en temps ont été enregistrés, représentés Figure 5.25a, avec deux fenêtres temporelles différentes : Le premier avec une fenêtre pour les temps courts (2-9 ns) et le deuxième avec une pour les temps longs (63-73 ns). On observe un décalage vers le rouge lorsqu'on ne détecte que les temps longs, indiquant que la bande A a un temps de vie plus long. Cela est confirmé en regardant les courbes de déclin des deux bandes Figure 5.25b. On note de plus que les décroissances sont multi-exponentielles. Le temps de décroissance typique de la bande A est de 4.5 ns tandis que le temps de déclin de l'émission à 5.54 eV (224 nm), comprenant principalement la bande B, est de 2.5 ns.

Enfin nous avons regardé l'évolution de la luminescence de ces bandes avec la température et la puissance d'excitation avec le laser à 193 nm. Concernant la dépendance en température (Figure 5.26a), on remarque que la bande B diminue moins avec la température que la bande

A, le rapport d'intensité entre les deux bandes passant d'environ 0.4 à 0.7 entre 5 et 300K. L'influence de la variation de la puissance d'excitation sur plus de deux ordres de grandeur est très faible sur le rapport d'intensité des deux bandes, comme la Figure 5.26b le met en évidence. La luminescence sature à forte puissance, comme le montre l'encart.

### 5.2.6 Discussion sur les propriétés de photoluminescence des tubes multiparois

Nous allons dans ce paragraphe interpréter les résultats de photoluminescence obtenus dans le paragraphe précédent. Deux interprétations sont possibles, que nous allons détailler séparément.

#### 5.2.6.1 Transitions DAP et libre-lié

L'ensemble de ces résultats de spectroscopie sur les nanotubes multiparois de BN peut être interprété en attribuant la bande A à une transition quasi donneur-accepteur (qDAP) et la bande B à une transition libre-lié, comme nous allons le démontrer dans ce qui suit.

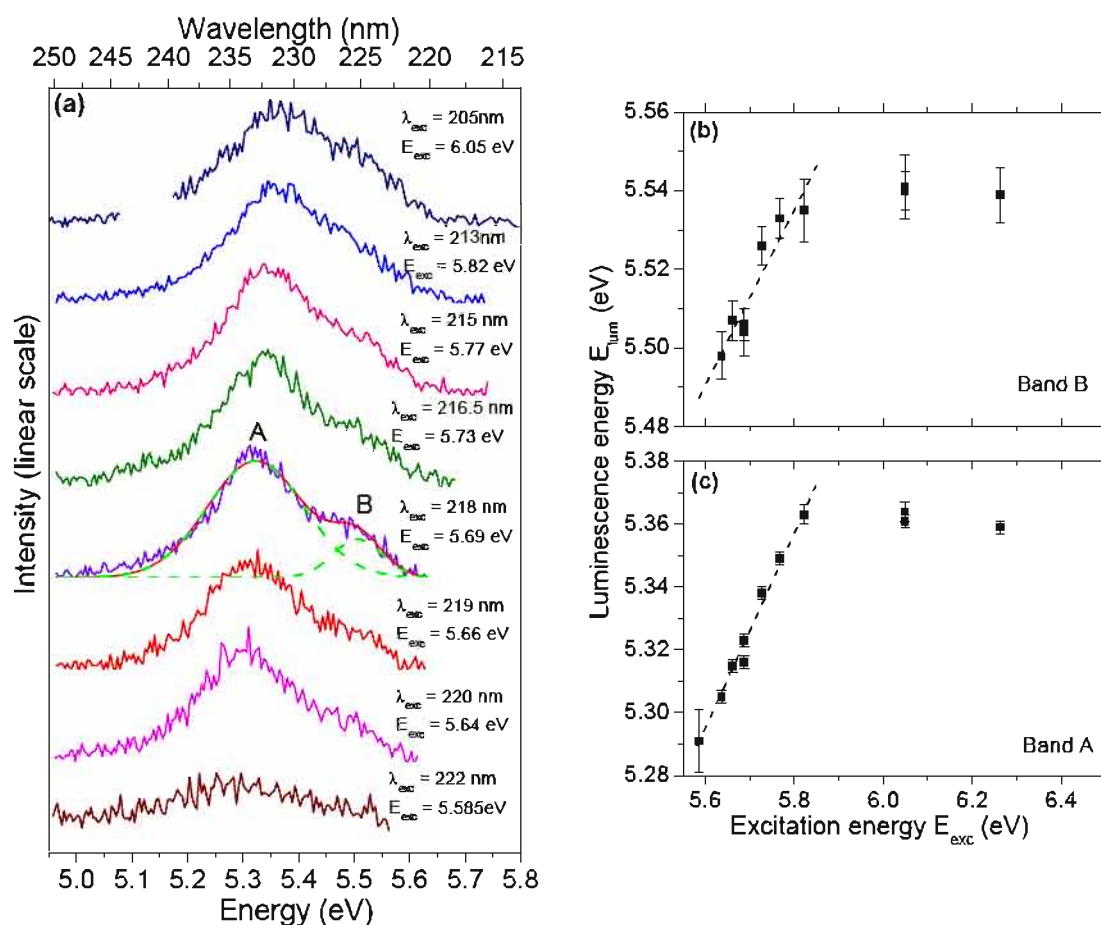


FIGURE 5.23: (a) Spectres de luminescence des tubes multiparois à différentes énergies d'excitation. Chaque spectre peut être ajusté par deux gaussiennes, dont un exemple est montré sur le spectre avec  $E_{exc} = 5.69$  eV (218 nm), et dont les maxima sont reportés en (b) et (c) pour respectivement les bandes B (5.54 nm - 224 nm) et A (5.34 nm - 232 nm). Les lignes pointillées représentent un ajustement linéaire du déplacement de l'énergie de luminescence en fonction de l'énergie d'excitation.



Tout d'abord, les transitions DAP sont caractérisées par un déplacement des raies vers le bleu lorsque l'énergie d'excitation augmente, comme observé sur la Figure 5.23, à l'inverse des transitions excitoniques. Nous avons rappelé au Paragraphe 1.2.2.3 que l'énergie de recombinaison d'une paire donneur-accepteur est déterminée par la distance entre son donneur et son accepteur  $R_{DA}$  par l'Eq. (1.15) rappelée ci-dessous :

$$h\nu_{DAP} = E_g - E_D^b - E_A^b + \frac{q^2}{\epsilon R_{DA}},$$

avec  $E_g$  l'énergie du gap, et  $E_D^b$  et  $E_A^b$  celles d'ionisation du donneur et de l'accepteur respectivement. Cela explique la grande largeur de la raie d'émission d'un ensemble de paires si elles sont toutes excitées en même temps, par exemple lorsqu'on excite au-dessus de la plus haute énergie de transition de ces paires (correspondant aux paires les plus courtes). Cette énergie correspond ici à  $E_{exc} > 5.8$  eV, énergie à partir de laquelle la luminescence de cette bande est à énergie constante (égale à  $E_{lum} = 5.36$  eV, Figure 5.23c). Pour  $E_{exc} < 5.8$  eV par contre, toutes les paires possibles ne sont pas excitées. Pour les énergies d'excitation les plus faibles (vers

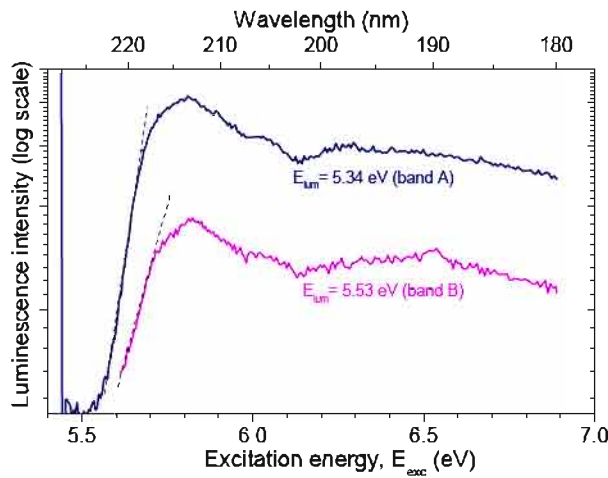


FIGURE 5.24: Spectres d'excitation de la photoluminescence de la bande A et B des tubes multiparois.

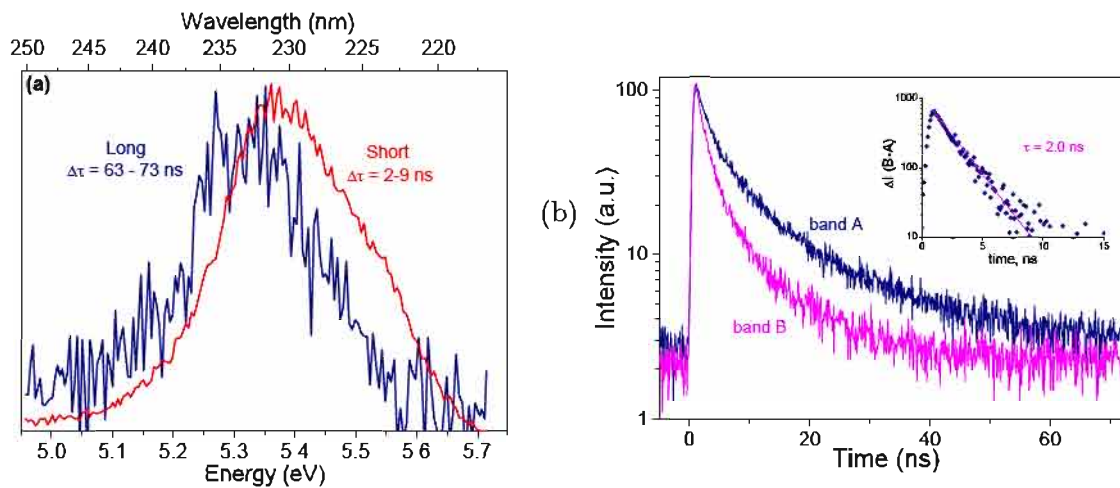


FIGURE 5.25: Luminescence résolue en temps des tubes multiparois avec un rayonnement synchrotron : (a) Spectres intégrés sur les plages temporelles (en rouge) 2-9 ns et (en bleu) 63-73 ns après le pulse synchrotron. (b) Courbe de décroissance temporelle de la luminescence (en bleu) de la bande A (5.34 eV - 232 nm) et (en rouge) de la bande B (5.54 eV - 224 nm) ( $E_{exc} = 5.82$  eV - 213 nm). Le temps de déclin de la bande B repondéré par les intensités respectives des bandes A et B est indiqué dans l'encart (voir le texte pour les explications).

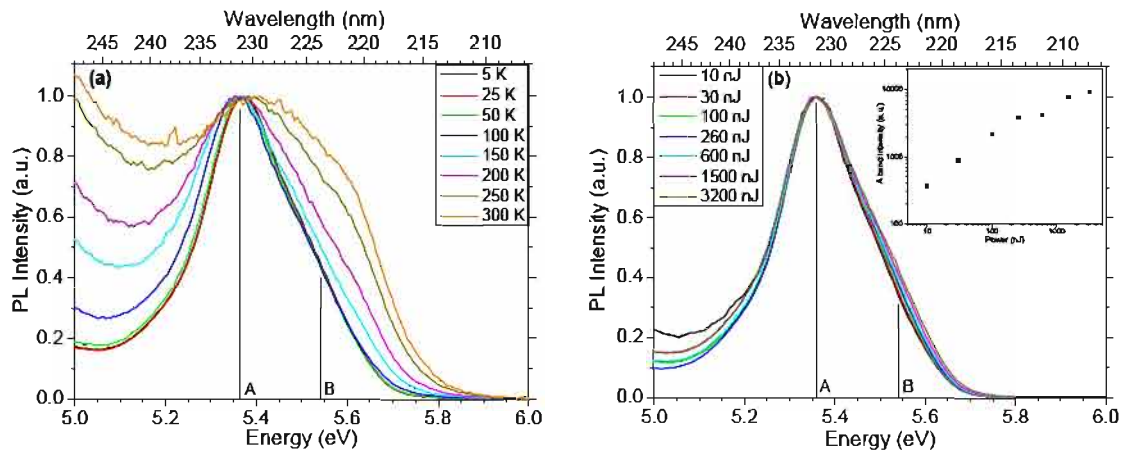


FIGURE 5.26: Spectres normalisés de photoluminescence en fonction (a) de la température et (b) de la puissance (à 5 K) ( $\lambda_{exc} = 193$  nm). L'encart en (b) représente l'évolution de l'intensité de la bande A avec la puissance.

5.585 eV), seules les paires les plus étendues le sont, induisant une énergie de recombinaison faible (vers 5.3 eV). En augmentant l'énergie d'excitation, de plus en plus des paires courtes sont excitées, ce qui induit un décalage vers le bleu du maximum de la bande A, jusqu'à ce que toutes les paires soient excitées et que  $E_{lum}$  soit constante.

Ce déplacement en énergie est aussi cohérent avec les différents temps de vie observés Figure 5.25a. Plus les paires sont étendues, plus leur énergie de recombinaison est petite, et plus leur temps de recombinaison est long. La partie basse en énergie de la bande est par conséquent plus intense en n'enregistrant que les temps longs. Le déclin temporel multi-exponentiel de la bande A Figure 5.25b est un autre argument en faveur de cette attribution.

Néanmoins, le fait que l'énergie de luminescence ne correspond pas à l'énergie d'excitation, comme c'est normalement le cas, indique une thermalisation vers les niveaux D et A de plus basses énergies. Cependant ce processus devrait induire une différence entre les deux énergies constante. Or nous observons Figure 5.23c une dépendance entre les deux certes linéaire, mais avec une pente égale à 0.2. Ainsi le modèle classique de DAP ne décrit pas complètement la situation expérimentale. Pour compléter l'interprétation, le modèle de transitions quasi paires donneur-accepteur peut être invoqué, de manière similaire à ce qui a été fait dans le h-BN [Mus08b]. On considère que la grande concentration de donneurs et d'accepteurs chargés ( $A^-$  et  $D^+$ ) dans le matériau induit une fluctuation spatiale de la structure de bande. Cela conduit à la formation de puits de potentiel à différents endroits du matériau, comme représenté sur la Figure 5.27. Ceci induit un décalage vers le rouge par rapport à la situation où les bandes seraient horizontales, les porteurs relaxant vers les zones de plus faible potentiel. L'amplitude des fluctuations diminue avec l'augmentation du nombre de donneurs et d'accepteurs ionisés, conduisant à un décalage vers le bleu. Ce phénomène se produit en augmentant l'énergie d'excitation, comme le montre le schéma de la Figure 5.27b. C'est bien ce qui est observé sur la Figure 5.23, qui représente le déplacement des bandes avec l'énergie d'excitation.

La bande B, tout comme la bande A, se décale en énergie avec l'énergie d'excitation (Figure 5.23b) et a une décroissance temporelle multi-exponentielle (Figure 5.25b). Ces deux faits semblent incompatibles avec une transition excitonique. On peut cependant se demander si les observations visibles sur la bande B ne sont pas faussées par son recouvrement avec la bande A. Afin d'obtenir la vraie décroissance temporelle de la bande B, nous avons soustrait

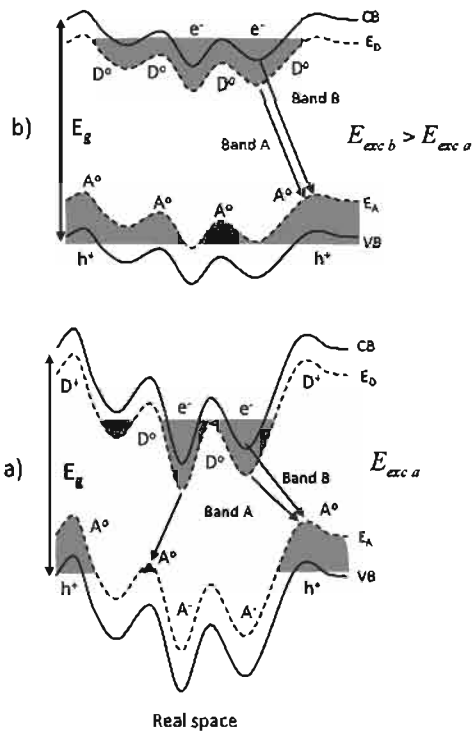


FIGURE 5.27: Représentation schématique des fluctuations de la structure de bande dans l'espace réel. Entre le schéma (a) et (b), l'énergie d'excitation  $E_{exc}$  est accrue. Les flèches indiquent les transitions optiques entre donneurs et accepteurs neutres (pour la bande A) et entre électrons libres et accepteurs neutres (pour la bande B). Les zones ombrées représentent le remplissage des bandes par les électrons et les trous (au niveau des bandes de conduction et de valence respectivement).

les intensités des traces temporelles des deux bandes pondérées par leurs intensités relatives ( $I_B = I_{224\text{ nm}} - 0.4 I_{232\text{ nm}}$ ). Le résultat est représenté dans l'encart de la Figure 5.25b, et indique cette fois-ci une décroissance mono-exponentielle avec un temps caractéristique de 2 ns, qui est identique au temps de décroissance caractéristique des excitons liés dans le h-BN [Mus08b]. Néanmoins, concernant le décalage en énergie d'émission avec celle d'excitation, l'ajustement gaussien des spectres de la Figure 5.23a avec une bande B fixe en énergie n'aboutit pas, indiquant un réel décalage de la bande B, incompatible avec une origine excitonique.

Pour expliquer ces faits expérimentaux, rappelons-nous de la similitude des spectres de PLE pour les deux bandes de la Figure 5.24. La même énergie de seuil (5.56 eV) et celle du maximum (5.81 eV) nous indique une origine similaire. De plus, nous observons sur les spectres en fonction de la température que la bande B décroît moins avec la température que la bande A (Figure 5.26a). Ceci semble compatible avec l'attribution de la bande B à une transition libre-lié. Son décalage en énergie avec l'énergie d'excitation rentre dans le modèle de la fluctuation spatiale des bandes, schématisé par des flèches entre la bande de conduction et le niveau des accepteurs sur la Figure 5.27.

Ces deux attributions permettent de calculer un ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des donneurs et des accepteurs. En effet, l'énergie de recombinaison des transitions libre-lié est donnée par l'Eq. (1.16), rappelée ci-après :

$$h\nu_{eA} = E_g - E_A^b \quad \text{et} \quad h\nu_{hD} = E_g - E_D^b.$$

En prenant une valeur du gap similaire au h-BN, nous trouvons une énergie d'ionisation des accepteurs (ou des donneurs) égale à environ 850 meV<sup>7</sup>. De plus, en combinant l'énergie de recombinaison des paires donneur-accepteur (Eq. (1.15)) et celle des transitions libre-lié (Eq. (1.16)),

7. Par comparaison avec le GaN, ces valeurs sont bien plus grandes que l'énergie d'ionisation du silicium (30 meV, donneur) ou du magnésium (170 meV, accepteur) [Res05].

on a :

$$h\nu_{DAP} - h\nu_{eA} = -E_D^b \quad \text{et} \quad h\nu_{DAP} - h\nu_{hD} = -E_A^b. \quad (5.2)$$

En prenant l'énergie seuil de luminescence pour les deux bandes (5.1-5.15 eV pour la transition DAP, et 5.40 eV pour la transition libre-lié), on trouve une énergie d'ionisation des donneurs (ou des accepteurs) de 250-300 meV<sup>7</sup>.

Il existe néanmoins un certain nombre d'incohérences dans cette interprétation de la bande A et de la bande B à respectivement des transitions DAP et libre-lié.

Tout d'abord, concernant la bande A, le phénomène de décalage vers le bleu de la bande avec l'énergie d'excitation, lié à une diminution de l'amplitude des fluctuations lorsque le nombre de donneurs et d'accepteurs ionisés augmente, doit se produire aussi avec l'augmentation de la puissance d'excitation. Or ce n'est pas ce qui est observé sur la Figure 5.26b. Cette dernière expérience ayant été faite avec le laser excimère, sa puissance d'excitation par pulse est importante, même avec la plus basse énergie utilisée ( $10 \text{ nJ} = 10^{-12} \text{ J}/\mu\text{m}^2$ ). L'observation n'est donc peut-être pas concluante. Cependant, le spectre obtenu avec le rayonnement synchrotron, de puissance d'excitation de plusieurs ordres de grandeur plus faible, montre une position de la bande A à la même énergie. De plus, nous avons fait la même expérience d'excitation de la photoluminescence avec le laser à colorant, qui a la même puissance d'excitation que le laser à 193 nm ( $10^{-10} \text{ J}/\mu\text{m}^2$ ) et nous avons trouvé exactement les mêmes déplacements des bandes en relatif et en absolu. Ces différentes mesures montrent que la bande A ne se déplace pas du tout avec la puissance d'excitation.

De plus, compte-tenu du fait que l'on observe un décalage de 430 meV entre absorption et émission, on devrait fortement élargir la bande vers les hautes énergies (jusqu'à 5.8 eV) en augmentant la puissance d'excitation, ce qui n'est pas le cas (Figure 5.26b). Néanmoins, nous avons vu que dans le h-BN, un décalage de Stokes est présent sur toutes les transitions. Ainsi ce dernier point n'est peut-être pas un argument convainquant.

Un argument supplémentaire en défaveur de l'attribution de la bande A à des transitions DAP, est que cette bande est bien ajustée par une fonction gaussienne, parfaitement symétrique. Pourtant une bande liée à des transitions DAP devrait être asymétrique à cause de la probabilité plus faible des recombinaisons de paires spatialement éloignées et des répliques de phonons, qui doivent être importantes dans le BN vu les forts couplages soulignés dans le Chapitre 3.

Enfin une dernière observation est aussi en contradiction avec cette interprétation, en reprenant les spectres obtenus en excitant à une position spatiale particulière en cathodoluminescence (Figure 5.10b). La sonde électronique faisant 10 nm et le tube 45 nm de diamètre, et en supposant  $10^{20}$  centres/cm<sup>3</sup>, environ trois cents centres donneurs ou accepteurs sont présents. Ce nombre est suffisamment grand pour donner lieu à une grande distribution spatiale des centres, ce qui devrait donner lieu à une bande large même sur ces spectres locaux. Or ils sont structurés avec plusieurs pics.

Concernant la bande B, la variation relative de son intensité par rapport à celle de la bande A avec la puissance d'excitation (Figure 5.26b) est incompatible avec l'attribution à une recombinaison libre-lié, celle-ci étant favorisée par l'excès de charges libres. Ces dernières ne peuvent être présentes dans le matériau que si elles ne sont pas liées à un donneur ou à un accepteur, soit parce que l'énergie d'ionisation est inférieure à l'énergie thermique (à température élevée), soit parce qu'ils sont déjà ionisés (à puissance élevée), soit parce que le matériau n'est pas compensé (il est dopé plus fortement en un des deux types). Aussi est-il surprenant qu'à si faible excitation avec le rayonnement synchrotron, des transitions libre-lié soient possibles dans les tubes de BN,

qui n'ont aucune raison d'être fortement dopé d'un type.

De manière globale sur cette interprétation, les valeurs d'énergie d'ionisation de donneur et d'accepteur trouvées ne sont pas cohérentes avec les variations d'intensité relative des deux bandes avec la température (Figure 5.26a). Vu la valeur importante de la plus faible des deux énergies d'ionisation trouvées (250 meV), une augmentation de 5 à 300 K (soit 25 meV) n'est pas suffisante pour observer un transfert de la luminescence de transitions DAP à des transitions libre-lié.

Enfin, les spectres des différents tubes ne présentent pas toujours les deux bandes, et les spectres sont mêmes parfois centrés à une énergie intermédiaire entre les deux bandes (à 5.4 eV, comme pour les tubes 1, 3 ou 7, Figure 5.8). Une autre interprétation doit donc être envisagée.

### 5.2.6.2 Etats localisés

La deuxième interprétation que nous proposons est fondée sur la luminescence d'états localisés. Les transitions DAP sont aussi des états spatialement localisés mais ici on suppose que la recombinaison se fait sur le même centre radiatif. Le décalage en fonction de l'énergie d'excitation est alors simplement dû à l'excitation sélective non pas d'une paire, mais de chaque état local. Comme la luminescence est liée à des défauts structuraux, ces états y sont reliés. En analysant l'évolution de l'intensité de la bande A avec la puissance (encart de la Figure 5.26b), nous montrons bien que ce sont des états présentant une densité limitée, ce qui est cohérent avec la luminescence provenant des défauts. L'absence d'évolution des spectres avec la puissance d'excitation (Figure 5.26b) indique qu'aucune des deux bandes ne sature avant l'autre, donc que, en moyenne, le nombre de défauts responsables de la bande A est équivalente à ceux responsables de la bande B.

Au vu de l'influence de la température sur les spectres (Figure 5.26a), les états localisés liés à la bande A et ceux liés à la bande B, ne sont pas dans un puits de potentiel aussi profond. La bande B tenant un peu mieux en température que la bande A, elle doit correspondre à un état plus profond. Mais cela est contradictoire avec la différence d'énergie entre leur énergie d'absorption commune (5.81 eV - 213 nm) et d'émission distincte (5.54 eV - 224 nm et 5.34 eV - 232 nm), la bande B étant alors moins profonde que la bande A.

On peut donc supposer que les deux bandes sont liées à deux familles d'états localisés reliées à deux types de défauts différents. En regardant les variations de répartition spatiale entre 5.1 et 5.4 eV (uniquement la bande A), 5.4 et 5.5 eV (bandes A et B), et 5.5 et 5.6 eV (uniquement la bande B) de la Figure 5.11d (tube A), on remarque qu'aux énergies inférieures à 5.4 eV, la partie gauche du tube ne luminesce pas, ce qui peut être bien là le signe de la présence d'un type de défauts, luminescant uniquement à haute énergie. La partie droite du tube A luminesce sur une plus grande plage. Plus précisément, on remarque que les hétérogénéités spatiales de luminescence ne sont pas les mêmes aux énergies de la bande A qu'à celles de la bande B. Cette zone du tube correspond à une zone présentant plus de feuillets (le diamètre intérieur est plus petit), ainsi il peut y avoir plus de défauts différents que dans la zone droite. Cependant considérer uniquement deux familles de défauts est peut-être restrictif, sachant que des tubes ne présentent qu'une bande centrée vers 5.4 eV (Figure 5.8). Mais il n'y en a pas non plus un très grand nombre, car la localisation de la luminescence est similaire pour plusieurs énergies différentes (Figure 5.11d). Vu la largeur des raies même sur une zone d'excitation très réduite (Figure 5.10b), un défaut luminesce sur une large plage d'énergie (au moins 50 meV), probablement en raison de variations très locales de l'environnement structural autour de celui-ci.



Des raies aussi larges dans le h-BN ne sont cependant pas exclusives aux tubes. Des échantillons de h-BN moins bien ordonné (comme du p-BN (pyrolytique) ou t-BN (turbostratique)) ou de r-BN (rhomboédrique) peuvent aussi présenter de telles bandes dans les mêmes énergies. Du p-BN étudié par Museur et al. [Mus08b] présente une bande large centrée à 5.31 eV (233.7 nm), tout comme du t-BN [Jaf08a]. Taylor et al. en 1994 observent aussi des bandes larges centrées à 5.31 eV et 5.5 eV (225 et 233.5 nm) sur du h-BN, sûrement pas très bien cristallisé [TI94]. Enfin du r-BN bien cristallisé présente un spectre avec trois bandes larges à 5.77, 5.5 et 5.36 eV (215, 225.5 et 231.5 nm) [Xu07]. Ainsi on peut se demander si les défauts responsables de la luminescence à 5.34 eV dans les tubes ne proviennent pas d'un empilement rhomboédrique des feuillets, l'énergie de luminescence dans cette plage d'énergie des tubes étant plus proche de la bande du r-BN que du h-BN déformé. Cette hypothèse est confortée par l'analyse de DRX réalisée par Kim et al. indiquant que ces tubes comprennent 20 % de r-BN [Kim05]. Néanmoins pour être sûr que cette différence d'énergie d'émission est bien due à un changement d'empilement, il faudrait s'assurer que les phases attribuées à du h-BN déformé sont bien plus proches du h-BN que du r-BN, les deux phases ayant des paramètres de maille très proches et étant donc difficilement distinguables par une analyse trop rapide [Chu12]. Cette comparaison directe des énergies de luminescence entre tubes et h- ou r-BN est justifiée par la structure multi-facettée des tubes, chaque facette étant proche de la structure planaire, sans courbure.

Comme dans le h-BN, on aimerait attribuer ces états localisés à des transitions excitoniques. Mais cette question reste entière et il est difficile d'y répondre pour le moment vu la complexité du système.

*En conclusion toutes les observations que nous avons faites sur les tubes multiparois, que ce soit au niveau spatial par cathodoluminescence ou spectroscopique, indiquent que leur luminescence provient de la présence de défauts structuraux, qui pourraient être liés au micro-facettage de ces tubes.*

*Dans la suite, nous allons présenter les résultats sur des tubes comprenant quelques feuillets que nous nous sommes procurés auprès de l'équipe de Cheol Park de la NASA aux USA, et que nous avons commencé à étudier. Nous terminerons ce chapitre en revenant sur les résultats obtenus sur les nanotubes monoparois synthétisés à l'ONERA.*

## 5.2.7 Nanotubes de BN avec peu de feuillets

### 5.2.7.1 Nanotubes de quelques feuillets de l'équipe de C. Park

Les tubes de l'équipe de C. Park ont été présentés à la fin du Chapitre 1 en 1.3.3. Une image TEM est présentée Figure 5.28a. Rappelons que ces tubes comprennent entre 1 et 10 feuillets, pour un diamètre entre 1 et 20 nm. Tout d'abord, nous avons enregistré leur photoluminescence avec le laser à 193 nm. Sur la Figure 5.28b, nous avons représenté le spectre en rouge, et l'avons comparé à celui des tubes multiparois de l'équipe de D. Golberg que nous avons présenté précédemment dans ce chapitre, enregistré dans les mêmes conditions. On remarque que l'intensité globale de ces tubes est trois fois moins importante. En faisant un bilan de matière grossier, le volume occupé par un tube multiparois contient seize tubes de quelques feuillets, qui repré-

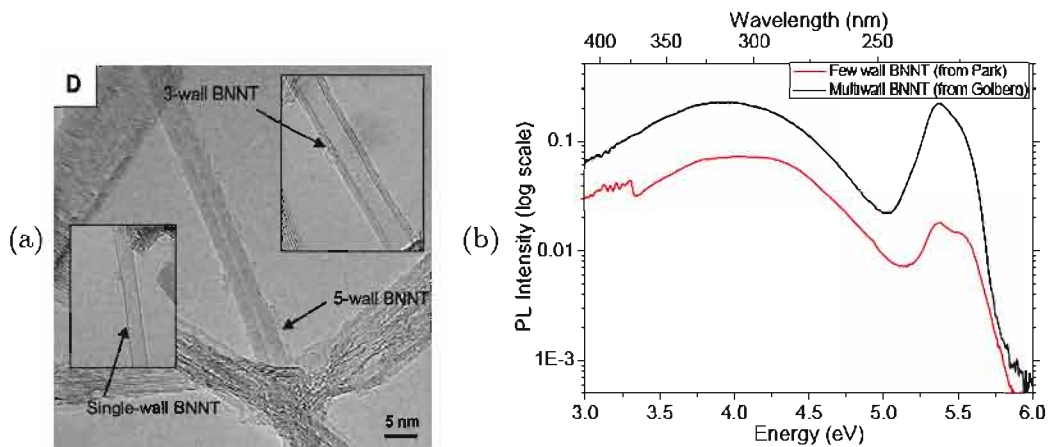


FIGURE 5.28: (a) Image de microscopie électronique à transmission des nanotubes avec peu de feuillets de C. Park. Tiré de [Smi09]. (b) Photoluminescence des tubes de quelques feuillets (en rouge), comparé à celle des tubes multiparois (en noir) (spectres corrigés de la réponse spectrale de la détection, mesure à 5 K,  $\lambda_{exc} = 193$  nm).

sentent deux fois moins de matière<sup>8</sup>. Il est difficile d'être plus quantitatif, et donc de savoir si cette variation d'intensité est liée à une variation de la quantité de matière excitée ou si ces tubes luminescent vraiment moins. Par contre, il est clair que ces tubes de quelques feuillets présentent une luminescence au niveau de la bande UV profond bien plus faible que pour les tubes multiparois, leur luminescence intégrée (entre 5 et 6 eV) y étant 8 fois plus faible.

Le spectre de ces tubes est très similaire à celui des tubes multiparois. On remarque deux différences au niveau de la bande UV. La première est que les bandes A et B, toujours présentes, sont mieux séparées. La deuxième est que la luminescence est plus intense pour ces tubes vers les hautes énergies (vers 5.7 eV - 217 nm), la question de savoir si la luminescence à cette énergie est excitonique se pose alors.

Notons que nous avons fait une étude en fonction du solvant (éthanol, méthanol, acétone) et en fonction de la durée et de l'intensité des ultrasons, utilisés pour la dispersion des tubes. Bien que la dispersion soit plus rapide dans l'éthanol et le méthanol, aucune tendance n'a été trouvée en luminescence, les intensités absolues et relatives entre bande UV profond et bande de défauts étant plus fortement dépendantes de l'inhomogénéité de la réponse des tubes suivant la zone de l'échantillon excitée. Le spectre rouge de la Figure 5.28b est donc celui obtenu sur des tubes non dispersés, la masse compacte de tubes étant maintenue sur le support en silice par des petits bouts de scotch double-face (la force électrostatique des tubes jouant principalement).

Afin d'essayer de comprendre pourquoi ces tubes luminescent aux mêmes énergies que les autres tubes, nous avons commencé une étude en cathodoluminescence. La luminescence de tubes individuels est difficile à détecter du fait de la faible quantité de matière. Seul un tube a été observé individuellement. Il fait 12 nm de diamètre et comprend 13 feuillets. Son spectre est très semblable à celui d'un tube multiparois, avec deux bandes à 5.37 eV (231 nm) et 5.54 eV (224 nm) (spectre vert Figure 5.29). Mais de grandes inhomogénéités sont aussi observées suivant les zones du tube excitées, comme le montre le spectre pris sur le même tube mais à un autre endroit et présenté en rouge sur la même figure, qui a trois bandes à 5.14, 5.32 et 5.49 eV (241, 232 et 226 nm). Les études en TEM avec une résolution spatiale limitée montrent que ce tube

8. En prenant par exemple le tube 3 multiparois, de diamètre extérieur 43 nm et intérieur 16 nm, et en considérant des tubes biparois avec un diamètre extérieur de 2.75 nm et intérieur de 2.07 nm.

n'est pas très bien cristallisé. Des études plus poussées sont donc nécessaires afin de savoir si ce ne sont pas que les tubes mal cristallisés qui luminescent et donnent donc le même spectre de luminescence que pour des tubes micro-facettés, ainsi que de savoir de quels types de structures provient la luminescence vers les plus hautes énergies de cet échantillon. Une caractérisation en HRTEM est aussi nécessaire afin de connaître la qualité cristalline moyenne des tubes.

### 5.2.7.2 Nanotubes monoparoi de l'Onera

Les tubes monoparoi de l'Onera ont aussi été étudiés au début de ce travail de thèse en PL ainsi que dans la thèse de P. Jaffrennou en PL et CL [Jaf08a]. Aucune luminescence n'a été observée. Pour les observations de PL dans mon travail, les échantillons contenant de grandes quantités de sous-produits, j'ai essayé de les purifier en appliquant la méthode développée par Aude Maguer pendant sa thèse [Mag07]. Celle-ci consiste à centrifuger une solution de tubes à 25 000 G. Les sous-produits les plus lourds, comme les coques et les particules de h-BN, s'agglutinent au fond, le surnageant étant alors enrichi en tubes. Le dépôt sur un substrat de silice fondue UV du surnageant permet d'avoir un échantillon plus riche en tubes. Cette amélioration n'a pas donné de meilleur résultat. Ces tubes étant monoparoi, ils n'ont pas de défauts structuraux étendus, ce qui pourrait expliquer que leur spectre diffère de ceux des plus gros tubes.

Dans le futur, il reste à comprendre les raisons pour lesquelles la luminescence de certains tubes n'est pas observée. Pour les tubes les plus fins, nous savons que nos instruments de mesure ont la sensibilité nécessaire, car nous avons montré dans la première partie de ce chapitre (en 5.1) que nous étions capable d'observer la luminescence de nanofeuillets de 6 monocouches d'épaisseur par cathodoluminescence. En comparant les quantités de matière, cela correspond à un tube tri-parois. L'observation des tubes monoparoi de l'Onera ayant été faite sur une version plus ancienne de l'installation de cathodoluminescence (à plus haute température et avec un faisceau plus diffus), il serait nécessaire de réobserver ces tubes. De même pour les tubes les plus fins de l'échantillon de tubes avec quelques feuillets de C. Park, il conviendrait d'accumuler des mesures sur plusieurs tubes individuels.

Si malgré ces études, la luminescence n'est pas observée, il faudra se poser des questions plus fondamentales sur, soit la plage d'énergies de luminescence des tubes (peut-être luminescent-ils au dessus de 6.2 eV (200 nm)), soit les raisons de l'absence de luminescence. Cette absence ne serait vraisemblablement pas due à la courbure des tubes, qui implique une hybridation intermédiaire entre  $sp^2$  et  $sp^3$  et pourrait avoir une influence sur le rôle de la surface. En effet la luminescence des nanotubes de carbone, qui ont approximativement la même structure, n'est pas

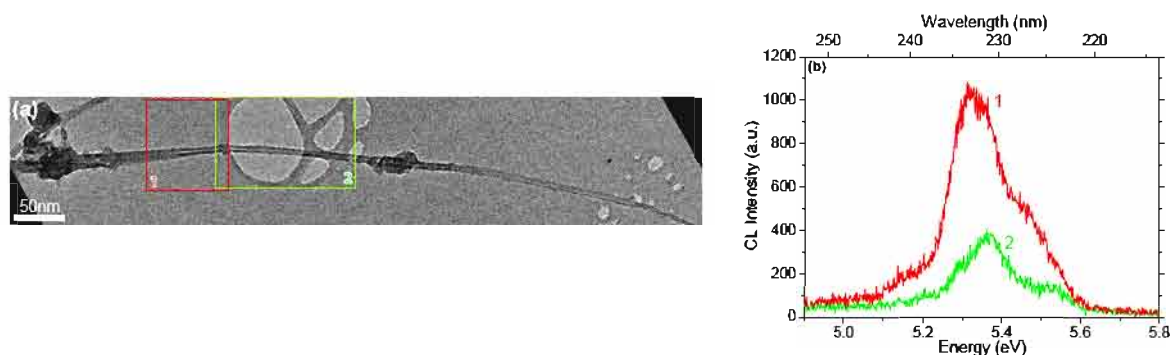


FIGURE 5.29: (a) Image TEM d'un tube de quelques feuillets de 13 feuillets (12 nm), sur lequel deux spectres (en (b)) ont été enregistrés dans les zones encadrées.

influencée par cet effet. La courbure des tubes peut néanmoins induire un empilement particulier des feuillets, et modifier l'empilement AA'AA'... (h-BN) ou ABCABC... (r-BN), ce qui pourrait induire un changement complet de la structure de bande. Néanmoins, les calculs montrent que la structure de bande du h-BN est très proche de celle d'un feuillet isolé, donc le changement de périodicité selon  $c$  ne devrait rien changer. Une deuxième raison de l'absence de luminescence peut être la présence d'une quantité trop importante d'impuretés. Cela est possible vu l'importance de la bande de défaut (vers 4 eV) dans les tubes. La présence d'impuretés a une grande influence sur les propriétés optiques, en particulier dans les semiconducteurs à grand gap, comme nous l'avons vu dans le cas du GaN (en 3.1.1). Dans le BN, un faible taux d'impuretés pourrait avoir moins d'importance du fait de la plus faible diffusion excitonique, mais nous ne connaissons pas ce taux dans les échantillons étudiés. Un effort doit être consenti pour diminuer les impuretés soit au moment de la synthèse, soit post-synthèse, Li et al. ayant montré qu'un chauffage sous-vide à 150 °C diminue la bande de défauts et probablement aussi les recombinaisons non radiatives [Li10]. Cela est à mettre en parallèle avec l'effet vu par Watanabe et al. sur les cristaux de h-BN, qui montrent qu'un chauffage sous flux d'azote à 2100 °C diminue la série D excitonique reliée aux défauts structuraux. Afin de connaître l'influence de la structure tubulaire sur les propriétés optiques, il serait intéressant de comparer la luminescence de nanofeuillets produits par ouverture de nanotubes en fin de synthèse de tubes [Li13], et des tubes produits dans les mêmes conditions, donc possédant a priori une quantité proche d'impuretés.

*Dans ce chapitre consacré aux nanostructures de BN, nous avons étudié des nanofeuillets et des nanotubes de BN. Ces deux types de nanostructures luminescent aux mêmes énergies que le h-BN, ce qui montre la faible influence de la dimensionnalité, cohérente avec la faible étendue des excitons entre les plans du h-BN.*

*Les spectres de nanofeuillets de BN, obtenus par exfoliation de poudre de h-BN de très bonne qualité optique, et étant aussi fins que 6 ML (2.1 nm), sont très similaires à ceux du h-BN, à l'exception que la bande excitonique reliée aux défauts y est dominante.*

*Les spectres des nanotubes montrent toujours des bandes très larges à partir du moment où ils sont acquis à une échelle supérieure à la centaine de nanomètres, en raison de fortes hétérogénéités présentes à l'échelle du nanomètre. En corrélant cathodoluminescence et analyses structurales en microscopie électronique en transmission sur des tubes individuels, nous avons montré que cette luminescence est due à la présence de défauts structuraux, de types dislocations, trous dans les feuillets, probablement induits par un micro-facettage des tubes. La corrélation de plusieurs résultats obtenus sur plusieurs tubes semble montrer que l'absence de tels défauts induit une absence de luminescence.*

*Ainsi bien que des nanofeuillets de très petites épaisseurs luminescent, cela n'est pas le cas de tous les tubes, en particulier des plus fins. Pour lever cette apparente contradiction, il convient de poursuivre en parallèle l'étude du matériau massif, des nanofeuillets et des nanotubes, en prenant soin de bien connaître leurs structures respectives (défauts chimiques et structuraux, type d'empilement, ...).*

Ce travail a fait l'objet de deux publications :

- A. PIERRET, J. LOAYZA, B. BERINI, A. BETZ, B. PLAÇAIS, F. DUCASTELLE, J. BARJON et A. LOISEAU, *Excitonic recombinations in hBN : from bulk to exfoliated layers*. Physical Review B **89**, 035114 (2014).
- L. MUSEUR, A. PIERRET, B. TRÉTOUT, F. DUCASTELLE, A. LOISEAU, J. BARJON et A. KANAEV, *Deep ultraviolet photoluminescence properties of boron nitride nanotubes*. (en préparation).



---

## Conclusion générale

Mon travail de thèse a consisté à étudier les propriétés structurales et optiques des matériaux semiconducteurs nitrures à grand gap et les nanostructures qui en sont issues. Ainsi nous avons étudié les propriétés de luminescence de nanofils de GaN, d'AlN et d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ainsi que celles de nanotubes et nanofeuillets de BN, que nous avons comparées à celles des matériaux massifs. Afin de les comprendre pleinement, il s'est avéré nécessaire de mener des caractérisations structurales poussées, que nous avons effectuées principalement par microscopie électronique. Pour les nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , le but était aussi de comprendre l'influence des conditions de croissance sur leurs propriétés structurales et optiques.

Les chapitres 1 et 2 nous ont permis d'introduire les bases théoriques et expérimentales nécessaires à l'étude et à la compréhension des semiconducteurs à grand gap et de leurs nanostructures.

Dans un premier temps (chapitre 3), nous avons présenté les propriétés optiques des matériaux de base binaires, le GaN, l'AlN et le h-BN. Nous avons montré que les fils d'AlN présentent, comme ce qui était déjà connu pour les fils de GaN, des propriétés optiques légèrement différentes des couches 2D. Il est rappelé que les nanofils de GaN présentent une émission à 3.45 eV attribuée dans la littérature à la contribution prépondérante de surface. En ce qui concerne les fils d'AlN que nous avons synthétisés par épitaxie par jets moléculaires (MBE), nous avons montré l'apparition de trois bandes larges entre 5.6 et 5.9 eV jamais reportées auparavant dans l'AlN. Nous les avons attribuées à des transitions donneurs-accepteurs et les pensons reliées à des effets de surface. Pour le h-BN, ce matériau ayant une structure cristalline lamellaire, différente des autres semiconducteurs classiques, ses propriétés optiques diffèrent fortement de celles des autres nitrures et sont encore mal connues car étudiées en détail depuis moins de 10 ans. Grâce à l'étude de cristaux de grande qualité, nous avons apporté différentes preuves expérimentales démontrant que les excitons ont une énergie de liaison dix fois plus importante que dans l'AlN, qu'ils sont auto-piégés et qu'ils se recombinent de façon directe. Nous avons aussi mesuré pour la première fois le gap du h-BN, que nous avons déterminé à 6.4 eV. De plus, grâce à l'étude couplée de cathodoluminescence et de TEM, nous avons analysé le rôle des défauts en tant que pièges radiatifs, donnant une bande d'émission caractéristique, que nous proposons d'utiliser pour caractériser la densité de défauts dans ce matériau.

Nous avons poursuivi au quatrième chapitre avec l'étude de la croissance, de la structure et des propriétés optiques de nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  sur une grande plage de composition (30-100%) synthétisés par MBE sur une base de nanofils de GaN. Grâce à la maîtrise des bases filaires de GaN, nous avons pu contrôler la croissance des fils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , ce qui nous a permis de pouvoir mener des analyses macroscopiques tout aussi bien que microscopiques. Ainsi nous

avons montré que les fils étaient loin d'être composé d'un alliage parfaitement désordonné, avec la présence de fortes variations de composition à plusieurs échelles, de l'unité à la centaine de nanomètres. Nous proposons un modèle de croissance expliquant ces hétérogénéités fondé sur la différence de diffusion et d'incorporation du Ga et de l'Al. Ces inhomogénéités contrôlent les propriétés optiques, et sont responsables de l'existence d'états localisés.

Enfin, dans le dernier et cinquième chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales et optiques de nanostructures de BN, présentement des nanofeuillets et des nanotubes. Nous avons montré que la luminescence de ces deux nanostructures est comparable à celle du h-BN massif, mais est dominée par la luminescence de la bande UV reliée aux défauts, voire même ne contient qu'elle. Nous avons pu observer la luminescence de feuilletts exfoliés mécaniquement à partir de cristallites et aussi fins que six monocouches. Ils ne présentent que très peu de différences spectrales par rapport au massif, ce qui tend à montrer que la réduction de dimensionnalité et la surface ne joue pas un rôle important dans le h-BN. Ceci est cohérent avec les observations du chapitre 3 sur la nature des excitons du h-BN et cette situation est en fort contraste avec celle observée pour les nanofils d'AlN ou de GaN. Nos résultats suggèrent que la méthode de préparation des feuilletts étudiés perturbe leur structure, car nous observons une forte augmentation de la bande excitonique reliée aux défauts. Pour les nanotubes, nous avons réalisé une corrélation poussée de la luminescence et des caractéristiques structurales. Nous avons montré que l'observation d'émission aux seules énergies d'émission des bandes excitoniques reliées aux défauts du h-BN, est liée à la microstructure particulière des tubes, facettés, et à la grande densité de défauts cristallins qui en résultent. Pour autant, l'absence de ces défauts ne donne pas lieu à une luminescence à plus haute énergie comme on pourrait s'y attendre par analogie au h-BN. Sachant que de la luminescence est observée dans les nanofeuillets, il est proposé que cette contradiction provienne de la structure tubulaire elle-même.

Les résultats de ce travail de recherche appellent plusieurs perspectives.

Concernant les moyens de caractérisation des propriétés optiques des matériaux à grand gap, la cathodoluminescence, couplée à des analyses structurales à l'échelle du nanomètre, s'est avérée d'une grande aide pour relier les deux propriétés, que ce soit pour le BN ou pour l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Pour le premier matériau, effectuer des mesures sur différents objets pris individuellement a été décisif. Mieux caractériser les défauts (de joints de grain, d'empilement) est un axe à développer. Pour le second système, des mesures à 5 K en reliant plus précisément structure et émission donneraient plus d'informations. Il faut poursuivre dans cette voie, en corrélant le plus localement possible luminescence et structure.

Néanmoins, des analyses sur des ensembles sont aussi nécessaires et la cathodoluminescence a certaines limitations, comme le phénomène de charge du matériau, la relativement grande puissance d'excitation, qu'il est difficile de faire varier sur de grandes plages sans détruire le matériau, et l'impossibilité d'exciter en résonance les transitions. Pour cela, la photoluminescence est une technique éprouvée et complémentaire, qui nous a permis d'avoir un grand nombre d'informations. Nous avons utilisé un laser excimère pulsé, qui a une puissance d'excitation relativement élevée, et un rayonnement synchrotron, pour lequel le problème est inverse, et qui est de plus peu accessible. Les sources émettant au-dessus de 6 eV sont rares, et là se situe le problème de l'étude des matériaux à grand gap. Les lasers Ti : saphir sont une autre source d'excitation possible, mais qu'il faut quadrupler, ce qui nécessite un faisceau de pompe intense, et les bancs équipés sont plutôt rares dans le monde. Des sources continues pourraient s'avérer

complémentaires. Bien qu'il n'existe aujourd'hui que les lampes à gaz au deutérium à spectre large, peu intenses, de nouvelles sources arrivent sur le marché comme les sources à plasma Xénon de chez Energetiq, émettant jusque 170 nm. A ce problème de sources s'ajoute celui des optiques peu standard. Là aussi, face à l'intérêt croissant pour les matériaux à grand gap, de nouveaux produits sont commercialisés, comme par exemple des objectifs de microscope à lentilles pour les lasers excimère, pouvant ajouter un problème de chromaticité, mais évitant une zone d'ombre sur les images. Des détecteurs ont été développés, et détecter jusque 200 nm devient standard. Cependant les caméras à temps de réponse ultra-rapide comme les caméras Streak, très utiles pour observer les transferts de porteurs entre transitions dans le temps, ne sont disponibles que depuis très récemment pour l'UV lointain.

Notre étude a montré que la structure et la composition des nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  étant très hétérogènes, la luminescence n'est pas simplement reliée à la composition globale et ne doit de ce fait pas être utilisée comme un diagnostic de caractérisation. Ce n'est qu'en couplant plusieurs techniques que nous avons pu pleinement caractériser nos fils. Les analyses structurales réalisées initialement sur des ensembles, bien que permettant d'avoir une vision rapide et globale de l'échantillon, ne donnent qu'une vision limitée de toute la complexité de la structure. Les analyses locales en microscopie électronique doivent être développées (EDX quantitatif, EELS), et amincir les fils pourraient aider à une meilleure caractérisation. Concernant l'amélioration de leur croissance, nous avons vu que la croissance filaire exacerbe la différence de diffusion entre l'aluminium et le gallium, créant de larges hétérogénéités, en particulier l'apparition d'une section d'AlN avant la croissance d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Cette section est problématique, en particulier si on cherche à faire des insertions nanométriques. Elle a cependant l'intérêt de permettre la croissance d'insertions nanométriques spontanées, qui luminescent bien jusqu'à température ambiante, et peuvent donc être intéressantes en vue d'applications. Néanmoins, il faut trouver un moyen de contrôler leur composition, et donc leur énergie d'émission, ce qui devrait pouvoir se faire en explorant de plus vastes conditions de croissance.

Pour les caractérisations du BN, la microscopie électronique haute-résolution est le meilleur outil, et la poursuite de la tomographie des tubes est nécessaire pour avoir une meilleure vision tri-dimensionnelle de leur microstructure.

Les dispositifs actuels exploitant les propriétés de photoluminescence des semiconducteurs consistent à fabriquer des LED. Elles sont basées sur la superposition d'un matériau dopé  $n$ , d'une zone active, et d'un matériau dopé  $p$ . La zone active étant la zone de recombinaison des porteurs provenant des zones  $n$  et  $p$ , sa composition détermine par conséquent la longueur d'onde d'émission de la LED. Dans le cas de l'émission dans l'UV C, la zone active est constituée de puits quantiques d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  riche en aluminium. Afin de minimiser les contraintes et par suite les défauts structuraux, les zones  $n$  et  $p$  sont aussi constituées d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , un peu moins riches en Al [Hwa11]. Or nous avons vu dans cette thèse que les excitons dans l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  étaient extrêmement localisés, ce qui montre clairement leur faible mobilité. Le dopage, que nous n'avons pas abordé dans cette thèse, dont le dopage  $p$  est intrinsèquement difficile dans les grands gaps nitrure, n'y changera rien. Ainsi le très faible rendement des dispositifs dans cette gamme d'émission peut s'expliquer par un faible transfert des charges dans la zone active. Certains auteurs dans la littérature envisage alors le h-BN, en particulier pour la zone dopée  $p$  [Maj12b]. Cependant nous avons montré que les excitons du h-BN sont auto-piégés, et ne sont donc que très peu mobiles, et une telle propriété des excitons est incompatible avec le dopage. Ainsi la technologie LED par injection électrique des porteurs paraît difficile pour les matériaux à grand gap. Afin de contourner cet obstacle, d'autres sources d'excitation doivent être trouvées.

Des recherches sont actuellement menées en utilisant le principe de la cathodoluminescence, avec une excitation par électrons à l'aide d'une cathode miniature [Wat09b, Pur14]. Bien que le phénomène de charges du matériau puisse être problématique, les premiers résultats montrent de longues durées de vie des dispositifs [Wat09e] et c'est donc une voie alternative intéressante.

Bien qu'il existe cet exemple d'utilisation du BN en tant que sources UV dans la littérature, le BN a pour le moment surtout une opportunité de développement en tant que substrat. Pour le graphène, il permet de protéger ce dernier du substrat [Dea10]; Pour les dispositifs à base d'autres nitrures, il est utilisé en tant que couche sacrificielle, permettant le transfert sur un substrat plus adéquat que celui de croissance [Tan10]. La connaissance des propriétés optiques est alors un moyen de caractérisation rapide des défauts, comme peut l'être le Raman pour le graphène, et l'étude que nous avons entreprise sur le lien défauts-luminescence est alors un pas indispensable dans cette direction.

---

# Etude structurale des deux échantillons de poudre de h-BN

## A.1 Analyse par diffraction RX

Les mesures ont été effectuées sur un diffractomètre X'Pert Panalytical, en configuration Bragg-Brentano, par Stéphanie Pouget du CEA Grenoble (INAC/SP2M/SGX). Le diffractomètre est équipé d'un tube à anode de cuivre avec les deux raies  $K_{\alpha_1}$  et  $K_{\alpha_2}$ , et d'un détecteur linéaire X'Celerator. La fente de divergence est automatique, induisant une longueur irradiée de 5 mm. La résolution angulaire est de  $6^\circ$ .

### A.1.1 Echantillons étudiés

Les deux échantillons de poudre de h-BN ont été analysés : celle d'Aldrich et celle de St-Gobain. Deux préparations d'échantillon ont été utilisées : l'une consistait à faire un dépôt par évaporation d'éthanol, comme habituellement, l'autre à mélanger la poudre à de la graisse.

En effet, il est apparu, comme on va le voir ci-dessous, que les cristallites avaient une orientation préférentielle, et certains pics présentaient des formes étranges (notamment la réflexion (002) de l'échantillon St-Gobain). Cependant il apparaît que le mélange à la graisse modifie la forme et la largeur des pics. Ainsi par exemple pour l'échantillon St-Gobain, le pic à  $41.6^\circ$  (100) (cf Figure A.1) est convenablement ajusté avec une seule pseudo-Voigt dans le cas de la première préparation, tandis que plusieurs pics apparaissent lors de la mesure dans la graisse. Ainsi les causes des problèmes de forme de pics, observés pour certaines réflexions sur la première préparation, semblent accentuées par la préparation dans la graisse (détérioration des plaquettes?).

Compte-tenu de ces observations, on s'en tient à l'analyse des résultats obtenus avec les dépôts par évaporation d'éthanol, dont les diffractogrammes sont Figure A.1.

### A.1.2 Analyse des rapports d'intensité

Les rapports des intensités diffractées sur le bruit de fond indiquent que l'échantillon St-Gobain est mieux cristallisé que l'Aldrich (sans prendre en compte les pics  $(00\ell)$  afin de faire la part des choses avec le degré d'orientation préférentielle). En effet l'analyse des rapports d'intensité entre par exemple les pics (002) et (100) indiquent une orientation préférentielle des cristallites. Le degré d'orientation préférentielle est supérieur pour l'échantillon St-Gobain. Le rapport attendu en absence d'orientation préférentielle est d'environ 7. Pour l'échantillon St-



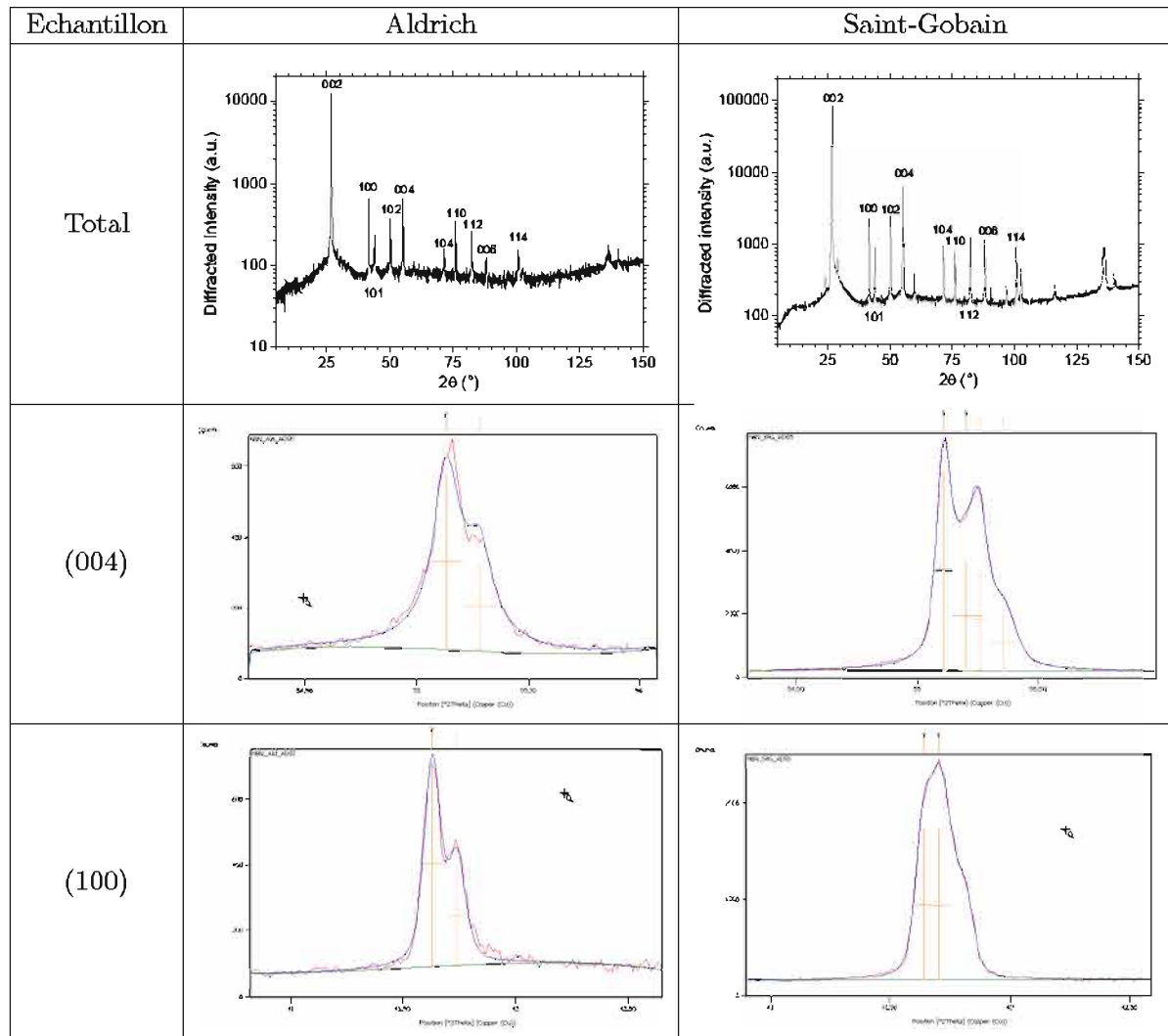


FIGURE A.1: Diffractogrammes  $\theta/2\theta$  des poudres de h-BN de chez Aldrich et Saint-Gobain, sur une grande plage d'angles et autour des réflexions (004) et (100) (en rouge) avec l'ajustement (en bleu).

Gobain, il est d'environ 40, tandis que pour l'Aldrich, il est d'environ 14. La dispersion dans la graisse n'améliore pas l'orientation préférentielle, voire l'empire (St-Gobain  $\approx 45$ ; Aldrich  $\approx 25$ ).

### A.1.3 Analyse de la largeur des pics

**hBN Aldrich** L'évolution de la largeur des pics avec  $2\theta$  permet de faire l'hypothèse que l'effet de la présence éventuelle de déformation est négligeable. Dans ces conditions, on obtient les valeurs suivantes pour les dimensions caractéristiques des cristallites :  $L[001] \approx 100$  nm et  $L[hk0] > 300$  nm.

**hBN Saint Gobain** En ce qui concerne l'échantillon St-Gobain, l'analyse de la largeur des pics est difficile. Il est clair que les pics (002) et (004) sont dédoublés (Figure A.1). Si on prend en compte la largeur du pic le plus large ainsi que celle du pic (006) et si on néglige l'effet d'une éventuelle déformation, on obtient  $L[001] \approx 200$  nm. Le dédoublement des pics autres que (00 $\ell$ ) est moins apparent. Mais si on le prend en compte on obtient des largeurs de pics inférieures à

celles obtenues avec l'échantillon Aldrich, et donc une dimension  $L[hk0]$  des plaquettes supérieure (mais impossible à préciser du fait de la limitation par la résolution).

Il est ainsi vraisemblable que l'échantillon St-Gobain présente des plaquettes plus grandes (ce qui serait cohérent avec un degré d'orientation préférentielle plus important). Une mesure en haute résolution est nécessaire pour disposer de plus d'informations, plus précises, dans le but de comprendre l'origine de la largeur des pics.

#### A.1.4 Analyse Rietveld

L'affinement Rietveld consiste à définir un modèle structural, à calculer le diffractogramme théorique correspondant en prenant en compte la résolution instrumentale, puis à affiner des paramètres comme les paramètres de maille, positions atomiques, taux d'occupation de sites, taille de cristallites, déformation (gradient de paramètre de maille), orientation préférentielle... , pour obtenir le meilleur accord avec les données expérimentales.

Un modèle de forme de cristallite en plaquette (petite dimension suivant  $[00\ell]$ ) a été choisi pour l'affinement des données. Ce modèle est cohérent avec la variation observée de la largeur des pics de diffraction en fonction des indices  $(hkl)$ . L'analyse a été faite sur l'échantillon dans la graisse, mais l'analyse sur l'autre préparation donnerait le même résultat compte-tenu de la complexité des pics.

**hBN Aldrich** Le résultat de l'affinement obtenu est satisfaisant en faisant l'hypothèse que l'élargissement des pics provient d'un effet de taille uniquement (pas de déformation). Les dimensions de cristallites obtenues sont de l'ordre de 50 et 60 nm selon les directions  $[00\ell]$  et  $[hk0]$  respectivement. L'ordre de grandeur est fiable, mais il n'est pas possible d'être plus précis : la forme des pics traduit la présence de "défauts" dont notre modèle ne rend pas compte.

**hBN Saint Gobain** Ici, suivant que l'on prenne en compte ou non le dédoublement des pics, on varie les largeurs à mi-hauteur des pics, ce qui se fait ressentir sur les calculs de taille de cristallites. En prenant en compte le dédoublement, les tailles de cristallites obtenues sont notablement supérieures à celles déterminées avec l'échantillon Aldrich. La petite dimension est estimée à 100 nm.  $L[hk0]$  est trop grande pour pouvoir être déterminée, du fait de la limitation par la résolution instrumentale. Elle est supérieure à 300 nm.

A la différence de l'échantillon précédent, l'évolution de la largeur des pics avec l'angle de diffraction traduit la présence de déformation. Mais, de même que précédemment, on ne parvient pas à reproduire la forme des pics. Un modèle plus complexe serait nécessaire (en faisant une hypothèse sur la structure cristallographique responsable du dédoublement).

#### A.1.5 Analyse des paramètres de maille

On a bien du hBN, avec des valeurs proches des valeurs théoriques ( $a = 2.5038 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.661 \text{ \AA}$ ). Un affinement en considérant une phase rhomboédrique supplémentaire ne converge pas.

**hBN Aldrich**  $a = 2.503(5) \text{ \AA}$ ;  $c = 6.661(5) \text{ \AA}$

**hBN Saint Gobain** Deux valeurs de paramètres de maille peuvent être déduites à cause du dédoublement des pics. Une première série de pics, qui sont cohérents entre eux, permet de déduire les premières valeurs. Pour l'autre série de pics, les valeurs d'un ordre à l'autre ne sont

pas cohérentes (en particulier pour les  $[00\ell]$ ). On ne peut pas vraiment en déduire un paramètre de maille.

Première série :

$$a = 2.504 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

$$c = 6.662 \pm 0.006 \text{ \AA}$$

$$2\theta_0 = 0.009 \pm 0.02^\circ$$

Deuxième série :

$$a = 2.505 \text{ \AA}$$

$$c = 6.661 \text{ \AA}$$

$$2\theta_0 = 0.06 \pm 0.02^\circ$$

### A.1.6 Pic (002)

Le pic (002) présente des pics supplémentaires plus ou moins régulièrement espacés, en particulier pour la poudre St-Gobain (cf Figure A.2). Cela fait penser à des pics de surstructures avec une périodicité supplémentaire selon l'axe  $c$ . La distance entre chaque pic correspondrait à une période de quelques nm, ce qui ne correspond à rien dans le cas du hBN. On peut alors se demander si c'est un effet extrinsèque au hBN, qui pourrait être lié à l'empilement des plaquettes. Notons que la dispersion dans la graisse réduit cet effet.

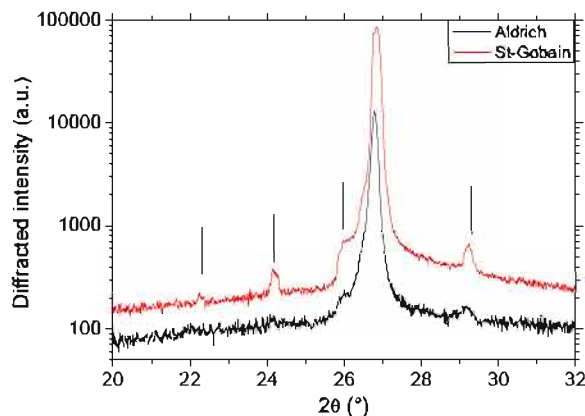


FIGURE A.2: Diffractogrammes  $\theta/2\theta$  des poudres de h-BN de chez Aldrich (en noir) et Saint-Gobain (en rouge) autour de la réflexion 002.

## A.2 Analyse par microscopie électronique en transmission

Les analyses TEM ont été effectuées sur le TEM CM20 à 160 kV. La cristallite présentée dans les images de CL Figure 3.17 est trop épaisse pour faire du TEM haute résolution dessus. Nous avons juste pu orienter en axe de zone  $[002]$  (qui était normal) les deux principaux grains grâce à la diffraction et déterminer leur différence d'orientation. Une autre cristallite a été observée car elle présentait des zones plus fines, dont les résultats sont présentés ci-après.

La zone analysée en TEM est présentée sur l'image en mode champ clair Figure A.3. On remarque que le contraste n'est pas du tout homogène, ce qui indique des différences d'épaisseur ou d'orientation. Les variations brutales de contraste indiquent des variations brusques d'épaisseur. Dans la zone la plus claire, les variations sont soit des contrastes d'épaisseur, soit de diffraction. Notons que nous nous posons la question de savoir si des variations d'épaisseur aussi brutales existe dans les poudres initiales, ou si cela est dû à un glissement entre plans  $c$  de deux parties de la cristallite lors de la préparation de la grille. Nous avons travaillé sur la zone indiquée par la flèche sur cette figure.

Nous nous sommes placés en axe de zone  $[002]$  sur cette zone, qui est alors bien délimitée sur l'image en mode champ clair Figure A.4a par la zone la plus sombre. Le cliché de diffraction, inséré en Figure A.4c, présente des particularités. En effet on remarque facilement les taches les plus intenses correspondent au réseau hexagonal de la structure du h-BN ( $hk0$ ). Cependant

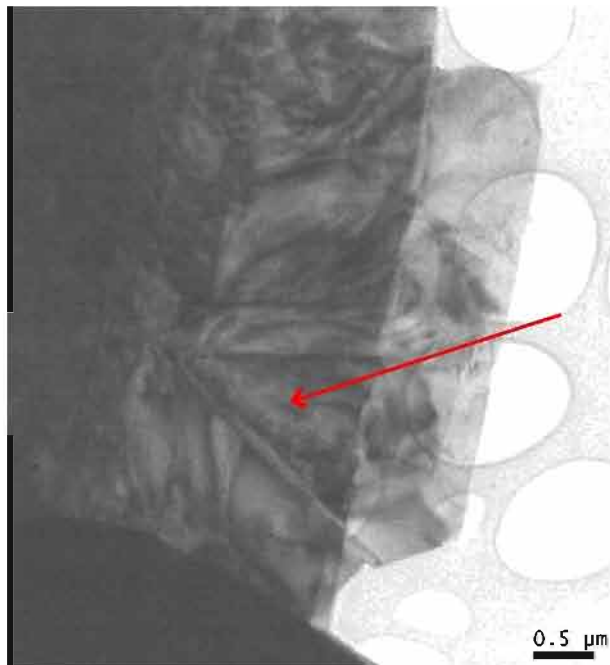


FIGURE A.3: Image TEM en mode champ clair de la région étudiée. La flèche indique la zone que nous avons ensuite orientée en axe de zone.

on remarque une série de taches placées en hexagone autour de chacune des réflexions les plus intenses. L'une d'elle dans chaque hexagone se trouve sur le cercle de diamètre  $d_{100}^*$ , tracé en orange sur le cliché de diffraction. Ces taches sur le cercle correspondent donc à des réflexions  $[hk0]$ , mais d'un autre cristal, tourné de  $17^\circ$  par rapport au premier. Les cinq autres réflexions des hexagones sont des réflexions multiples (liées à l'interaction dynamique des électrons). Les interférences entre ces deux réseaux font apparaître ces distances supplémentaires dans le réseau réciproque, et produisent des franges de Moiré dans l'image haute résolution présentée Figure A.4b, où l'on retrouve le réseau hexagonal de ces réflexions supplémentaires (ce n'est pas l'image du centre des hexagones du réseau BN).

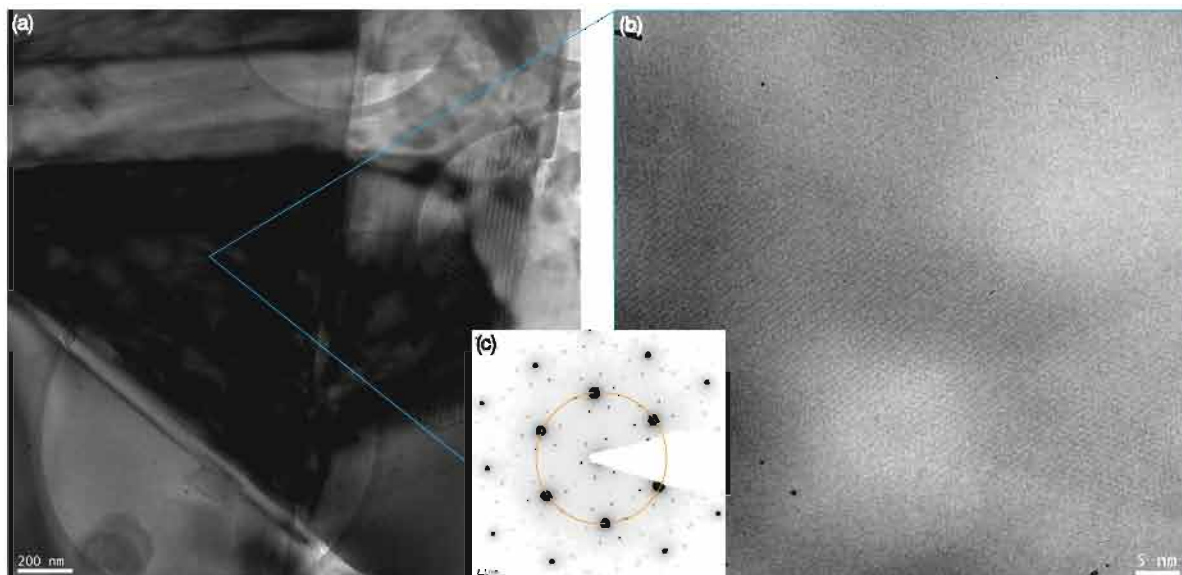


FIGURE A.4: Images TEM en axe de zone  $[0002]$  de la zone marquée d'une flèche sur la Figure A.3 (a) en mode champ clair, (b) en haute résolution et (c) cliché de diffraction correspondant.

Cette configuration, avec la superposition de différents cristaux en légère rotation par rapport

à l'axe  $c$ , se retrouve souvent dans cette région. Ainsi sur la Figure A.5, on la retrouve aussi, mais les deux réseaux ne sont tournés que de  $5^\circ$  l'un par rapport à l'autre. Cela induit un grand nombre de diffractions multiples, observées autour de chaque tache principale.

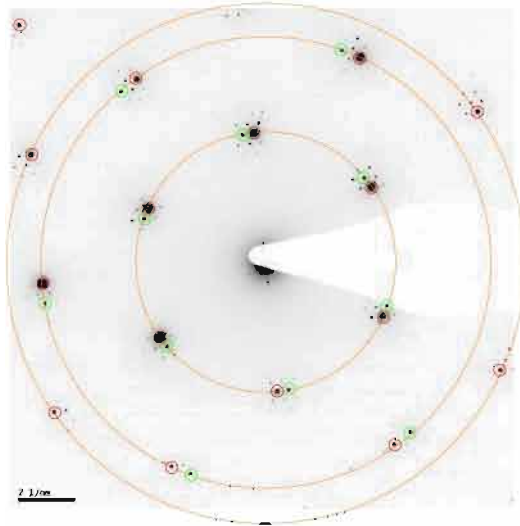


FIGURE A.5: Cliché de diffraction TEM en axe de zone  $[0002]$  d'une autre zone. Les cercles rouges sont les réflexions liées au cristal principal, les autres réflexions sur les cercles oranges, comme celles marquées d'un cercle vert, sont les réflexions liées à d'autres plans tournés de quelques degrés selon l'axe  $c$  par rapport au cristal principal. Les autres réflexions sont des réflexions multiples.

Ainsi par les observations TEM, nous montrons que l'empilement des plans  $c$  n'est pas entièrement l'empilement normal du réseau du h-BN théorique. Cependant, nous pensons qu'il s'agit simplement de deux cristaux "parfaits" l'un sur l'autre. Au vu des différences d'intensité entre les taches, il ne doit s'agir que de quelques nm en surface qui sont orientés différemment. Cela peut peut-être expliquer le fait que nous n'avons pas observé de taches supplémentaires sur la cristallite étudiée en CL, celle-ci étant plus épaisse.

*En conclusion, les cristallites des poudres de h-BN étudiées semblent présenter un ordre entre les plans différent de l'empilement ABAB... normal, mais un travail supplémentaire est nécessaire afin de le caractériser plus précisément. Un travail similaire serait nécessaire sur le cristal HPHT, les analyses de Watanabe et al. par DRX nous indiquant simplement qu'il s'agit bien de h-BN [Wat04, Tan07a, Kub07]. Pour les analyses TEM, il est nécessaire de diminuer son épaisseur (par exfoliation par exemple, si cette technique ne modifie pas la structure).*



---

# Bibliographie

- [Aka02] H. AKAMARU, A. ONODERA, T. ENDO, and O. MISHIMA, *Pressure dependence of the optical-absorption edge of AlN and graphite-type BN*. Journal of Physics and Chemistry of Solids **63**(5), 887 (2002).
- [Alb05] M. ALBRECHT, L. LYMPERAKIS, J. NEUGEBAUER, J. E. NORTHRUP, L. KIRSTE, M. LEROUX, I. GRZEGORY, S. POROWSKI, and H. P. STRUNK, *Chemically ordered  $Al_xGa_{1-x}N$  alloys : Spontaneous formation of natural quantum wells*. Physical Review B **71**, 035314 (2005).
- [Ale09] N. ALEM, R. ERNI, C. KISIELOWSKI, M. D. ROSSELL, W. GANNETT, and A. ZETTL, *Atomically thin hexagonal boron nitride probed by ultrahigh-resolution transmission electron microscopy*. Physical Review B **80**(15), 155425 (2009).
- [Ale12] N. ALEM, Q. M. RAMASSE, C. R. SEABOURNE, O. V. YAZYEV, K. ERICKSON, M. C. SARAHAN, C. KISIELOWSKI, A. J. SCOTT, S. G. LOUIE, and A. ZETTL, *Subangstrom Edge Relaxations Probed by Electron Microscopy in Hexagonal Boron Nitride*. Physical Review Letters **109**, 205502 (2012).
- [All09] K. ALLAKHVERDIEV, M. YETIS, S. ÖZBEK, T. BAYKARA, and E. SALAEV, *Effective nonlinear GaSe crystal. Optical properties and applications*. Laser Physics **19**(5), 1092 (2009).
- [All12] R. F. ALLAH, T. BEN, R. SONGMUANG, and D. GONZÁLEZ, *Imaging and Analysis by Transmission Electron Microscopy of the Spontaneous Formation of Al-Rich Shell Structure in  $Al_xGa_{1-x}N$ /GaN Nanowires*. Applied Physics Express **5**(4), 045002 (2012).
- [Ama11] H. AMARI, H. Y. ZHANG, L. GEELHAAR, C. CHÈZE, M. J. KAPPERS, and T. WALTHER, *Nanoscale EELS analysis of elemental distribution and band-gap properties in AlGaN epitaxial layers*. Journal of Physics : Conference Series **326**(1), 012039 (2011).
- [Ame95] S. AMELINCKX, D. BERNAERTS, X. B. ZHANG, G. V. TENDELOO, and J. V. LANDUYT, *A Structure Model and Growth Mechanism for Multishell Carbon Nanotubes*. Science **267**(5202), pp. 1334 (1995).
- [Ame99] S. AMELINCKX, A. LUCAS, and P. LAMBIN, *Electron diffraction and microscopy of nanotubes*. Reports on Progress in Physics **62**(11), 1471 (1999).
- [Are06] R. ARENAL, M. KOČIAK, A. LOISEAU, and D.-J. MILLER, *Determination of chiral indices of individual single- and double-walled boron nitride nanotubes by electron diffraction*. Applied Physics Letters **89**, 073104 (2006).
- [Are10] R. ARENAL, X. BLASE, and A. LOISEAU, *Boron-nitride and boron-carbonitride nanotubes : synthesis, characterization and theory*. Advances in Physics **59**(2), 101 (2010).
- [Arn06] B. ARNAUD, S. LEBÈGUE, P. RABILLER, and M. ALOUANI, *Huge Excitonic Effects in Layered Hexagonal Boron Nitride*. Physical Review Letters **96**(2), 026402 (2006).
- [Arn07] B. ARNAUD. Habilitation à Diriger des Recherches (2007).
- [Arn08] B. ARNAUD, S. LEBÈGUE, P. RABILLER, and M. ALOUANI, *Reply on 'huge excitonic effects in layered hexagonal boron nitride'*. Physical Review Letters **100**(18), 189702 (2008).
- [Baj01] K. BAJAJ, *Use of excitons in materials characterization of semiconductor system*. Materials Science and Engineering : R : Reports **34**(2), 59 (2001).
- [Bal12] M. BALAJI, A. CLAUDEL, V. FELLMANN, I. GÉLARD, E. BLANQUET, R. BOICHOT, A. PIERRET, B. ATTAL-TRÉTOU, A. CRISCI, S. COINDEAU, H. ROUSSEL, D. PIQUE, K. BASKAR, and M. PONS, *Effects of AlN nucleation layers on the growth of AlN films using high temperature hydride vapor phase epitaxy*. Journal of Alloys and Compounds **526**(0), 103 (2012).
- [Bar99] T. BARTNITSKAYA, G. OLEINIK, A. POKROPIVNYI, and V. POKROPIVNYI, *Synthesis, structure, and formation mechanism of boron nitride nanotubes*. Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters **69**, 163 (1999).
- [Bar06] R. BARDOUX, T. GUILLET, P. LEFEBVRE, T. TALIERCIO, T. BRETAGNON, S. ROUSSET, B. GIL, and F. SEMOND, *Photoluminescence of single GaN/AlN hexagonal quantum dots on Si(111) : Spectral diffusion effects*. Physical Review B **74**, 195319 (2006).

- [Bar11] J. BARJON, T. TILLOCHER, N. HAKKA, O. BRINZA, J. ACHARD, R. ISSAOUI, F. SILVA, C. MER, and P. BERGONZO, *Boron acceptor concentration in diamond from excitonic recombination intensities*. *Physical Review B* **83**, 073201 (2011).
- [Ber13] N. BERSENEVA, A. GULANS, A. V. KRASHENINNIKOV, and R. M. NIEMINEN, *Electronic structure of boron nitride sheets doped with carbon from first-principles calculations*. *Physical Review B* **87**, 035404 (2013).
- [Bet12] A. BETZ, *RF dynamics and noise of graphene microwave devices*. Ph.D. thesis, Paris VI University (2012).
- [Bla94] X. BLASE, A. RUBIO, S. G. LOUIE, and M. L. COHEN, *Stability and Band Gap Constancy of Boron Nitride Nanotubes*. *Europhysics Letters* **28**(5), 335 (1994).
- [Bla95] X. BLASE, A. RUBIO, S. G. LOUIE, and M. L. COHEN, *Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems*. *Physical Review B* **51**, 6868 (1995).
- [Bla07] P. BLAKE, E. W. HILL, A. H. C. NETO, K. S. NOVOSELOV, D. JIANG, R. YANG, T. J. BOOTH, and A. K. GEIM, *Making graphene visible*. *Applied Physics Letters* **91**(6), 063124 (2007).
- [Bou98] A. BOURRET, A. BARSKI, J. L. ROUVIÈRE, G. RENAUD, and A. BARBIER, *Growth of aluminum nitride on (111) silicon : Microstructure and interface structure*. *Journal of Applied Physics* **83**(4), 2003 (1998).
- [Bra10a] O. BRANDT, C. PFÜLLER, C. CHÈZE, L. GEELHAAR, and H. RIECHERT, *Sub-meV linewidth of excitonic luminescence in single GaN nanowires : Direct evidence for surface excitons*. *Physical Review B* **81**, 045302 (2010).
- [Bra10b] G. BRASSE, S. MAINE, A. PIERRET, P. JAFFRENNOU, B. ATTAL-TRÉTOU, F. DUCASTELLE, and A. LOISEAU, *Optoelectronic studies of boron nitride nanotubes and hexagonal boron nitrides crystals by photoconductivity and photoluminescence spectroscopy experiments*. *Physica status solidi (b)* **247**(11-12), 3076 (2010).
- [Bro02] I. BROUSSELL, J. A. H. STOTZ, and M. L. W. THEWALT, *Method for shallow impurity characterization in ultrapure silicon using photoluminescence*. *Journal of Applied Physics* **92**(10), 5913 (2002).
- [But98] T. V. BUTKHUZI, T. G. CHELIDZE, A. N. GEORGEBIANI, D. L. JASHIASHVILI, T. G. KHULORDAVA, and B. E. TSEKVAVA, *Exciton photoluminescence of hexagonal ZnO*. *Physical Review B* **58**, 10692 (1998).
- [CA05a] A. CELIK-AKTAS, J. ZUO, J. STUBBINS, C. TANG, and Y. BANDO, *Double-helix structure in multiwall boron nitride nanotubes*. *Acta Crystallographica Section A : Foundations of Crystallography* **61**(6), 533 (2005).
- [CA05b] A. CELIK-AKTAS, J. M. ZUO, J. F. STUBBINS, C. TANG, and Y. BANDO, *Structure and chirality distribution of multiwalled boron nitride nanotubes*. *Applied Physics Letters* **86**(13), 133110 (2005).
- [Cal00] E. CALLEJA, M. A. SÁNCHEZ-GARCÍA, F. J. SÁNCHEZ, F. CALLE, F. B. NARANJO, E. MUÑOZ, U. JAHN, and K. PLOOG, *Luminescence properties and defects in GaN nanocolumns grown by molecular beam epitaxy*. *Physical Review B* **62**(24), 16826 (2000).
- [Cal07] E. CALLEJA, J. RISTIĆ, S. FERNÁNDEZ-GARRIDO, L. CERUTTI, M. A. SÁNCHEZ-GARCÍA, J. GRANDAL, A. TRAMPERT, U. JAHN, G. SÁNCHEZ, A. GRIOL, and B. SÁNCHEZ, *Growth, morphology, and structural properties of group-III-nitride nanocolumns and nanodisks*. *Physica status solidi (b)* **244**(8), 2816 (2007).
- [Cal11] R. CALARCO, T. STOICA, O. BRANDT, and L. GEELHAAR, *Surface-induced effects in GaN nanowires*. *Journal of Materials Research* **26**(17), 2157 (2011).
- [Cat85] A. CATELLANI, M. POSTERNAK, A. BALDERESCHI, H. J. F. JANSEN, and A. J. FREEMAN, *Electronic interlayer states in hexagonal boron nitride*. *Physical Review B* **32**, 6997 (1985).
- [Che99a] Y. CHEN, L. T. CHADDERTON, J. D. F. GERALD, and J. S. WILLIAMS, *A solid state process for formation of boron nitride nanotubes*. *Applied Physics Letters* **74**, 2960 (1999).
- [Che99b] Y. CHEN, J. D. F. GERALD, J. S. WILLIAMS, and S. BULCOCK, *Synthesis of boron nitride nanotubes at low temperatures using reactive ball milling*. *Chemical Physics Letters* **299**, 260 (1999).
- [Chi95a] A. CHIN, B. C. LIN, G. L. GU, and K. Y. HSIEH, *Spontaneously formed long-range Al-rich and Ga-rich  $Al_xGa_{1-x}As/Al_yGa_{1-y}As$  superlattice and optical properties enhancement in (111)A AlGaAs*. *Applied Physics Letters* **67**(24), 3617 (1995).
- [Chi95b] A. CHIN, H. LIN, and K. HSIEH, *Strong enhancement of the optical and electrical properties, and spontaneous formation of an ordered superlattice in (111)B AlGaAs*. *Journal of Crystal Growth* **150**, Part 1(0), 436 (1995).
- [Chi96] A. CHIN and W. J. CHEN, *Observation of compositional modulation in (111)A InGaAs quantum wells and the effect on optical properties*. *Applied Physics Letters* **69**(4), 443 (1996).
- [Chi06] S. CHICHIBU, A. UEDONO, T. ONUMA, B. HASKELL, A. CHAKRABORTY, T. KOYAMA, P. FINI, S. KELLER, S. DENBAARS, J. SPECK, U. K. MISHRA, S. NAKAMURA, S. YAMAGUCHI, S. KAMIYAMA, H. AMANO, I. AKASAKI, J. HAN, and T. SOTA, *Origin of defect-insensitive emission probability in In-containing (Al, In, Ga) N alloy semiconductors*. *Nature Materials* **5**(10), 810 (2006).
- [Cho95] N. G. CHOPRA, R. J. LUYKEN, K. CHERREY, V. H. CRESPI, M. L. COHEN, S. G. LOUIE, and A. ZETTL, *Boron nitride nanotubes*. *Science* **269**, 966 (1995).
- [Chu09] A. L. CHUVILIN, V. L. KUZNETSOV, and A. N. OBRAZTSOV, *Chiral carbon nanoscrolls with a polygonal cross-section*. *Carbon* **47**(13), 3099 (2009).
- [Chu11] M. CHUBAROV, H. PEDERSEN, H. HÖGBERG, V. DARAKCHIEVA, J. JENSEN, P. O. Å. PERSSON, and A. HENRY, *Epitaxial CVD growth of  $sp^2$ -hybridized boron nitride using aluminum nitride as buffer layer*. *Physica status solidi (RRL)* **5**(10-11), 397 (2011).

- [Chu12] M. CHUBAROV, H. PEDERSEN, H. HÖGGER, J. JENSEN, and A. HENRY, *Growth of High Quality Epitaxial Rhombohedral Boron Nitride*. *Crystal Growth & Design* 12(6), 3215 (2012).
- [Ci10] L. CI, L. SONG, C. JIN, D. JARIWALA, D. WU, Y. LI, A. SRIVASTAVA, Z. WANG, K. STORR, L. BALICAS, F. LUI, and P. M. AJAYAN, *Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains*. *Nature Materials* 9(5), 430 (2010).
- [Clu12] B. CLUBINE, *Synthesis and characterization of bulk single crystal hexagonal boron nitride from metal solvents*. Master's thesis, Kansas State University (2012).
- [Col02] G. COLI, K. K. BAJAJ, J. LI, J. Y. LIN, and H. X. JIANG, *Excitonic luminescence linewidths in AlGaN alloys with high aluminum concentrations*. *Applied Physics Letters* 80(16), 2907 (2002).
- [Con05] R. ARENAL DE LA CONCHA, *Synthèse de nanotubes de nitrure de bore : Etudes de la structure et des propriétés vibrationnelles et électroniques*. Ph.D. thesis, Université Paris XI (2005).
- [Cor09a] P. CORFDIR, P. LEFEBVRE, J. LEVRAT, A. DUSSAIGNE, J. D. GANIÈRE, D. MARTIN, J. RISTIĆ, T. ZHU, N. GRANDJEAN, and B. DEVEAUD-PLEDRAN, *Exciton localization on basal stacking faults in a-plane epitaxial lateral overgrown GaN grown by hydride vapor phase epitaxy*. *Journal of Applied Physics* 105(4), 043102 (2009).
- [Cor09b] P. CORFDIR, P. LEFEBVRE, J. RISTIĆ, P. VALVIN, E. CALLEJA, A. TRAMPERT, J. D. GANIÈRE, and B. DEVEAUD-PLEDRAN, *Time-resolved spectroscopy on GaN nanocolumns grown by plasma assisted molecular beam epitaxy on Si substrates*. *Journal of Applied Physics* 105(1), 013113 (2009).
- [Cor12] P. CORFDIR and P. LEFEBVRE, *Role of the dielectric mismatch on the properties of donors in semiconductor nanostructures bounded by air*. *Journal of Applied Physics* 112(10), 106104 (2012).
- [Cou12] O. D. D. COUTO, D. SERCOMBE, J. PUEBLA, L. OTUBO, I. J. LUXMOORE, M. SICH, T. J. ELLIOTT, E. A. CHEKHOVICH, L. R. WILSON, M. S. SKOLNICK, H. Y. LIU, and A. I. TARTAKOVSKII, *Effect of a GaAsP Shell on the Optical Properties of Self-Catalyzed GaAs Nanowires Grown on Silicon*. *Nano Letters* 12(10), 5269 (2012).
- [Cou13] N. COUDURIER, R. BOICHOT, F. MERCIER, R. REBOUD, S. LAY, E. BLANQUET, and M. PONS, *Growth of Boron Nitride on (0001) AlN Templates by High Temperature-Hydride Vapor Phase Epitaxy (HT-HVPE)*. *Physics Procedia* 46(0), 102 (2013). EUROCVI 19.
- [Cro97] A. CROS, H. ANGERER, O. AMBACHER, M. STUTZMANN, R. HÖPLER, and T. METZGER, *Raman study of the optical phonons in  $Al_xGa_{1-x}N$  alloys*. *Solid State Communications* 104(1), 35 (1997).
- [Dah11] R. DAHAL, J. LI, S. MAJETY, B. N. PANTHA, X. K. CAO, J. Y. LIN, and H. X. JIANG, *Epitaxially grown semiconducting hexagonal boron nitride as a deep ultraviolet photonic material*. *Applied Physics Letters* 98(21), 211110 (2011).
- [Dau00] B. DAUDIN, G. FEUILLET, G. MULA, H. MARIETTE, J. L. ROUVIÈRE, N. PELEKANOS, G. FISHMAN, C. ADELMANN, and J. SIMON, *Molecular beam epitaxy of GaN, AlN, InN and related alloys : from two- to three-dimensional growth mode*. *Diamond and Related Materials* 9(3-6), 506 (2000).
- [Dav02] V. Y. DAVYDOV, I. N. GONCHARUK, A. N. SMIRNOV, A. E. NIKOLAEV, W. V. LUNDIN, A. S. USIKOV, A. A. KLOCHIKHIN, J. ADERHOLD, J. GRAUL, O. SEMCHINOVA, and H. HARIMA, *Composition dependence of optical phonon energies and Raman line broadening in hexagonal  $Al_xGa_{1-x}N$  alloys*. *Physical Review B* 65, 125203 (2002).
- [Dea65] P. J. DEAN, E. C. LIGHTOWLERS, and D. R. WIGHT, *Intrinsic and Extrinsic Recombination Radiation from Natural and Synthetic Aluminium-Doped Diamond*. *Physical Review* 140, A352 (1965).
- [Dea10] C. DEAN, A. YOUNG, I. MERIC, C. LEE, L. WANG, S. SORGENFREI, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, P. KIM, K. SHEPARD, and J. HONE, *Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics*. *Nature Nanotechnology* 5(10), 722 (2010).
- [Dec11] R. DECKER, Y. WANG, V. W. BRAR, W. REGAN, H.-Z. TSAI, Q. WU, W. GANNETT, A. ZETTL, and M. F. CROMMIE, *Local Electronic Properties of Graphene on a BN Substrate via Scanning Tunneling Microscopy*. *Nano Letters* 11(6), 2291 (2011).
- [Dem10] O. DEMICHEL, M. HEISS, J. BLEUSE, H. MARIETTE, and A. FONTCUBERTA I MORRAL, *Impact of surfaces on the optical properties of GaAs nanowires*. *Applied Physics Letters* 97(20), 201907 (2010).
- [Den06] A. DENIS, G. GOGLIO, and G. DEMAZEAU, *Gallium nitride bulk crystal growth processes : A review*. *Materials Science and Engineering : R : Reports* 50(6), 167 (2006).
- [Die11] S. L. DIEDENHOFEN, O. T. A. JANSSEN, G. GRZELA, E. P. A. M. BAKKERS, and J. GÓMEZ RIVAS, *Strong Geometrical Dependence of the Absorption of Light in Arrays of Semiconductor Nanowires*. *ACS Nano* 5(3), 2316 (2011).
- [Dre01] M. S. DRESSSELHAUS, G. DRESSSELHAUS, and P. AVOURIS (Eds.), *Carbon nanotubes : Synthesis, structure, properties and applications, Topics in Applied Physics*, vol. 80 (Springer Berlin Heidelberg, 2001).
- [Eng07] M. ENGLER, C. LESNIAK, R. DAMASCH, B. RUISINGER, and J. EICHLER, *Hexagonal Boron Nitride (hBN) : Applications from Metallurgy to Cosmetics*. *Ch/Ber. DKG* 84(12), E49 (2007).
- [Fel11] V. FELLMANN, P. JAFFRENNOU, D. SAM-GIAO, B. GAYRAL, K. LORENZ, E. ALVES, and B. DAUDIN, *Ternary AlGa<sub>1-x</sub>N Alloys with High Al Content and Enhanced Compositional Homogeneity Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy*. *Japanese Journal of Applied Physics* 50(3), 1001 (2011).
- [Fel12] V. FELLMANN, *Croissance et caractérisations structurales et optiques d'hétérostructures de nitrures d'éléments III émettant dans l'UV*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier (2012).

- [Fen10] M. FENEBERG, R. A. R. LEUTE, B. NEUSCHL, K. THONKE, and M. BICKERMANN, *High-excitation and high-resolution photoluminescence spectra of bulk AlN*. *Physical Review B* **82**(7), 075208 (2010).
- [FG09] S. FERNÁNDEZ-GARRIDO, J. GRANDAL, E. CALLEJA, M. A. SÁNCHEZ-GARCÍA, and D. LOPEZ-ROMERO, *A growth diagram for plasma-assisted molecular beam epitaxy of GaN nanocolumns on Si(111)*. *Journal of Applied Physics* **106**(12), 126102 (2009).
- [FN12] V. FAVRE-NICOLIN, M. PROIETTI, C. LECLERE, N. KATCHO, M.-I. RICHARD, and H. RENEVIER, *Multiwavelength anomalous diffraction and diffraction anomalous fine structure to study composition and strain of semiconductor nanostructures*. *The European Physical Journal Special Topics* **208**(1), 189 (2012).
- [Fox01] M. FOX, *Optical properties of solids*. Oxford master series in condensed matter physics (Oxford University Press, 2001).
- [Fox09] C. FOXON, S. NOVIKOV, J. HALL, R. CAMPION, D. CHERNS, I. GRIFFITHS, and S. KHONGPHETSAK, *A complementary geometric model for the growth of GaN nanocolumns prepared by plasma-assisted molecular beam epitaxy*. *Journal of Crystal Growth* **311**(13), 3423 (2009).
- [Fur08a] F. FURTMAYR, M. VIELEMEYER, M. STUTZMANN, J. ARBIOL, S. ESTRADA, F. PEIRO, J. R. MORANTE, and M. EICKHOFF, *Nucleation and growth of GaN nanorods on Si (111) surfaces by plasma-assisted molecular beam epitaxy - The influence of Si- and Mg-doping*. *Journal of Applied Physics* **104**(3), 034309 (2008).
- [Fur08b] F. FURTMAYR, M. VIELEMEYER, M. STUTZMANN, A. LAUFER, B. K. MEYER, and M. EICKHOFF, *Optical properties of Si- and Mg-doped gallium nitride nanowires grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy*. *Journal of Applied Physics* **104**(7), 074309 (2008).
- [Gan11] W. GANNETT, W. REGAN, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, M. F. CROMMIE, and A. ZETTL, *Boron Nitride Substrates for High Mobility Chemical Vapor Deposited Graphene*. *Applied Physics Letters* **98**, 242105 (2011).
- [Gao03] M. GAO, J. M. ZUO, R. D. TWESTEN, I. PETROV, L. A. NAGAHARA, and R. ZHANG, *Structure determination of individual single-wall carbon nanotubes by nanoarea electron diffraction*. *Applied Physics Letters* **82**(16), 2703 (2003).
- [Gao06] M. GAO, S. T. BRADLEY, Y. CAO, D. JENA, Y. LIN, S. A. RINGEL, J. HWANG, W. J. SCHAFF, and L. J. BRILLSON, *Compositional modulation and optical emission in AlGaIn epitaxial films*. *Journal of Applied Physics* **100**(10), 103512 (2006).
- [Gao12] G. GAO, W. GAO, E. CANNUCCIA, J. TAHA-TJERINA, L. BALICAS, A. MATHKAR, T. N. NARAYANAN, Z. LIU, B. K. GUPTA, J. PENG, Y. YIN, A. RUBIO, and P. M. AJAYAN, *Artificially Stacked Atomic Layers : Toward New van der Waals Solids*. *Nano Letters* **12**(7), 3518 (2012).
- [Gao13] Y. GAO, W. REN, T. MA, Z. LIU, Y. ZHANG, W.-B. LIU, L.-P. MA, X. MA, and H.-M. CHENG, *Repeated and Controlled Growth of Monolayer, Bilayer and Few-Layer Hexagonal Boron Nitride on Pt Foils*. *ACS Nano* **7**(6), 5199 (2013).
- [Gar12] J. A. GARDENER and J. A. GOLOVCHENKO, *Ice-assisted electron beam lithography of graphene*. *Nanotechnology* **23**(18), 185302 (2012).
- [Gay10] B. GAYRAL, *An optical spectroscopy exploration of III-nitride nanostructures*. Habilitation à Diriger des Recherches (2010).
- [Gil10] B. GIL, *Hydrostatic deformation potentials and the question of exciton binding energies and splittings in aluminum nitride*. *Physical Review B* **81**, 205201 (2010).
- [Gil11] B. GIL, B. GUIZAL, D. FELBACQ, and G. BOUCHITTÉ, *Quantitative interpretation of the excitonic splittings in aluminum nitride*. *European physical journal. Applied physics* **53**(2), 61906 (2011).
- [Goe78] O. GOEDE, L. JOHN, and D. HENNIG, *Compositional Disorder-Induced Broadening for Free Excitons in II-VI Semiconducting Mixed Crystals*. *physica status solidi (b)* **89**(2), K183 (1978).
- [Gog04a] N. GOGNEAU, D. JALABERT, E. MONROY, E. SARIGIANNIDOU, J. L. ROUVIÈRE, T. SHIBATA, M. TANAKA, J. M. GÉRARD, and B. DAUDIN, *Influence of AlN overgrowth on structural properties of GaN quantum wells and quantum dots grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy*. *Journal of Applied Physics* **96**(2), 1104 (2004).
- [Gog04b] N. GOGNEAU, E. SARIGIANNIDOU, E. MONROY, S. MONNOYE, H. MANK, and B. DAUDIN, *Surfactant effect of gallium during the growth of GaN on AlN(000 $\bar{1}$ ) by plasma-assisted molecular beam epitaxy*. *Applied Physics Letters* **85**(8), 1421 (2004).
- [Gol99] D. GOLBERG, Y. BANDO, W. HAN, K. KURASHIMA, and T. SATO, *Single-walled B-doped carbon and B/N-doped carbon and BN nanotubes synthesized from single-walled carbon nanotubes through a substitution reaction*. *Chemical Physics Letters* **308**, 337 (1999).
- [Gol00] D. GOLBERG, Y. BANDO, L. BOURGEOIS, K. KURASHIMA, and T. SATO, *Insights into the structure of BN nanotubes*. *Applied Physics Letters* **77**(13), 1979 (2000).
- [Gol07] D. GOLBERG, M. MITOME, Y. BANDO, C. C. TANG, and C. Y. ZHI, *Multi-walled boron nitride nanotubes composed of diverse cross-section and helix type shells*. *Applied Physics A : Materials Science & Processing* **88**(2), 347 (2007).
- [Gol10] D. GOLBERG, Y. BANDO, Y. HUANG, T. TERAQ, M. MITOME, C. C. TANG, and C. Y. ZHI, *Boron Nitride Nanotubes and Nanosheets*. *ACS Nano* **4**(6), 2979 (2010).

- [Gor11] R. V. GORBACHEV, I. RIAZ, R. R. NAIR, R. JALIL, L. BRITNELL, B. D. BELLE, E. W. HILL, K. S. NOVOSELOV, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, A. K. GEIM, and P. BLAKE, *Hunting for Monolayer Boron Nitride : Optical and Raman Signatures*. *Small* 7(4), 465 (2011).
- [Guo05] Q. GUO, Y. XIE, C. YI, L. ZHU, and P. GAO, *Synthesis of ultraviolet luminescent turbostratic boron nitride powders via a novel low-temperature, low cost and high-yield chemical route*. *Journal of Solid State Chemistry* 178, 1925 (2005).
- [Han98] W. HAN, Y. BANDO, K. KURASHIMA, and T. SATO, *Synthesis of boron nitride nanotubes from carbon nanotubes by a substitution reaction*. *Applied Physics Letters* 73, 3085 (1998).
- [Han02] W. Q. HAN, W. MICKELSON, J. CUMINGS, and A. ZETTL, *Transformation of  $B_xC_yN_z$  nanotubes to pure BN nanotubes*. *Applied Physics Letters* 81, 1110 (2002).
- [Han04] A. HANGLEITER, D. FUHRMANN, M. GREWE, F. HITZEL, G. KLEWER, S. LAHMANN, C. NETZEL, N. RIEDEL, and U. ROSSOW, *Towards understanding the emission efficiency of nitride quantum wells*. *Physica status solidi (a)* 201(12), 2808 (2004).
- [Han08] W.-Q. HAN, L. WU, Y. ZHU, K. WATANABE, and T. TANIGUCHI, *Structure of chemically derived mono- and few-atomic-layer boron nitride sheets*. *Applied Physics Letters* 93(22), 223103 (2008).
- [Har89] W. A. HARRISON, *Electronic structure and the properties of solids - The Physics of the Chemical Bond* (Dover Edition, 1989).
- [Har01] P. J. HARRIS, *Carbon nanotubes and related structures : new materials for the twenty-first century* (Cambridge university press, 2001).
- [Har10] J.-C. HARMAND, F. GLAS, and G. PATRIARCHE, *Growth kinetics of a single  $InP_{1-x}As_x$  nanowire*. *Physical Review B* 81, 235436 (2010).
- [Har11] K. HARA, X. LIU, M. YAMAUCHI, Y. KAWANISHI, H. KOMINAMI, and Y. NAKANISHI, *Effects of annealing on 320 nm cathodoluminescence from hexagonal boron nitride powders*. *Physica status solidi (c)* 8(7-8), 2509 (2011).
- [He91] X.-F. HE, *Excitons in anisotropic solids : The model of fractional-dimensional space*. *Physical Review B* 43, 2063 (1991).
- [Hei13] M. HEISS, Y. FONTANA, A. GUSTAFSSON, G. WÜST, C. MAGEN, D. D. O'REGAN, J. W. LUO, B. KETTERER, S. CONESA-BOJ, A. V. KUHLMANN, J. HOUEL, E. RUSSO-AVERCHI, J. R. MORANTE, M. CANTONI, N. MARZARI, J. ARBIOL, A. ZUNGER, R. J. WARBURTON, and A. FONTCUBERTA I MORRAL, *Self-assembled quantum dots in a nanowire system for quantum photonics*. *Nature Materials* 12(5), 439 (2013).
- [Hen10] A.-L. HENNEGHIE, *Etude et optimisation de l'émission et de l'extraction de lumière des nanofils semiconducteurs grand gap : application à des dispositifs électroluminescents*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier (2010).
- [Hen11] A.-L. HENNEGHIE, G. TOURBOT, B. DAUDIN, O. LARTIGUE, Y. DÉSIÈRES, and J.-M. GÉRARD, *Optical anisotropy and light extraction efficiency of MBE grown GaN nanowires epilayers*. *Optics Express* 19(2), 527 (2011).
- [Hes10] K. HESTROFFER, R. MATA, D. CAMACHO, C. LECLERE, G. TOURBOT, Y. M. NIQUET, A. CROS, C. BOUGEROL, H. RENEVIER, and B. DAUDIN, *The structural properties of GaN/AlN core-shell nanocolumn heterostructures*. *Nanotechnology* 21(41), 415702 (2010).
- [Hes11] K. HESTROFFER, C. LECLERE, C. BOUGEROL, H. RENEVIER, and B. DAUDIN, *Polarity of GaN nanowires grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on Si(111)*. *Physical Review B* 84, 245302 (2011).
- [Hes12a] K. HESTROFFER, *Croissance et caractérisation de nanofils de GaN et d'hétérostructures filaires de GaN/AlN*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier (2012).
- [Hes12b] K. HESTROFFER, C. LECLERE, V. CANTELLI, C. BOUGEROL, H. RENEVIER, and B. DAUDIN, *In situ study of self-assembled GaN nanowires nucleation on Si(111) by plasma-assisted molecular beam epitaxy*. *Applied Physics Letters* 100(21), 212107 (2012).
- [Hin96] M. A. HINES and P. GUYOT-SIONNEST, *Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals*. *The Journal of Physical Chemistry* 100(2), 468 (1996).
- [Hof84] D. M. HOFFMAN, G. L. DOLL, and P. C. EKLUND, *Optical properties of pyrolytic boron nitride in the energy range 0.05-10 eV*. *Physical Review B* 30, 6051 (1984).
- [Hon06] L. HONG, Z. LIU, X. T. ZHANG, and S. K. HARK, *Self-catalytic growth of single-phase AlGaIn alloy nanowires by chemical vapor deposition*. *Applied Physics Letters* 89(19), 193105 (2006).
- [Hua00] J. HUANG and Y. T. ZHU, *Advances in the synthesis and characterization of boron nitride*. *Defect and diffusion Forum* 186-187, 1 (2000).
- [Hua11] Y. HUANG, J. LIN, C. TANG, Y. BANDO, C. ZHI, T. ZHAI, B. DIERRE, T. SEKIGUCHI, and D. GOLBERG, *Bulk synthesis, growth mechanism and properties of highly pure ultrafine boron nitride nanotubes with diameters of sub-10 nm*. *Nanotechnology* 22, 145602 (2011).
- [Hua12] B. HUANG, X. K. CAO, H. X. JIANG, J. Y. LIN, and S.-H. WEI, *Origin of the significantly enhanced optical transitions in layered boron nitride*. *Physical Review B* 86, 155202 (2012).
- [Hum07] C. J. HUMPHREYS, *Does In form In-rich clusters in InGaIn quantum wells ?* *Philosophical Magazine* 87(13), 1971 (2007).



- [Hwa11] S. HWANG, D. MORGAN, A. KESLER, M. LACHAB, B. ZHANG, A. HEIDARI, H. NAZIR, I. AHMAD, J. DION, Q. FA-REED, V. ADIVARAHAN, M. ISLAM, and A. KHAN, *276 nm Substrate-Free Flip-Chip AlGa<sub>N</sub> Light-Emitting Diodes*. Applied Physics Express 4(3), 032102 (2011).
- [Iij91] S. IJIMA, *Microtubules of graphitic carbon*. Nature 354, 56 (1991).
- [Ike07] H. IKEDA, T. OKAMURA, K. MATSUKAWA, T. SOTA, M. SUGAWARA, T. HOSHI, P. CANTU, R. SHARMA, J. F. KAEDING, S. KELLER, U. K. MISHRA, K. KOSAKA, K. ASAI, S. SUMIYA, T. SHIBATA, M. TANAKA, J. S. SPECK, S. P. DENBAARS, S. NAKAMURA, T. KOYAMA, T. ONUMA, and S. F. CHICHIBU, *Impact of strain on free-exciton resonance energies in wurtzite AlN*. Journal of Applied Physics 102(12), 123707 (2007).
- [Ili02] E. ILIOPOULOS and T. D. MOUSTAKAS, *Growth kinetics of AlGa<sub>N</sub> films by plasma-assisted molecular-beam epitaxy*. Applied Physics Letters 81(2), 295 (2002).
- [Iof] I. IOFFE, *Semiconductors on NSM*.
- [Ish07] M. ISHIGAMI, J. H. CHEN, W. G. CULLEN, M. S. FUHRER, and E. D. WILLIAMS, *Atomic Structure of Graphene on SiO<sub>2</sub>*. Nano Letters 7(6), 1643 (2007).
- [Ism12] A. ISMACH, H. CHOU, D. A. FERRER, Y. WU, S. MCDONNELL, H. C. FLORESCA, A. COVACEVICH, C. POPE, R. PINER, M. J. KIM, R. M. WALLACE, L. COLOMBO, and R. S. RUOFF, *Toward the Controlled Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Films*. ACS Nano 6(7), 6378 (2012).
- [Jac12] K. JACOB, G. RAJITHA, L. RANNESH, H. FUKUYAMA, and Y. WASEDA, *Thermodynamics of Al<sub>x</sub>Ga<sub>2-x</sub>N solid solution : Inclination for phase separation and ordering*. Acta Materialia 60(1), 59 (2012).
- [Jaf07a] P. JAFFRENNOU, J. BARJON, J.-S. LAURET, B. ATTAL-TRÉTOU, F. DUCASTELLE, and A. LOISEAU, *Origin of the excitonic recombinations in hexagonal boron nitride by spatially resolved cathodoluminescence spectroscopy*. Journal of Applied Physics 102(11), 116102 (2007).
- [Jaf07b] P. JAFFRENNOU, F. DONATINI, J. BARJON, J.-S. LAURET, A. MAGUER, B. ATTAL-TRÉTOU, F. DUCASTELLE, and A. LOISEAU, *Cathodoluminescence imaging and spectroscopy on a single multiwall boron nitride nanotube*. Chemical Physics Letters 442(4-6), 372 (2007).
- [Jaf08a] P. JAFFRENNOU, *Etude des propriétés optiques du nitrure de bore hexagonal et des nanotubes de nitrure de bore*. Ph.D. thesis, ENS Cachan (2008).
- [Jaf08b] P. JAFFRENNOU, J. BARJON, T. SCHMID, L. MUSEUR, A. KANAIEV, J.-S. LAURET, C. Y. ZHI, C. TANG, Y. BANDO, D. GOLBERG, B. ATTAL-TRÉTOU, F. DUCASTELLE, and A. LOISEAU, *Near-band-edge recombinations in multiwalled boron nitride nanotubes : Cathodoluminescence and photoluminescence spectroscopy measurements*. Physical Review B 77(23), 235422 (2008).
- [Jen98] J. R. JENNY, J. E. V. NOSTRAND, and R. KASPI, *The effect of Al on Ga desorption during gas source-molecular beam epitaxial growth of AlGa<sub>N</sub>*. Applied Physics Letters 72(1), 85 (1998).
- [Ji09] X. H. JI, Q. Y. ZHANG, Z. Y. LING, and S. P. LAU, *Stress and its effect on optical properties of AlN nanorods*. Applied Physics Letters 95(23), 233105 (2009).
- [Jin08] V. JINDAL, J. GRANDUSKY, N. TRIPATHI, M. TUNGARE, and F. SHAHEIPOUR-SANDVIK, *Density functional calculations of the binding energies and adatom diffusion on strained AlN (0001) and GaN (0001) surfaces*. Materials Research Society Symposium Proceeding 1040, Q06 (2008).
- [Jin09a] C. JIN, F. LIN, K. SUENAGA, and S. IJIMA, *Fabrication of a Freestanding Boron Nitride Single Layer and Its Defect Assignments*. Physical Review Letters 102(19), 195505 (2009).
- [Jin09b] V. JINDAL and F. SHAHEIPOUR-SANDVIK, *Density functional theoretical study of surface structure and adatom kinetics for wurtzite AlN*. Journal of Applied Physics 105(8), 084902 (2009).
- [Jor08] A. JORIO, M. S. DRESSELHAUS, and G. DRESSELHAUS (Eds.), *Carbon nanotubes : Advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications, Topics in Applied Physics*, vol. 111 (Springer Berlin Heidelberg, 2008).
- [Kal96] M. A. S. KALCEFF, M. R. PHILLIPS, and A. R. MOON, *Electron irradiation-induced changes in the surface topography of silicon dioxide*. Journal of Applied Physics 80(8), 4308 (1996).
- [Kat09] N. KATCHO, M. RICHARD, O. LANDRÉ, G. TOURBOT, M. PROIETTI, H. RENEVIER, V. FAVRE-NICOLIN, B. DAUDIN, G. CHEN, J. ZHANG, and G. BAUER, *Structural properties of Ge/Si (001) nano-islands and AlGa<sub>N</sub> nanowires by Diffraction Anomalous Fine Structure and Multiwavelength Anomalous Diffraction*. Journal of Physics : Conference Series 190, 012129 (2009).
- [Kha93] M. A. KHAN, J. N. KUZNIA, A. R. BHATTARAI, and D. T. OLSON, *Metal semiconductor field effect transistor based on single crystal GaN*. Applied Physics Letters 62(15), 1786 (1993).
- [Kha08] A. KHAN, K. BALAKRISHNAN, and T. KATONA, *Ultraviolet light-emitting diodes based on group three nitrides*. Nature Photonics 2(2), 77 (2008).
- [Kim05] Y. KIM, J. JUNG, K. RYU, S. NAHM, and D. GREGORY, *Quantitative phase analysis of boron nitride nanotubes using Rietveld refinement*. Journal of Physics D : Applied Physics 38, 1127 (2005).
- [Kim12] K. K. KIM, A. HSU, X. JIA, S. M. KIM, Y. SHI, M. HOFMANN, D. NEZICH, J. F. RODRIGUEZ-NIEVA, M. DRESSELHAUS, T. PALACIOS, and J. KONG, *Synthesis of Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Cu Foil Using Chemical Vapor Deposition*. Nano Letters 12(1), 161 (2012).
- [Kim13] G. KIM, A.-R. JANG, H. Y. JEONG, Z. LEE, D. J. KANG, and H. S. SHIN, *Growth of High-Crystalline, Single-Layer Hexagonal Boron Nitride on Recyclable Platinum Foil*. Nano Letters 13(4), 1834 (2013).

- [Kin07] S. W. KING, R. F. DAVIS, and R. J. NEMANICH, *Kinetics of Ga and In desorption from (7x7) Si(1 1 1) and (3x3) 6H-SiC(0 0 0 1) surfaces*. *Surface Science* 602(2), 405 (2007).
- [Kir99] C. KIRCHNER, V. SCHWEGLER, F. EBERHARD, M. KAMP, K. J. EBELING, K. KORNITZER, T. EBNER, K. THONKE, R. SAUER, P. PRYSTAWKO, M. LESZCZYNSKI, I. GRZEGORY, and S. POROWSKI, *Homoepitaxial growth of GaN by metalorganic vapor phase epitaxy : A benchmark for GaN technology*. *Applied Physics Letters* 75(8), 1098 (1999).
- [Kis09] K. KISHINO, H. SEKIGUCHI, and A. KIKUCHI, *Improved Ti-mask selective-area growth (SAG) by rf-plasma-assisted molecular beam epitaxy demonstrating extremely uniform GaN nanocolumn arrays*. *Journal of Crystal Growth* 311(7), 2063 (2009). International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE-XV), The 15th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE-XV).
- [Kle68] C. A. KLEIN, *Bandgap Dependence and Related Features of Radiation Ionization Energies in Semiconductors*. *Journal of Applied Physics* 39(4), 2029 (1968).
- [Kli07] C. KLINGSHIRN, *Semiconductor optics* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007), Third edn.
- [Kob07] Y. KOBAYASHI, T. NAKAMURA, T. AKASAKA, T. MAKIMOTO, and N. MATSUMOTO, *Hexagonal boron nitride on Ni (1 1 1) substrate grown by flow-rate modulation epitaxy*. *Journal of Crystal Growth* 298, 325 (2007). Thirteenth International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE XIII).
- [Kob08a] Y. KOBAYASHI and T. AKASAKA, *Hexagonal BN epitaxial growth on (0 0 0 1) sapphire substrate by MOVPE*. *Journal of Crystal Growth* 310(23), 5044 (2008). The 14th International conference on Metalorganic Vapor Phase Epitax.
- [Kob08b] Y. KOBAYASHI, T. AKASAKA, and T. MAKIMOTO, *Hexagonal boron nitride grown by MOVPE*. *Journal of Crystal Growth* 310(23), 5048 (2008).
- [Kob12] Y. KOBAYASHI, K. KUMAKURA, T. AKASAKA, and T. MAKIMOTO, *Layered boron nitride as a release layer for mechanical transfer of GaN-based devices*. *Nature* 484(7393), 223 (2012).
- [Kor97] D. KORAKAKIS, J. K. F. LUDWIG, and T. D. MOUSTAKAS, *Long range order in  $Al_xGa_{1-x}N$  films grown by Molecular Beam Epitaxy*. *Applied Physics Letters* 71(1), 72 (1997).
- [Kor99] K. KORNITZER, T. EBNER, K. THONKE, R. SAUER, C. KIRCHNER, V. SCHWEGLER, M. KAMP, M. LESZCZYNSKI, I. GRZEGORY, and S. POROWSKI, *Photoluminescence and reflectance spectroscopy of excitonic transitions in high-quality homoepitaxial GaN films*. *Physical Review B* 60, 1471 (1999).
- [Kot10] J. KOTAKOSKI, C. H. JIN, O. LEHTINEN, K. SUENAGA, and A. V. KRASHENINNIKOV, *Electron knock-on damage in hexagonal boron nitride monolayers*. *Physical Review B* 82, 113404 (2010).
- [Koy07] T. KOYAMA, M. SUGAWARA, T. HOSHI, A. UEDONO, J. F. KAEDING, R. SHARMA, S. NAKAMURA, and S. F. CHICHIBU, *Relation between Al vacancies and deep emission bands in AlN epitaxial films grown by  $NH_3$ -source molecular beam epitaxy*. *Applied Physics Letters* 90(24), 241914 (2007).
- [Kri10] O. L. KRIVANEK, M. F. CHISHOLM, V. NICOLOSI, T. J. PENNYCOOK, G. J. CORBIN, N. DELLBY, M. F. MURFITT, C. S. OWEN, Z. S. SZILAGYI, M. P. OXLEY, S. T. PANTELIDES, and S. J. PENNYCOOK, *Atom-by-atom structural and chemical analysis by annular dark-field electron microscopy*. *Nature* 464(7288), 571 (2010).
- [Kro85] H. W. KROTO, J. R. HEATH, S. C. O'BRIEN, R. F. CURL, and R. E. SMALLEY, *C<sub>60</sub> : buckminsterfullerene*. *Nature* 318(6042), 162 (1985).
- [Kub07] Y. KUBOTA, K. WATANABE, O. TSUDA, and T. TANIGUCHI, *Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure*. *Science* 317, 932 (2007).
- [Kub08] Y. KUBOTA, K. WATANABE, O. TSUDA, and T. TANIGUCHI, *Hexagonal boron nitride single crystal growth at atmospheric pressure using Ni - Cr solvent*. *Chemistry of Materials* 20(5), 1661 (2008).
- [Lam03] P. LAMBIN, *The use of electron diffraction and high-resolution transmission electron microscopy for the determination of the structure of nanotubes*. Ecole "Nanotubes : Science et Applications" - Aussois (2003).
- [Lan08] O. LANDRÉ, R. SONGMUANG, J. RENARD, E. BELLET-AMALRIC, H. RENEVIER, and B. DAUDIN, *Plasma-assisted molecular beam epitaxy growth of GaN nanowires using indium-enhanced diffusion*. *Applied Physics Letters* 93(18), 183109 (2008).
- [Lan10a] O. LANDRÉ, *Étude de la nucléation et de la croissance de structures filaires GaN et AlN*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier (2010).
- [Lan10b] O. LANDRÉ, V. FELLMANN, P. JAFFRENNOU, C. BOUGEROL, H. RENEVIER, A. CROS, and B. DAUDIN, *Molecular beam epitaxy growth and optical properties of AlN nanowires*. *Applied Physics Letters* 96(6), 061912 (2010).
- [Lar08] L. LARGEAU, D. L. DHEERAJ, M. TCHERNYCHEVA, G. E. CIRLIN, and J. C. HARMAND, *Facet and in-plane crystallographic orientations of GaN nanowires grown on Si(111)*. *Nanotechnology* 19(15), 155704 (2008).
- [Laü03] M. LAÜGT, E. BELLET-AMALRIC, P. RUTERANA, and F. OMNÈS, *Ordering in undoped hexagonal  $Al_xGa_{1-x}N$  grown on sapphire (0001) with  $0.09 < x < 0.247$* . *Physica status solidi (b)* 236(3), 729 (2003).
- [Lee01] R. S. LEE, J. GAVILLET, M. L. DE LA CHAPPELLE, A. LOISEAU, J.-L. COCHON, D. PIGACHE, J. THIBAUT, and F. WILLAIME, *Catalyst-free synthesis of boron nitride single-wall nanotubes with a preferred zig-zag configuration*. *Physical Review B* 64, 121405 (2001).
- [Lee10] C. LEE, Q. LI, W. KALB, X.-Z. LIU, H. BERGER, R. W. CARPICK, and J. HONE, *Frictional Characteristics of Atomically Thin Sheets*. *Science* 328(5974), 76 (2010).

- [Lef11] P. LEFEBVRE, S. FERNÁNDEZ-GARRIDO, J. GRANDAL, J. RISTIĆ, M. A. SÁNCHEZ-GARCÍA, and E. CALLEJA, *Radiative defects in GaN nanocolumns : Correlation with growth conditions and sample morphology*. Applied Physics Letters **98**(8), 083104 (2011).
- [Ler09] E. LEROY, *Analyse chimique par EDX. Aspects fondamentaux. Formation permanente du CNRS : microscopie électronique en transmission* (2009).
- [Les95] S. D. LESTER, F. A. PONCE, M. G. CRAFT, and D. A. STEIGERWALD, *High dislocation densities in high efficiency GaN-based light-emitting diodes*. Applied Physics Letters **66**(10), 1249 (1995).
- [Leu09] R. A. R. LEUTE, M. FENEBERG, R. SAUER, K. THONKE, S. B. THAPA, F. SCHOLZ, Y. TANIYASU, and M. KASU, *Photoluminescence of highly excited AlN : Biexcitons and exciton-exciton scattering*. Applied Physics Letters **95**(3), 031903 (2009).
- [Lev01] I. LEVIN, L. H. ROBINS, M. D. VAUDIN, J. A. TUCHMAN, E. LAKIN, M. J. SHERMAN, and J. RAMER, *Spontaneous compositional modulation in the AlGaIn layers of a thick AlGaIn/GaN multilayer structure*. Journal of Applied Physics **89**(1), 188 (2001).
- [Li09] Y. F. LI, Z. ZHOU, Y. S. CHEN, and Z. F. CHEN, *Do all wurtzite nanotubes prefer faceted ones?* Journal of Chemical Physics **130**(20), 5 (2009).
- [Li10] L. LI, Y. CHEN, M. LIN, A. GLUSHENKOV, B. CHENG, and J. YU, *Single deep ultraviolet light emission from boron nitride nanotube film*. Applied Physics Letters **97**, 141104 (2010).
- [Li12] L. H. LI, Y. CHEN, B.-M. CHENG, M.-Y. LIN, S.-L. CHOU, and Y.-C. PENG, *Photoluminescence of boron nitride nanosheets exfoliated by ball milling*. Applied Physics Letters **100**(26), 261108 (2012).
- [Li13] L. LI, L. H. LI, Y. CHEN, X. J. DAI, P. R. LAMB, B.-M. CHENG, M.-Y. LIN, and X. LIU, *High-Quality Boron Nitride Nanoribbons : Unzipping during Nanotube Synthesis*. Angewandte Chemie International Edition **52**(15), 4212 (2013).
- [Lin10] Y. LIN, T. WILLIAMS, and J. CONNELL, *Soluble, Exfoliated Hexagonal Boron Nitride Nanosheets*. The Journal of Physical Chemistry Letters **1**(1), 277 (2010).
- [Liu09] B. LIU, Y. BANDO, M. WANG, C. TANG, M. MITOME, and D. GOLBERG, *Crystallography and elasticity of individual GaN nanotubes*. Nanotechnology **20**(18), 185705 (2009).
- [Liu11] L. LIU, T.-K. SHAM, W. HAN, C. ZHI, and Y. BANDO, *X-ray Excited Optical Luminescence from Hexagonal Boron Nitride Nanotubes : Electronic Structures and the Role of Oxygen Impurities*. ACS Nano **5**(1), 631 (2011).
- [Loa12] J. LOAYZA, *Cathodoluminescence of exfoliated hBN sheets of nanometer thickness*. Master's thesis, INSA Lyon (2012).
- [Loi96] A. LOISEAU, F. WILLAIME, N. DEMONCY, G. HUG, and H. PASCARD, *Boron Nitride Nanotubes with Reduced Numbers of Layers Synthesized by Arc Discharge*. Physical Review Letters **76**(25), 4737 (1996).
- [Loi06] A. LOISEAU, P. LAUNOIS, P. PETIT, S. ROCHE, and J.-P. SALVETAT, *Understanding carbon nanotubes : from basics to applications*. Lecture Notes in Physics Series (Springer, Berlin, 2006).
- [Ma01] R. MA, Y. BANDO, T. SATO, and K. KURASHIMA, *Growth, morphology, and structure of boron nitride nanotubes*. Chemistry of materials **13**(9), 2965 (2001).
- [Mag07] A. MAGUER, *Manipulation et fonctionnalisation de nanotubes - Application aux nanotubes de nitrure de bore*. Ph.D. thesis, Université Paris XI (2007).
- [Maj12a] S. MAJETY, X. K. CAO, J. LI, R. DAHAL, J. Y. LIN, and H. X. JIANG, *Band-edge transitions in hexagonal boron nitride epilayers*. Applied Physics Letters **101**(5), 051110 (2012).
- [Maj12b] S. MAJETY, J. LI, X. K. CAO, R. DAHAL, B. N. PANTHA, J. Y. LIN, and H. X. JIANG, *Epitaxial growth and demonstration of hexagonal BN/AlGaIn pn junctions for deep ultraviolet photonics*. Applied Physics Letters **100**(6), 061121 (2012).
- [Man79] A. MANOOGIAN and A. LECLERC, *Determination of the dilation and vibrational contributions to the energy band gaps in germanium and silicon*. Physica status solidi (b) **92**(1), K23 (1979).
- [Mar08] A. MARINI, *Ab Initio Finite-Temperature Excitons*. Physical Review Letters **101**(10), 106405 (2008).
- [Mat97] T. MATTILA and R. M. NIEMINEN, *Point-defect complexes and broadband luminescence in GaN and AlN*. Physical Review B **55**, 9571 (1997).
- [Mat11] R. MATA, K. HESTROFFER, J. BUDAGOSKY, A. CROS, C. BOUGEROL, H. RENEVIER, and B. DAUDIN, *Nucleation of GaN nanowires grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy : The effect of temperature*. Journal of Crystal Growth **334**(1), 177 (2011).
- [Mey99] B. MEYER, G. STEUDE, A. GÖLDNER, A. HOFFMANN, H. AMANO, and I. AKASAKI, *Photoluminescence Investigations of AlGaIn on GaN Epitaxial Films*. Physica status solidi (b) **216**(1), 187 (1999).
- [Mey09] J. C. MEYER, A. CHUVILIN, G. ALGARA-SILLER, J. BISKUPEK, and U. KAISER, *Selective Sputtering and Atomic Resolution Imaging of Atomically Thin Boron Nitride Membranes*. Nano Letters **9**(7), 2683 (2009).
- [Miy97] K. E. MIYANO, J. C. WOJCIK, L. H. ROBINS, C. E. BOULDIN, and D. K. WICKENDEN, *Extended x-ray absorption fine structure study of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N films*. Applied Physics Letters **70**(16), 2108 (1997).

- [Miz11] A. MIZEROV, V. JMERIK, M. YAGOVKINA, S. TROSHKOV, P. KOP'EV, and S. IVANOV, *Role of strain in growth kinetics of AlGaIn layers during plasma-assisted molecular beam epitaxy*. Journal of Crystal Growth 323(1), 68 (2011).
- [Mon03a] E. MONROY, B. DAUDIN, E. BELLET-AMALRIC, N. GOGNEAU, D. JALABERT, F. ENJALBERT, J. BRAULT, J. BARJON, and L. S. DANG, *Surfactant effect of In for AlGaIn growth by plasma-assisted molecular beam epitaxy*. Journal of Applied Physics 93(3), 1550 (2003).
- [Mon03b] E. MONROY, N. GOGNEAU, D. JALABERT, E. BELLET-AMALRIC, Y. HORI, F. ENJALBERT, L. S. DANG, and B. DAUDIN, *In incorporation during the growth of quaternary III-nitride compounds by plasma-assisted molecular beam epitaxy*. Applied physics letters 82(14), 2242 (2003).
- [Mon08] B. MONEMAR, P. P. PASKOV, J. P. BERGMAN, A. A. TOROPOV, T. V. SHUBINA, T. MALINAUSKAS, and A. USUI, *Recombination of free and bound excitons in GaN*. Physica status solidi (b) 245(9), 1723 (2008).
- [Mor08a] H. MORKOÇ, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*, vol. 1 (WILEY-VCH, Weinheim, 2008).
- [Mor08b] H. MORKOÇ, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*, vol. 2 (WILEY-VCH, Weinheim, 2008).
- [Mul01] G. MULA, C. ADELMANN, S. MOEHL, J. OULLIER, and B. DAUDIN, *Surfactant effect of gallium during molecular-beam epitaxy of GaN on AlN (0001)*. Physical Review B 64(19), 195406 (2001).
- [Mur09] H. MUROTANI, T. KURONAKA, Y. YAMADA, T. TAGUCHI, N. OKADA, and H. AMANO, *Temperature dependence of excitonic transitions in a-plane AlN epitaxial layers*. Journal of Applied Physics 105(8), 083533 (2009).
- [Mus08a] L. MUSEUR, E. FELDBACH, and A. KANAEV, *Defect-related photoluminescence of hexagonal boron nitride*. Physical Review B 78(15), 155204 (2008).
- [Mus08b] L. MUSEUR and A. KANAEV, *Near band-gap photoluminescence properties of hexagonal boron nitride*. Journal of Applied Physics 103(10), 103520 (2008).
- [Nag95] A. NAGASHIMA, N. TEJIMA, Y. GAMOU, T. KAWAI, and C. OSHIMA, *Electronic dispersion relations of monolayer hexagonal boron nitride formed on the Ni(111) surface*. Physical Review B 51, 4606 (1995).
- [Nag11] K. NAGASHIO, T. YAMASHITA, T. NISHIMURA, K. KITA, and A. TORIUMI, *Electrical transport properties of graphene on SiO<sub>2</sub> with specific surface structures*. Journal of Applied Physics 110(2), 024513 (2011).
- [Nak91] S. NAKAMURA, T. MUKAI, and M. SENOH, *High-Power GaN P-N Junction Blue-Light-Emitting Diodes*. Japanese Journal of Applied Physics 30(Part 2, No. 12A), L1998 (1991).
- [Nam05] K. B. NAM, M. L. NAKARMI, J. Y. LIN, and H. X. JIANG, *Deep impurity transitions involving cation vacancies and complexes in AlGaIn alloys*. Applied Physics Letters 86(22), 222108 (2005).
- [Nep06a] N. NEPAL, J. LI, M. L. NAKARMI, J. Y. LIN, and H. X. JIANG, *Exciton localization in AlGaIn alloys*. Applied Physics Letters 88(6), 062103 (2006).
- [Nep06b] N. NEPAL, M. L. NAKARMI, J. Y. LIN, and H. X. JIANG, *Photoluminescence studies of impurity transitions in AlGaIn alloys*. Applied Physics Letters 89(9), 092107 (2006).
- [Neu99] B. NEUBAUER, A. ROSENAUER, D. GERTHSEN, O. AMBACHER, M. STUTZMANN, M. ALBRECHT, and H. STRUNK, *Analysis of composition fluctuations in Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N*. Materials Science and Engineering : B 59(1-3), 182 (1999).
- [Neu12] B. NEUSCHL, K. THONKE, M. FENEBERG, S. MITA, J. XIE, R. DALMAU, R. COLLAZO, and Z. SITAR, *Optical identification of silicon as a shallow donor in MOVPE grown homoepitaxial AlN*. Physica status solidi (b) 249(3), 511 (2012).
- [New97] N. NEWMAN, *The energetics of the GaN MBE reaction : a case study of meta-stable growth*. Journal of Crystal Growth 178(1-2), 102 (1997).
- [Nif06] A. VAN NIFTRIK, G. BAUHUIS, J. SCHERMER, H. KIM, M. VONCKEN, P. MULDER, and P. LARSEN, *Quantitative analysis of variant III CuAu-I-type ordering of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As on (1 1 0), (1 1 1)A and (0 0 1) GaAs substrates using X-ray diffraction*. Journal of Crystal Growth 289(1), 48 (2006).
- [Nov04] K. NOVOSELOV, A. GEIM, S. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S. DUBONOS, I. GRIGORIEVA, and A. FIRSOV, *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science 306(5696), 666 (2004).
- [O'CO2] M. J. O'CONNELL, S. M. BACHILO, C. B. HUFFMAN, V. C. MOORE, M. S. STRANO, E. H. HAROZ, K. L. RIALON, P. J. BOUL, W. H. NOON, C. KITTRELL, J. MA, R. H. HAUGE, R. B. WEISMAN, and R. E. SMALLEY, *Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes*. Science 297(5581), 593 (2002).
- [Oli10] R. A. OLIVER, S. E. BENNETT, T. ZHU, D. J. BEESLEY, M. J. KAPPERS, D. W. SAXEY, A. CEREZO, and C. J. HUMPHREYS, *Microstructural origins of localization in InGaIn quantum wells*. Journal of Physics D : Applied Physics 43(35), 354003 (2010).
- [Onu04] T. ONUMA, S. F. CHICHIBU, A. UEDONO, T. SOTA, P. CANTU, T. M. KATONA, J. F. KEADING, S. KELLER, U. K. MISHRA, S. NAKAMURA, and S. P. DENBAARS, *Radiative and nonradiative processes in strain-free Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N films studied by time-resolved photoluminescence and positron annihilation techniques*. Journal of Applied Physics 95(5), 2495 (2004).
- [Onu09] T. ONUMA, T. SHIBATA, K. KOSAKA, K. ASAI, S. SUMIYA, M. TANAKA, T. SOTA, A. UEDONO, and S. F. CHICHIBU, *Free and bound exciton fine structures in AlN epilayers grown by low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy*. Journal of Applied Physics 105(2), 023529 (2009).
- [Oro13] C. OROFEO, S. SUZUKI, H. KAGESHIMA, and H. HIBINO, *Growth and low-energy electron microscopy characterization of monolayer hexagonal boron nitride on epitaxial cobalt*. Nano Research pp. 1–13 (2013).

- [Osh97] C. OSHIMA and A. NAGASHIMA, *Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces*. *Journal of Physics : Condensed Matter* 9(1), 1 (1997).
- [Pac08] D. PACILE, J. C. MEYER, C. O. GIRIT, and A. ZETTL, *The two-dimensional phase of boron nitride : Few-atomic-layer sheets and suspended membranes*. *Applied Physics Letters* 92(13), 133107 (2008).
- [Pak12] A. PAKDEL, X. WANG, C. ZHI, Y. BANDO, K. WATANABE, T. SEKIGUCHI, T. NAKAYAMA, and D. GOLBERG, *Facile synthesis of vertically aligned hexagonal boron nitride nanosheets hybridized with graphitic domains*. *Journal of Materials Chemistry* 22, 4818 (2012).
- [Pan07] B. N. PANTHA, N. NEPAL, T. M. AL TAHTAMOUNI, M. L. NAKARMI, J. LI, J. Y. LIN, and H. X. JIANG, *Correlation between biaxial stress and free exciton transition in AlN epilayers*. *Applied Physics Letters* 91(12), 121117 (2007).
- [Pan12] C. T. PAN, R. R. NAIR, U. BANGERT, Q. RAMASSE, R. JALIL, R. ZAN, C. R. SEABOURNE, and A. J. SCOTT, *Nanoscale electron diffraction and plasmon spectroscopy of single- and few-layer boron nitride*. *Physical Review B* 85, 045440 (2012).
- [Par06a] C.-H. PARK, C. D. SPATARU, and S. G. LOUIE, *Excitons and Many-Electron Effects in the Optical Response of Single-Walled Boron Nitride Nanotubes*. *Physical Review Letters* 96(12), 126105 (2006).
- [Par06b] Y. S. PARK, B. R. HWANG, J. C. LEE, H. IM, H. Y. CHO, T.-W. KANG, J. H. NA, and C.-M. PARK, *Self-assembled  $Al_xGa_{1-x}N$  nanorods grown on Si(001) substrates by using plasma-assisted molecular beam epitaxy*. *Nanotechnology* 17(18), 4640 (2006).
- [Par10] J. PARK, W. C. MITCHEL, L. GRAZULIS, H. E. SMITH, K. G. EYINK, J. J. BOECKL, D. H. TOMICH, S. D. PACLEY, and J. E. HOELSCHER, *Epitaxial Graphene Growth by Carbon Molecular Beam Epitaxy (CMBE)*. *Advanced Materials* 22(37), 4140 (2010).
- [Päs00] R. PÄSSLER, *Moderate phonon dispersion shown by the temperature dependence of fundamental band gaps of various elemental and binary semiconductors including wide-band gap materials*. *Journal of Applied Physics* 88(5), 2570 (2000).
- [Päs01] R. PÄSSLER, *Dispersion-related assessments of temperature dependences for the fundamental band gap of hexagonal GaN*. *Journal of Applied Physics* 90, 3956 (2001).
- [Pea52] R. PEASE, *An X-ray study of boron nitride*. *Acta Cryst* 5(3), 356 (1952).
- [Pen97] X. PENG, M. C. SCHLAMP, A. V. KADAVANICH, and A. P. ALIVISATOS, *Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility*. *Journal of the American Chemical Society* 119(30), 7019 (1997).
- [Pfü10] C. PFÜLLER, O. BRANDT, F. GROSSE, T. FLISSIKOWSKI, C. CHÈZE, V. CONSONNI, L. GEELHAAR, H. T. GRAHN, and H. RIECHERT, *Unpinning the Fermi level of GaN nanowires by ultraviolet radiation*. *Physical Review B* 82, 045320 (2010).
- [Pin11] A. PINOS, V. LIUOLIA, S. MARCINKEVICIUS, J. YANG, R. GASKA, and M. S. SHUR, *Localization potentials in AlGaIn epitaxial films studied by scanning near-field optical spectroscopy*. *Journal of Applied Physics* 109(11), 113516 (2011).
- [Pre07] A. B. PREOBRAJENSKI, A. S. VINOGRADOV, M. L. NG, E. ČAVAR, R. WESTERSTRÖM, A. MIKKELSEN, E. LUNDGREN, and N. MÅRTENSSON, *Influence of chemical interaction at the lattice-mismatched h-BN/Rh(111) and h-BN/Pt(111) interfaces on the overlayer morphology*. *Physical Review B* 75, 245412 (2007).
- [Pri07] G. I. M. PRINZ, A. LADENBURGER, M. SCHIRRA, M. FENEBERG, K. THONKE, R. SAUER, Y. TANIYASU, M. KASU, and T. MAKIMOTO, *Cathodoluminescence, photoluminescence, and reflectance of an aluminum nitride layer grown on silicon carbide substrate*. *Journal of Applied Physics* 101(2), 023511 (2007).
- [Pur14] S. PURCELL, *Lampes Ultra Violet à base de Nanostructures en III-nitrures, pompées électroniquement par des cathodes en nanotubes de carbone*. *Projet ANR P2N* (2012-2014).
- [Rei03] S. REICH, C. THOMSEN, and J. MAULTZSCH, *Carbon nanotubes* (WILEY-VCH Verlag, 2003).
- [Rem05] Z. REMES, M. NESLADEK, K. HAENEN, K. WATANABE, and T. TANIGUCHI, *The optical absorption and photoconductivity spectra of hexagonal boron nitride single crystals*. *Physica status solidi (a)* 11, 2229 (2005).
- [Ren10] J. RENARD, G. TOURBOT, D. SAM-GIAO, C. BOUGEROL, B. DAUDIN, and B. GAYRAL, *Optical spectroscopy of cubic GaN in nanowires*. *Applied Physics Letters* 97(8), 081910 (2010).
- [Res05] M. A. RESHCHIKOV and H. MORKOÇ, *Luminescence properties of defects in GaN*. *Journal of Applied Physics* 97, 061301 (2005).
- [Rig11] L. RIGUTTI, G. JACOPIN, L. LARGEAU, E. GALOPIN, A. DE LUNA BUGALLO, F. H. JULIEN, J.-C. HARMAND, F. GLAS, and M. TCHERNYCHEVA, *Correlation of optical and structural properties of GaN/AlN core-shell nanowires*. *Physical Review B* 83, 155320 (2011).
- [Ris02a] J. RISTIĆ, M. A. SÁNCHEZ-GARCÍA, E. CALLEJA, J. SÁNCHEZ-PÁRAMO, J. M. CALLEJA, U. JAHN, and K. H. PLOOG, *AlGaIn Nanocolumns Grown by Molecular Beam Epitaxy : Optical and Structural Characterization*. *Physica status solidi (a)* 192(1), 60 (2002).
- [Ris02b] J. RISTIĆ, M. A. SÁNCHEZ-GARCÍA, J. M. ULLOA, E. CALLEJA, J. SANCHEZ-PÁRAMO, J. M. CALLEJA, U. JAHN, A. TRAMPERT, and K. H. PLOOG, *AlGaIn Nanocolumns and AlGaIn/GaN/AlGaIn Nanostructures Grown by Molecular Beam Epitaxy*. *Physica status solidi (b)* 234(3), 717 (2002).



- [Ris03] J. RISTIĆ, E. CALLEJA, M. A. SÁNCHEZ-GARCÍA, J. M. ULLOA, J. SÁNCHEZ-PÁRAMO, J. M. CALLEJA, U. JAHN, A. TRAMPERT, and K. H. PLOOG, *Characterization of GaN quantum discs embedded in  $Al_xGa_{1-x}N$  nanocolumns grown by molecular beam epitaxy*. *Physical Review B* 68(12), 125305 (2003).
- [Ris08] J. RISTIĆ, E. CALLEJA, S. FERNÁNDEZ-GARRIDO, L. CERUTTI, A. TRAMPERT, U. JAHN, and K. H. PLOOG, *On the mechanisms of spontaneous growth of III-nitride nanocolumns by plasma-assisted molecular beam epitaxy*. *Journal of Crystal Growth* 310(18), 4035 (2008).
- [Rob07] L. H. ROBINS, K. A. BERTNESS, J. M. BARKER, N. A. SANFORD, and J. B. SCHLAGER, *Optical and structural study of GaN nanowires grown by catalyst-free molecular beam epitaxy. I. Near-band-edge luminescence and strain effects*. *Journal of Applied Physics* 101(11), 113505 (2007).
- [Rol07] F. ROL, *Etude optique de boîtes quantiques uniques non polaires de GaN/AlN*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier (2007).
- [Ros11] G. ROSSBACH, M. FENEBERG, M. RÖPPISCHER, C. WERNER, N. ESSER, C. COBET, T. MEISCH, K. THONKE, A. DADGAR, J. BLÄSING, A. KROST, and R. GOLDHAHN, *Influence of exciton-phonon coupling and strain on the anisotropic optical response of wurtzite AlN around the band edge*. *Physical Review B* 83, 195202 (2011).
- [Sch99] H. SCHENK, U. KAISER, G. KIPSHIDZE, A. FISSEL, J. KRÄUSSLICH, H. HOBERT, J. SCHULZE, and W. RICHTER, *Growth of atomically smooth AlN films with a 5 : 4 coincidence interface on Si (111) by MBE*. *Materials Science and Engineering : B* 59(1), 84 (1999).
- [Sch10] G. F. SCHNEIDER, V. E. CALADO, H. ZANDBERGEN, L. M. K. VANDERSYPEN, and C. DEKKER, *Wedging Transfer of Nanostructures*. *Nano Letters* 10(5), 1912 (2010).
- [Sed08a] A. SEDHAIN, J. Y. LIN, and H. X. JIANG, *Valence band structure of AlN probed by photoluminescence*. *Applied Physics Letters* 92(4), 041114 (2008).
- [Sed08b] A. SEDHAIN, N. NEPAL, M. L. NAKARMI, J. Y. LIN, H. X. JIANG, Z. GU, and J. H. EDGAR, *Photoluminescence properties of AlN homoepilayers with different orientations*. *Applied Physics Letters* 93, 041905 (2008).
- [Sed09] A. SEDHAIN, J. LI, J. Y. LIN, and H. X. JIANG, *Probing exciton-phonon interaction in AlN epilayers by photoluminescence*. *Applied Physics Letters* 95(6), 061106 (2009).
- [Sek08] H. SEKIGUCHI, K. KISHINO, and A. KIKUCHI, *Ti-mask Selective-Area Growth of GaN by RF-Plasma-Assisted Molecular-Beam Epitaxy for Fabricating Regularly Arranged InGaN/GaN Nanocolumns*. *Applied Physics Express* 1(12), 124002 (2008).
- [Ser07] J. SERRANO, A. BOSAK, R. ARENAL, M. KRISCH, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, H. KANDA, A. RUBIO, and L. WIRTZ, *Vibrational Properties of Hexagonal Boron Nitride : Inelastic X-Ray Scattering and Ab Initio Calculations*. *Physical Review Letters* 98(9), 095503 (2007).
- [SG98] M. A. SÁNCHEZ-GARCÍA, E. CALLEJA, E. MONROY, F. J. SÁNCHEZ, F. CALLE, E. MUÑOZ, and R. BERESFORD, *The effect of the III/V ratio and substrate temperature on the morphology and properties of GaN- and AlN-layers grown by molecular beam epitaxy on Si(1 1 1)*. *Journal of Crystal Growth* 183(1-2), 23 (1998).
- [SG12] D. SAM-GIAO, *Optical study of GaN nanowires and GaN/AlN microcavities*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier (2012).
- [SG13] D. SAM-GIAO, R. MATA, G. TOURBOT, J. RENARD, A. WYSMOLEK, B. DAUDIN, and B. GAYRAL, *Fine optical spectroscopy of the 3.45 eV emission line in GaN nanowires*. *Journal of Applied Physics* 113(4), 043102 (2013).
- [Shi10] Y. SHI, C. HANSEN, X. JIA, K. K. KIM, A. REINA, M. HOFMANN, A. L. HSU, K. ZHANG, H. LI, Z.-Y. JUANG, M. S. DRESSELHAUS, L.-J. LI, and J. KONG, *Synthesis of Few-Layer Hexagonal Boron Nitride Thin Film by Chemical Vapor Deposition*. *Nano Letters* 10(10), 4134 (2010).
- [Sil07] M. G. SILLY, P. JAFFRENNOU, J. BARJON, J.-S. LAURET, F. DUCASTELLE, A. LOISEAU, E. OBRAZTSOVA, B. ATTAL-TRÉTOU, and E. ROSENCHER, *Luminescence properties of hexagonal boron nitride : Cathodoluminescence and photoluminescence spectroscopy measurements*. *Physical Review B* 75(8), 085205 (2007).
- [Sil08] E. SILVEIRA, J. A. J. FREITAS, S. B. SCHUJMAN, and L. J. SCHOWALTER, *AlN bandgap temperature dependence from its optical properties*. *Journal of Crystal Growth* 310(17), 4007 (2008).
- [Smi09] M. W. SMITH, K. C. JORDAN, C. PARK, J.-W. KIM, P. T. LILLEHEI, R. CROOKS, and J. S. HARRISON, *Very long single- and few-walled boron nitride nanotubes via the pressurized vapor/condenser method*. *Nanotechnology* 20(50), 505604 (2009).
- [Son93] K. S. SONG and R. T. WILLIAMS, *Self-Trapped Excitons* (Springer-Verlag Berlin, 1993).
- [Son07] R. SONGMUANG, O. LANDRÉ, and B. DAUDIN, *From nucleation to growth of catalyst-free GaN nanowires on thin AlN buffer layer*. *Applied Physics Letters* 91(25), 251902 (2007).
- [Son10] L. SONG, L. CI, H. LU, P. SOROKIN, C. JIN, J. NI, A. KVASHNIN, D. KVASHNIN, J. LOU, B. YAKOBSON, and P. M. AJAYAN, *Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers*. *Nano Letters* 10, 3209 (2010).
- [Spl10] A. SPLENDIANI, L. SUN, Y. ZHANG, T. LI, J. KIM, C.-Y. CHIM, G. GALLI, and F. WANG, *Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS<sub>2</sub>*. *Nano Letters* 10(4), 1271 (2010).
- [StG11] *Poudre de hBN par Saint-Gobain Ceramic Materials* (2011).
- [Sto08] T. STOICA, E. SUTTER, R. J. MEIJERS, R. K. DEBNATH, R. CALARCO, H. LÜTH, and D. GRÜTZMACHER, *Interface and Wetting Layer Effect on the Catalyst-Free Nucleation and Growth of GaN Nanowires*. *Small* 4(6), 751 (2008).

- [Str82] G. STRINGFELLOW, *Spinodal decomposition and clustering in III/V alloys*. Journal of Electronic Materials 11(5), 903 (1982).
- [Str83] G. STRINGFELLOW, *Immiscibility and spinodal decomposition in III/V alloys*. Journal of Crystal Growth 65(1-3), 454 (1983).
- [Str89] G. STRINGFELLOW, *Ordered structures and metastable alloys grown by OMVPE*. Journal of Crystal Growth 98(1-2), 108 (1989).
- [Su05] 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, *Growth of AlGa<sub>N</sub> nanowires by metalorganic chemical vapor deposition*. Applied Physics Letters 87(18), 183108 (2005).
- [Su09] C.-Y. SU, W.-Y. CHU, Z.-Y. JUANG, K.-F. CHEN, B.-M. CHENG, F.-R. CHEN, K.-C. LEOU, and C.-H. TSAI, *Large-Scale Synthesis of Boron Nitride Nanotubes with Iron-Supported Catalysts*. The Journal of Physical Chemistry C 113(33), 14732 (2009).
- [Sue12] K. SUENAGA, H. KOBAYASHI, and M. KOSHINO, *Core-Level Spectroscopy of Point Defects in Single Layer h-BN*. Physical Review Letters 108, 075501 (2012).
- [Sut11] P. SUTTER, J. LAHIRI, P. ALBRECHT, and E. SUTTER, *Chemical Vapor Deposition and Etching of High-Quality Monolayer Hexagonal Boron Nitride Films*. ACS Nano 5(9), 7303 (2011).
- [Tak01] T. TAKAYAMA, M. YURI, K. ITOH, and J. S. HARRIS, JR., *Theoretical predictions of unstable two-phase regions in wurtzite group-III-nitride-based ternary and quaternary material systems using modified valence force field model*. Journal of Applied Physics 90(5), 2358 (2001).
- [Tan02] C. TANG, Y. BANDO, T. SATO, and K. KURASHIMA, *A novel precursor for synthesis of pure boron nitride nanotubes*. Chemical Communications 12, 1290 (2002).
- [Tan07a] T. TANIGUCHI and K. WATANABE, *Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba-BN solvent*. Journal of Crystal Growth 303(2), 525 (2007).
- [Tan07b] Y. TANIYASU, M. KASU, and T. MAKIMOTO, *Radiation and polarization properties of free-exciton emission from AlN (0001) surface*. Applied Physics Letters 90(26), 261911 (2007).
- [Tan10] Y. TANIYASU and M. KASU, *Improved Emission Efficiency of 210-nm Deep-ultraviolet Aluminum Nitride Light-emitting Diode*. NTT Technical Review 8(8) (2010).
- [Tar97] E. J. TARSA, B. HEYING, X. H. WU, P. FINI, S. P. DENBAARS, and J. S. SPECK, *Homoepitaxial growth of GaN under Ga-stable and N-stable conditions by plasma-assisted molecular beam epitaxy*. Journal of Applied Physics 82(11), 5472 (1997).
- [Tau66] J. TAUC, R. GRIGOROVICI, and A. VANCU, *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*. Physica status solidi (b) 15(2), 627 (1966).
- [Tch07] M. TCHERNYCHEVA, C. SARTEL, G. CIRLIN, L. TRAVERS, G. PATRIARCHE, J.-C. HARMAND, L. S. DANG, J. RENARD, B. GAYRAL, L. NEVOU, and F. JULIEN, *Growth of GaN free-standing nanowires by plasma-assisted molecular beam epitaxy : structural and optical characterization*. Nanotechnology 18(38), 385306 (2007).
- [TI94] C. A. TAYLOR II, S. W. BROWN, V. SUBRAMANIAM, S. KIDNER, S. C. RAND, and R. CLARKE, *Observation of near-band-gap luminescence from boron nitride films*. Applied Physics Letters 65(10), 1251 (1994).
- [Tit06] L. V. TITOVA, T. B. HOANG, H. E. JACKSON, L. M. SMITH, J. M. YARRISON-RICE, Y. KIM, H. J. JOYCE, H. H. TAN, and C. JAGADISH, *Temperature dependence of photoluminescence from single core-shell GaAs-AlGaAs nanowires*. Applied Physics Letters 89(17), 173126 (2006).
- [Ton02] V. N. TONDARE, C. BALASUBRAMANIAN, S. V. SHENDE, D. S. JOAG, V. P. GODOLE, S. V. BHORASKAR, and M. BHADHARDE, *Field emission from open ended aluminum nitride nanotubes*. Applied Physics Letters 80(25), 4813 (2002).
- [Tou09] G. TOURBOT, *Croissance et propriétés optiques de fils quantiques uniques GaN/AlN*. Master's thesis, Centrale Lyon (2009).
- [Tou11] G. TOURBOT, C. BOUGEROL, A. GRENIER, M. DEN HERTOGE, D. SAM-GIAO, D. COOPER, P. GILET, B. GAYRAL, and B. DAUDIN, *Structural and optical properties of InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> nanowire heterostructures grown by PA-MBE*. Nanotechnology 22(7), 075601 (2011).
- [Tou12] G. TOURBOT, *Croissance par épitaxie par jets moléculaires et détermination des propriétés structurales et optiques de nanofils InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier (2012).
- [Tsa09] C. TSAI, Y. KOBAYASHI, T. AKASAKA, and M. KASU, *Molecular beam epitaxial growth of hexagonal boron nitride on Ni(1 1 1) substrate*. Journal of Crystal Growth Proceedings of the '2nd International Symposium on Growth of III Nitrides' 311(10), 3054 (2009).
- [Ued09] A. UEDONO, S. ISHIBASHI, S. KELLER, C. MOE, P. CANTU, T. M. KATONA, D. S. KAMBER, Y. WU, E. LETTS, S. A. NEWMAN, S. NAKAMURA, J. S. SPECK, U. K. MISHRA, S. P. DENBAARS, T. ONUMA, and S. F. CHICHIBU, *Vacancy-oxygen complexes and their optical properties in AlN epitaxial films studied by positron annihilation*. Journal of Applied Physics 105(5), 054501 (2009).
- [Uml98] M. UMLAUFF, J. HOFFMANN, H. KALT, W. LANGBEIN, J. M. HVAM, M. SCHOLL, J. SÖLLNER, M. HEUKEN, B. JOEST, and D. HOMMEL, *Direct observation of free-exciton thermalization in quantum-well structures*. Physical Review B 57, 1390 (1998).

- [Var67] Y. VARSHNI, *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*. *Physica* 34(1), 149 (1967).
- [Ven09] P. VENNÉGUÈS, *Propriétés structurales de films de semi-conducteurs wurtzite hétéroépitaxiés selon des orientations non- et semi-polaires*. Habilitation à Diriger des Recherches (2009).
- [Voi74] J. VOITCHOVSKY and A. MERCIER, *Photoluminescence of GaSe*. *Il Nuovo Cimento B Series 11* 22(2), 273 (1974).
- [Vur03] I. VURGAFTMAN and J. R. MEYER, *Band parameters for nitrogen-containing semiconductors*. *Journal of Applied Physics* 94(6), 3675 (2003).
- [Wag10] J. B. WAGNER, N. SKÖLD, L. R. WALLENBERG, and L. SAMUELSON, *Growth and segregation of GaAs-Al<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P core-shell nanowires*. *Journal of Crystal Growth* 312(10), 1755 (2010).
- [Wal04] C. G. V. DE WALLE and J. NEUGEBAUER, *First-principles calculations for defects and impurities : Applications to III-nitrides*. *Journal of Applied Physics* 95(8), 3851 (2004).
- [Wan04] X. WANG and A. YOSHIKAWA, *Molecular beam epitaxy growth of GaN, AlN and InN*. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 48-49(0), 42 (2004).
- [Wan08] Y.-L. WANG, H.-M. GUO, Z.-H. QIN, H.-F. MA, and H.-J. GAO, *Toward a detailed understanding of Si (111)-7×7 surface and adsorbed Ge nanostructures : fabrications, structures, and calculations*. *Journal of Nanomaterials* 2008, 40 (2008).
- [Wan12a] Q. WANG, H. P. T. NGUYEN, K. CUI, and Z. MI, *High efficiency ultraviolet emission from Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N core-shell nanowire heterostructures grown on Si (111) by molecular beam epitaxy*. *Applied Physics Letters* 101(4), 043115 (2012).
- [Wan12b] X. WANG, A. PAKDEL, C. ZHI, K. WATANABE, T. SEKIGUCHI, D. GOLBERG, and Y. BANDO, *High-yield boron nitride nanosheets from 'chemical blowing' : towards practical applications in polymer composites*. *Journal of Physics : Condensed Matter* 24(31), 314205 (2012).
- [Wat04] K. WATANABE, T. TANIGUCHI, and H. KANDA, *Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal*. *Nature Materials* 3(6), 404 (2004).
- [Wat06a] K. WATANABE, T. TANIGUCHI, T. KURODA, and H. KANDA, *Band-edge luminescence of deformed hexagonal boron nitride single crystals*. *Diamond and Related Materials* 15(11-12), 1891 (2006).
- [Wat06b] K. WATANABE, T. TANIGUCHI, T. KURODA, and H. KANDA, *Effects of deformation on band-edge luminescence of hexagonal boron nitride single crystals*. *Applied Physics Letters* 89(14), 141902 (2006).
- [Wat08] K. WATANABE, T. TANIGUCHI, T. KURODA, O. TSUDA, and H. KANDA, *Time-resolved photoluminescence in band-edge region of hexagonal boron nitride single crystals*. *Diamond and Related Materials* 17(4-5), 830 (2008).
- [Wat09a] K. WATANABE and T. TANIGUCHI, *Jahn-Teller effect on exciton states in hexagonal boron nitride single crystal*. *Physical Review B* 79(19), 193104 (2009).
- [Wat09b] K. WATANABE, T. TANIGUCHI, T. NIYAMA, K. MIYA, and M. TANIGUCHI, *Far-ultraviolet plane-emission handheld device based on hexagonal boron nitride*. *Nature Photonics* 3(10), 591 (2009).
- [Wat11a] K. WATANABE and T. TANIGUCHI, *Hexagonal Boron Nitride as a New Ultraviolet Luminescent Material and Its Application*. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 8(5), 977 (2011).
- [Wat11b] K. WATANABE, T. TANIGUCHI, K. MIYA, Y. SATO, K. NAKAMURA, T. NIYAMA, and M. TANIGUCHI, *Hexagonal boron nitride as a new ultraviolet luminescent material and its application—Fluorescence properties of hBN single-crystal powder*. *Diamond and Related Materials* 20(5-6), 849 (2011).
- [Wes06] A. N. WESTMEYER, S. MAHAJAN, K. K. BAJAJ, J. Y. LIN, H. X. JIANG, D. D. KOLESKE, and R. T. SENGER, *Determination of energy-band offsets between GaN and AlN using excitonic luminescence transition in AlGaIn alloys*. *Journal of Applied Physics* 99(1), 013705 (2006).
- [Wid98] F. WIDMANN, B. DAUDIN, G. FEUILLET, N. PELEKANOS, and J. L. ROUVIÈRE, *Improved quality GaN grown by molecular beam epitaxy using In as a surfactant*. *Applied Physics Letters* 73(18), 2642 (1998).
- [Wir05] L. WIRTZ, A. MARINI, M. GRÜNING, and A. RUBIO, *Excitonic effects in optical absorption and electron-energy loss spectra of hexagonal boron nitride*. *ArXiv Condensed Matter ArXiv :cond-mat/0508421* (2005).
- [Wir06] L. WIRTZ, A. MARINI, and A. RUBIO, *Excitons in Boron Nitride Nanotubes : Dimensionality Effects*. *Physical Review Letters* 96(12), 126104 (2006).
- [Wir08] L. WIRTZ, A. MARINI, M. GRÜNING, C. ATTACALITE, G. KRESSE, and A. RUBIO, *Comment on 'Huge Excitonic Effects in Layered Hexagonal Boron Nitride'*. *Physical Review Letters* 100(18), 189701 (2008).
- [Wis06a] L. WISCHMEIER, T. VOSS, I. RÜCKMANN, J. GUTOWSKI, A. C. MOFOR, A. BAKIN, and A. WAAG, *Dynamics of surface-excitonic emission in ZnO nanowires*. *Physical Review B* 74, 195333 (2006).
- [Wis06b] A. WISE, D.-W. KIM, N. NEWMAN, and S. MAHAJAN, *Atomic ordering in Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N thin-films*. *Scripta Materialia* 54(2), 153 (2006).
- [Wu03] Q. WU, Z. HU, X. WANG, Y. LU, X. CHEN, H. XU, and Y. CHEN, *Synthesis and Characterization of Faceted Hexagonal Aluminum Nitride Nanotubes*. *Journal of the American Chemical Society* 125(34), 10176 (2003).
- [Wu04] J. WU, W.-Q. HAN, W. WALUKIEWICZ, J. W. AGER, W. SHAN, E. E. HALLER, and A. ZETTL, *Raman Spectroscopy and Time-Resolved Photoluminescence of BN and B<sub>z</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> Nanotubes*. *Nano Letters* 4(4), 647 (2004).
- [Xu93] Y.-N. XU and W. Y. CHING, *Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals*. *Physical Review B* 48, 4335 (1993).

- [Xu07] L. Q. XU, J. H. ZHAN, J. Q. HU, Y. BANDO, X. L. YUAN, T. SEKIGUCHI, M. MITOME, and D. GOLBERG, *High-Yield Synthesis of Rhombohedral Boron Nitride Triangular Nanoplates*. *Advanced Materials* 19(16), 2141 (2007).
- [Xue11] J. XUE, J. SANCHEZ-YAMAGISHI, D. BULMASH, P. JACQUOD, A. DESHPANDE, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, P. JARILLO-HERRERO, and B. J. LEROY, *Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride*. *Nature Materials* 10(4), 282 (2011).
- [Yam08] Y. YAMADA, K. CHOI, S. SHIN, H. MUROTANI, T. TAGUCHI, N. OKADA, and H. AMANO, *Photoluminescence from highly excited AlN epitaxial layers*. *Applied Physics Letters* 92, 131912 (2008).
- [Yan06] J. YANG, T. W. LIU, C. W. HSU, L. C. CHEN, K. H. CHEN, and C. C. CHEN, *Controlled growth of aluminium nitride nanorod arrays via chemical vapour deposition*. *Nanotechnology* 17(11), S321 (2006).
- [Yap09] Y. K. YAP (Ed.), *BCN nanotubes and related nanostructures, Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology*, vol. 6 (Springer, 2009).
- [Yeh92] C.-Y. YEH, Z. W. LU, S. FROYEN, and A. ZUNGER, *Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors*. *Physical Review B* 46, 10086 (1992).
- [Yos97] M. YOSHIZAWA, A. KIKUCHI, M. MORI, N. FUJITA, and K. KISHINO, *Growth of Self-Organized GaN Nanostructures on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) by RF-Radical Source Molecular Beam Epitaxy*. *Japanese Journal of Applied Physics* 36(Part 2, No. 4B), L459 (1997).
- [Yu01] P. Y. YU and M. CARDONA, *Fundamentals of semiconductors* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001).
- [Yu06] J. YU, Y. CHEN, R. G. ELLIMAN, and M. PETRAVIC, *Isotopically Enriched <sup>10</sup>BN Nanotubes*. *Advanced Materials* 18(16), 2157 (2006).
- [Yu09] J. YU, D. YU, Y. CHEN, H. CHEN, M.-Y. LIN, B.-M. CHENG, J. LI, and W. DUAN, *Narrowed bandgaps and stronger excitonic effects from small boron nitride nanotubes*. *Chemical Physics Letters* 476(4-6), 240 (2009).
- [Zag11] L. F. ZAGONEL, S. MAZZUCCO, M. TENCÉ, K. MARCH, R. BERNARD, B. LASLIER, G. JACOPIN, M. TCHERNYCHEVA, L. RIGUTTI, F. H. JULIEN, R. SONGMUANG, and M. KOCIK, *Nanometer Scale Spectral Imaging of Quantum Emitters in Nanowires and Its Correlation to Their Atomically Resolved Structure*. *Nano Letters* 11(2), 568 (2011).
- [Zha01] X. B. ZHANG, T. TALIERCIO, S. KOLLIAKOS, and P. LEFEBVRE, *Influence of electron-phonon interaction on the optical properties of III nitride semiconductors*. *Journal of Physics : Condensed Matter* 13, 7053 (2001).
- [Zhe12] M. ZHENG, C. KE, I.-T. BAE, C. PARK, M. W. SMITH, and K. JORDAN, *Radial elasticity of multi-walled boron nitride nanotubes*. *Nanotechnology* 23(9), 095703 (2012).
- [Zhi05] C. Y. ZHI, Y. BANDO, C. TANG, and D. GOLBERG, *Effective precursor for high yield synthesis of pure BN nanotubes*. *Solid State Communications* 135, 67 (2005).
- [Zhi06] C. ZHI, Y. BANDO, C. TANG, S. HONDA, K. SATO, H. KUWAHARA, and D. GOLBERG, *Purification of boron nitride nanotubes through polymer wrapping*. *Journal of Physical Chemistry B* 110(4), 1525 (2006).
- [Zhi09] C. ZHI, Y. BANDO, C. TANG, H. KUWAHARA, and D. GOLBERG, *Large-Scale Fabrication of Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties*. *Advanced Materials* 21(28), 2889 (2009).
- [Zhi10] C. ZHI, Y. BANDO, C. TANG, and D. GOLBERG, *Boron nitride nanotubes*. *Materials Science and Engineering : R : Reports* 70(3-6), 92 (2010).
- [Zim91] G. ZIMMERER, *Status report on luminescence investigations with synchrotron radiation at HASYLAB*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 308, 178 (1991).
- [Zob07] A. ZOBELLI, A. GLOTER, C. P. EWELS, G. SEIFERT, and C. COLLIEX, *Electron knock-on cross section of carbon and boron nitride nanotubes*. *Physical Review B* 75, 245402 (2007).
- [Zup72] J. ZUPAN, *Energy bands in boron nitride and graphite*. *Physical Review B* 6, 2477 (1972).





# **Propriétés structurales et optiques de nanostructures III-N semiconductrices à grand gap : Nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ synthétisés par épitaxie par jets moléculaires et nanostructures de nitrure de bore**

Ce travail de thèse s'intéresse aux propriétés structurales et optiques de semiconducteurs à grand gap de nitrure d'éléments III ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et h-BN), émettant dans l'ultraviolet (4-6 eV). Les propriétés des nano-objets étant modifiées par la réduction de dimensionnalité, un point central de ce travail a consisté à étudier des nanostructures de ces matériaux (nanofils d'AlN et d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , nanotubes et nanofeuillets de BN). Un soin particulier a aussi été apporté à la corrélation à l'échelle nanométrique, entre la structure et la luminescence.

Dans un premier temps, les nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ont été synthétisés par épitaxie par jets moléculaires, sur des nanofils de GaN afin de promouvoir la croissance de nanostructures 1D non coalescées. Nous montrons que le gallium s'incorpore difficilement, aboutissant à des nanofils d'un alliage fortement inhomogène à plusieurs échelles (de l'unité à la centaine de nanomètre). Ces inhomogénéités influencent grandement les propriétés optiques, dominées par des états localisés. L'ensemble des résultats nous a permis de proposer un mécanisme de croissance de ces nanofils.

Dans un deuxième temps, les propriétés des nanostructures de BN ont été comparées à celles du matériau massif (le BN hexagonal). Nous montrons que jusqu'à 6 couches les nanofeuillets présentent une luminescence similaire au h-BN. Cela indique une faible influence de la réduction de dimensionnalité dans le h-BN, contrairement aux nanostructures de GaN ou d'AlN. Enfin, nous montrons que les principaux nanotubes étudiés dans ce travail, multiparois, présentent une structure complexe, micro-facettée, et que les défauts sont probablement responsables de la luminescence observée.

**Mots-clés :** NANOFILS ; NANOTUBES ; SEMICONDUCTEURS NITRURES ; ALGaN ; BN ; EPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES ; PHOTOLUMINESCENCE ; CATHODOLUMINESCENCE ; MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

## **Structural and optical properties of III-N wide-band gap semiconductor nanostructures : $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and h-BN nanowires synthesized by molecular beam epitaxy and boron nitride nanostructures.**

This work focuses on structural and optical properties of III-nitrides wide-band gap semiconductors ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et h-BN), emitting in the ultraviolet range (4-6 eV). Nano-objects properties being modified by dimensional reduction, this work was mostly focused on the study of nanostructures of these materials (AlN and  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  nanowires, BN nanotubes and nanosheets). Careful search for correlation between their structure and luminescence has also been carried out.

Concerning  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  materials, nanowires have been grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. The use of GaN nanowires bases has allowed us to promote the growth of non-coalesced 1D  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  nanostructures. We have shown that the incorporation of gallium is very temperature-dependent, giving rise to nanowires made of a highly inhomogeneous alloy at several scales (from nanometer to a hundred nanometers). These inhomogeneities strongly influence the optical properties, dominated by localized states. Altogether these results allow us to propose a growth mechanism of these nanowires. Concerning BN materials, comparison of the properties of nanostructures with those of the bulk material (hexagonal BN) has been carried out.

After that h-BN bulk has been further investigated, we have revealed that nanosheets with more than 6 monolayers present a luminescence similar to h-BN. This indicates a low influence of dimensional reduction in h-BN, contrary to the case of nanowires made of other nitrides. Finally we have shown that the main nanotubes investigated in this work, which are multiwall, have a complex structure that is micro-faceted, and that the defects are likely responsible of the observed luminescence.

**Keywords :** NANOWIRES ; NANOTUBES ; NITRIDE SEMICONDUCTOR ; ALGaN ; BN ; MOLECULAR BEAM EPITAXY ; LUMINESCENCE ; ELECTRON MICROSCOPY