



HAL
open science

Composants photoniques à base de fils de nitrures d'élément III : du fil unique aux assemblées

Agnès Messanvi

► **To cite this version:**

Agnès Messanvi. Composants photoniques à base de fils de nitrures d'élément III : du fil unique aux assemblées. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAY062 . tel-01311168

HAL Id: tel-01311168

<https://theses.hal.science/tel-01311168>

Submitted on 3 May 2016

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Nanophysique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Agnès MESSANVI

Thèse dirigée par **Joël EYMERY** et
co-dirigée par **François JULIEN, Christophe DURAND** et **Maria TCHERNYCHEVA**

préparée au sein du **Laboratoire Nano-Physique et Semiconducteurs, CNRS/CEA/UJF-Grenoble I**
dans l'**École Doctorale de Physique**

Composants photoniques à base de fils de nitrures d'éléments III : du fil unique aux assemblées

Thèse soutenue publiquement le **16 Décembre 2015**
devant le jury composé de :

M. Jean-Christophe HARMAND

Directeur de Recherche Paris Rapporteur

M. Pere ROCA I CABARROCAS

Directeur de Recherche Paris Rapporteur

M. Julien PERNOT

Maître de Conférences Grenoble Examineur

Mme Anna FONTCUBERTA I MORRAL

Professeur Lausanne Présidente

M. Joël EYMERY

Chercheur CEA Grenoble Directeur de thèse

M. François JULIEN

Directeur de Recherche Paris Co-directeur de thèse

M. Christophe DURAND

Maître de Conférences Grenoble Encadrant de thèse - Invité

Mme Maria TCHERNYCHEVA

Chargé de Recherche Paris Encadrante de thèse - Invitée

M. Jean-Yves DUBOZ

Directeur de Recherche Valbonne Invité



Remerciements

Je souhaite tout d'abord exprimer ma gratitude à mon directeur de thèse : Joël Eymery ainsi qu'à mes encadrants: Maria Tchernycheva, Christophe Durand et Francois Julien. Je les remercie chaleureusement pour l'excellence de l'encadrement dont j'ai bénéficié pendant ma thèse et pour avoir accepté de relever le défi de diriger une thèse en co-tutelle. Je leur suis très reconnaissante de m'avoir guidée, conseillée, encouragée et de m'avoir fait partager leur expertise des nitrures tout au long de ces trois années. Je les remercie aussi pour le temps qu'ils ont consacré à la correction et à la relecture de ce manuscrit.

Je remercie les rapporteurs de ma thèse : M. Jean-Christophe Harmand et M. Pere Roca i Cabarrocas pour leur travail d'évaluation et leurs critiques constructives. Je remercie également Mme Anna Fontcuberta i Morral, M. Julien Pernot et M. Jean-Yves Duboz qui ont accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie le laboratoire d'excellence sur les nitrures : GaNeX, qui a assuré le financement de mes trois années de thèse.

Cette thèse a été réalisée en co-tutelle avec deux laboratoires : le laboratoire de Nanophysique et Semiconducteurs (NPSC-SP2M-INAC) au CEA de Grenoble et l'Institut d'électronique fondamentale (IEF) à Orsay. Grâce à ce partenariat, j'ai pu bénéficier de nombreuses collaborations qui ont permis d'enrichir et de valoriser mes travaux.

A l'INAC, je remercie Jean-Michel Gérard, directeur du SP2M, Henri Mariette, directeur du NPSC à mon arrivée, ainsi que Régis André et Bruno Gayral qui lui ont succédé. Je remercie tous les membres du NPSC : techniciens, ingénieurs, chercheurs, et en particulier les personnes qui m'ont aidée pour la croissance et la caractérisation de mes échantillons. Je suis reconnaissante à Jean Dussaud pour s'être occupé de la maintenance de la MOCVD, Eric Gautier pour les manips de FIB, Catherine Bougerol pour les études TEM réalisées sur les fils, Fabrice Donatini pour sa collaboration aux mesures de cathodoluminescence ainsi qu'à Bruno Gayral et Matthias Belloeil pour leur aide dans les expériences de photoluminescence. Je remercie également les techniciens et ingénieurs de la PTA qui m'ont aidée et conseillée pour la fabrication des masques de croissance. Merci à Thierry Chevolleau, Marlène Terrier, Delphine Constantin, Frédéric Gustavo et Jean-Luc Thomassin,

Je remercie tous les thésards et post-doctorants du NPSC que j'ai côtoyés pendant ces trois années et qui ont contribué à créer une atmosphère joviale et conviviale au sein du labo. Merci à Anna, Zhihua, Damien, Matthias, Marta, Samuel, Sirona, Adrien, Thibault, Marc, Didier, Xin, Amine, Caroline, Akhil, Jonas, Luca, Daria, Siewli, Martin, Tobias, David et Emmanuel pour ma première leçon de ski ;).

Je remercie les membres des équipes ID16 et BM32 de l'ESRF et en particulier Damien Salomon, Thomas Cornelius et Cédric Leclere pour leur collaboration sur les expériences d'XBIC et de μ Laue avec AFM. Bien que ces expériences n'aient pas fait l'objet d'un chapitre dans cette thèse, je suis persuadée que ces premiers essais serviront de base à la réalisation des prochaines manips. Un grand merci à Joël Eymery pour m'avoir donné l'opportunité de découvrir l'univers du synchrotron de Grenoble en participant à ces expériences inédites.

Je suis très reconnaissante à Martin Foldyna du LPICM qui a fait preuve d'une grande disponibilité pour nous aider à réaliser les mesures de conversion photovoltaïque sous illuminateur solaire. Son expertise en caractérisation des cellules solaires nous a été très utile pour l'analyse et la compréhension des résultats.

Je remercie l'ensemble de l'équipe de la Centrale Technologique Universitaire de l'IEF pour la formation et l'assistance qu'ils m'ont apporté sur les différents équipements : Jean-René Coudeville, Nathalie Isac, François Maillard, David Bouville, Fabien Bayle, Delphine Néel, Benoît Béliet, Cédric Villebase, Antoine Martine, Abdel Aassime et Marie-Paule Planté.

Je remercie vivement Pierre Lavenus et Andrès De Luna Bugallo qui m'ont apporté une aide très précieuse au début de ma thèse notamment sur les procédés de lithographie et de caractérisation des nanofils. Je remercie Hezhi Zhang pour son aide aussi bien en salle blanche que pour les manips de caractérisations, Dai Xing pour les magnifiques LEDs flexibles qu'elle a réalisées avec mes nanofils et Vladimir Neplokh pour les nombreuses caractérisations EBIC qu'il a effectuées.

Je remercie tous les membres du groupe photonique de l'IEF que j'ai toujours eu plaisir à retrouver pendant mes séjours à Paris. Une pensée particulière pour Patrick, Salam, Souad, Bruno, Daniel, Yacine, Jean-Michel, Tommaso, Sarah, Jean-François, Quynh, Mathias, Abdel et Yijia. J'ai eu grand plaisir à travailler à vos côtés et je garde un excellent souvenir des moments que nous avons partagés en salle blanche, à la cafétéria ou au restaurant.

Un grand merci à mes amis qui m'ont accompagnée de près ou de loin pendant ma thèse et qui m'ont permis d'oublier les nanofils et les nitrures le temps d'un week-end ou d'une soirée.

Enfin, je remercie chaleureusement mes parents et ma sœur pour leur soutien indéfectible pendant ces trois années.

Table des matières

Remerciements i

Table des matières iii

Introduction générale..... 1

Chapitre I

Les nanofils de nitrures d'éléments III : propriétés et applications 5

I.1. Propriétés générales des nanofils 5

I.1.1. Qualité cristalline 5

I.1.2. Propriétés optiques 7

I.1.3. Propriétés de surface 9

I.2. Etat de l'art des nanofils nitrures 11

I.2.1. Propriétés générales des nitrures 11

I.2.2. Exemples d'applications marquantes à base de nanofils nitrures 17

I.2.3. Positionnement du travail de thèse 23

Chapitre II

La croissance sélective par MOVPE de fils non-catalysés de GaN sur saphir..... 25

II.1. L'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE) 26

II.1.1. Principes de base de l'épitaxie MOVPE 26

II.1.2. Description du réacteur MOVPE 28

II.1.3. Régimes de croissance 30

II.2. Croissance auto-assemblée de fils de GaN par MOVPE 32

II.3. Revue des différents procédés de croissance sélective de fils GaN par MOVPE..... 35

II.3.1. Croissance sélective pulsée 35

II.3.2. Croissance sélective sous faible flux de précurseurs 36

II.3.3. Croissance sélective sous hydrogène 37

II.4. Optimisation des étapes de croissance sélective de fils de GaN sur saphir 38

II.4.1. Réalisation du masque de croissance 38

II.4.2. Préparation de surface 39

II.4.3. Etape de remplissage 40

II.4.4. Croissance des fils de GaN 44

II.4.5. Résumé des étapes clés de croissance sélective sur saphir 48

II.5. Etude de l'influence du motif sur la croissance sélective 49

II.5.1. Influence du diamètre des ouvertures 49

II.5.2. Influence de l'espacement entre les ouvertures 51

II.6. Hétérostructures à MPQ InGaN/GaN sur fils de GaN organisés 52

II.6.1. Croissance du segment n-GaN et de MPQ InGaN/GaN.....	52
II.6.2. Propriétés optiques des MPQ InGaN/GaN.....	55
II.7. Conclusions.....	58
Chapitre III	
Dispositifs photovoltaïques à fils uniques GaN/InGaN.....	61
III.1. Notions de base en photovoltaïque.....	61
III.2. Intérêts et défis des alliages InGaN pour le photovoltaïque.....	66
III.3. Etat de l'art des cellules solaires à base de fils GaN/InGaN.....	69
III.4. Elaboration et caractérisation des échantillons.....	71
III.4.1. Description des échantillons.....	71
III.4.2. Caractérisation structurale.....	74
III.4.3. Caractérisation optique.....	76
III.5. Caractérisation électrique des dispositifs photovoltaïques à fil unique.....	78
III.5.1. Propriétés photovoltaïques des fils à couches InGaN épaisses.....	79
III.5.2. Propriétés photovoltaïques des fils à MPQ.....	81
III.5.3. Hypothèses sur l'origine de la déformation des J-V sous éclairage.....	82
III.6. Optimisation du contact sur la coquille p-GaN.....	84
III.6.1. Première optimisation : contact p étendu transparent.....	84
III.6.2. Deuxième optimisation : double contact localisé Ni/Au recuit.....	86
III.6.3. Conclusion sur l'optimisation du contact p.....	88
III.7. Caractérisation EBIC.....	90
III.7.1. Mesures EBIC à haute tension d'accélération.....	91
III.7.2. Mesures à faible tension d'accélération.....	92
III.8. Spectroscopie de photocourant.....	94
III.9. Conclusions.....	96
Chapitre IV	
Plateforme émetteur-détecteur à base de fils de GaN à hétérostructure InGaN/GaN.....	99
IV.1. Photonique intégrée à base de fils uniques.....	100
IV.2. Description des échantillons et caractérisation optique.....	102
IV.3. Réalisation et caractérisation électrique du système émetteur-détecteur.....	104
IV.3.1. Etapes de microfabrication.....	104
IV.3.2. Caractérisation électrique de l'émetteur et du détecteur.....	105
IV.3.3. Caractérisation électrique du couple émetteur-détecteur.....	108
IV.4. Modélisation électromagnétique.....	110
IV.4.1. Simulation des modes optiques dans le guide d'onde et le fil de GaN.....	110
IV.4.2. Simulation FDTD du dispositif global.....	111

IV.5. Conclusions	114
Chapitre V	
LED flexibles à base de fils GaN à MPQ InGaN/GaN	115
V.1. Description des échantillons et caractérisation optique	116
V.2. Etapes de microfabrication	119
V.3. Caractérisation des LED flexibles	123
V.3.1. Caractérisation électrique	123
V.3.2. Tests mécaniques	124
V.4. Réalisation et caractérisation d'une LED bicolore	126
V.5. Conclusions	128
Conclusion générale et perspectives.....	129
Annexe A : Croissance sélective sur GaN face N.....	133
Annexe B : Microfabrication de dispositifs à fils uniques GaN/InGaN.....	135
Liste des publications	141
Bibliographie.....	143

Introduction générale

Depuis le début des années 2000, un grand nombre d'études se sont intéressées aux nanofils de semiconducteurs. Ces objets qui peuvent être définis par un diamètre inférieur à une centaine de nanomètres et une longueur supérieure à dix fois le diamètre possèdent des propriétés remarquables qui ont amené de nouvelles fonctionnalités dans les domaines de l'optoélectronique, de la photonique, de la microélectronique, de la chimie, des capteurs etc. Les groupes des Professeurs Lieber (Université de Harvard) (Li et al., 2006), Yang (Université de Californie Berkeley) (Yan et al., 2009) et Samuelson (Université de Lund) (Thelander et al., 2006) ont été des précurseurs dans l'élaboration, l'étude et l'intégration de ces nanostructures. Ces études ont permis de mettre en évidence les propriétés fondamentales des nanofils telles que la relaxation facilitée des contraintes sur les surfaces libres qui limite la formation des défauts, le confinement et le guidage des photons ou encore l'exaltation de l'effet de surface sur les propriétés électriques et optiques. Grâce à la maîtrise de plus en plus poussée de la croissance des nanofils par voie catalysée (Lauhon et al., 2002) ou auto-catalysée, il a été progressivement possible de contrôler le dopage, la composition et la formation d'hétérostructures axiales ou radiales qui ont permis la réalisation des premiers dispositifs à nanofils, soit à partir de fils uniques, soit sur un ensemble de nanofils. Parmi les premiers dispositifs à nanofils, nous pouvons citer à titre d'exemple pour l'optique : la diode électroluminescente (LED) (Huang et al., 2004; Qian et al., 2004), l'émission laser (Huang et al., 2001; Johnson et al., 2002; Duan et al., 2003) et les cellules solaires (Law et al., 2005; Dong et al., 2009a; Tian et al., 2009). Dans le domaine de la microélectronique, le transistor à nanofil (Cui et al., 2003; Bryllert et al., 2006; Xiang et al., 2006) et la démonstration du blocage de Coulomb pour l'électronique quantique comptent parmi les réalisations marquantes. Par ailleurs, les nanofils trouvent également des applications dans le domaine des capteurs de haute précision pour la détection de gaz (Law et al., 2002) ou de molécules à très faible concentration (Cui et al., 2001).

Aujourd'hui la recherche sur les nanofils est confrontée à un enjeu applicatif : y aura-t-il des applications impliquant des nanofils dans un avenir proche ? (Yang et al., 2010). En effet, il reste encore beaucoup de pistes à explorer et à améliorer pour pouvoir bénéficier pleinement des propriétés remarquables des nanofils dans des composants optimisés. En effet, ces derniers réclament très souvent de faibles fluctuations des propriétés structurales, optiques ou électriques. Les croissances organisées, destinées à contrôler de manière déterministe la taille et la position des nanofils, combinées à des développements technologiques concernant les

procédés de positionnement ou d'assemblage constituent actuellement des axes importants de recherches. Ceux-ci feront également partie des objectifs de cette thèse.

Parmi les nanofils semiconducteurs, ceux en nitrures d'éléments III (semiconducteurs du type III-N correspondant au GaN, AlN et InN et leurs alliages) sont tout particulièrement intéressants pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques (LED, diodes laser, lasers et photodétecteurs) fonctionnant dans la gamme visible-ultraviolet (UV). L'utilisation des nitrures III-N s'est généralisée depuis les 15 dernières années avec l'avènement dans notre vie quotidienne des LED bleues et blanches et des lasers bleus. Le développement des nitrures a été rendu possible grâce à l'amélioration de la qualité cristalline des couches planaires de GaN crûs sur saphir (travaux de Nakamura sur la croissance de couches tampons de GaN pour réduire la densité de dislocations prenant naissance à l'interface GaN/saphir (Nakamura, 1991)) et à la maîtrise du dopage p du GaN par l'équipe du Professeur Amano en 1989 (Amano et al., 1989). Dès 1989, cette équipe démontre la première LED à jonction p-n à base de GaN. Ces étapes importantes franchies, la première LED bleue basée sur une hétérostructure InGaN/GaN a été démontrée par Nakamura dès 1993 (Nakamura et al., 1993) et les premières LED bleues ont été commercialisées la même année par l'entreprise japonaise Nichia. En 2014, les travaux de Nakamura, Amano et Akasaki sur les LED bleues ont été récompensés par le prix Nobel de Physique. L'utilisation de nanofils ouvre de nouvelles perspectives dans ce domaine des semiconducteurs nitrures. En effet, aujourd'hui la majorité des diodes bleues sont épitaxiées sur saphir. Or la différence de paramètre de maille entre le saphir et le GaN (~16 %) induit la formation d'une importante densité de dislocations dans le matériau (de l'ordre de 10^8 - 10^{10} cm⁻²) qui dégradent les propriétés optiques des composants. L'utilisation de nanofils pourrait pallier ce problème puisqu'ils peuvent être crûs en hétéroépitaxie tout en conservant une grande qualité cristalline grâce à la relaxation élastique de la contrainte pour les fils de petit diamètre et à la courbure des dislocations à la base du fil dans le cas des diamètres micrométriques. La relaxation de la contrainte autorise aussi l'épitaxie d'hétérostructures axiales ou radiales à fort désaccord de maille pour des fils d'une centaine de nanomètre au maximum. Un autre avantage des nanofils concerne l'augmentation de la surface d'émission des LED dans le cas d'hétérostructures cœur-coquille. Par ailleurs, le faible volume des nanofils constitue un atout en permettant d'économiser le matériau de la zone active. L'ensemble de ces propriétés motivent une recherche active dans ce domaine avec un réel engouement pour fabriquer des nouvelles générations de LED à nanofils comme le montre l'implication d'industriels tel que Osram (Allemagne) ou la création de start-up comme GLÖ (Suède-USA) ou Aledia (France).

Dans ce contexte dynamique, ma thèse a porté sur la croissance de fils de GaN à hétérostructure radiale InGaN/GaN pour la réalisation de composants photoniques et photovoltaïques à fils uniques. Les objectifs initiaux de ma thèse concernent l'étude des propriétés locales de fils GaN à hétérostructure radiale InGaN/GaN pour la conversion photovoltaïque d'une part et la réalisation d'une plateforme émetteur-détecteur à fils uniques d'autre part. Parallèlement à ces travaux, j'ai développé un procédé de croissance organisée de fils de GaN sur substrat de saphir avec pour perspective de réaliser des dispositifs optoélectroniques à assemblées de fils organisés. Les travaux de thèse présentés ici ont été menés en collaboration avec le laboratoire de Nanophysique et Semiconducteurs (NPSC) à l'Institut Nanosciences et Cryogénie (INAC) au CEA de Grenoble et l'Institut d'électronique fondamentale (IEF) de l'Université Paris Sud XI (aujourd'hui rattaché à l'Université Paris-Saclay). Il s'agit de deux laboratoires aux compétences complémentaires : le NPSC possède une expertise dans la croissance de fils nitrures sans catalyseur par MOVPE et l'IEF est spécialisé dans la caractérisation optique et électrique des matériaux nitrures et la microfabrication de composants à base de fils nitrures. Les travaux présentés dans cette thèse poursuivent la collaboration débutée en 2009 entre ces deux laboratoires et s'inscrivent dans le cadre du laboratoire d'excellence Français GaNeX qui a financé mon travail de thèse. D'une façon pratique, mon temps s'est réparti entre les deux instituts de la manière suivante : j'ai réalisé la croissance des fils de GaN à hétérostructure InGaN/GaN à l'INAC (Grenoble) ; j'ai ensuite fabriqué et caractérisé les dispositifs à fil unique à l'IEF (Orsay). De nombreuses collaborations sont venues enrichir et appuyer ce travail de thèse. A l'IEF, j'ai travaillé avec Hezhi Zhang, Pierre Lavenus (doctorants) et Dai Xing (post-doctorante) pour la fabrication et la caractérisation optoélectronique des dispositifs à fils uniques et à assemblée de fils. Pour la caractérisation des cellules solaires à fils uniques, j'ai collaboré avec Vladimir Neplokh (doctorant à l'IEF) qui a effectué les mesures EBIC (*Electron beam induced current* en anglais) et Martin Foldyna du laboratoire de physique des interfaces et couches minces (LPICM) à Palaiseau pour les mesures sous illuminateur solaire. A Grenoble, j'ai bénéficié de l'expertise de Catherine Bougerol et Eric Gautier pour la caractérisation structurale des fils par microscopie électronique en transmission (TEM) et les mesures optiques (cathodoluminescence et photoluminescence) ont été réalisées avec le soutien de Fabrice Donatini de l'Institut Néel et Bruno Gayral de l'INAC.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres et une conclusion.

Le **Chapitre I** décrit les propriétés générales des nanofils illustrées par quelques réalisations marquantes à base de nanofils uniques et d'assemblées de nanofils. Les propriétés des nitrures d'éléments III sont ensuite brièvement présentées. Le chapitre s'achève par

quelques exemples de dispositifs optoélectroniques utilisant des fils nitrures pour montrer l'état de l'art du domaine.

Le **Chapitre II** présente la croissance organisée de fils de GaN sur saphir par MOVPE à travers un masque diélectrique de SiN_x obtenu par gravure. Après avoir présenté le principe de la croissance MOVPE et décrit l'équipement utilisé, on rappelle les différents procédés de croissance sélective de la littérature. On détaille ensuite la réalisation du masque diélectrique et le procédé de croissance organisée. Deux stratégies seront suivies pour atteindre une croissance sélective homogène : l'optimisation successive des étapes de croissance et l'optimisation du motif du masque de croissance. La dernière partie du chapitre sera consacrée à la croissance de multi-puits quantiques InGaN/GaN sur les fils organisés de GaN et à la caractérisation de leurs propriétés optiques par cathodoluminescence.

Le **Chapitre III** étudie les propriétés photovoltaïques de fils uniques de GaN à hétérostructure InGaN/GaN. Deux types de région active ont été étudiés : une coquille à couche épaisse d'InGaN et une coquille à multi-puits quantiques (MPQ) InGaN/GaN. On présente les caractéristiques optiques et structurales de ces deux types de fils et on compare leur réponse sous éclairage dans des conditions d'illumination standard (1 soleil AM1.5G). La deuxième partie du chapitre se focalise sur l'optimisation du contact type p sur la coquille p-GaN des fils afin notamment de réduire la barrière Schottky à l'interface métal-semiconducteur. Ce point a été analysé en détail grâce à des mesures EBIC (*Electron beam induced current*). Enfin, la dépendance spectrale de la réponse des fils sous illumination a été précisée par des mesures de photocourant à température ambiante.

Le **Chapitre IV** présente la réalisation d'une plateforme émetteur-détecteur à base de fils uniques GaN/InGaN reliés par un guide d'onde diélectrique en SiN_x . Les étapes technologiques de réalisation de la plateforme sont détaillées avant de s'intéresser à la caractérisation électrique de chaque élément et du dispositif global. Des simulations électromagnétiques du système émetteur-détecteur permettent d'évaluer l'efficacité du couplage optique entre les différents éléments de la plateforme et d'envisager des pistes d'amélioration.

Le **Chapitre V** porte sur la réalisation de LED flexibles à partir de fils auto-assemblés de GaN à MPQ InGaN/GaN. Il s'agit de présenter une alternative aux diodes électroluminescentes organiques (OLED) bleues qui se veut réaliste et prometteuse en se basant sur une structure hybride polymère/fils nitrures. Cette approche pourra plus tard être directement étendue aux croissances sélectives décrites dans le chapitre II.

Enfin, les résultats principaux de ce travail seront résumés dans une conclusion.

Chapitre I

Les nanofils de nitrures d'éléments III : propriétés et applications

Dans une première partie, nous illustrerons les propriétés remarquables des nanofils par le biais de quelques réalisations marquantes publiées dans la littérature. Nous nous focaliserons ensuite sur les fils de nitrure réalisés à partir d'éléments III qui sont particulièrement prometteurs pour la réalisation de nouveaux dispositifs optoélectroniques.

I.1. Propriétés générales des nanofils

Les nanofils sont en toute rigueur des objets dont le diamètre est inférieur à la centaine de nanomètres et ayant un rapport d'aspect (ratio longueur sur diamètre) supérieur à 10. Cette géométrie particulière est à l'origine des propriétés singulières de ces objets que nous allons détailler dans cette section.

I.1.1. Qualité cristalline

Les nanofils de nitrures se caractérisent par une qualité cristalline supérieure à celle des couches planaires. En effet, les nanofils peuvent bénéficier pour les plus petites dimensions de la relaxation élastique des contraintes par les surfaces libres, ce qui peut prévenir la formation de défauts étendus (dislocations, fautes d'empilements). Cet effet autorise l'épitaxie d'hétérostructures axiales et radiales à fort désaccord de maille (plusieurs pourcents) qui sont impossibles à réaliser sans défauts dans le cas de couches 2D. Des calculs théoriques ont été effectués afin de déterminer l'épaisseur critique du segment axial (Glas, 2006) ou de la coquille radiale (Raychaudhuri and Yu, 2006) en fonction de diamètre du nanofil de départ. A titre d'exemple, la Figure I.1a montre le domaine de cohérence élastique pour des nanofils de GaN en fonction de l'épaisseur et de la composition de la coquille d'InGaN. La limite de cohérence dans le cas d'hétérostructures axiales est présentée en Figure I.1b en fonction du diamètre r_0 du nanofil et du désaccord de maille entre les deux matériaux.

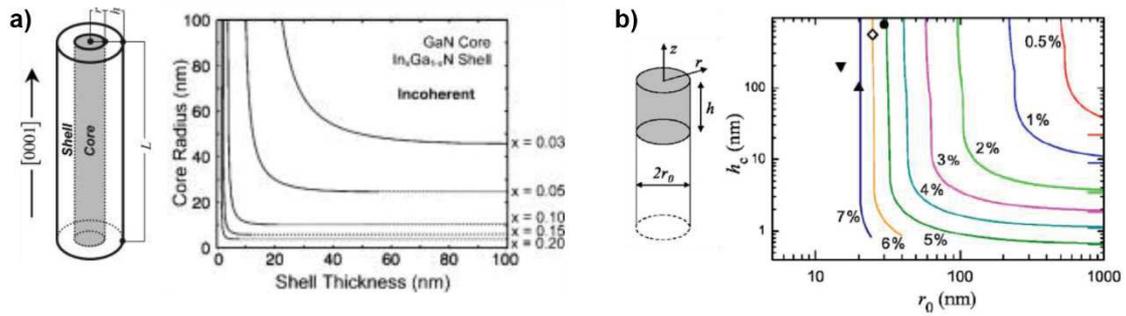


Figure I.1 – a) Diamètre critique d'un nanofil de GaN en fonction de l'épaisseur de la coquille d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et de la composition en In pour une structure de type cœur-coquille. La géométrie de l'hétérostructure radiale est représentée à gauche. Reproduit à partir de (Raychaudhuri and Yu, 2006). b) Epaisseur critique h_c du segment axial avant l'apparition de dislocations de type 60° en fonction du rayon r_0 du nanofil pour un coefficient de Poisson $\nu=1/3$. Le désaccord de maille entre les deux matériaux est indiqué en pourcent à côté de chaque courbe. La géométrie de l'hétérostructure axiale est représentée à gauche du graphique. Reproduit à partir de (Glas, 2006).

On constate que l'effet bénéfique de relaxation élastique des contraintes par les surfaces libres ne joue un rôle que pour les petits diamètres (quelques centaines de nanomètres pour les hétérostructures axiales et uniquement quelques dizaines de nanomètres pour les hétérostructures en cœur-coquille) dès lors que l'on a un désaccord paramétrique important. Il a été mis à profit dans la littérature principalement en utilisant la méthode VLS (Vapor Liquid Solid) en épitaxie par jets moléculaires (EJM) et en MOCVD (voir revues dans (Glas, 2014; Eymery and Le Si Dang, 2015)).

Une autre propriété très intéressante résulte aussi de la proximité des surfaces qui peut courber des dislocations déjà formées comme les dislocations traversantes (« threading dislocation » en anglais) qui peuvent considérablement dégrader certaines propriétés physiques. Cette courbure par les surfaces libres définit deux régions dans le fil: au bas du fil, on garde les défauts créés, mais après une hauteur d'environ deux fois le diamètre du fil, on peut avoir un cristal sans dislocations et donc propice à la réalisation d'hétérostructures pour les dispositifs optoélectroniques. Cette propriété offre aussi la possibilité d'avoir recours à une hétéroépitaxie des fils sur des substrats à bas coût tels que le silicium. Compte tenu de l'interaction élastique de la dislocation (décrite par exemple par un dipôle) avec sa force image par rapport à la surface, cet effet n'est pas du tout cantonné à des fils de petit diamètre. Il est observé dans des fils ayant des diamètres supérieurs au micron (Coulon et al., 2014; Kishino and Ishizawa, 2015)(Kishino and Ishizawa, 2015) ainsi que dans des pyramides (Zheleva et al., 1997; Tanaka et al., 2000; Choi et al., 2011).

Dans le domaine de l'électronique, cette propriété des nanofils (ou des microfils) offre une plus grande liberté dans le choix des matériaux en permettant par exemple l'intégration de

semiconducteurs à grande mobilité comme l'InAs ou le Ge dans la fabrication de transistors à effet de champ (Wang et al., 2003; Bryllert et al., 2006; Thelander et al., 2006; Xiang et al., 2006).

I.1.2. Propriétés optiques

En optique, le petit diamètre des nanofils est idéal pour l'étude d'objets uniques isolés comme les boîtes ou les disques quantiques (Renard et al., 2008; Heiss et al., 2013; Jacopin et al., 2013). Des nanofils de GaAs avec insertion de boîtes quantiques d'InAs ont notamment été réalisés¹ pour la production de photons uniques (Claudon et al., 2009). De tels émetteurs pourraient être utilisés dans le domaine de la cryptographie quantique pour la protection des données et de l'informatique quantique.

La géométrie 1D des nanofils alliée au fort contraste d'indice avec le milieu extérieur confèrent aux nanofils semiconducteur des propriétés de guidage et de confinement de la lumière intéressantes pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques (Maslov and Ning, 2004). En particulier, ces propriétés peuvent être mises à profit pour la réalisation de lasers dans lesquels le fil sert à la fois de milieu amplificateur et de cavité optique grâce aux réflexions de type Fabry-Pérot sur les facettes externes. Le premier laser à nanofils de ZnO émettant à 385 nm a été démontré en 2001 par l'équipe de P. Yang de l'Université de Berkeley (M. H. Huang et al. 2001). Depuis, des lasers à nanofils ont été réalisés à partir de nombreux semiconducteurs III-V: GaN (Johnson et al., 2002), InGaAs/GaAs (Chen et al., 2011a), GaAs/GaAsP (Hua et al., 2009) et II-VI: CdS (Agarwal et al., 2005), CdSe (Li et al., 2013a), ZnS (Ding et al., 2004), ZnSe (Feng et al., 2013) permettant de couvrir une large gamme spectrale d'émission allant de 370 à 2200 nm. En 2003, Duan *et al.* ont démontré le premier laser à nanofil CdS (diamètre \approx 80-200 nm) pompé électriquement (Duan et al., 2003). Le dispositif, illustré en Figure I.2a-b, est basé sur une hétérojonction p-Si/n-CdS. Les électrons et les trous sont respectivement injectés dans le nanofil de type n par le contact Ti/Au recouvrant la majeure partie du nanofil et le substrat de Si fortement dopé p sur lequel est posé le nanofil. La Figure I.2b montre l'électroluminescence à température ambiante du nanofil obtenue avec un courant d'injection de 80 μ A. Au-delà du courant de seuil de 200 μ A, plusieurs pics associés à des modes de type Fabry-Pérot sont observés sur le spectre d'électroluminescence avec un pic dominant à 509 nm (Figure I.2c).

¹ Les nanofils ont été obtenus par gravure sèche d'une couche 2D de GaAs sur laquelle ont été épitaxiées des boîtes quantiques d'InAs.

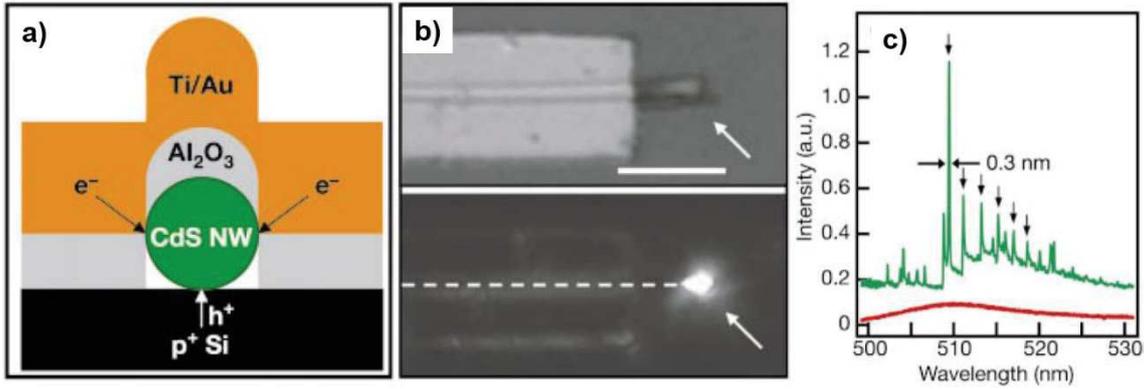


Figure 1.2 – Laser à nanofil CdS. a) Vue en coupe de la structure du dispositif. L'injection des électrons et des trous se fait respectivement par le contact Ti/Au et le substrat p-Si. b) Images prises au microscope optique de l'électroluminescence du nanofil à température ambiante sous un courant d'injection de 80 μA (la barre d'échelle vaut 5 μm). c) Spectres d'électroluminescence mesurés à température ambiante avec un courant d'injection de 120 μA (courbe rouge) et 210 μA (courbe verte). Les flèches noires indiquent la position des modes Fabry-Pérot. Le mode dominant est situé à 509 nm avec une largeur à mi-hauteur de 0,3 nm. Reproduit à partir de (Duan et al., 2003)

L'étude du couplage optique entre un nanofil et une onde électromagnétique par la théorie analytique de Lorentz-Mie révèle qu'à certaines longueurs d'ondes l'efficacité d'absorption et de diffusion de la lumière incidente par un nanofil peuvent être supérieures à sa section géométrique (Ding et al., 2005; Brönstrup et al., 2010; Kallel, 2014). Cet « effet d'antenne » optique a été vérifié expérimentalement pour des nanofils de germanium (Cao et al., 2009) et se traduit par des résonances optiques (*Leaky-Mode Resonances* (LMR) en anglais) qui dépendent de la géométrie du nanofil et de la polarisation de la lumière incidente (Kim et al., 2014). De plus, lorsque la lumière interagit avec une assemblée de nanofils, il se produit des diffusions multiples au sein du réseau qui combinés aux effets photoniques permettent d'accroître l'absorption lumineuse par rapport à celle du matériau massif non structuré (Cao et al., 2010b; Heiss et al., 2014; Azizur-Rahman and LaPierre, 2015). Ces spécificités des nanofils peuvent être exploitées afin de maximiser l'absorption de la lumière pour la réalisation de cellules solaires (Tchernycheva et al., 2012; Krogstrup et al., 2013; Mariani et al., 2013) et de photodétecteurs (Cao et al., 2010a; Dai et al., 2014; Jacopin et al., 2014). Le groupe de Samuelson de l'Université de Lund a par exemple démontré des cellules solaires à base de nanofils InP à jonction p-i-n axiale (voir Figure I.3a-b) atteignant une efficacité de conversion de 13,8 % sous 1 soleil (AM1.5 G) (Wallentin et al., 2013) et ceci alors que les nanofils occupent seulement 12 % de la surface du dispositif. La même université en collaboration avec la start-up « Sol Voltaics » a récemment doublé le rendement atteint par des cellules solaires à base de nanofils de GaAs, précédemment de 7,5 % (Yao et al., 2014), avec l'obtention d'une efficacité de 15,3 % sous 1 soleil (Aberg et al., 2015) (voir Figure I.3c-f). Enfin, la nanostructuration de surface par les

nanofils peut permettre d'améliorer l'extraction de la lumière pour les dispositifs émetteurs (Henneghien et al., 2011).

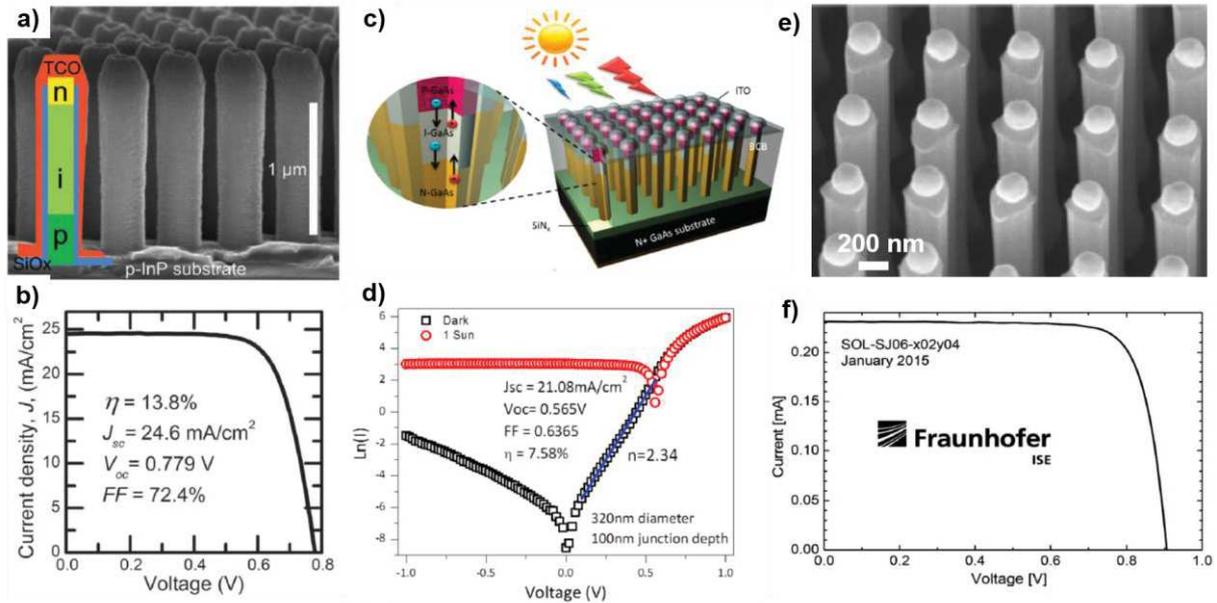


Figure 1.3 – a) Image MEB de la cellule solaire composée d'une assemblée de nanofils InP crûs sur substrat InP type p par MOCVD. b) Caractéristique courant-tension de la cellule solaire sous éclaircissement (1 soleil-AM1.5G). Reproduit à partir de (Wallentin et al., 2013). c) Représentation schématique d'une cellule solaire à nanofils de GaAs à hétérostructure axiale p-i-n. d) Caractéristiques courant-tension dans le noir et sous éclaircissement (AM1.5G) de la cellule solaire. Reproduit à partir de (Yao et al., 2014). e) Image MEB de nanofils organisés de GaAs crûs par MOCVD par voie catalysée (particules d'Au visibles au sommet des nanofils). La surface latérale des nanofils est passivée par une coquille d'AlGaAs (25-40 nm). f) Caractéristique courant-tension de la cellule solaire sous illumination (1 soleil-AM1.5G). Le rendement de conversion de la cellule solaire est de 15,3 %.

I.1.3. Propriétés de surface

Du fait de leur rapport surface sur volume élevé, la sensibilité des nanofils à leur environnement est exaltée par rapport au matériau massif. Les nanofils peuvent ainsi servir à la détection d'espèces gazeuses ou biologiques à des concentrations très faibles (Law et al., 2002; Zheng et al., 2005). La Figure I.4 montre l'utilisation de nanofils de Si fonctionnalisés avec des anticorps pour la détection des marqueurs biologiques du cancer de la prostate. Le principe de détection repose sur la modification de la conductivité du nanofil en fonction de la concentration en antigène de la solution. En ce qui concerne les nanofils nitrures, ils présentent aussi une très forte sensibilité aux conditions ambiantes qui influent sur leur conduction électrique (Rigutti et al., 2010) ou leurs propriétés d'émission optique (Kleindienst et al., 2015).

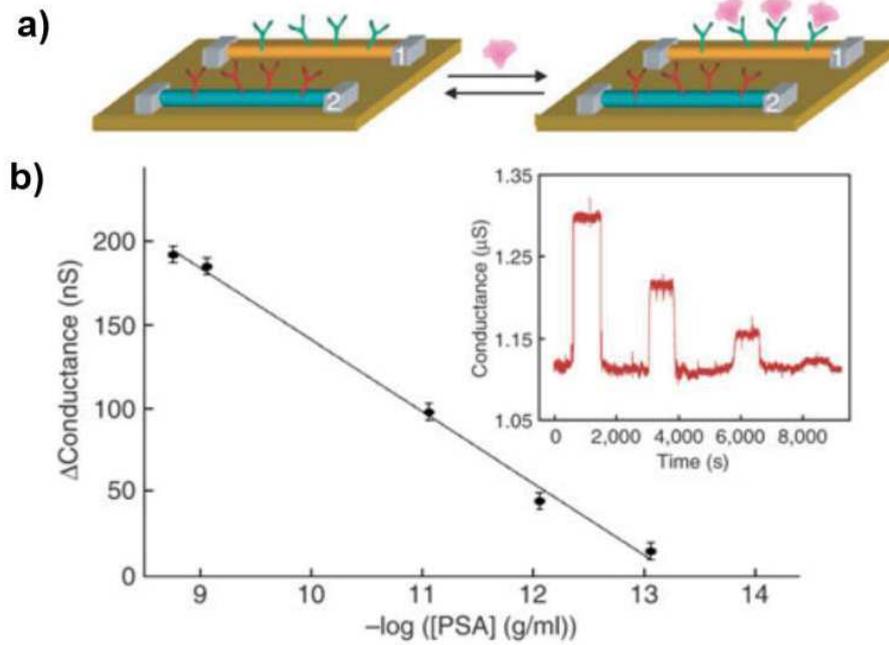


Figure I.4 – a) Schémas de nanofils de Si fonctionnalisés avec des récepteurs à anticorps pour le diagnostic du cancer de la prostate. b) Variation de la conductance d'un nanofil de Si type p en fonction de la concentration en antigène PSA (PSA pour prostatic specific antigen). L'insert représente la variation de la conductance en fonction du temps pour des solutions avec différentes concentrations en antigènes : 0.9 ng/ml, 9 pg/ml, 0.9 pg/ml and 90 fg/ml. Reproduit à partir de (Zheng et al., 2005).

Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous intéresser aux propriétés et applications des fils nitrures. Dans un premier temps, nous rappellerons les propriétés importantes des semiconducteurs nitrures puis nous présenterons quelques réalisations remarquables à partir de nanofils nitrures. Le diamètre des nanofils nitrures crûs par EJM est suffisamment petit pour bénéficier des propriétés liées à la relaxation de la contrainte ce qui n'est pas le cas pour les fils crûs par MOCVD dans cette thèse dont le diamètre est de l'ordre du micromètre. Néanmoins, la courbure des dislocations à la base des fils garantit une bonne qualité cristalline pour la croissance d'hétérostructures. On conserve également les propriétés de couplage optique pour des assemblées de fils ainsi que les propriétés de guidage de la lumière par les fils uniques.

I.2. Etat de l'art des nanofils nitrures

I.2.1. Propriétés générales des nitrures

- **Structure cristallographique**

Le GaN peut cristalliser en phase hexagonale wurtzite (WZ) ou en phase cubique blende de zinc (ZB). D'un point de vue thermodynamique la phase WZ est la plus stable. Cette structure cristallographique consiste en deux sous-réseaux hexagonaux compacts imbriqués, l'un étant formé d'atomes de Ga et l'autre d'atomes de N. Ces deux sous-réseaux sont décalés de $3/8$ de la hauteur de la cellule élémentaire le long de la direction $[0001]$ qui correspond à l'axe c . La structure wurtzite est représentée en Figure I.5 ainsi que les principaux plans cristallographiques associés. La maille élémentaire, soulignée par les traits en gras, est définie par les paramètres de maille a : longueur d'un côté de l'hexagone et c : hauteur de l'hexagone. La distinction entre les phases cubiques et hexagonales repose sur les différences d'empilement des atomes de Ga et de N. Dans le cas de la phase WZ, les atomes sont empilés suivant l'ordre ABABA selon l'axe $[0001]$ tandis que pour la phase cubique les atomes suivent l'enchaînement ABCABC selon la direction $[111]$.

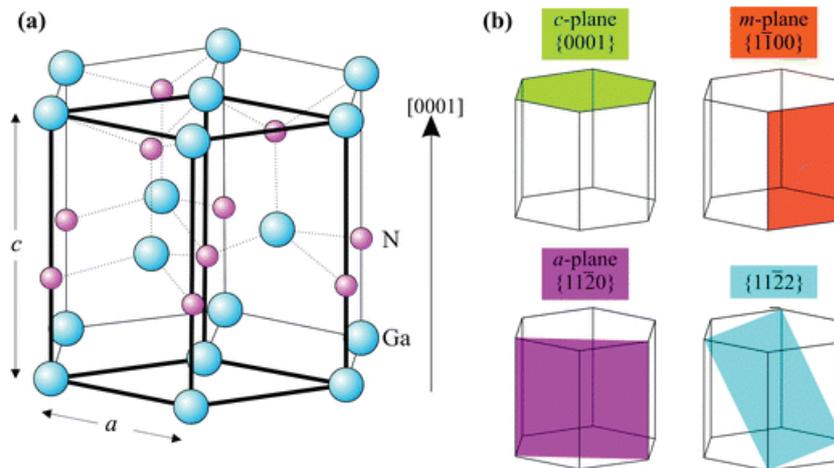


Figure I.5 – a) Structure hexagonale wurtzite du GaN. Les sphères bleues et roses correspondent aux atomes de Ga et de N respectivement. La maille élémentaire est représentée par les traits en gras. b) Principales familles de plans cristallographiques. Figure issu de la référence (Zhu and Oliver, 2012).

Le Tableau I.1 donne les paramètres de maille du GaN, de l'InN et de l'AlN à 300 K (Vurgaftman and Meyer, 2003). On constate un fort désaccord de maille entre le GaN et l'InN, ce qui constitue un des problèmes majeurs pour la croissance d'hétérostructures riches en In.

Tableau I.1 – Paramètres de maille à 300 K des matériaux nitrures en phase wurtzite (Vurgaftman and Meyer, 2003).

Paramètre	GaN	InN	AlN
a (Å)	3.189	3.545	3.112
c (Å)	5.185	5.702	4.982

- **Polarité**

La phase WZ ne possédant pas de centre d’inversion, il n’y a pas équivalence des directions $[0001]$ et $[000\bar{1}]$. Suivant l’orientation de la liaison métal-N, on distingue alors deux polarités : si la liaison métal-N est dirigée vers la surface, le cristal est de polarité métal ; dans le cas inverse il est de polarité azote (voir Figure I.6). La polarité a une influence sur les propriétés de surface du cristal (Losurdo, 2004), sa morphologie (Chen et al., 2010; Li et al., 2011) et sa stabilité thermique (Mastro et al., 2005). Plusieurs techniques permettent de déterminer la polarité d’un cristal de GaN ; les plus courantes sont la gravure chimique au KOH et les techniques de diffraction : diffraction d’électrons en faisceaux convergents (CBED) et diffraction anormale.

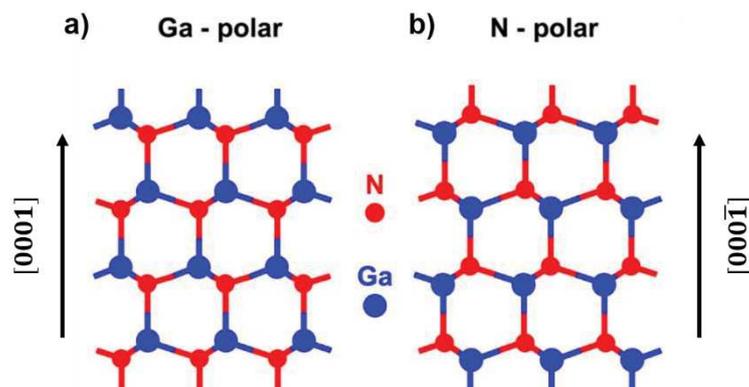


Figure I.6 – Polarités du cristal de GaN. a) Polarité gallium. b) Polarité azote. Figure issue de la référence (Keller et al., 2014).

- **Polarisation**

L’électronégativité des atomes d’azote étant plus grande que celle des atomes d’élément III, la liaison III-N est fortement ionique. Le décalage du nuage électronique vers l’atome d’azote entraîne la formation d’un dipôle électrostatique dans la maille élémentaire. En raison de l’absence de centre d’inversion le long de la direction $[0001]$ en phase WZ, il n’y a pas

compensation des charges positives et négatives. Une polarisation spontanée (P_{sp}) macroscopique est donc observée dans les matériaux III-N. Le vecteur P_{sp} est orienté le long de l'axe c suivant la direction $[000\bar{1}]$. Le Tableau I.2 donne les valeurs de la polarisation spontanée pour les nitrures d'élément III calculées par méthode *ab initio* par Bernardini *et al.* (Bernardini *et al.*, 1997).

Tableau I.2 – Valeurs de la polarisation spontanée pour les nitrures d'élément III calculées par méthode *ab initio* (Bernardini *et al.*, 1997).

	GaN	InN	AlN
P_{sp} (C.m ⁻²)	-0.029	-0.032	-0.081

Si le matériau est soumis à une contrainte (en tension ou en compression), la modification des positions atomiques affecte la distribution de charges dans le cristal. Il en découle une polarisation piézoélectrique notée P_{pz} . La polarisation totale P dans le cristal est la somme des polarisations spontanée et piézoélectrique.

Dans le cas d'hétérostructures à puits quantiques InGaN/GaN, la différence de paramètre de maille entre les deux alliages génère des contraintes qui vont modifier la polarisation par sa composante piézoélectrique et entraîner une accumulation de charges fixes σ_{pol} aux interfaces. En fonction de l'orientation de croissance des puits par rapport aux plans cristallographiques, la polarisation influencera ou non la structure de bande des puits.

Si les puits sont orientés le long de l'axe $[0001]$, la direction de croissance est parallèle à la direction du vecteur P (Figure I.7a). L'hétérostructure est alors soumise aux effets des champs piézoélectrique et spontané² (Ambacher *et al.*, 2002). L'accumulation de charges aux interfaces induit un champ électrique interne dans les puits et les barrières. Ce champ provoque une modification du diagramme de bande représenté en Figure I.7c qui adopte un profil en dents de scie entraînant une séparation spatiale des fonctions d'onde des électrons et des trous. La séparation des fonctions d'ondes a pour conséquence une diminution de l'énergie de recombinaison des électrons et des trous. Ce phénomène est appelé l'effet Stark quantique confiné (QCSE) (Miller *et al.*, 1984; Chichibu *et al.*, 1999). L'influence du QCSE sur l'énergie de recombinaison dans un puits dépend de l'épaisseur du puits selon la relation suivante :

$$E = E_g + E_{el} + E_{hl} - eFd \quad (1.1)$$

² Il est à noter que pour les hétérostructures InGaN/GaN, contrairement au cas des hétérostructures GaN/AlN, la composante piézoélectrique dans le champ résultant domine généralement la composante spontanée.

où E_g est l'énergie de bande interdite du puits, E_{e1} et E_{h1} sont les énergies de confinement des électrons et des trous dans le puits, F est la valeur du champ piézoélectrique et d est l'épaisseur du puits.

La séparation des fonctions d'onde des électrons et des trous augmente la durée de vie radiative des porteurs et donc la probabilité qu'ils se recombinent non radiativement sur des défauts du cristal. Il en résulte une diminution du rendement quantique interne des puits crûs sur les plans polaires $\{0001\}$.

Pour des puits crûs sur des plans non-polaires $\{1\bar{1}00\}$ (plans orientés perpendiculairement à l'axe $[0001]$), la direction de croissance est orthogonale à la direction du vecteur P (Figure I.7b). Les puits ne subissent pas l'influence de la polarisation et il n'y a donc pas d'accumulation de charges aux interfaces. Comme illustré en Figure I.7d, la structure de bande reste inchangée ce qui permet de garantir un bon recouvrement des fonctions d'ondes des électrons et des trous et donc un rendement quantique interne élevé (Waltereit et al., 2000).

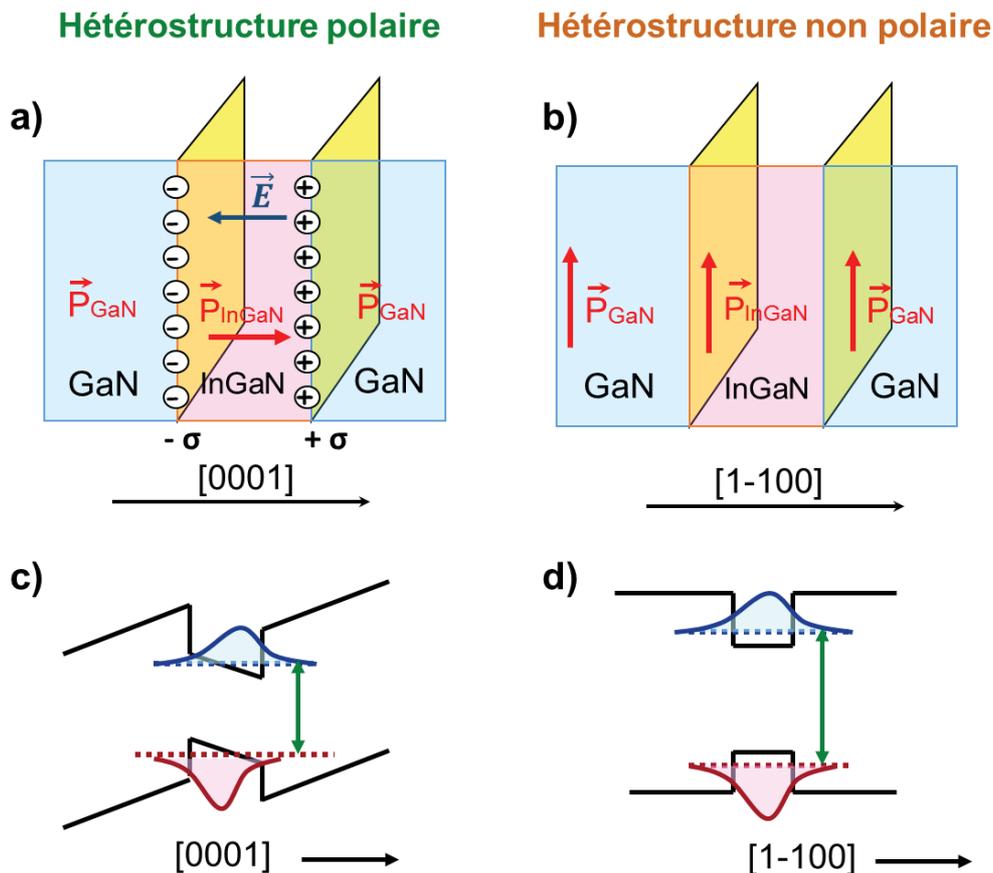


Figure I.7 – Schéma d'un puits quantique InGaN/GaN crû suivant la direction a) $[0001]$ et b) $[1-100]$ indiquant la direction de la polarisation et du champ interne. Diagrammes de bande de l'hétérostructure c) polaire d) non polaire.

- **Propriétés optoélectroniques**

Les nitrures d'éléments III en phase wurtzite sont des matériaux semiconducteurs à bande interdite directe. Le maximum de la bande de valence coïncide avec le minimum de la bande de conduction au point Γ dans la zone de Brillouin. La structure de bande du GaN est illustrée en Figure I.8.

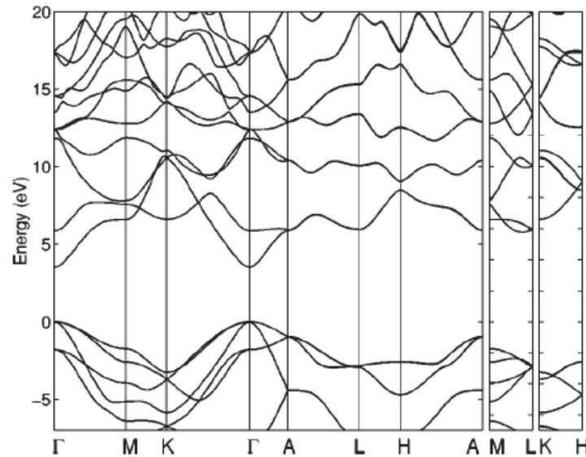


Figure I.8 – Structure de bande du GaN en phase wurtzite. Figure issue de la référence (Goano et al., 2000).

La loi semi-empirique de Varshni donne la variation de l'énergie de bande interdite en fonction de la température (Varshni, 1967):

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (1.2)$$

$E_g(0)$ est l'énergie de bande interdite à 0 K, α et β sont les coefficients de Varshni. Ces paramètres sont donnés dans le Tableau I.3 pour le GaN et l'InN.

Tableau I.3 – Energie de bande interdite à 0 K et coefficients de Varshni α et β pour le GaN et l'InN (Vurgaftman and Meyer, 2003).

	E_g (eV) à 0 K	α (meV/K)	β (K)
GaN	3,51	0,909	830
InN	0,78	0,245	624

L’énergie de bande interdite des alliages InGaN en fonction de la composition en In peut être estimée par la relation :

$$E_g(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = xE_g(\text{InN}) + (1-x)E_g(\text{GaN}) - x(1-x)b \quad (\text{I.3})$$

où b est le coefficient de courbure (*bowing parameter* en anglais) qui traduit l’écart à la linéarité de la relation entre l’énergie de bande interdite et la composition de l’alliage ; b vaut 1,4 eV pour les alliages InGaN (Vurgaftman and Meyer, 2003). La variation de l’énergie de bande interdite de ces alliages en fonction du paramètre de maille est représentée en Figure I.9 – Energie de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour différentes familles de semiconducteurs. Figure issue de la référence (Zhu et al., 2013).. Les alliages InGaN possèdent la particularité de pouvoir couvrir la gamme spectrale allant de l’UV lointain ($E_g = 6,2$ eV pour l’AlN) au proche infrarouge ($E_g = 0,7$ eV pour l’InN) en faisant varier la composition en indium. Ils sont donc très intéressants pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans la gamme du visible.

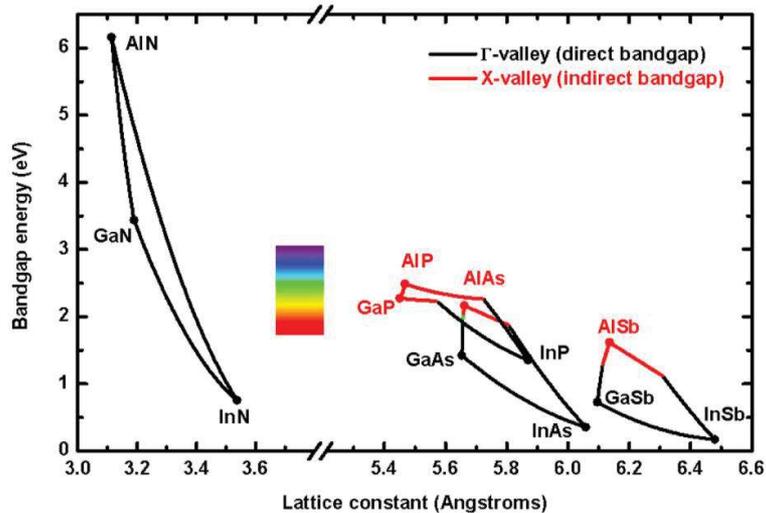


Figure I.9 – Energie de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour différentes familles de semiconducteurs. Figure issue de la référence (Zhu et al., 2013).

- **Phénomènes de localisation dans l’InGaN**

Les alliages InGaN sont caractérisés par des fluctuations de compositions en In à l’échelle micro et nanométrique. Ces variations de composition résultent de la ségrégation de phase causée par une différence d’affinité chimique et d’espacement inter-atomique entre le GaN et l’InN. Les calculs thermodynamiques de Ho *et al.*, ont montré l’existence d’une lacune de miscibilité en phase solide entre ces deux composés qui limite la solubilité de l’InN à 6 % pour une température de croissance égale à 800°C (Ho and Stringfellow, 1996). Néanmoins, c’est

grâce à la présence de ces inhomogénéités de composition que les alliages InGaN ont pu être utilisés pour réaliser la région active de LED très performantes malgré une densité élevée de dislocations de l'ordre de 10^8 cm^{-2} (Nakamura, 1998). En effet, ces fluctuations sont à l'origine de minima de potentiel qui localisent les porteurs injectés électriquement, empêchant ainsi qu'ils ne se recombinent non-radiativement sur les défauts (Chichibu et al., 1996, 1997). Pour atteindre un taux de recombinaison radiative élevé, Sugahara *et al.* ont montré que la longueur de diffusion des porteurs, régie par les fluctuations de potentiel, doit être inférieure à la distance inter-dislocations (Sugahara et al., 1998).

I.2.2. Exemples d'applications marquantes à base de nanofils nitrures

Cette section non exhaustive présente quelques exemples de dispositifs optoélectroniques réalisés à partir de nanofils de nitrures.

- **LED à nanofils InGaN/GaN**

Parmi les réalisations de LED à nanofils on distingue les LED à hétérostructures axiales majoritairement crûes par EJM (Kikuchi et al., 2004; Kim et al., 2004; Bavencove et al., 2010) et celles à hétérostructures radiales crûes par MOCVD (Qian et al., 2005; Hong et al., 2011; Koester et al., 2011). Le diamètre des fils crûs par EJM étant de quelques dizaines de nanomètres, il est possible de bénéficier de la relaxation de la contrainte par les surfaces libres et d'atteindre des compositions en In élevées permettant de couvrir une gamme spectrale allant du bleu au proche infra-rouge (Albert et al., 2013; Vadivelu et al., 2013; Bengoechea-Encabo et al., 2014). Le groupe de Kishino (Université de Sophia) a par exemple réalisé des LED à nanofils organisés émettant dans le rouge à 633 nm (Vadivelu et al., 2013) et le proche infra-rouge à $1,46 \mu\text{m}$ (Kishino et al., 2012). La région active de ces LED est composée de MPQ InGaN/GaN dans le premier cas et d'un segment d' $\text{In}_{0.87}\text{Ga}_{0.13}\text{N}$ de 80 nm dans le deuxième cas. Ces réalisations sont présentées en Figure I.10. L'équipe de Kishino a également montré l'intégration monolithique en une seule étape d'épitaxie d'une LED rouge, ambre, verte et bleue rendue possible par la forte dépendance de l'incorporation d'In avec le diamètre des fils – fonctionnalité impossible dans les LED en couches minces (Yanagihara et al., 2015).

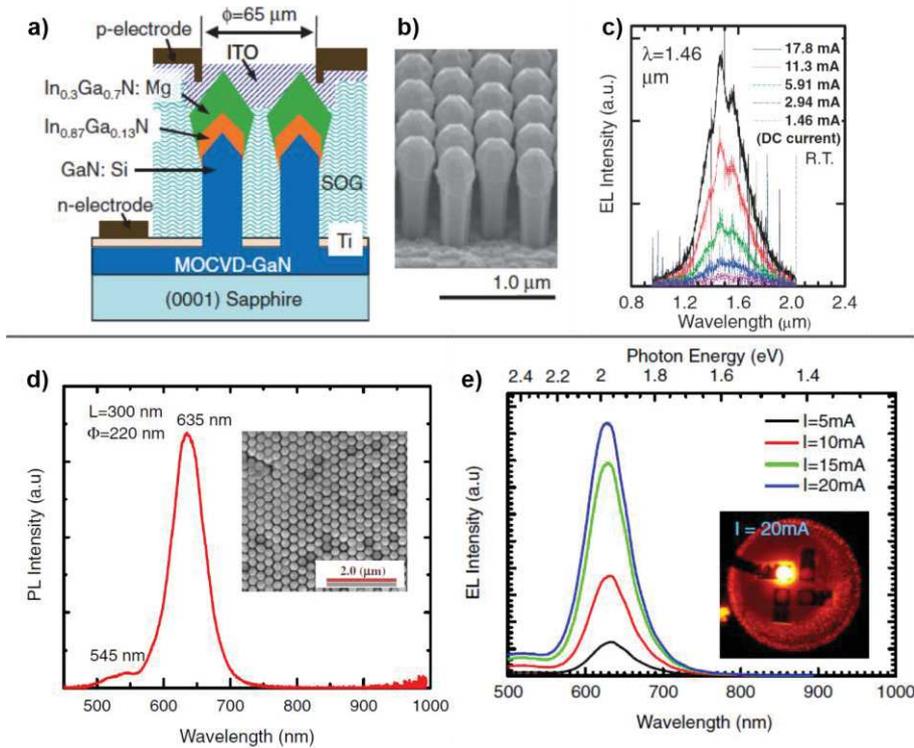


Figure I.10 – a-c) LED infra-rouge : a) Représentation schématique de la structure LED. b) Image MEB (55°) de la structure LED après la croissance. c) Spectres d'électroluminescence pour différents courants d'injections (1,46-17,8 mA) mesurés à température ambiante. Reproduit à partir de (Kishino et al., 2012). d-e) LED rouge : d) Spectre de photoluminescence. L'insert est une image MEB des fils vus de dessus. e) Spectres d'électroluminescence pour différents courant d'injection (5-20 mA). L'insert montre l'électroluminescence de la LED pour un courant d'injection de 20 mA. Reproduit à partir de (Vadivelu et al., 2013).

Dans le cas de nanofils à hétérostructures radiales, la géométrie cœur-coquille permet d'augmenter significativement la surface d'émission (Wang et al., 2013a). Elle offre également la possibilité d'épitaxier la région active sur des surfaces non-polaires (plans m) ce qui permet d'augmenter l'efficacité de recombinaison radiative par rapport à des croissances sur plan c en s'affranchissant des champs piézoélectrique et spontané (Koester et al., 2011). Aujourd'hui, la maîtrise de la croissance sélective de nanofils de GaN permet la réalisation de LED à assemblées de fils organisés (Li et al., 2012b; Yeh et al., 2012; Tchernycheva et al., 2014a, 2015; Jung et al., 2015). Hong *et al.* ont réalisé en 2011, la croissance de nanofils de GaN à MPQ radiaux InGaN/GaN (Hong et al., 2011). Le sommet des nanofils étant formé de plans polaires et semi polaires, l'épaisseur des puits déposée varie ainsi que leur composition en In. Cette anisotropie de la structure des puits est à l'origine de la variation de l'électroluminescence (du rouge au bleu) en fonction du courant d'injection illustrée en Figure I.11. L'intégration monolithique de LED rouge, verte et bleue a aussi été réalisée en faisant varier la taille de l'électrode p (Figure I.11d-e).

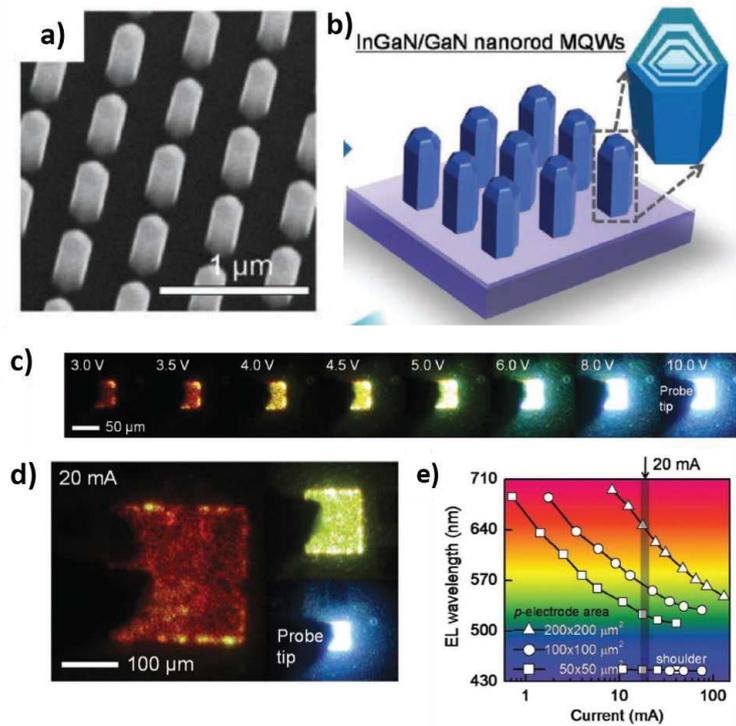


Figure I.11 – a) Image MEB de nanofils organisés de GaN crûs par MOVPE. b) Représentation schématique de la structure des fils de GaN à MPQ radiaux. c) Photographies de l'électroluminescence de la LED en fonction de la tension de polarisation (3-10 V). d) Intégration monolithique d'une LED rouge, vert-jaune et bleue (courant d'injection identique pour les trois LED fixé à 20 mA). e) Variation de l'électroluminescence en fonction du courant d'injection pour différentes tailles d'électrode p.

On peut également citer les travaux de l'équipe d'Andreas Waag (Université de Braunschweig) qui a démontré des LED à nanofils organisés émettant à 400 nm (Wang et al., 2013a). Les nanofils de GaN (diamètre \approx 400-500 nm) sont crûs sur un « template » de GaN sur saphir et recouverts d'une hétérostructure radiale à multi-puits quantiques (MPQ) InGaN/GaN (voir Figure I.12). Ce type de LED à nanofils est actuellement en développement par les entreprises Glö AB (USA-Suède), Aledia (France, Grenoble) et OSRAM (Allemagne, Regensburg) et pourrait bientôt intégrer des dispositifs commerciaux si les performances deviennent suffisantes.

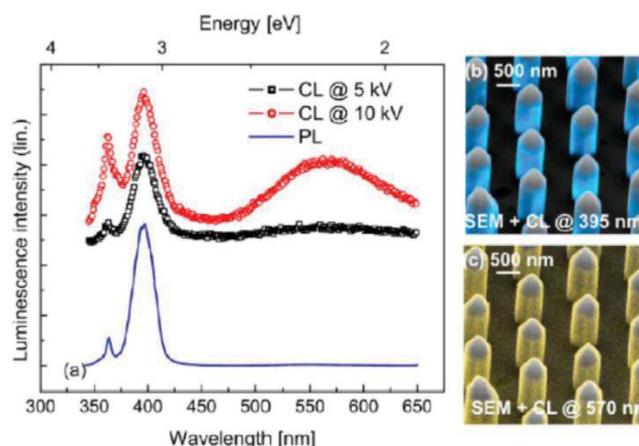


Figure I.12 – a) Spectres de cathodoluminescence (CL) et de photoluminescence (PL) de fils organisés de GaN à MPQ InGaN/GaN crûs sur template de GaN sur saphir. Cartographies de cathodoluminescence à 395 nm (a) et 570 nm (c). Reproduit à partir de (Wang et al., 2013b).

Dans le domaine de l'UV où il est particulièrement difficile d'obtenir de forts rendements d'émission avec des structures planaires, les travaux récents du groupe de Zetian Mi (Université de Mc Gill) ont démontré la réalisation de LED à nanofils d'AlN émettant à 207 nm avec une efficacité record de 85 % (Zhao et al., 2015). Les nanofils ont été crûs sur Si par EJM et présentent une hétérostructure axiale p-AlGaN/p-i-n-AlN/n-GaN. Une image MEB des nanofils crûs de manière auto-assemblée est représentée en Figure I.13 accompagnée des spectres de photoluminescence et d'électroluminescence. Ces résultats très encourageants nécessitent tout de même une confirmation par d'autres équipes.

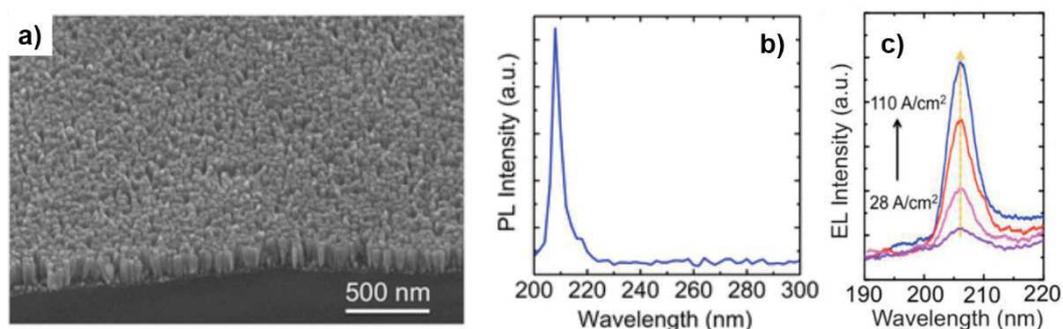


Figure I.13 – a) Image MEB de nanofils d'AlN à hétérostructure axiale p-i-n crûs par EJM. b) Spectre de photoluminescence de l'assemblée de nanofils. c) Spectres d'électroluminescence pour différents courants d'injection. Reproduit à partir de (Zhao et al., 2015).

- **Nano-laser**

Les nanofils de GaN ont été utilisés pour la réalisation de laser émettant dans le proche UV (Gradečak et al., 2005; Li et al., 2012a). Une illustration du premier nanolaser à fil unique de

GaN émettant à 375 nm est présenté en Figure I.14 (Johnson et al., 2002). Ce type de laser exploite les modes Fabry-Pérot axiaux qui s'établissent dans la cavité constituée par le nanofil. Récemment, l'équipe de Zetian Mi a rapporté un laser à assemblée de nanofils d'AlGaIn crûs par MBE sur Si(111) émettant entre 320 et 340 nm (Li et al., 2015).

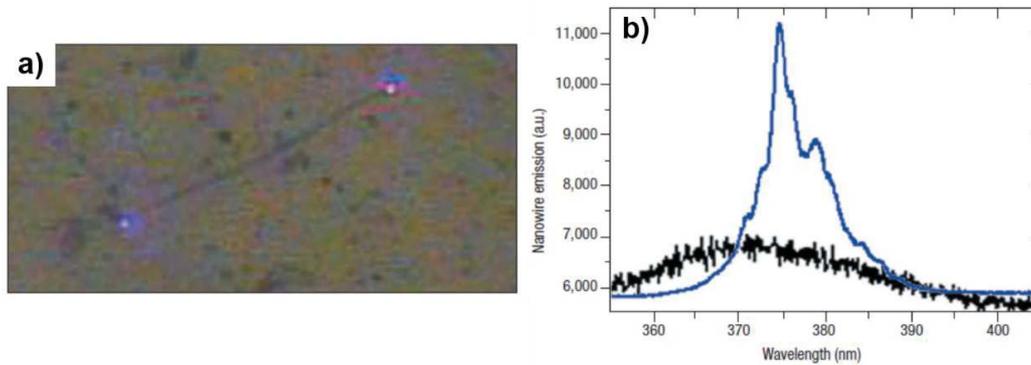


Figure I.14 – a) Nanofil de GaN sous excitation lumineuse de $3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Les zones colorées montrent l'émission laser aux extrémités du nanofil. b) Spectre de photoluminescence (courbe noire) sous excitation continue avec une puissance de 1 mW et sous excitation pulsée avec une puissance de $1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (courbe bleue). Reproduit à partir de (Johnson et al., 2002).

L'équipe de Lieber a démontré le premier laser à nanofils intégrant une hétérostructure radiale à MPQ InGaIn/GaN. Les nanofils de GaN crûs par MOCVD présentent une section triangulaire (Figure I.15a) et sont recouverts d'une coquille à puits quantiques InGaIn/GaN qui joue le rôle de milieu amplificateur. En jouant sur la composition en In des puits (5-23 %), la longueur d'onde d'émission du laser a pu être variée entre 365 et 494 nm. La Figure I.15b montre les spectres de photoluminescence normalisés de nanofils à 26 MPQ avec une puissance d'excitation optique de 250 et 750 kW/cm^2 . Au-dessus du seuil, l'émission spontanée est convertie en oscillations laser et on observe l'apparition de raies fines qui correspondent aux modes longitudinaux de la cavité.

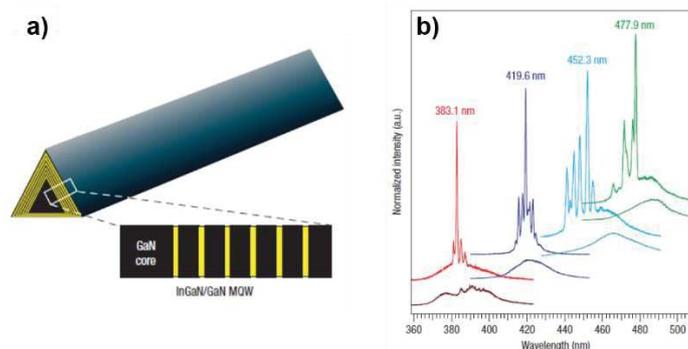


Figure I.15 – a) Schéma d'un nanofil cœur-coquille de GaN à MPQ InGaIn/GaN. b) Spectres de photoluminescence normalisés de quatre nanofils de GaN à 26 MPQ avec une composition d'indium croissante. Spectres obtenus avec une puissance d'excitations lumineuse de 250 et 750 kW/cm^2 . Reproduit à partir de (Qian et al., 2008).

- **Photodétecteur à nanofils**

Calarco *et al.* ont montré que dans le cas des nanofils de GaN, la présence de nombreux états de surface entraîne un ancrage du niveau de Fermi à la surface (Calarco et al., 2005). La structure de bande s'en trouve modifiée avec la création d'une zone de déplétion à proximité de la surface du nanofil. L'extension de cette zone de déplétion dépend du diamètre du nanofil comme illustré en Figure I.16. En faisant varier l'état de surface (par exemple en apportant des charges aux états de surface), on modifie la courbure de bande et par conséquent la conductivité du nanofil. Cet effet rend les nanofils très sensibles à leur environnement. Des photoconducteurs à nanofils de GaN avec des gains très élevés (de l'ordre de 10^5 - 10^8) ont ainsi été démontrés (Chen et al., 2007; González-Posada et al., 2012). Jacopin *et al.* ont montré que ces gains importants sont non seulement liés à un piégeage des porteurs par les états de surface augmentant ainsi la durée de vie des porteurs photoexcités mais surtout à une augmentation du volume de conduction lié à la réduction de la zone de déplétion (Jacopin et al., 2014).

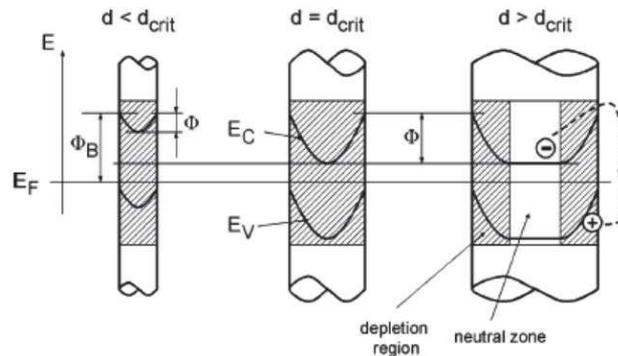


Figure I.16 – Dépendance de la largeur de la zone de déplétion (zone grisée), de la courbure des bandes de valence E_v et de conduction E_c et de la hauteur de barrière Φ en fonction du diamètre du nanofil. Reproduit à partir de (Calarco et al., 2005).

- **Emission de photons uniques**

Au début de l'année 2014, l'équipe du Professeur Arakawa de l'Université de Tokyo au Japon a démontré l'émission à température ambiante de photons uniques à partir de nanofils cœur-coquille GaN/AlGaIn intégrant en leur sommet une boîte quantique de GaN (Holmes et al., 2014). Les nanofils de GaN (Images MEB et TEM en Figure I.17a-b) ont été crûs par MOCVD sur un substrat patterné de saphir recouvert d'une couche d'AlN; la localisation des boîtes quantiques est ainsi déterminée par la position des fils. La Figure I.17c présente le diagramme

de corrélation de photons à 300 K : la forte diminution du nombre de corrélations pour un retard nul atteste de l'émission d'un photon unique.

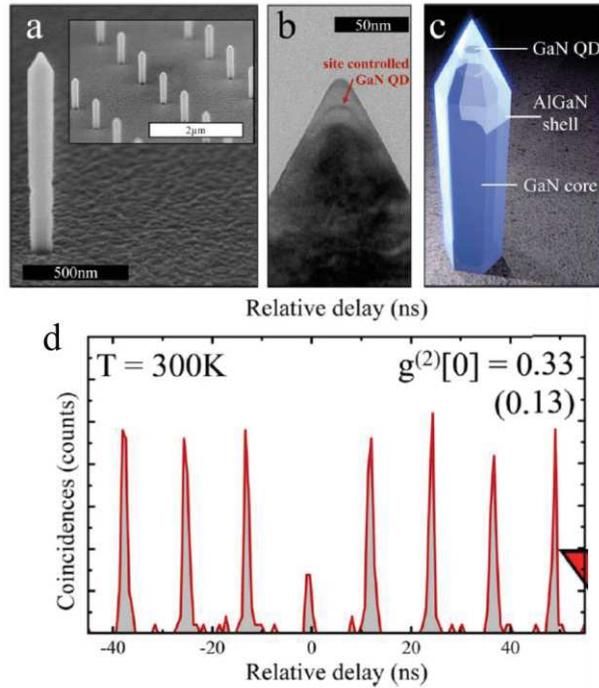


Figure I.17 – a) Image MEB de nanofils GaN/AlGaN crûs par croissance sélective MOCVD. b) Image TEM du sommet d'un nanofil où est située la boîte quantique de GaN. c) Représentation schématique de la structure du nanofil. d) Diagramme de corrélation de photons à 300 K. Reproduit à partir de (Holmes et al., 2014).

I.2.3. Positionnement du travail de thèse

L'objectif mon travail de thèse s'est attaché à maîtriser la croissance de fils de GaN contenant des hétérostructures InGaN/GaN puis à étudier leurs applications optoélectroniques. Plus spécifiquement, je me suis focalisée sur l'étude des propriétés photovoltaïques de fils de GaN à hétérostructure InGaN/GaN et sur la démonstration d'un dispositif émetteur-détecteur à fils uniques. Ces deux études feront l'objet des chapitres III et IV. Au début de cette thèse (fin 2012), les travaux portant sur les cellules solaires à nanofils InGaN/GaN (Dong et al., 2009a; Wierer Jr et al., 2012) ainsi que sur la photonique intégrée à base de nanofils nitrures étaient peu nombreux. Il s'agissait donc de développer un nouveau savoir-faire pour la fabrication et la caractérisation de ces dispositifs et de comprendre et optimiser leur fonctionnement. Je me suis impliquée dans toutes les étapes en commençant par l'optimisation de la croissance des fils, puis la nanofabrication des dispositifs à fils uniques et enfin les mesures optoélectroniques.

Chapitre II

La croissance sélective par MOVPE de fils non-catalysés de GaN sur saphir

Ce chapitre aborde la croissance sélective de fils non-catalysés de GaN sur saphir par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE). Depuis 2007, notre groupe a développé la croissance auto-assemblée de fils non-catalysés de GaN à polarité azote sur saphir et la réalisation d'hétérostructures radiales à MPQ InGaN/GaN sur ces mêmes fils. Dans l'optique de réaliser des dispositifs à assemblées de fils, nous nous sommes intéressés aux procédés de croissance sélective à travers un masque diélectrique afin de mieux contrôler la position, le diamètre et la hauteur des fils. Après avoir rappelé les principes de base de la croissance par MOVPE, nous présenterons brièvement la méthode de croissance auto-assemblée de fils de GaN sur saphir. Dans une deuxième partie, nous détaillerons le procédé de croissance sélective sur substrat de saphir recouvert d'un masque en SiN_x . Nous montrerons l'influence de la préparation de surface, des paramètres de croissance et du motif sur l'efficacité de la croissance sélective. Enfin, la dernière partie sera consacrée à la croissance d'hétérostructures radiales sur ces fils et à l'étude de leurs propriétés optiques par cathodoluminescence.

II.1. L'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE)

L'épitaxie MOVPE est une technique de croissance développée dans les années 1960 qui permet l'élaboration de matériaux semiconducteurs sur un substrat de même nature (homoépitaxie) ou non (hétéroépitaxie). Cette technique est aujourd'hui largement répandue dans l'industrie des semiconducteurs pour la fabrication de LED et de lasers ainsi que pour l'électronique de puissance. Elle permet de couvrir des surfaces importantes avec une grande efficacité en temps et en coût.

II.1.1. Principes de base de l'épitaxie MOVPE

Contrairement à la technique d'épitaxie par jets moléculaires (MBE), l'épitaxie MOVPE est gouvernée à la fois par des processus thermodynamiques (transport des précurseurs en phase gazeuse, échanges thermiques), chimiques (réaction des espèces en phase gazeuse) et cinétiques (vitesse de réaction et de diffusion). Les précurseurs apportant les atomes requis pour l'élaboration du cristal sont introduits dans le réacteur où ils se décomposent sous l'effet de la chaleur. Plusieurs processus ont alors lieu simultanément à l'intérieur du réacteur (Figure II.1):

- réaction des précurseurs en phase gazeuse et formations de produits intermédiaires.
- adsorption et diffusion des produits sur le substrat.
- incorporation des atomes au cristal.
- désorption des sous-produits des réactions.
- évacuation de ces sous-produits.

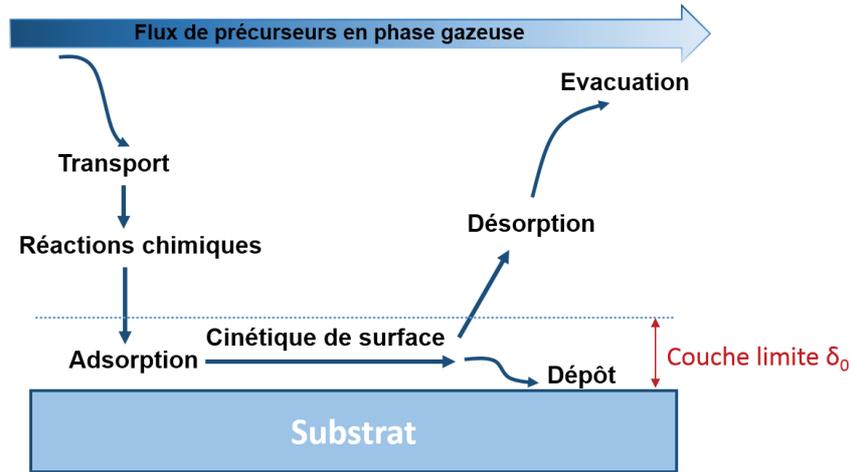


Figure II.1 – Schéma des différents processus ayant lieu pendant la croissance par MOVPE.

Une idée de la complexité des mécanismes mis en jeu est montrée dans les travaux de Ravasio *et al.* (Ravasio *et al.*, 2015) et Cardelino *et al.* (Cardelino *et al.*, 2003) où sont décrites les différentes chaînes de réactions chimiques en phase gazeuse aboutissant à la formation du GaN (Figure II.2).

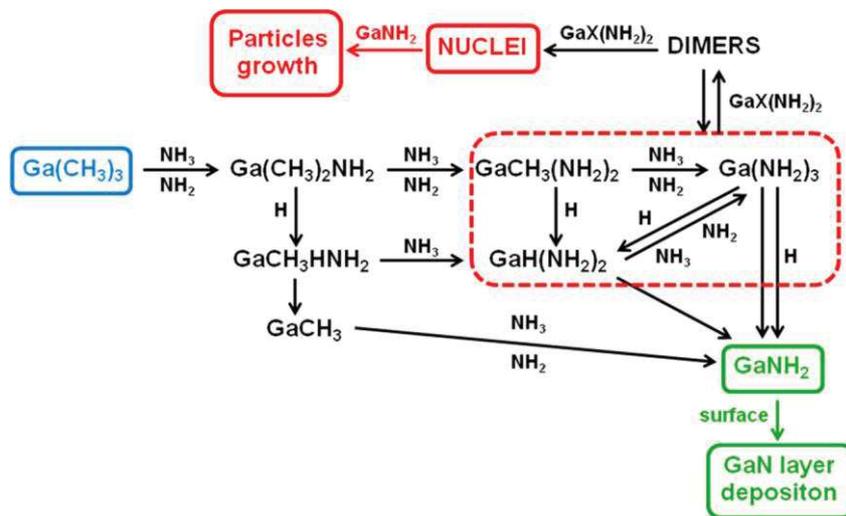


Figure II.2 – Principales chaînes de réactions en phase gazeuse pendant la croissance du GaN par MOVPE. Figure issue de la référence (Ravasio *et al.*, 2015).

Les processus d'adsorption et de diffusion ont lieu dans la région appelée couche limite et notée δ_0 . Elle est située directement au-dessus du substrat et s'étend jusqu'à la zone de concentration maximum de précurseurs en phase gazeuse.

II.1.2. Description du réacteur MOVPE

Les croissances réalisées dans cette thèse ont été effectuées dans un réacteur MOVPE à douchette à configuration verticale de la marque Aixtron (réacteur de type CCS : close-coupled showerhead). Le bâti de croissance illustré en Figure II.3 se compose des éléments suivants :

- le sas d'introduction des substrats.
- le réacteur (situé à l'intérieur d'une boîte à gants pour éviter la contamination du GaN par l'oxygène de l'air).
- le système électronique.
- l'interface pour la programmation et le lancement des recettes.
- les lignes d'arrivée de gaz.
- la zone de stockage des organométalliques dans des récipients appelés « bullers ».
- le refroidisseur.

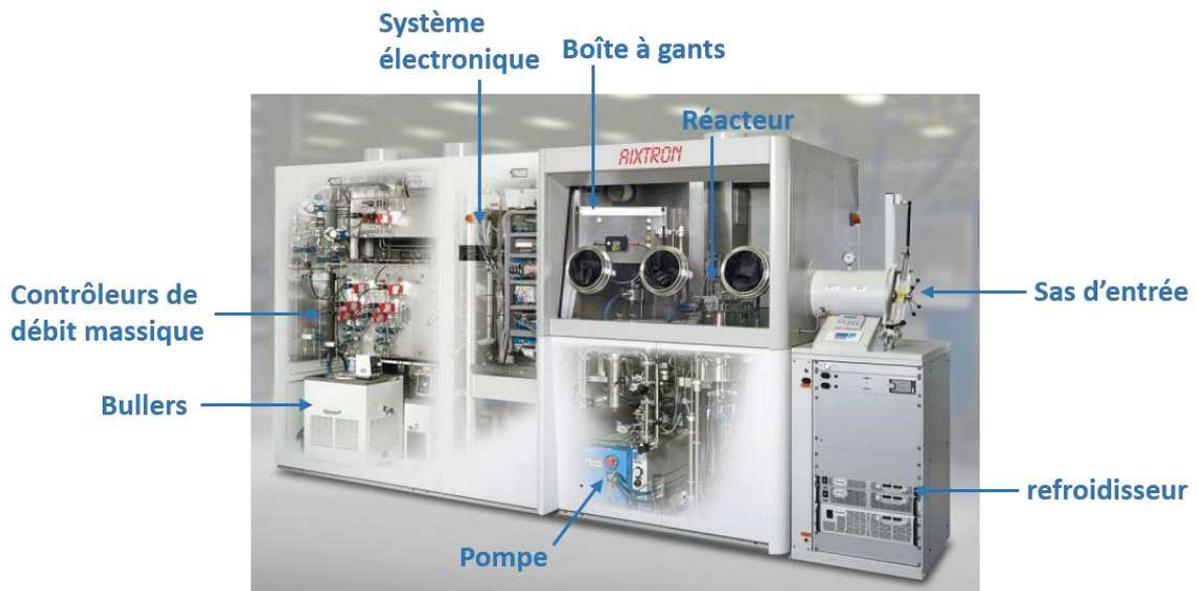


Figure II.3 – Bâti de croissance MOVPE Aixtron 3x2'' CCS. Source www.aixtron.com.

Une photographie du réacteur est présentée en Figure II.4. A l'intérieur se trouve un suscepteur en graphite recouvert d'une couche de SiC (100 μm) qui permet d'accueillir trois substrats 2". Sous le suscepteur se trouve le système de chauffage composé de spirales métalliques en tungstène qui forment plusieurs cercles concentriques (Figure II.4b). La température est ajustée en faisant varier le courant qui traverse ces filaments ; elle est mesurée au centre du four par un thermocouple. Le four possède 3 zones distinctes qui peuvent être contrôlées de manière indépendante pour une régulation homogène de la température sur

l'ensemble du suscepteur. La rotation du suscepteur (50 tours/min) participe aussi à l'homogénéisation de la température.

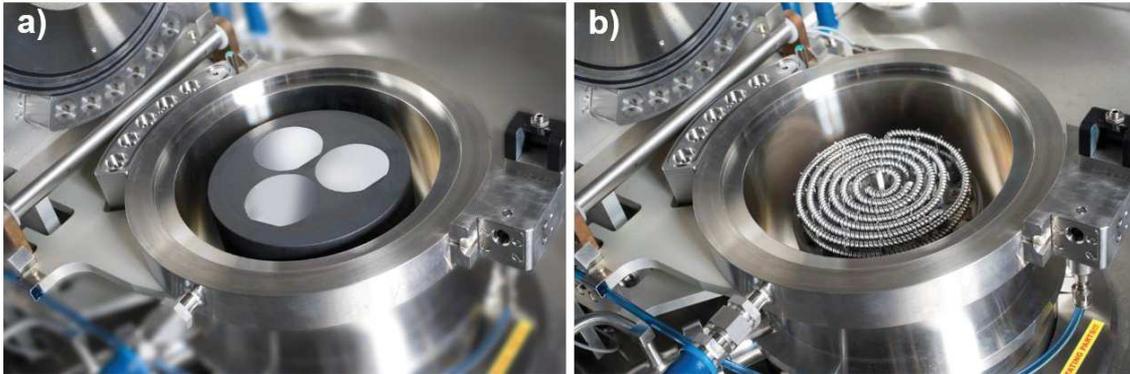


Figure II.4 – Photographies du réacteur ouvert montrant a) le suscepteur en graphite où sont positionnés trois substrats de saphir 2" b) le four composé de spirales métalliques en tungstène. Source www.aixtron.com.

Dans ce type de réacteur, l'injection des gaz se fait dans la direction perpendiculaire au substrat. Le système d'injection comprend une douchette directement intégrée dans la porte du réacteur et composée d'une multitude d'orifices qui permettent un acheminement séparé des différents précurseurs. La proximité entre l'arrivée des gaz et le suscepteur (11 mm) et l'introduction séparée des précurseurs permettent de minimiser les pré-réactions en phase gazeuse en évitant la mise en contact des précurseurs et des hydrures durant le transport. Enfin, pour éviter la condensation des espèces sur les parois du réacteur, celles-ci ainsi que le système d'injection sont maintenus à des températures inférieures à 100°C par un circuit de chauffage/refroidissement à eau stabilisé à 50°C.

La croissance du GaN et de ses alliages requiert deux types de précurseurs. D'une part l'ammoniac (NH_3), et d'autre part les organométalliques : le triméthyl-gallium ($\text{TMGa}-(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$), -indium (TMIIn), -aluminium (TMAI) et le triéthyl-gallium (TEGa)³. Le dopage de type n est apporté par l'addition de silane (SiH_4) et celui de type p par le bis(cyclopentadiényl)magnésium (CP_2Mg). Les organométalliques sont stockés sous forme liquide dans des récipients en aciers appelés « bullers » maintenus à température constante pour contrôler leur pression de vapeur. L'acheminement des organométalliques à l'intérieur du réacteur est assuré par les gaz porteurs (azote (N_2), hydrogène (H_2) ou un mélange des deux). Le gaz porteur traverse le buller, collecte les molécules organométalliques avant d'être transporté vers le réacteur. Des régulateurs de

³ Le TEGa est utilisé à la place du TMGa pendant la croissance des puits InGaN à basse température car il possède une plus faible température de décomposition. De plus, l'utilisation du TEGa réduit l'incorporation de carbone (Saxler et al., 1997). Enfin, dans notre système, le régulateur de débit massique du TEGa permet l'injection d'un flux de précurseurs réduit par rapport à celui du TMGa.

débit massique permettent de contrôler la quantité d'organométalliques injectée et en pratique on connaît le nombre de moles injectées dans la chambre. La pression à l'intérieur du réacteur est régulée par une pompe et une vanne papillon ; elle peut aller de quelques dizaines de millibars à la pression atmosphérique. Cette pompe permet également l'évacuation des sous-produits des réactions vers des filtres et le système d'épuration.

II.1.3. Régimes de croissance

En MOVPE, on distingue trois régimes de croissance en fonction de la température comme illustré en Figure II.5 :

- Le régime contrôlé par la cinétique (I) : à basse température, la vitesse de croissance dépend de la cinétique des réactions chimiques et en particulier de la cinétique de désorption du CH_3 . Elle croît avec la température et suit la loi exponentielle suivante:

$$V \propto \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)$$

où ΔE représente l'énergie d'activation ; R , la constante des gaz parfaits et T , la température.

- Le régime contrôlé par le transport de matière (II) : avec l'augmentation de la température, la vitesse de croissance devient limitée par le transport des espèces en phase gazeuse. Dans ce régime, la vitesse de croissance est indépendante de la température. Pour l'épitaxie de composés III-N, la vitesse est proportionnelle au flux de précurseurs d'éléments III car leur pression partielle est très inférieure à celle du précurseur de l'azote. En effet, le taux de dissociation du NH_3 étant très faible, il est nécessaire de travailler sous un flux de NH_3 très élevé (500-5000 sccm) et à haute température. Dans le cas de la diffusion au travers d'une couche limite, le flux de précurseurs d'éléments III est donné par la relation :

$$J_{III} = \frac{D(P_{III}^* - P_{III}^i)}{RT\delta_0}$$

où D est le coefficient de diffusion ; R , la constante des gaz parfaits ; P_{III}^* et P_{III}^i , la pression partielle du précurseur d'élément III à l'entrée du réacteur et à l'interface respectivement et δ_0 , l'épaisseur de la couche limite.

- Le régime contrôlé par la thermodynamique (III) : Au-delà d'une certaine température la vitesse d'évaporation devient supérieure à la vitesse de dépôt. A cela s'ajoute, l'augmentation du taux de pré-réactions en phase gazeuse et une gravure plus importante qui contribuent à diminuer la vitesse de croissance.

Les températures typiques de croissance dans cette thèse se situent dans la gamme 1000-1050°C, c'est-à-dire à la limite entre les régimes II et III.

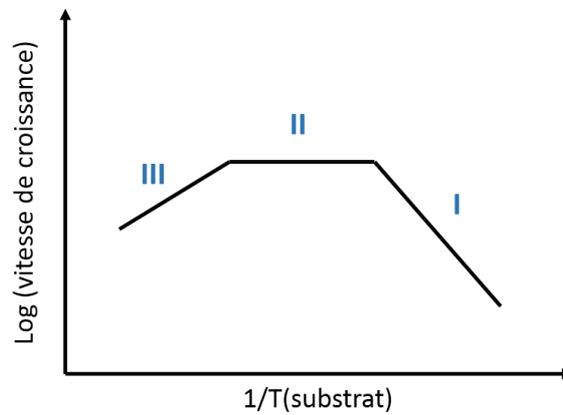


Figure II.5 – Vitesse de croissance en MOVPE en fonction de la température.

II.2. Croissance auto-assemblée de fils de GaN par MOVPE

La croissance auto-assemblée de fils de GaN par MOVPE a été développée dans notre équipe depuis 2007 avec les travaux de thèse de Robert Koester, Xiaojun Chen et Damien Salomon (Koester, 2010; Koester et al., 2010; Chen, 2011; Salomon, 2012). Ce procédé de croissance repose sur les points-clés suivants (Eymery et al., 2013; Eymery and Le Si Dang, 2015):

- une préparation de surface spécifique permettant la formation de nucléats de GaN plats, hexagonaux et de polarité N.
- un faible ratio V/III pour limiter la croissance latérale.
- l'injection de silane pendant la croissance pour favoriser la croissance verticale.

➤ Préparation de surface

La croissance est réalisée sur substrat de saphir *c* (0001) désorienté de 0,3° fournis par Kyocera. Le substrat est d'abord nettoyé par un recuit sous hydrogène à haute température (1080°C) de 20 minutes pour éliminer les impuretés. Ensuite, une étape de nitruration sous NH₃ de quelques minutes permet de former une fine couche (~1,5 nm) d'Al(O)N (Grandjean et al., 1996; Vennéguès and Beaumont, 1999). Une couche de SiN_x d'environ 2 nm est ensuite déposée *in situ* et recuite sous 4000 sccm de NH₃ pendant 500 s. Ce recuit est essentiel pour la formation de nucléats plats et hexagonaux à polarité N qui permettront la croissance ultérieure de fils verticaux.

➤ Ratio V/III

Les fils de GaN sont crûs sous N₂ en injectant simultanément un flux de TMGa et de NH₃ égal à 135 et 6700 μmol/min respectivement ce qui correspond à un ratio V/III de 50. Ce ratio, très inférieur à celui couramment utilisé pour la croissance de couches de GaN planaires (>1000), permet de limiter la croissance latérale et de favoriser une géométrie filaire.

➤ Injection de silane

Pour promouvoir la croissance verticale des fils dans la direction $-c$ et atteindre des rapports d'aspect élevés (> 10), un flux de silane égal à 258 nmol/min est injecté pendant la croissance. Haffouz *et al.* ont été les premiers à observer l'influence du silane sur la croissance latérale de structures de GaN (Haffouz et al., 1998). L'injection d'un flux de silane, supérieur à une valeur seuil estimée autour 200 nmol/min dans nos conditions de croissance, entraîne la création d'une fine couche de passivation de SiN_x sur les facettes m des fils qui limite la croissance latérale permettant aux fils de conserver un diamètre constant (Eymery et al., 2012). Cette couche de SiN_x a été mise en évidence par des mesures Tof-SIMS (Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol) sur fil unique qui ont révélé une grande teneur en Si sur les bords (Chen, 2011). Suite à l'arrêt du flux de silane après quelques minutes de croissance, les fils continuent à croître sans modification de leur diamètre. On observe ensuite une saturation de la hauteur des fils autour de 30 μm . Pour expliquer la conservation du diamètre des fils, nous faisons l'hypothèse que le réservoir de silicium créé dans le réacteur pendant la croissance du premier segment est suffisant pour minimiser la croissance latérale pendant l'étape sans silane avant d'être consommé. La passivation du segment de GaN crû après l'arrêt du silane est moins efficace car on redescend en-dessous de la valeur seuil. Il est alors possible de réaliser sur ce segment la croissance d'hétérostructures InGaN/GaN comme on le verra en section II.6. L'influence du silane sur la morphologie des fils de GaN a été confirmée par les équipes de A. Waag et C. Tessarek (Wang et al., 2013b; Tessarek et al., 2014; Hartmann et al., 2015). Des mesures TEM et EDX ont notamment mis en évidence la formation d'une fine couche ayant une concentration plus élevée en Si sur la surface externe des fils. Des mesures électriques (Tchoulfian et al., 2013) et optiques (Salomon, 2012) ont permis d'estimer la concentration de porteurs due au dopage silicium à 10^{20} cm^{-3} pour le premier segment crû sous injection de silane et à 10^{19} cm^{-3} pour le segment crû après l'arrêt du flux de silane. La Figure II.6 présente une image MEB de fil de GaN auto-assemblés épitaxiés sur saphir.

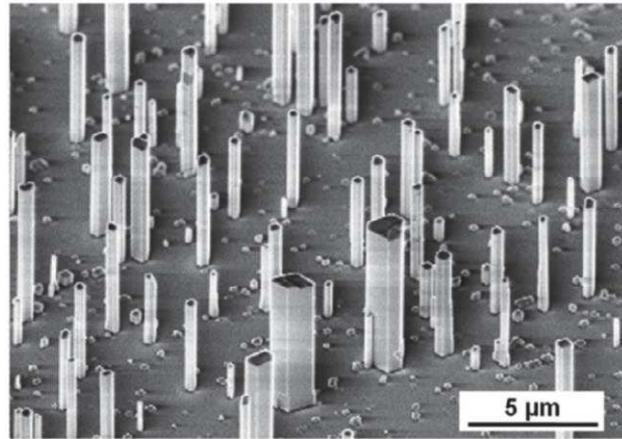


Figure II.6 – Image MEB (45°) de fils de GaN auto-assemblés crûs sans catalyseur sur saphir c par MOVPE. Figure issue de la référence (Koester et al., 2010).

L'objectif des travaux présentés en section II.4 a été d'adapter ce procédé de croissance auto-assemblée pour réaliser la croissance sélective de fils de GaN à travers un masque diélectrique. J'ai mis au point la fabrication du masque de croissance à l'IEF et j'ai ensuite effectué l'optimisation du procédé de croissance sélective à l'INAC.

II.3. Revue des différents procédés de croissance sélective de fils GaN par MOVPE

Avant de détailler le procédé de croissance sélective mis au point dans cette thèse, nous allons tout d'abord présenter les points-clés des principales méthodes développées à ce jour pour l'épitaxie sélective de fils de GaN. Ces procédés de croissance peuvent être classés en trois catégories : la croissance pulsée, la croissance sous faible flux et la croissance sous mélange hydrogène/azote et injection de silane (Eymery, 2014).

II.3.1. Croissance sélective pulsée

La première démonstration de croissance sélective pulsée a été réalisée par l'équipe américaine d'Hersee en 2006 (Figure II.7a). Cette méthode est basée sur l'alternance des flux de précurseurs pendant la croissance. Celle-ci est alors composée de plusieurs cycles incluant des périodes d'injection et d'arrêt de TMGa et de NH₃. Plusieurs groupes ont suivi cette voie avec des variantes sur les temps d'injection et d'arrêt des flux de précurseurs. On peut citer notamment le groupe de Dapkus de l'université de Californie du Sud qui a réalisé la croissance sélective de nanofils de petit diamètre (~ 150 nm) sur template de GaN sous N₂ (Figure II.7b) et mis en évidence l'influence de l'arrêt des flux de précurseurs sur la morphologie des fils (Lin et al., 2012). L'arrêt du flux de TMGa restreint la croissance latérale en permettant la désorption des atomes de Ga des plans *m* tandis que l'arrêt du flux de NH₃ permet de conserver une géométrie verticale en empêchant la passivation des plans semi-polaires {1 $\bar{1}$ 01} par l'hydrogène issu de la décomposition du NH₃. Ces observations ont été confirmées par les études systématiques menées par les groupes japonais et coréen d'Amano et de Lee (Jung et al., 2014). Un exemple de croissance organisée sur template de GaN est présenté en Figure II.7c. La croissance pulsée permet donc l'épitaxie sélective de réseaux denses de fils de faible diamètre (100-300 nm) présentant une bonne uniformité. Néanmoins, si l'alternance des flux permet de limiter la croissance latérale, elle réduit considérablement la vitesse de croissance qui n'excède pas 1 μ m/h. De plus l'augmentation du nombre de paramètres rend l'optimisation d'une telle croissance beaucoup plus complexe par rapport à une croissance sous flux continu.

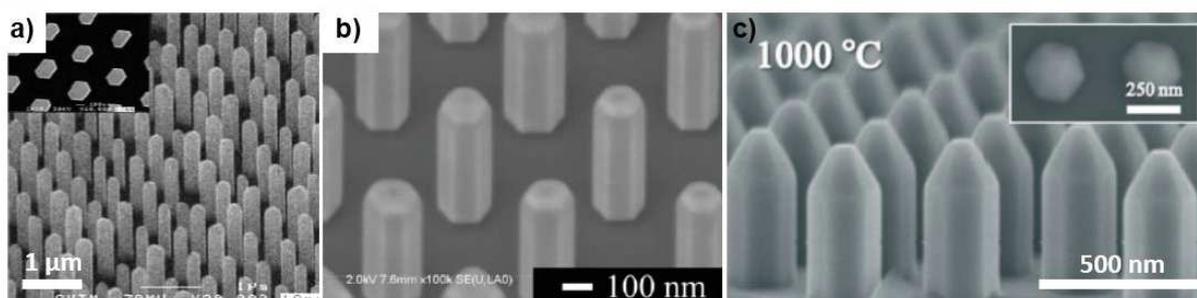


Figure II.7 – Images MEB de croissances sélective pulsée de fils de GaN sur template de GaN sur saphir. Reproduit à partir de (a) (Hersee et al., 2006), (b) (Lin et al., 2012), (c) (Jung et al., 2014).

II.3.2. Croissance sélective sous faible flux de précurseurs

La croissance de fils de GaN sous faible flux a d’abord été développée suivant un processus auto-assemblé dans notre laboratoire par Xiaojun Chen (Chen, 2011). Ce procédé de croissance permet d’obtenir des fils de très faible diamètre ($\sim 100\text{-}200\text{ nm}$) présentant de très bonnes qualités optiques (Chen et al., 2011b). La croissance de fils organisés suivant cette méthode a été développée l’année suivante par l’équipe japonaise d’Arakawa de l’université de Tokyo (Choi et al., 2012). Des nanofils de très petit diamètre ($\sim 50\text{ nm}$) et à grand rapport d’aspect (~ 30) ont été crûs sur template de GaN en utilisant de faibles flux de précurseurs afin de minimiser la croissance latérale (NH_3 : 1 mmol/min et TMGa : $8\text{ }\mu\text{mol/min}$, ratio V/III = 130) (voir Figure II.8a). Les études systématiques menées ensuite par l’équipe française du CRHEA (Coulon et al., 2015) (Figure II.8b) et celle de Dapkus (Lin et al., 2014) (Figure II.8c) ont montré qu’une croissance à haute température ($\sim 1100^\circ\text{C}$), un faible ratio V/III et des conditions riches en Ga sont favorables à la croissance verticale des nanofils. Dans le cas d’une croissance sous flux continu, l’injection simultanée des flux de TMGa et de NH_3 permet d’atteindre des vitesses de croissance allant jusqu’à $20\text{ }\mu\text{m/h}$.

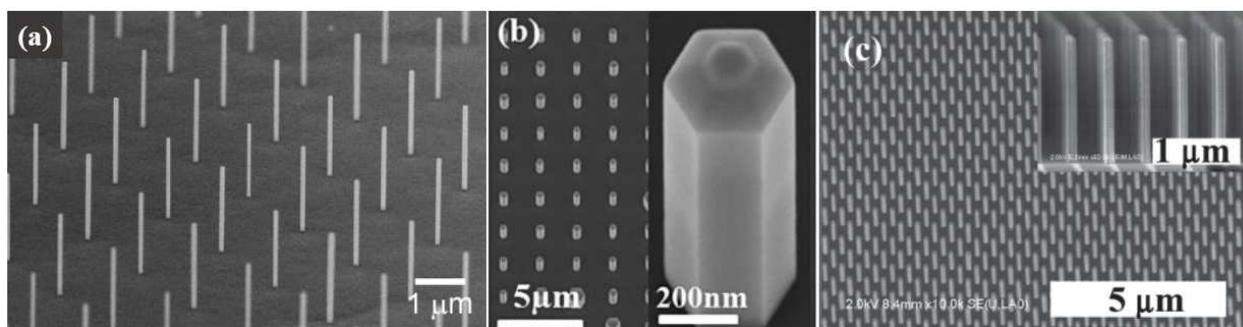


Figure II.8 – Images MEB de fils de GaN crûs sous faible flux de précurseurs sur template de GaN. Reproduit à partir de (a) (Choi et al., 2012), (b) (Coulon et al., 2015), (c) (Lin et al., 2014).

II.3.3. Croissance sélective sous hydrogène

Un troisième procédé de croissance sélective sur saphir (fils de polarité N) et template de GaN (fils de polarité Ga) a été mis au point par l'équipe d'Andreas Waag de l'université allemande de Braunschweig. Leurs conditions de croissance se caractérisent par l'utilisation d'un rapport H_2/N_2 élevé (2 :1) pour la composition du gaz porteur (Bergbauer et al., 2010; Li et al., 2013b; Wang et al., 2014). La gravure du GaN (notamment des plans r) par l'hydrogène permet d'empêcher la formation de pyramides et de réduire la croissance latérale tandis que la passivation des facettes m par la formation de SiN_x prévient le dépôt de GaN sur les plans m . Pour augmenter la longueur des fils ainsi que leur rapport d'aspect, les travaux suivants ont combiné l'hydrogène à l'injection de silane (Wang et al., 2013b). Des vitesses de croissance verticale atteignant $30 \mu\text{m/h}$ ont ainsi été obtenues. Des réseaux de fils à rapport d'aspect avoisinant 10 ont été crûs par cette méthode sur saphir et template de GaN. Les images MEB de ces fils sont présentées en Figure II.9. Foltynski *et al.* ont aussi utilisé le silane pour accroître la vitesse de croissance verticale et augmenter le rapport d'aspect de microfils de GaN crûs sur Si (111) (Foltynski et al., 2015).

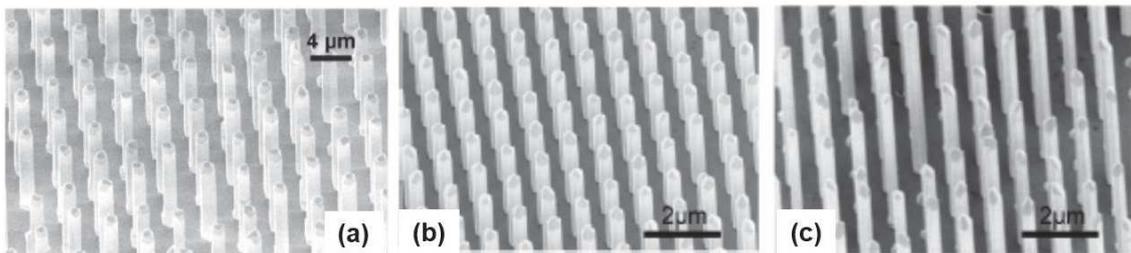


Figure II.9 – Images MEB de fils de GaN crûs sous flux continu de précurseurs avec injection d'hydrogène et de silane. (a) Croissance sélective sur saphir avec un ratio $H_2:N_2 = 2:1$. Croissance sélective sur template de GaN sous H_2 uniquement et avec (b) 80 nmol/min de silane et (c) 165 nmol/min de silane. Reproduit à partir de (a) (Wang et al., 2014), (b) et (c) (Wang et al., 2013b).

II.4. Optimisation des étapes de croissance sélective de fils de GaN sur saphir

Cette partie traite de l'optimisation du procédé de croissance sélective de fils de GaN sur saphir par MOVPE basé sur la méthode de croissance de fils auto-assemblés. Ayant déjà une expérience de la croissance auto-assemblée sur saphir, celui-ci a été préféré au GaN pour réaliser cette étude. On note que dans le cas de composants flexibles où les fils sont séparés de leur substrat, la conduction ne s'effectue plus par celui-ci (cf Chapitre V). L'épitaxie d'une couche de GaN n'est donc pas nécessaire pour assurer l'injection électrique. Après avoir décrit la fabrication du masque de croissance, nous étudierons en détail les différentes étapes nécessaires à la croissance sélective de fils de GaN sur saphir.

II.4.1. Réalisation du masque de croissance

La croissance sélective a été réalisée en utilisant un masque diélectrique en SiN_x . Les étapes de fabrication de ce masque, illustrées en Figure II.10a, sont les suivantes :

- Nettoyage du substrat avec une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ (2:1).
- Dépôt d'une couche de SiN_x d'épaisseur nominale 50 nm par PECVD à 300°C sur le substrat de saphir.
- Définition des ouvertures par lithographie optique standard ($\sigma=350\text{-}450$ nm) ou avec des UV profonds ($\lambda=240\text{-}260$ nm).
- Gravure sèche des motifs à base de molécules fluorées (CF_4 et CHF_3).
- Rinçage acétone/isopropanol pour dissoudre la résine et nettoyer le masque.

Les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus avec deux masques différents :

- Masque a : ouvertures de diamètre égal à 3 μm espacées de 20 μm
- Masque b : ouvertures de diamètre égal à 1 μm espacées de 5 μm .

Dans les deux cas, les trous sont disposés suivant un réseau hexagonal afin de conserver une distance identique entre les ouvertures les plus proches et de reproduire la symétrie du cristal. La Figure II.10b-c présente des images MEB du masque a.

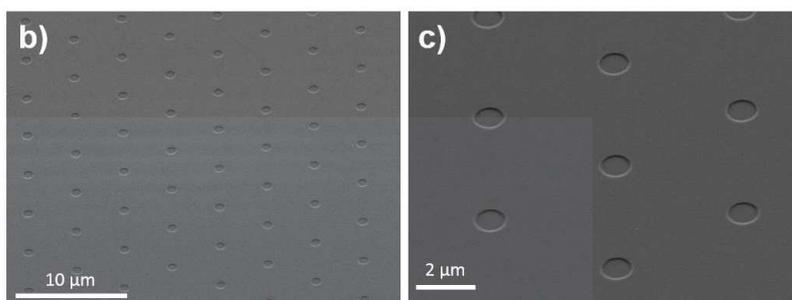
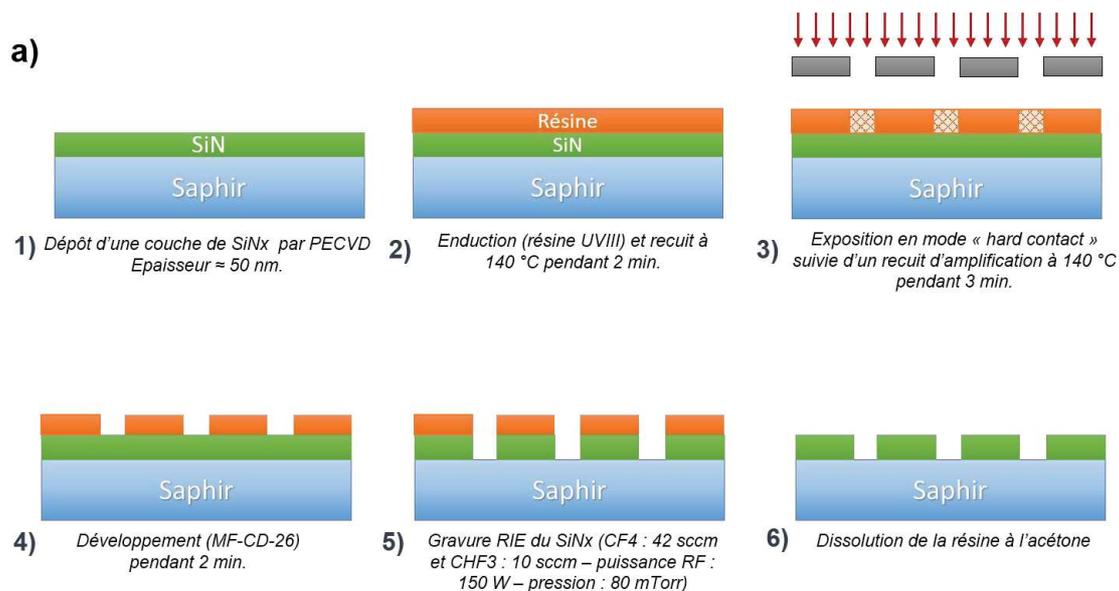


Figure II.10 – a) Étapes de fabrication du masque de croissance en SiN_x par lithographie optique aux UV profonds. b-c) Images MEB d'un masque de SiN_x sur substrat de saphir réalisé par lithographie optique. Le diamètre et l'espacement des ouvertures est respectivement de 1 et 5 µm.

La croissance MOVPE fait intervenir de nombreux paramètres : la température, la pression, le flux des précurseurs (TMGa et NH₃) et leur ratio ainsi que le flux des gaz porteurs (H₂ et N₂). Sachant qu'une croissance comprend au minimum 5 étapes successives, l'optimisation d'une recette peut engendrer un nombre d'essais gigantesque. Afin de limiter le nombre de croissances, notre démarche a consisté à trouver les paramètres clés pour chaque étape de la recette. Par souci d'économie des substrats, il n'a pas été possible de mener une étude systématique étudiant la variation de chaque paramètre clé.

II.4.2. Préparation de surface

Nous avons observé que la qualité de l'interface GaN/saphir est cruciale pour obtenir une couche de nucléation homogène dans l'ouverture. La réalisation d'une gravure HF avant

l'introduction du substrat dans le réacteur permet d'améliorer la propreté de l'interface en éliminant les résidus de la gravure sèche (résidus de SiN_x notamment) et par conséquent la reproductibilité des croissances. Cette gravure d'une dizaine de secondes est effectuée en utilisant une solution très diluée d'HF (1 :200). La Figure II.11 montre l'impact du nettoyage HF sur la morphologie de la couche de remplissage. On voit clairement que la gravure HF permet d'obtenir une couche de remplissage homogène qui couvre complètement l'ouverture. En l'absence de nettoyage HF, la croissance a lieu préférentiellement sur les bords du trou avec un remplissage hétérogène de l'ouverture.

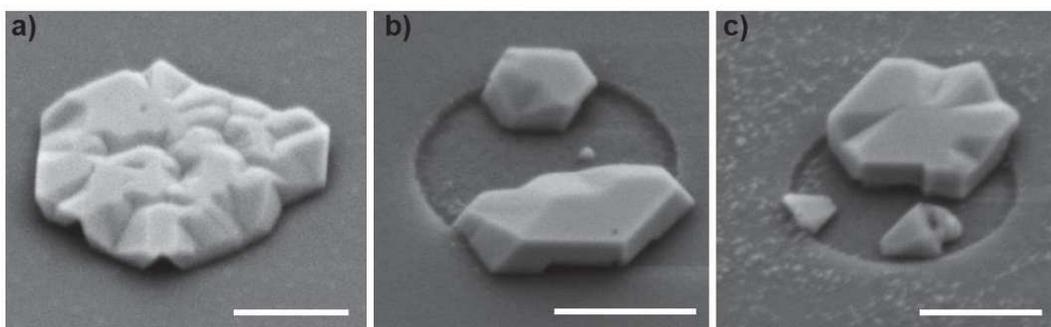


Figure II.11 – Image MEB (45°) de la couche de remplissage (a) avec et (b), (c) sans nettoyage du masque avec une solution diluée d'HF. La barre d'échelle vaut 500 nm.

Les substrats subissent un second nettoyage dans le réacteur sous la forme d'un recuit à 1080°C pendant 20 min (comme dans le cas des croissances auto-assemblées). Ce recuit est suivi d'une étape de nitruration de deux minutes sous 2000 sccm de NH_3 pour contrôler la polarité par la formation d'une couche d' Al(O)N à l'intérieur des ouvertures.

II.4.3. Etape de remplissage

La première étape de croissance consiste à former une couche planaire de GaN dans chaque ouverture. La morphologie de la couche de remplissage est cruciale car elle détermine l'orientation ultérieure des fils. Notre but a donc été de trouver les conditions favorables à l'obtention d'une couche de remplissage plane afin d'initier la croissance de fils verticaux.

Les conditions de croissance pour cette étape sont basées sur les travaux précédents de X. Chen qui a débuté l'étude de la croissance sélective de nanofils et de nanostructures de GaN sur saphir dans notre groupe (Chen et al., 2011c). Afin d'obtenir un remplissage homogène dans

toutes les ouvertures, cette étape est effectuée à basse température (950°C) et basse pression (200 mbar). En effet, la longueur de diffusion des espèces diminuant avec la température (Sakata and Komatsu, 2000), une croissance à basse température permet d'éviter le remplissage préférentiel de certaines ouvertures par des effets de diffusion à longue distance. Parallèlement, la pression est réduite pour limiter l'apport de matière dans chaque ouverture. La Figure II.12 compare le résultat obtenu avec et sans étape de remplissage. Il apparaît clairement que cette étape est essentielle pour parvenir à une croissance de fils verticaux. Lorsqu'on omet cette étape, la majorité des ouvertures reste vide ; la matière se dépose préférentiellement dans certaines ouvertures ce qui aboutit à la formation de microstructures aux formes hétérogènes.

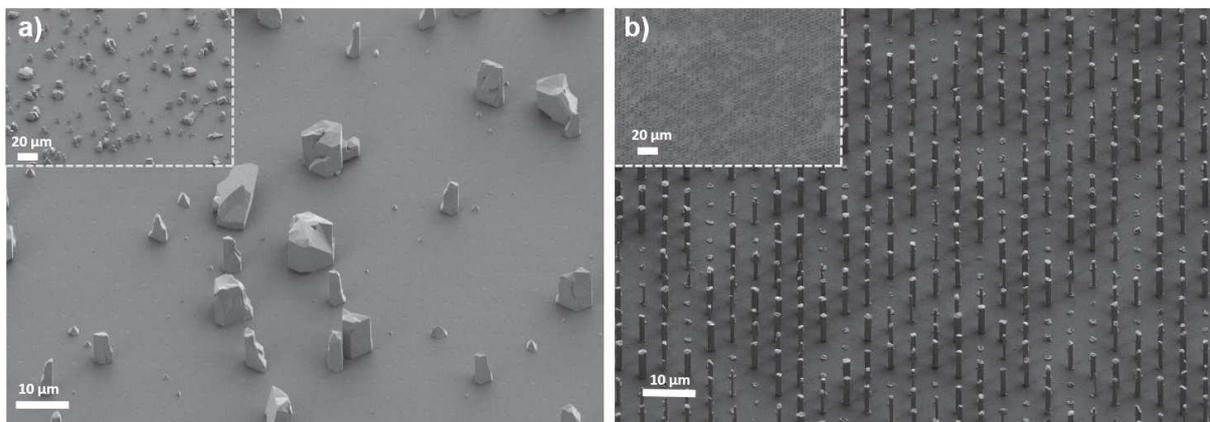


Figure II.12 – Images MEB (45°) montrant l'influence de l'étape de remplissage sur la croissance des fils de GaN. a) Croissance de fils sans étape de remplissage préalable. b) Croissance de fils après une étape de remplissage à 950°C et 200 mbar. Diamètre = 1 μm – Espacement = 5 μm . Les inserts montrent les mêmes échantillons à faible grossissement.

Afin de favoriser une croissance planaire dans les ouvertures, un ratio V/III élevé (≈ 990) est préférable. La Figure II.13a-b montre l'influence du ratio V/III sur la morphologie de la couche de remplissage. A faible ratio V/III, la couche est composée de plusieurs cristaux hexagonaux orientés aléatoirement. En augmentant le ratio, les cristaux deviennent plus petits et coalescent entre eux pour former un piédestal plus ou moins homogène. On observe la présence de recroissances secondaires dans le cas de l'échantillon b qui sont probablement dues à la présence d'impuretés sur le masque. Malgré l'augmentation du ratio V/III, on constate que la couche de remplissage reste assez épaisse. Pour diminuer la quantité de matière incorporée dans chaque ouverture on peut jouer sur le flux de TMGa et la durée. Augmenter la température permettrait aussi de favoriser l'évaporation du GaN mais cela se ferait au détriment du taux de remplissage. Nous avons donc choisi de diminuer la durée de cette étape de 100 s à 40 s. La Figure II.13c montre qu'on parvient effectivement à amincir la couche de remplissage. On

remarque que cette couche de remplissage présente des zones sombres en certains endroits qui pourraient correspondre à un dépôt de Ga pur. En raison d'une différence de paramètre de maille de 16 % entre le GaN et le saphir, la couche est aussi traversée par de nombreuses dislocations qui émergent en surface. Il faut préciser que l'optimisation de cette étape a été réalisée avant les études réalisées sur la préparation de surface avec le HF. Or nous avons montré en section II.4.2 que cette dernière améliorerait la morphologie de la couche de remplissage.

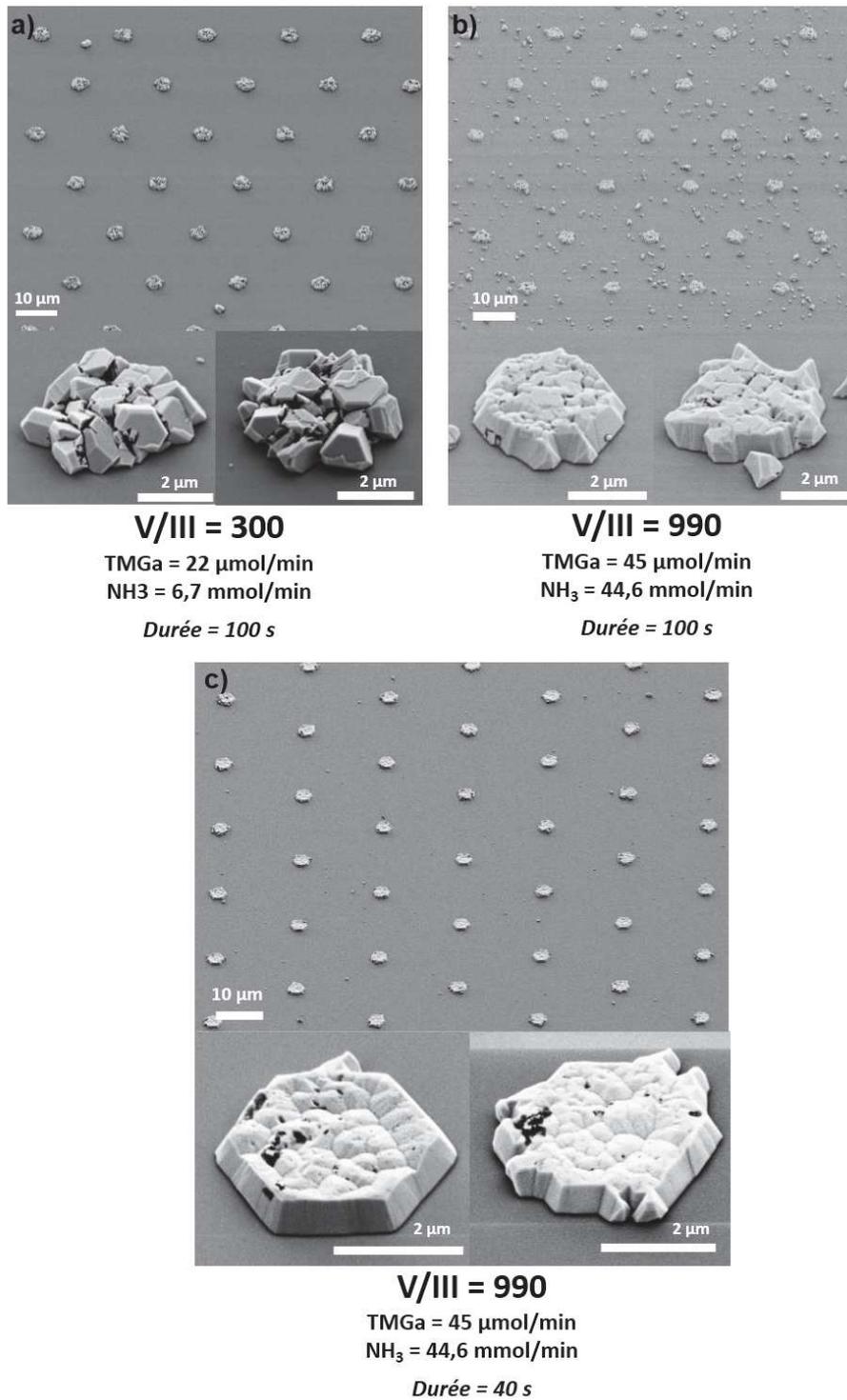


Figure II.13 – Images MEB (45°) de la couche de remplissage pour différents ratios V/III. a) Ratio V/III = 300. b) Ratio V/III = 990. La durée de croissance est de 100 s. Image MEB (45°) de la couche de remplissage pour une durée de croissance de 40 s. Motif : diamètre = 3 μm / espacement = 20 μm.

II.4.4. Croissance des fils de GaN

Les paramètres de croissance utilisés pour la croissance des fils sont très proches de ceux employés pour la croissance auto-assemblée. Les fils sont crûs à 1040°C sous injection de 135 μmol de TMGa, 67 mmol/min de NH_3 (soit un ratio V/III = 50) et 258 nmol/min de silane.

- **Nucléation des fils**

La Figure II.14 détaille les étapes de croissance d'un fil. Un plateau de GaN est crû en premier lieu à basse température (950°C) dans les ouvertures. Puis, à haute température (1040°C), des nucléats plats et hexagonaux se forment sur le piédestal de GaN (étape 2) avant de coalescer pour constituer la base du fil (étape 3). La croissance verticale du fil (étape 4) est ensuite assurée grâce à l'injection de silane qui permet de créer une couche de passivation de SiN_x sur les plans m du fil. Les images MEB de la Figure II.14 montrent que du fait de la rugosité du piédestal de GaN, la continuité n'est pas totale entre celui-ci et la base du fil. Ce mode de croissance présente l'avantage de limiter la propagation au sein du fil des défauts et notamment des dislocations, ces dernières restant localisées dans la couche de remplissage. Si on parvient à casser les fils au-dessus de cette couche on peut obtenir des fils de très bonne qualité cristalline puisque les dislocations se courbent à la base des fils (Coulon et al., 2014)). Cette approche est intéressante pour la réalisation de dispositifs souples pour lesquels les fils sont détachés du substrat de croissance (voir chapitre V).

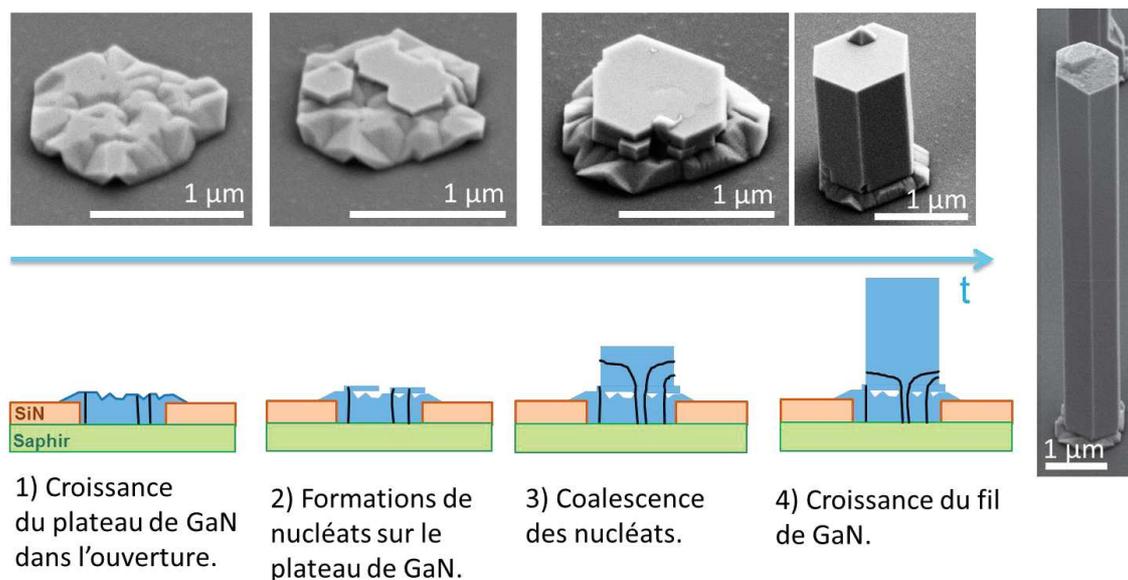


Figure II.14 – Images MEB (45°) et représentations schématiques des étapes de croissance d'un fil de GaN sur saphir par voie sélective.

On observe fréquemment la coexistence de germes à polarités Ga et N au sein de la même ouverture. La Figure II. 15 illustre ce cas de figure avec une couche présentant à la fois des cristaux de forme pyramidale, signature d'une polarité Ga, et des cristaux hexagonaux plans de polarité N (Chen et al., 2010). La croissance de cristaux de polarité Ga est à éviter car elle aboutit à la formation de facettes semi-polaires $\{1\bar{1}0n\}$ qui induisent une différence de morphologie entre les fils. De plus l'émergence de plans semi-polaires réduit fortement la vitesse de croissance verticale. La Figure II. 16 illustre les différentes morphologies de fils observées :

- fil de polarité N avec un sommet plan (Figure II. 16a); on constate souvent la présence d'une pyramide au sommet du fil qui dénote la présence d'une inversion de domaine au cœur du fil (Tessarek et al., 2013)
- fil de polarité N avec présence de facettes semi-polaires au sommet (Figure II. 16b)
- fil de polarité Ga avec plans semi-polaires dominants (Figure II. 16c).

Au sein des fils, les domaines de polarité Ga et N sont séparés par des parois d'anti-phase (*inversion domain boundaries* (IDB) en anglais). Une récente étude de ces IDB basée sur l'imagerie par diffraction cohérente aux rayons X en conditions de Bragg a permis de déterminer le déplacement des domaines Ga par rapport aux domaines N pour des microfils de GaN crûs par voie auto-assemblée. Ce déplacement s'élève à $(c/2 + 8)$ pm le long de l'axe c (Labat et al., 2015).

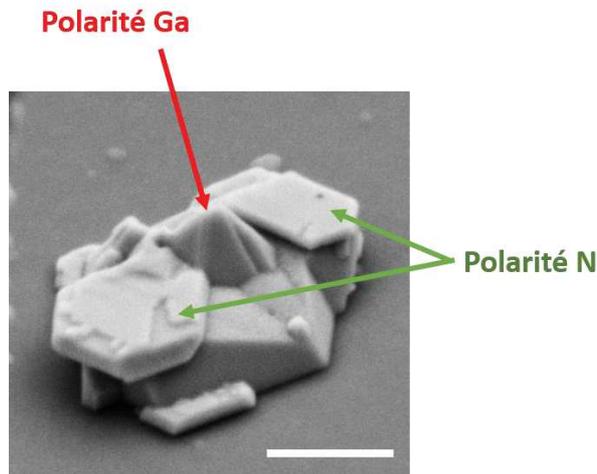


Figure II. 15 – Image MEB (45°) d'un piédestal de GaN présentant différentes polarités. La barre d'échelle vaut 500 nm.

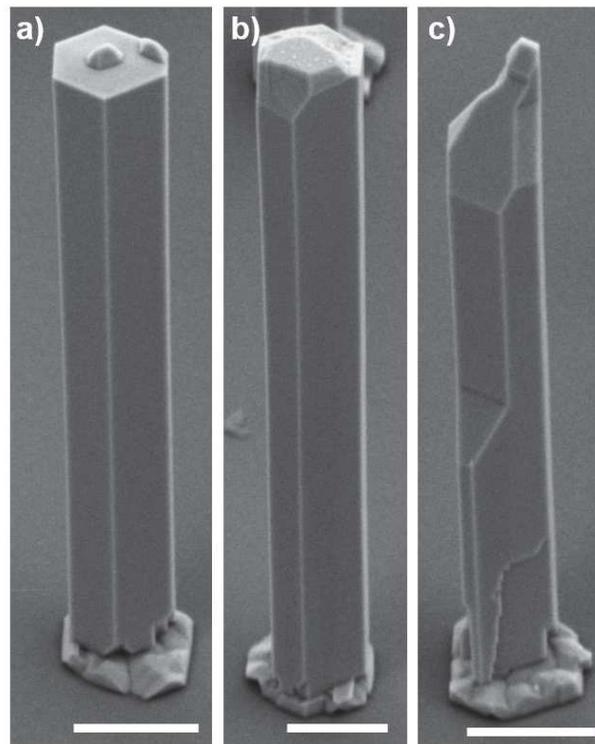


Figure II. 16 – Images MEB (45°) de fils de GaN crûs sur saphir illustrant les différentes morphologies dépendant de la polarité. Durée de croissance : 300 s. La barre d'échelle vaut 1 μm .

- **Influence de la pression**

Nous avons observé que la pression est un paramètre clé pour parvenir à une croissance de fils homogènes. Pour une pression similaire à celle utilisée dans le cas de croissances auto-assemblées, c'est-à-dire 800 mbar (T2201), le taux de remplissage est faible ($\sim 20\%$) comme le montre la Figure II.17a. En diminuant la pression à 500 mbar (T2205), on atteint un taux de remplissage beaucoup plus élevé, de l'ordre de 80 % comme illustré en Figure II.17b. Cette tendance pourrait s'expliquer par le fait qu'à basse pression, le taux de pré-réactions en phase gazeuse diminue, ce qui augmente le libre parcours moyen des espèces. Par conséquent, la quantité de matière effectivement déposée sur le substrat est plus importante et on évite ainsi les phénomènes de compétition entre les ouvertures qui aboutissent à une croissance sélective hétérogène. L'augmentation de la densité des fils à basse pression a pour conséquence une réduction de leur hauteur: la hauteur moyenne des fils passe de $18 \pm 6 \mu\text{m}$ à 800 mbar à $5,4 \pm 0,7 \mu\text{m}$ à 500 mbar. De plus, les distributions statistiques présentées en Figure II.18 montrent que les dimensions des fils sont plus homogènes à pression réduite. On constate en effet une réduction importante de la dispersion sur la hauteur des fils avec un écart-type qui diminue de $6 \mu\text{m}$ à 800 mbar à $0,7 \mu\text{m}$ à 500 mbar. Concernant le diamètre, l'écart-type est identique dans les deux cas; néanmoins le fait que l'on passe d'une distribution bimodale à 800 mbar à une distribution normale à 500 mbar traduit une amélioration de l'homogénéité du diamètre à 500

mbar. Si on compare le volume moyen de GaN déposé à 500 et 800 mbar⁴ (Tableau II.1), on constate que le volume déposé à 500 mbar est supérieur à celui déposé à 800 mbar ce qui va dans le sens d'un taux de pré-réactions en phase gazeuse plus important à haute pression.

Des essais à 300 mbar ont été réalisés et donnent des résultats similaires à ceux obtenus à 500 mbar. Une étude systématique en pression devra être menée afin de cerner plus précisément les conditions optimales de croissance. Par ailleurs, les résultats de croissances organisées réalisées sur substrat de GaN de polarité N (voir Annexe A) confirment la nécessité de réduire la pression pour obtenir une croissance sélective homogène.

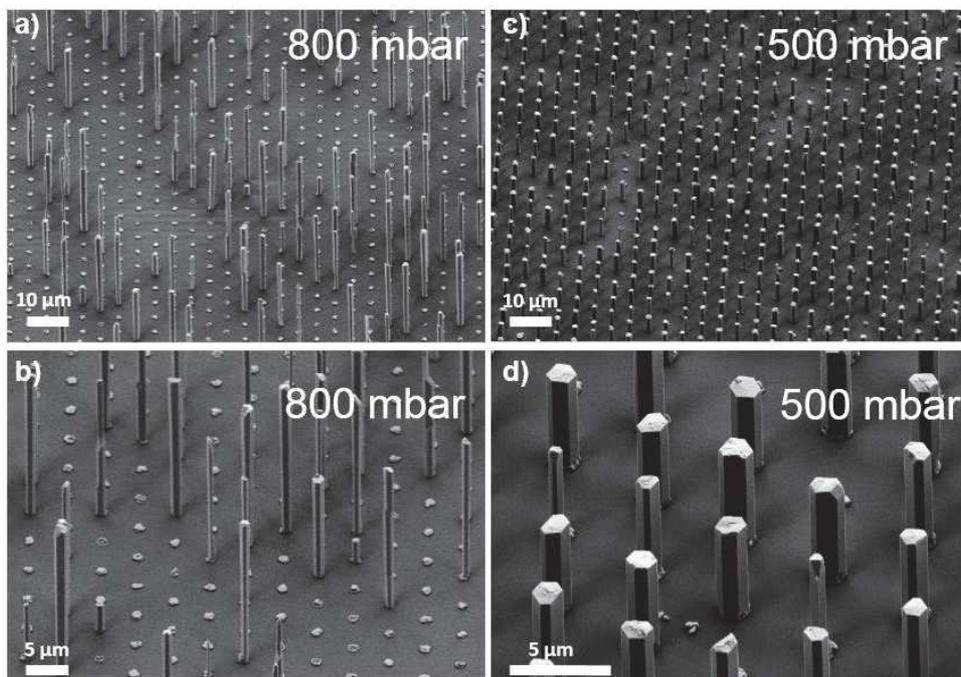


Figure II.17 – Images MEB (45°) montrant l'influence de la pression sur le taux de remplissage des ouvertures. a) et b) Pression = 800 mbar. c) et d) Pression = 500 mbar.

⁴ On considère une géométrie cylindrique pour le calcul du volume d'un fil.

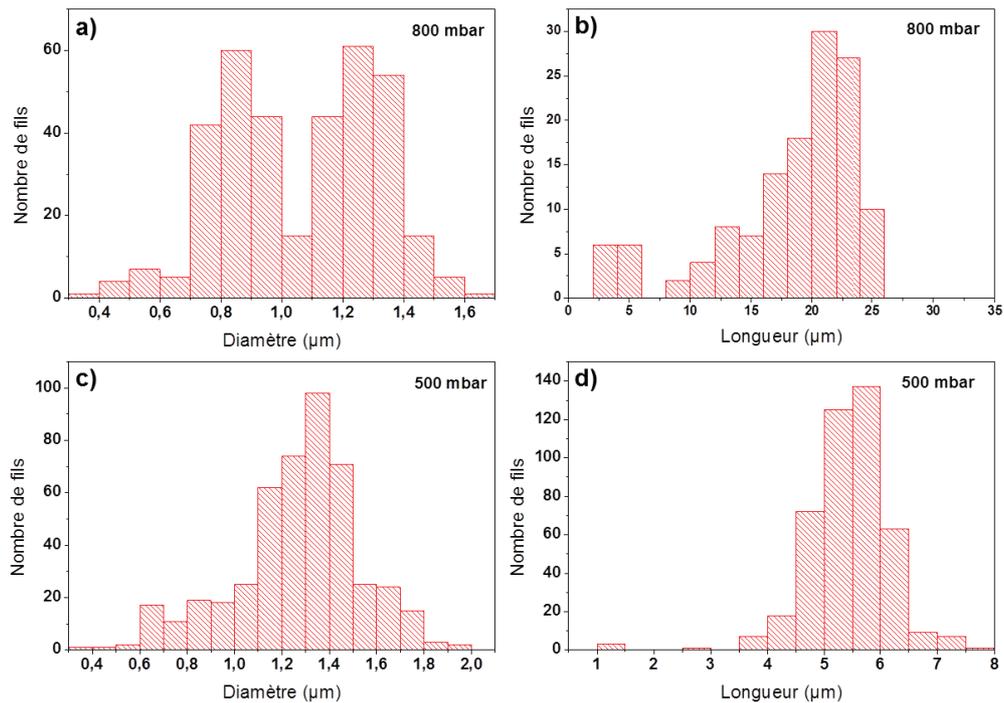


Figure II.18 – Distribution du diamètre et de la longueur des fils en fonction de la pression.

Tableau II.1 – Comparaison du volume moyen de GaN déposé à 500 et 800 mbar.

Pression	Diamètre moyen (µm)	Longueur moyenne (µm)	Taux de remplissage (%)	Volume moyen déposé sur 100 µm ² (µm ³)
500 mbar	1,3±0,3	5,4±0,7	80	573
800 mbar	1,1±0,3	18±6	20	342

II.4.5. Résumé des étapes clés de croissance sélective sur saphir

Dans cette partie, nous avons présenté les principaux résultats de notre étude sur la croissance sélective de fils de GaN sur saphir. Les paramètres clés permettant une croissance de fils homogènes sont les suivants :

- Une préparation de surface au HF visant à enlever les résidus de gravure.
- Une étape de remplissage à basse température et basse pression pour favoriser la croissance d'un fil dans chaque ouverture.
- La croissance des fils à pression réduite pour garantir un taux de remplissage élevé et uniformiser la hauteur des fils.

II.5. Etude de l'influence du motif sur la croissance sélective

La réussite de la croissance sélective dépend de l'adéquation entre les conditions de croissance et le motif du masque. On peut choisir d'optimiser les conditions de croissances à partir d'un motif fixé (c'est ce qui a été fait dans la partie précédente) ou bien tester différents motifs afin de déterminer la combinaison diamètre-espacement qui permet de parvenir à une croissance sélective homogène pour des conditions de croissances données. C'est cette deuxième stratégie que nous allons suivre dans cette partie en faisant varier les dimensions du motif.

Le masque de croissance en SiN_x (épaisseur ≈ 50 nm) a été réalisé par lithographie électronique par Dai Xing, post-doctorante à l'IEF. Le masque, représenté schématiquement en Figure II.19, est composé de plusieurs zones possédant chacune une combinaison diamètre-espacement spécifique (par l'espacement on sous-entend la distance bord à bord).

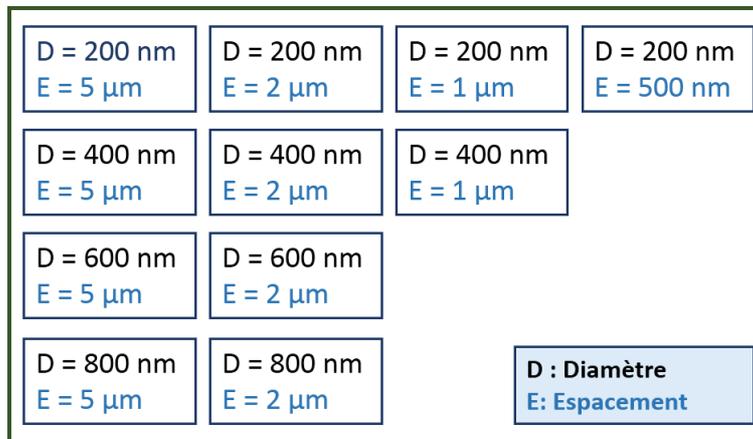


Figure II.19 – Description du masque de croissance sélective avec des ouvertures sub-micrométriques réalisé par lithographie électronique (D : diamètre ; E : espacement).

II.5.1. Influence du diamètre des ouvertures

L'influence de la taille des ouvertures sur l'homogénéité de la croissance sélective est illustrée en Figure II.20. Le diamètre des ouvertures varie entre 200 et 800 nm et l'espacement entre les trous est fixé à 2 μm . Les fils ont été crûs sous silane pendant 300 s à une pression de 300 mbar. On constate que la croissance devient plus homogène avec

l'augmentation du diamètre. Pour le plus petit diamètre (200 nm), la croissance de GaN de polarité Ga sur le masque prédomine sur la croissance dans l'ouverture ce qui aboutit à la formation de pyramides. Certaines pyramides servent de base à la croissance de fils verticaux mais ces derniers présentent des morphologies très variées avec une grande disparité de diamètre et de hauteur. Du fait de l'importante croissance latérale sur le masque, les fils affichent majoritairement une polarité Ga. Avec l'augmentation du diamètre des ouvertures, les pyramides disparaissent et on observe une homogénéisation du diamètre et de la hauteur des fils. Néanmoins des différences morphologiques persistent entre les fils ; en particulier certains fils de polarité Ga présentent un sommet pointu formé par des facettes $\{1\bar{1}01\}$. Une meilleure maîtrise de l'étape de remplissage des ouvertures s'avère nécessaire afin de forcer la formation de nucléats de GaN de polarité N et de limiter la croissance latérale sur le masque. Cette étude sur l'influence du diamètre montre que nos conditions de croissances sont adaptées à des motifs dont le diamètre des ouvertures est supérieur à 600 nm.

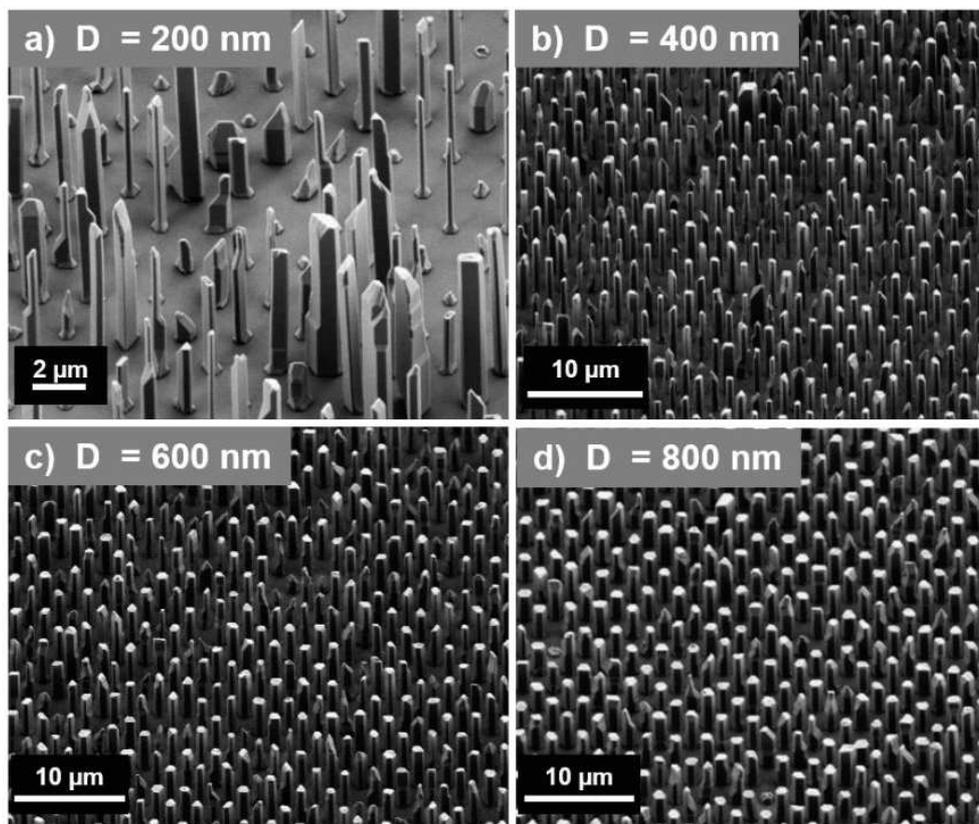


Figure II.20 – Images MEB (45°) de croissances organisées de fils de GaN sur saphir. Le diamètre des ouvertures varie de 200 à 800 nm pour un pas des motifs hexagonaux de 2 µm.

II.5.2. Influence de l'espacement entre les ouvertures

On s'intéresse maintenant à l'influence de l'espacement entre les ouvertures sur l'homogénéité de la croissance sélective. La Figure II.21 montre les résultats de croissance organisées pour des ouvertures de diamètre égal à 800 nm espacées de 2 et 5 μm . On observe que l'augmentation de la distance entre les ouvertures favorise la croissance latérale. Le même effet a été observé par Bergbauer *et al.* avec des ouvertures de 210 nm espacées de 540 à 1600 nm (Bergbauer *et al.*, 2010). Pour un espacement de 5 μm , la croissance de nombreux fils débord sur le masque et aboutit à la formation de microstructures aux formes hétérogènes. La réduction de la distance entre les fils se traduit par une disparition des recroissances et une uniformisation de la morphologie des fils même si des différences demeurent notamment à cause de la croissance de plans semi-polaires. L'augmentation de la densité des ouvertures favorise donc une répartition plus homogène de la matière ce qui a pour effet d'harmoniser les dimensions des fils. Il apparaît que dans nos conditions de croissances, la croissance sélective la plus homogène a été obtenue avec la combinaison diamètre-espacement : 800 nm - 2 μm . Des motifs autour de ce point de fonctionnement devront être testés afin de préciser l'espacement optimal.

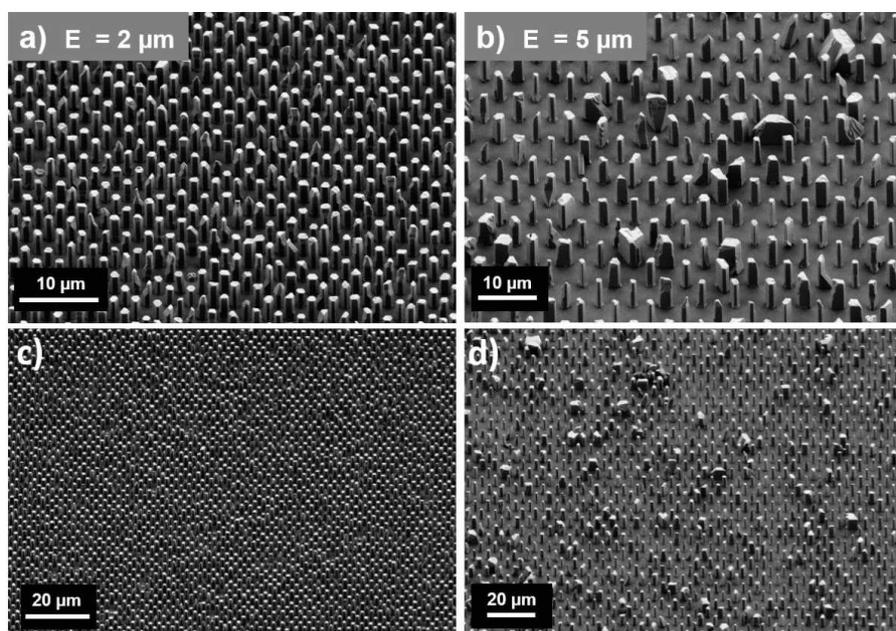


Figure II.21 – Images MEB (45°) de croissances sélectives de fils de GaN sur saphir avec différents espacements. Le diamètre des ouvertures est égal à 800 nm et l'espacement vaut 2 μm (a et c) et 5 μm (b et d).

II.6. Hétérostructures à MPQ InGaN/GaN sur fils de GaN organisés

Après la croissance du segment n⁺-GaN, nous étudions dans la partie qui suit la croissance du segment n-GaN non intentionnellement dopé qui servira ensuite de base pour l'építaxie d'hétérostructures radiales InGaN/GaN.

II.6.1. Croissance du segment n-GaN et de MPQ InGaN/GaN

La croissance du segment n-GaN débute avec l'arrêt du flux de silane. La température et les flux de précurseurs restent identiques à ceux utilisés pour la croissance du segment n⁺-GaN. On suppose que grâce au réservoir de silicium constitué pendant la croissance du segment n⁺-GaN, les fils conservent leur géométrie verticale pendant cette étape. Néanmoins, suite à l'arrêt du silane on redescend au-dessous de la valeur seuil (~200 nmol/min) permettant la formation d'une couche de passivation efficace et continue. En conséquence, le dépôt de GaN sur les facettes *m* du fil redevient possible au niveau du segment n. Après 400 s de croissance du segment n, 5 MPQ InGaN/GaN ont ensuite été építaxiés à une pression de 400 mbar. La croissance des puits InGaN a été réalisée à 750°C avec un flux de TMIn égal à 8,1 μmol/min et les barrières de GaN ont été crûes à 900°C sous un flux de TEGa égal à 3,6 μmol/min. L'épaisseur nominale des puits et des barrières est de 5 et 10 nm respectivement. L'hétérostructure radiale est terminée par une coquille p-GaN crûe à 920°C sous injection de CP₂Mg. Un recuit d'activation des dopants est ensuite réalisé à 750°C sous N₂ pendant 20 minutes.

- **Influence du flux de silane**

Les Figure II.22a et b montrent l'influence du flux de silane sur le recouvrement du fil par l'hétérostructure. Pour un flux de silane de 258 nmol/min, c'est-à-dire supérieur à la valeur seuil (Figure II.22b), on restreint bien le recouvrement du fil par la coquille à sa section supérieure. Dans le cas contraire (Figure II.22a), l'hétérostructure recouvre entièrement le fil. L'image MEB en Figure II.22b montre que la transition entre la coquille et le segment n-GaN n'est pas abrupte : on observe la présence de grains d'InGaN et de GaN qui témoignent d'un dépôt discontinu à proximité du segment n⁺-GaN.

La Figure II.22c est une représentation schématique de la structure des fils. La région cœur-coquille comprend deux systèmes de puits : les puits axiaux déposés sur la facette supérieure du fil (plan $-c$) et les puits radiaux déposés sur les facettes latérales du fil (plans m). Les propriétés optiques de ces deux systèmes de puits seront détaillées dans la section II.6.2.

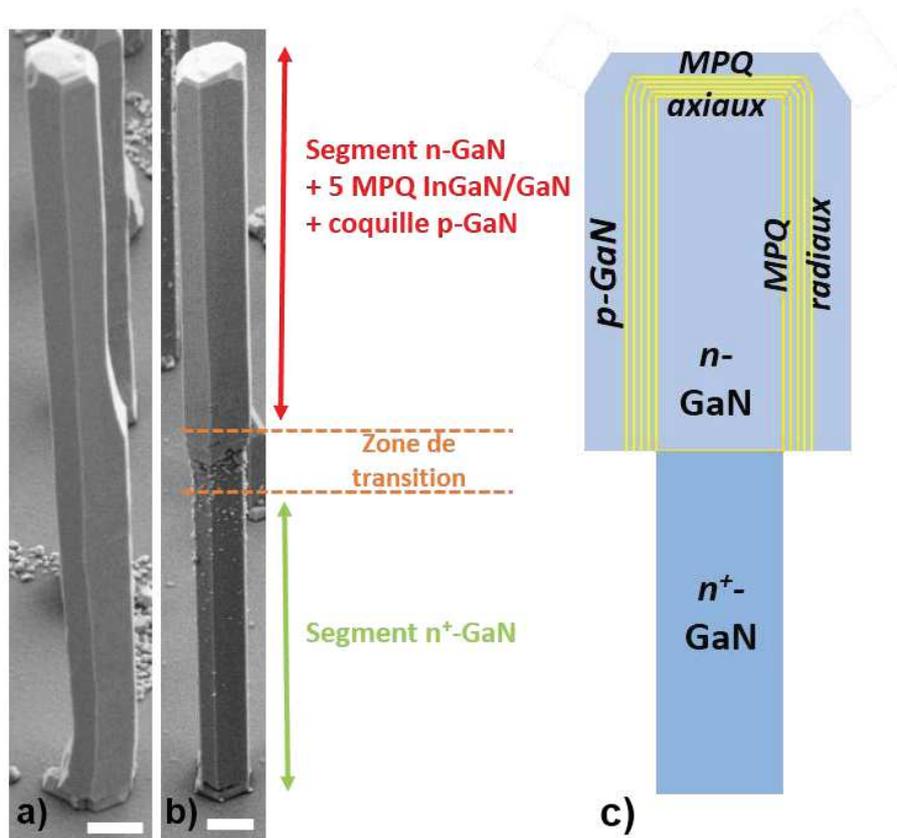


Figure II.22 – Images MEB de fils de GaN à 5 MPQ InGaN/GaN. Le segment n⁺-GaN des fils a été crû sous injection de silane avec un flux de a) 200 nmol/min, b) 258 nmol/min. La barre d'échelle vaut 1 μ m. c) Représentation schématique de la structure des fils.

- **Influence de la pression**

De même que pour la croissance du segment n⁺-GaN, nous avons observé que l'homogénéité de la croissance sélective pour le segment n-GaN est fortement déterminée par la pression. La Figure II.23 présente les résultats de croissances de fils cœur-coquille avec une pression de 300 (T2256) et 600 mbar (T2260) pour le segment n. A 300 mbar (Figure II.23a et b), on constate une densité élevée de recroissances autour de certains fils due à une croissance latérale importante suite à l'arrêt du silane. Pour limiter l'élargissement des fils, nous avons diminué l'apport de matière en augmentant la pression. Les Figure II.23c-d présentent le

résultat d'une croissance à 600 mbar pour le segment n. On observe que pour une pression plus élevée le nombre de recroissances est significativement réduit. Une croissance du segment n-GaN à 800 mbar a été tentée pour compléter l'étude mais l'homogénéité de la croissance a été perturbée par la croissance majoritaire de pyramides et de fils à polarité Ga ; nous n'avons donc pas pu conclure sur l'influence de l'augmentation de la pression. Ce problème montre la nécessité de mieux maîtriser l'étape de préparation de surface pour améliorer l'homogénéité de la croissance sélective.

Les fils cœur-coquille présentent une morphologie similaire à ceux crûs par un procédé auto-assemblé. La vue rapprochée d'un fil présentée en Figure II.24a montre bien la délimitation entre le segment n⁺ et le segment n recouvert par l'hétérostructure. Les Figure II.24b-e illustrent les différentes facettes observées au sommet des fils : certains fils présentent une facette (000 $\bar{1}$) dominante en leur sommet ; pour d'autres le sommet est formé par la facette -c et un ou plusieurs plans semi-polaires {1 $\bar{1}$ 01} qui témoignent d'une polarité mixte au sein du fil. Des pyramides sont parfois observées au sommet de certains fils ; elles signalent également la présence d'une insertion de polarité Ga dans le fil (Tessarek et al., 2013).

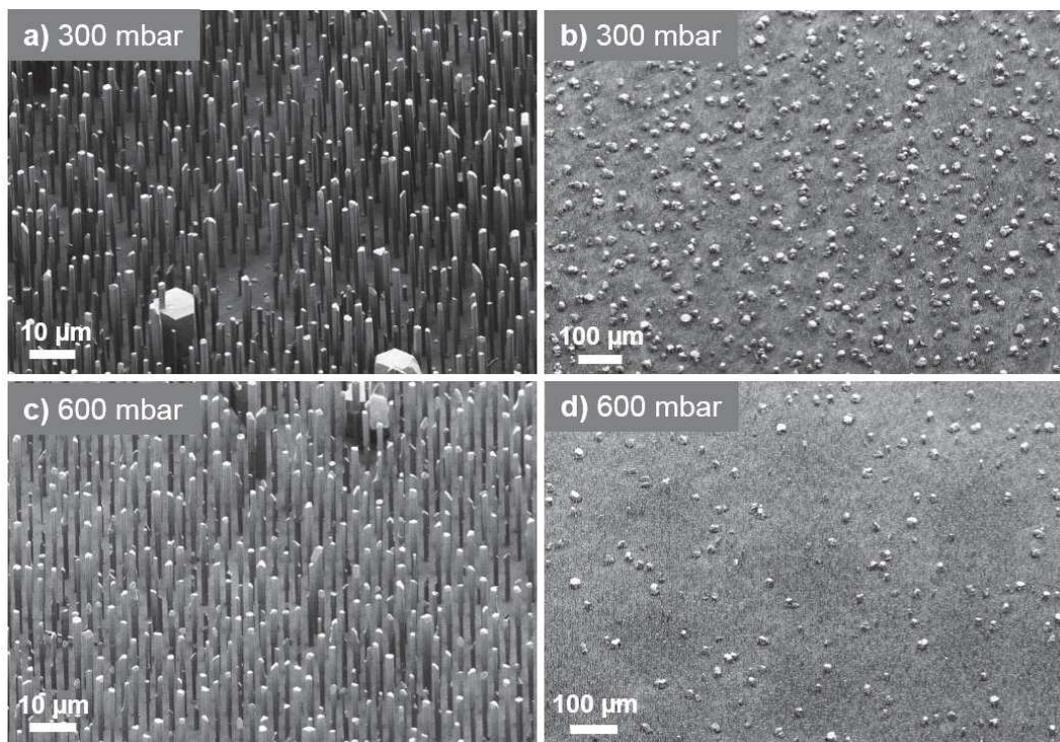


Figure II.23 – Images MEB (45°) de croissances sélectives de fils de GaN à hétérostructure radiale pour différentes pressions. La pression pendant la croissance du segment n-GaN vaut 300 mbar (a et b) et 600 mbar (c et d).

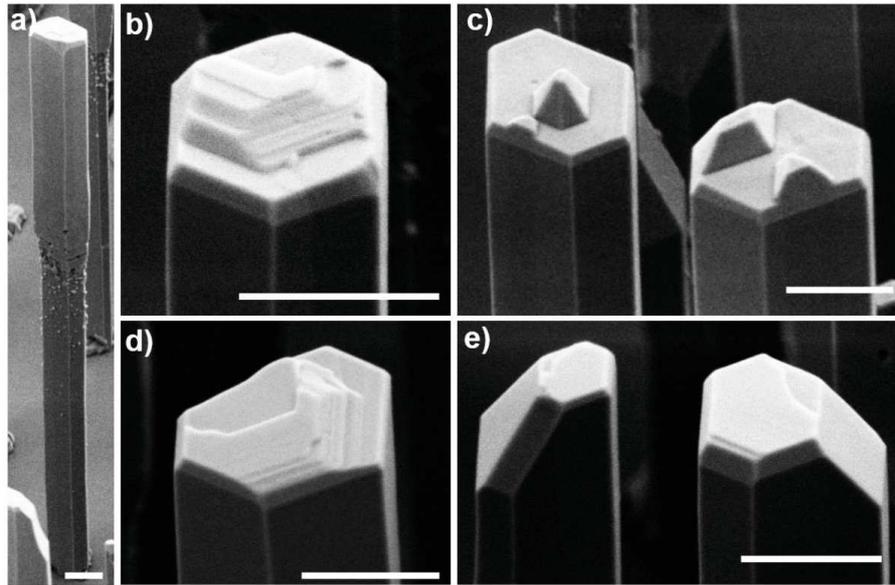


Figure II.24 – a) Image MEB (45°) d'un fil de GaN avec une coquille de 5 MPQ InGaN/GaN. Fils crûs sur saphir par croissance sélective avec une pression de 600 mbar pour le segment n-GaN. b)-e) Images MEB (45°) prises au sommet des fils. La barre d'échelle vaut 1 μm .

II.6.2. Propriétés optiques des MPQ InGaN/GaN

Les propriétés optiques des fils cœur-coquille crûs par croissance sélective ont été analysées par cathodoluminescence à basse température (6 K). Les mesures ont été effectuées à l'Institut Néel avec l'aide de Fabrice Donatini. La Figure II.25 présente les cartographies de CL réalisées sous une tension d'accélération égale à 30 kV. Les fils étudiés possèdent une coquille composée de 5 MPQ InGaN/GaN (5/10 nm) terminée par une couche de p-GaN d'épaisseur nominale 120 nm. L'épaisseur nominale des puits et des barrières est de 5 et 10 nm avec une composition en Indium visée de 15 %.

La partie inférieure du fil non recouverte par l'hétérostructure émet à 355 nm. Cette luminescence correspond à l'émission du bord de bande du GaN fortement dopé n (Koester et al., 2010). La luminescence des puits radiaux est observée à partir de 390 nm. On constate que l'énergie de cette émission diminue lorsqu'on se rapproche du sommet du fil : la partie inférieure de l'hétérostructure émet à 390 nm tandis que l'extrémité de la région cœur-coquille émet à 420 nm. A 450 nm, on observe la luminescence des puits axiaux situés au sommet du fil (Jacopin et al., 2012). Le décalage de la longueur d'onde d'émission des puits axiaux vers le rouge pourrait s'expliquer par l'influence des champs piézoélectrique et spontané puisque ces puits sont crûs sur des plans polaires (plan - c) et semi-polaires. Néanmoins l'influence du champ électrique interne dépend de l'épaisseur des puits : il est d'autant plus important que

l'épaisseur des puits augmente. Dans le cas présent, nous avons visé une épaisseur nominale de 5 nm donc l'effet Stark pourrait expliquer le décalage de l'émission mais cette épaisseur doit être néanmoins confirmée par des études TEM. En effet, l'orientation des plans au sommet du fil modifie la vitesse de croissance des couches ainsi que l'incorporation d'indium. Le décalage vers le rouge de la luminescence des puits axiaux⁵ pourrait donc aussi être lié à une incorporation d'indium plus importante au sommet (Salomon, 2012). On constate également une faible luminescence à 450 nm au niveau de la partie inférieure de l'hétérostructure qui pourrait être liée à la présence de clusters riches en In au niveau de la transition entre la base du fil et l'hétérostructure. L'émission à 555 nm, appelée « bande jaune », prédomine dans la région cœur-coquille du fil. Cette émission est généralement attribuée à des lacunes de Ga (V_{Ga}) et à la formation de complexes de type $V_{Ga}O_N$ dans le GaN non intentionnellement dopé (Reshchikov and Morkoç, 2005; Polenta et al., 2007). Néanmoins l'origine de cette émission qui est fortement influencée par les conditions de croissance n'est pas tranchée.

Ces observations montrent que les propriétés optiques de fils cœur-coquille crûs par croissance sélective sont très similaires à celles de fils auto-assemblés qui seront discutées dans la suite de ce manuscrit. Ces mesures optiques seront complétées par une étude TEM afin de vérifier la structure des puits et déterminer les épaisseurs des puits et des barrières dans le cas de croissances organisées.

⁵ Le terme « axiaux » englobe les différents types de plans (polaire et semi-polaires) présents au sommet du fil.

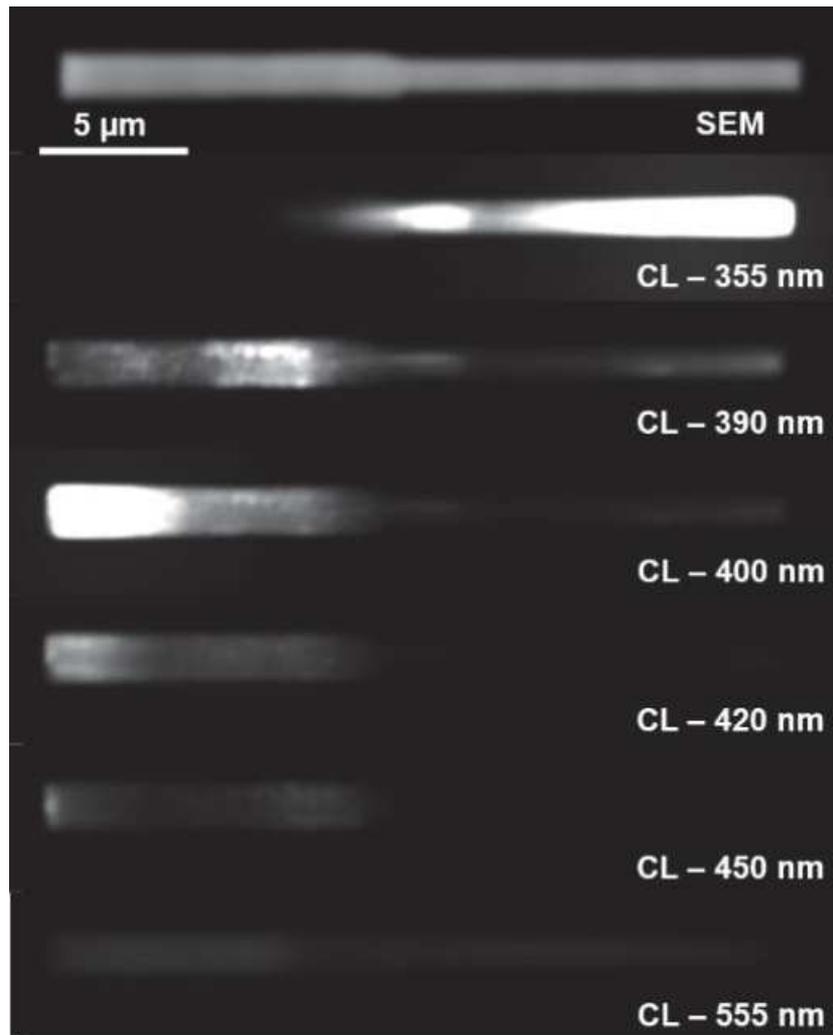


Figure II.25 – Cartographies de cathodoluminescence à 6 K sur un fil cœur-coquille crû par croissance sélective. L'hétérostructure comporte 5 MPQ InGaN/GaN (5 nm/10 nm). La teneur en In des puits est estimée à 15 %. Le même contraste a été conservé sur toutes les cartographies.

II.7. Conclusions

Dans ce chapitre nous avons détaillé le procédé de croissance sélective de fils de GaN sur saphir. Nous avons montré que la croissance sélective sur saphir requiert une étape de remplissage des ouvertures à basse pression (200 mbar) et basse température (950°C) afin d'atteindre un taux de remplissage important. Cette étape est effectuée avec un ratio V/III élevé (~1000 contre 50 pour la croissance des fils) pour favoriser la croissance d'une couche de remplissage planaire. Par ailleurs, la préparation de surface au HF des substrats s'est révélée cruciale pour permettre un remplissage homogène de chaque ouverture.

Nous avons mis en évidence l'influence de la pression sur l'homogénéité de la croissance sélective. Pendant la croissance du segment n⁺-GaN, la pression doit être diminuée par rapport à celle utilisée pour les croissances auto-assemblées (800 mbar) afin d'augmenter la densité des fils et uniformiser leur hauteur. Une étude systématique devra être menée afin de préciser la pression optimale qui se situerait entre 300 et 500 mbar. En revanche, la croissance du segment n-GaN doit se faire sous une pression supérieure à 600 mbar pour limiter la croissance latérale après l'arrêt du silane.

L'étude sur l'influence du motif a permis de montrer qu'une croissance sélective homogène est possible dans nos conditions de croissance pour des diamètres supérieurs à 800 nm et un espacement inférieur à 2 µm.

Nous avons ensuite montré que la croissance d'hétérostructures radiales à MPQ développée par les précédents thésards R. Koester et D. Salomon sur des fils auto-assemblés est réalisable avec un procédé de croissance sélective. Les mesures de cathodoluminescence ont révélé que les puits radiaux luminescent à 400 nm pour une composition en In estimée à 15 %. Des mesures TEM devront être réalisées afin de déterminer si l'épaisseur des puits InGaN est modifiée par la croissance sélective par rapport aux valeurs calibrées sur des fils auto-assemblés. De même que pour les fils auto-assemblés, on observe un décalage de l'émission des puits vers le rouge (de 390 à 420 nm) en se rapprochant du sommet du fil qui témoigne d'un gradient d'In le long du fil.

L'amélioration des résultats présentés dans ce chapitre nécessite d'accorder une attention particulière à la préparation de surface du saphir dans le but de garantir un remplissage homogène des ouvertures et d'éviter la nucléation de germes de GaN de polarité Ga qui entraînent une croissance de type pyramidale. Le dépôt *ex-situ* d'AlN par sputtering sur les substrats de saphir ou l'utilisation de templates de saphir où aurait préalablement été épitaxiée

une couche d'AlN pourrait être testé afin de mieux contrôler la polarité de la couche de nucléation. On pourrait également augmenter l'épaisseur du masque afin de mieux guider la croissance des fils au début (étape de remplissage). Cette stratégie permettrait de forcer la coalescence des grains dans l'ouverture avant d'amorcer la croissance des fils mais requiert de mieux maîtriser la gravure du SiN_x pour obtenir des flancs verticaux. Des croissances sur template de GaN sur saphir sont également à envisager. La croissance sur GaN offre l'avantage de s'affranchir en partie des dislocations présentes dans le cas d'une croissance sur saphir. De plus, bien que la polarité naturelle des couches de GaN crûes par MOCVD soit de type Ga, des études de croissance sélective sur GaN menées par le groupe de Dapkus ont montré qu'il est possible de passer d'une géométrie pyramidale à une géométrie filaire sous un environnement riche en Ga (Lin et al., 2012, 2014). Des croissances avec un ratio V/III inférieur à 10 associé à un flux de NH_3 réduit (~ 15 sccm au minimum pour notre système) pourraient être testées.

En parallèle de cette étude sur la croissance organisée, j'ai réalisé un grand nombre d'échantillon utilisant le procédé existant de croissance auto-assemblée. Ceci a été nécessaire pour avancer plus rapidement sur les aspects applicatifs de ma thèse afin d'arriver jusqu'aux dispositifs fonctionnels en moins de trois ans. Dans la suite de ce manuscrit je présente la réalisation de dispositifs photoniques et photovoltaïques à partir de fils de GaN crûs par la méthode auto-assemblée.

Chapitre III

Dispositifs photovoltaïques à fils uniques GaN/InGaN

Ce chapitre porte sur l'étude des propriétés photovoltaïques de fils GaN présentant une hétérostructure cœur-coquille GaN/InGaN dont la croissance a été décrite dans le chapitre II. Il présente tout d'abord les notions de base sur le principe de fonctionnement des cellules solaires. Le contexte de l'étude sera ensuite brièvement développé, en rappelant notamment les principaux avantages des alliages InGaN pour le photovoltaïque ainsi que les difficultés rencontrées pour la croissance de ces alliages. La troisième partie précise les échantillons étudiés et présente leurs caractérisations optiques et structurales. Nous nous intéresserons ensuite aux propriétés photovoltaïques des dispositifs à fils uniques dont la réponse a été mesurée sous illuminateur solaire. Nous verrons qu'une optimisation du contact sur la coquille p-GaN a permis d'améliorer les performances de ces cellules solaires. Des mesures EBIC permettront d'évaluer l'efficacité de collecte des porteurs photogénérés. Enfin, on étudiera la dépendance spectrale de la réponse sous illumination par spectroscopie de photocourant. Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication dans la revue *ACS Materials and Interfaces* (Messanvi et al., 2015).

III.1. Notions de base en photovoltaïque

Le principe d'une cellule solaire est de convertir le flux de photons provenant du rayonnement solaire en énergie électrique. Les cellules solaires que nous allons étudier dans ce chapitre utilisent une jonction p-n pour réaliser cette conversion. Leur principe de fonctionnement est illustré en Figure III.1. La cellule est constituée de deux régions semiconductrices ayant un dopage différent (types p et n). La jonction entre ces deux régions est occupée par la zone de charge d'espace (ZCE). Cette zone, exempte de porteurs libres, est le siège d'un champ électrique interne qui crée une barrière de potentiel empêchant la diffusion des trous et des électrons vers les zones n et p respectivement.

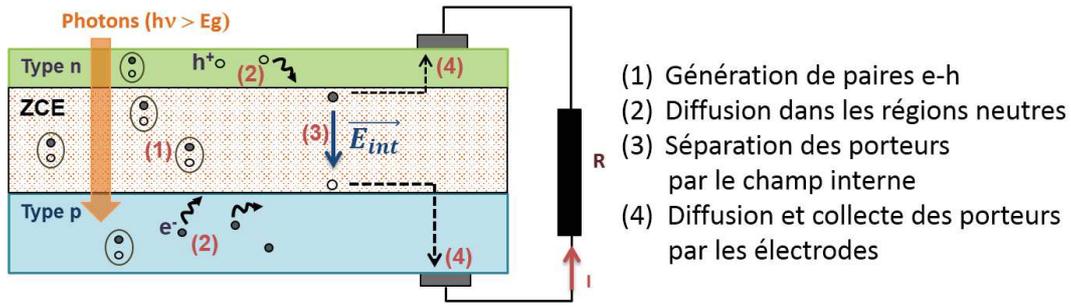


Figure III.1 – Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.

Dans l'obscurité, le comportement de la cellule est celui d'une diode classique comme le montre la courbe bleue de la Figure III.2. La caractéristique J-V de la cellule suit la loi exponentielle suivante:

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (3.1)$$

où J_0 est le courant de saturation de la diode ; q , la charge élémentaire ; k , la constante de Boltzmann ; T , la température; V , la tension appliquée.

Lorsque la cellule est éclairée, les photons incidents dont l'énergie est supérieure au gap du matériau sont absorbés. L'absorption de photons entraîne la création dans toute la cellule de paires électron-trou. Ce sont les porteurs issus de la dissociation de ces paires électrons-trou qui vont contribuer au courant généré par la cellule photovoltaïque. En fonction de la zone de création des paires électron-trou, on distingue le photocourant de diffusion et le photocourant de génération (Mathieu and Fanet, 2009). Les porteurs minoritaires photogénérés dans les zones p et n participent au *photocourant de diffusion*. Ces porteurs diffusent dans les régions neutres et ceux qui atteignent la ZCE sont envoyés par le champ électrique vers la région où ils deviennent des porteurs majoritaires. Dans le cas contraire, les porteurs se recombinent dans le matériau sans générer de courant. La probabilité pour un porteur minoritaire d'atteindre la ZCE avant de se recombiner dépend de sa longueur de diffusion donnée par : $L = \sqrt{D\tau}$ où D est le coefficient de diffusion et τ le temps de vie du porteur. Les paires électron-trou générées dans la ZCE sont dissociées par le champ électrique : l'électron est envoyé vers la zone de type n tandis que le trou est propulsé vers la zone de type p. Ces porteurs créés dans la ZCE contribuent au *photocourant de génération*. La somme des photocourants de diffusion et de génération constitue le photocourant résultant J_{ph} qui participe à l'augmentation du courant de saturation de la diode. En pratique, on cherche à maximiser le photocourant de génération en prenant soit l'épaisseur de la région supérieure très inférieure à $1/\alpha$ où α est le coefficient d'absorption du

matériau ou bien en insérant une région intrinsèque entre les régions n et p afin que la majorité des porteurs soit créée dans la ZCE.

Le photocourant est maximal à tension nulle c'est-à-dire lorsqu'on court-circuite la cellule en reliant les zones p et n. Il s'agit du courant de court-circuit noté J_{sc} . L'application d'une polarisation aux bornes de la cellule va venir modifier le courant délivré par la cellule. En polarisant positivement la cellule, on va diminuer l'influence du champ interne et favoriser le courant de diffusion des porteurs minoritaires (diffusion des électrons et des trous vers les zones p et n respectivement). Lorsque le courant de diffusion des porteurs minoritaires s'équilibre avec le photocourant, le courant total s'annule. La tension pour laquelle on a $J=0$ est appelée la tension de circuit ouvert, notée V_{oc} (il s'agit de la tension maximale délivrable par la cellule). L'évolution du courant en fonction de la tension de polarisation pour une cellule sous éclairement est représentée par la courbe rouge de la Figure III.2. Cette caractéristique est celle de la diode dans le noir décalée vers le bas de la valeur du photocourant J_{ph} . Elle suit la relation suivante :

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - J_{ph} \quad (3.2)$$

J_0 est le courant de saturation de la diode ; q , la charge élémentaire ; k , la constante de Boltzmann ; T , la température ; V , la tension appliquée et J_{ph} , le courant photogénéré. En posant $J=0$ dans l'équation (3.2) on obtient la relation suivante pour le calcul du V_{oc} :

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1\right) \quad (3.3)$$

Dans le quadrant inférieur droit de la courbe, le produit $J*V$ est négatif : la cellule solaire génère une puissance électrique. Pour un couple (J,V) donné, la puissance délivrée par la cellule est maximale. Le facteur de remplissage, noté FF , évalue la puissance générée en effectuant le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance maximale théorique donnée par le produit $J_{sc}*V_{oc}$.

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc}*V_{oc}} \quad (3.4)$$

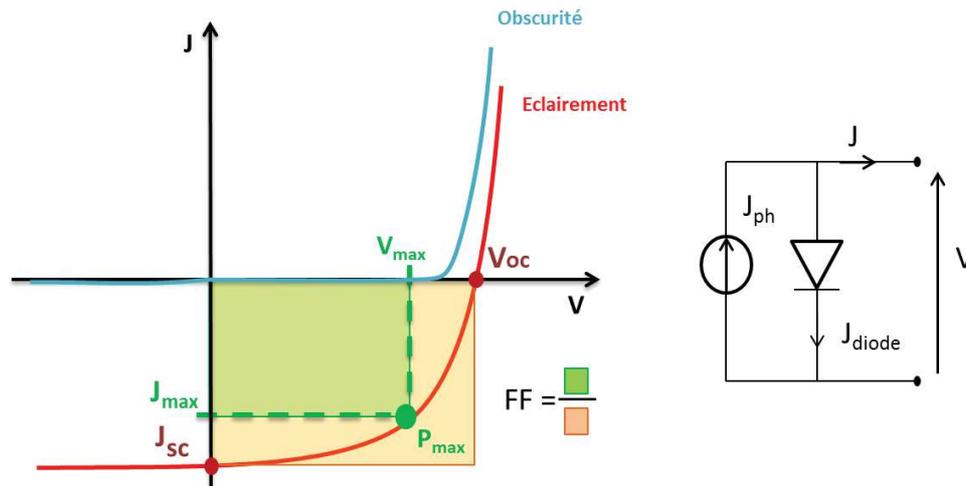


Figure III.2 – Caractéristique I-V d'une cellule solaire à jonction p-n dans l'obscurité et sous éclairement. A droite : schéma électrique équivalent d'une cellule solaire.

Pour mesurer l'efficacité de conversion de la cellule solaire, on effectue le ratio entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance du rayonnement incident. On obtient ainsi le rendement η de la cellule en mW/cm^2 :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{in}} \quad (3.5)$$

Afin de faciliter la comparaison des performances de différentes cellules solaires, ces dernières sont mesurées dans des conditions standards d'éclairement, c'est-à-dire à 25°C et sous un rayonnement incident identique en termes d'intensité et d'énergie. Pour des applications terrestres, on utilise le spectre solaire AM1.5G qui prend en compte l'absorption par l'atmosphère à certaines longueurs d'onde. Ce spectre est normalisé pour générer une puissance égale à $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$. L'abréviation AM signifie « Air Mass », ce paramètre quantifie l'absorption par l'atmosphère du rayonnement en fonction de l'angle d'incidence. $AM=1.5$ pour un angle d'incidence θ égal à 45° par rapport à la normale. La lettre G signifie « global » et indique que le spectre prend en compte le rayonnement direct et diffusé.

La présence de résistances est l'un des principaux facteurs réduisant les performances d'une cellule solaire. On distingue deux types de résistances : la résistance série, notée R_s , liée à la résistivité des zones neutres et des contacts, et la résistance parallèle, notée R_p , causée par l'existence de chemins de conduction parasites dans la cellule.

La Figure III.3 montre comment ces résistances modifient le schéma équivalent de la cellule solaire.

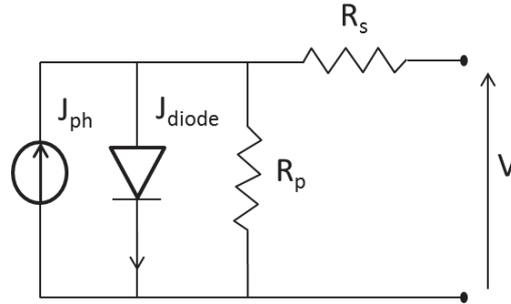


Figure III.3 – Schéma équivalent d'une cellule solaire à jonction p-n incluant la présence de résistances série et parallèle.

La relation courant-tension de la cellule devient :

$$J = J_0 \exp\left[\frac{q(V+JR_s)}{nkT}\right] + \frac{V}{R_p} - J_{ph} \quad (3.6)$$

Les résistances R_s et R_p peuvent être estimées en calculant l'inverse de la pente de la tangente à la courbe J-V aux points V_{oc} et J_{sc} . Une méthode plus précise pour la détermination de R_s a été décrite par Pysch *et al.* (Pysch et al., 2007) et est illustrée en Figure III.4. La résistance série sous illumination est obtenue par la relation suivante:

$$R_s = \frac{V_{noir,pmax} - V_{ill,pmax} - (|J_{sc}| - |J_{pmax}|) * R_{s,noir}}{|J_{pmax}|} \quad (3.7)$$

Le terme $V_{noir,pmax} - V_{ill,pmax}$ représente la différence de tension au point P_{max} entre la courbe J-V dans le noir à laquelle on a soustrait le courant de court-circuit et la courbe J-V sous illumination. Le terme $(|J_{sc}| - |J_{pmax}|) * R_{s,noir}$ représente la chute de potentiel liée à la résistance série dans le noir. La résistance série dans le noir est calculée au point V_{oc} par la relation :

$$R_{s,noir} = \frac{V_{noir,Jsc} - V_{oc}}{|J_{sc}|} \quad (3.8)$$

Au point V_{oc} , $J=0$ donc la résistance série sous illumination est nulle et le décalage entre les deux courbes est uniquement lié à la résistance série dans le noir. C'est cette méthode qui a été utilisée pour la détermination de R_s .

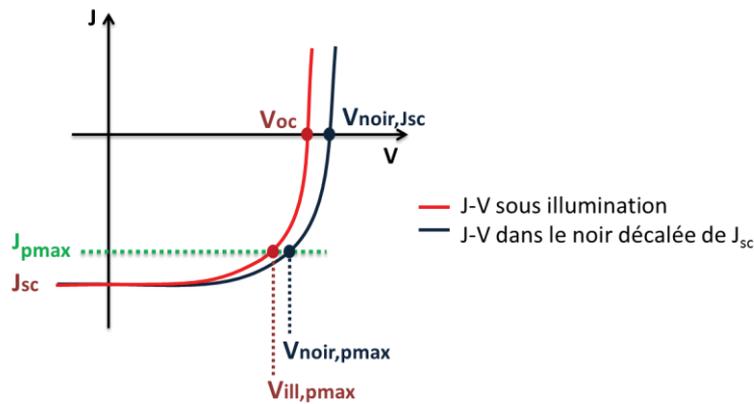


Figure III.4 – Illustration du calcul de R_s à partir de courbes J - V dans le noir et sous illumination. Reproduit à partir de (Pysch et al., 2007)

Les valeurs typiques de résistance série et parallèle pour des cellules solaires de laboratoire sont respectivement de $0,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

III.2. Intérêts et défis des alliages InGaN pour le photovoltaïque

Les alliages InGaN présentent plusieurs atouts pour les applications photovoltaïques. Tout d'abord, ces alliages possèdent un gap direct dont l'énergie peut être modulée de 0,7 à 3,4 eV en fonction de la composition en indium (Wu et al., 2002). Il serait donc en théorie possible de couvrir la quasi-totalité du spectre solaire comme illustré en Figure III.5 où est représentée l'énergie de bande interdite des alliages InGaN en fonction de la composition en In. Pour l'instant l'épitaxie MOVPE permet uniquement la croissance d'alliages de bonne qualité cristalline à faible teneur en In (< 20 %, points bleus sur la Figure III.5). Pour des compositions en In plus élevées c'est l'épitaxie MBE qui sera privilégiée (points rouges sur la Figure III.5). Aujourd'hui, les alliages InGaN sont surtout utilisés pour absorber dans le proche UV et le bleu (360-450 nm) (Dahal et al., 2009; Young et al., 2013). L'équipe américaine de UCSB a ainsi démontré des cellules solaires InGaN présentant une efficacité quantique externe (EQE) de 70 et 39 % à 390 (3,18 eV) et 450 nm (2,75 eV) respectivement (Farrell et al., 2011). Cette conversion efficace de la partie à haute énergie du spectre solaire pourrait être exploitée dans les cellules à multijonctions. En effet la réalisation de cellules tandems associant plus de 3 sous-cellules nécessite de recourir à des matériaux dont l'énergie du gap est supérieure à 2,4 eV (Bhuiyan et al., 2012). Néanmoins Toledo *et al.* (Toledo et al., 2012) ont montré que l'intégration de cellules

InGaN n'a un impact positif sur le rendement que si ces cellules possèdent un fort EQE (~70 %) jusqu'à 517 nm (2.4 eV).

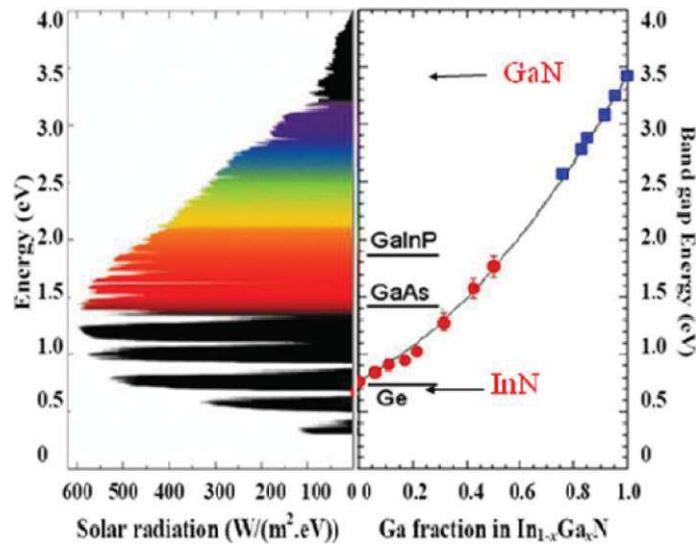


Figure III.5 – a) Densité de puissance du rayonnement solaire en fonction de l'énergie des photons incidents. b) Energie de bande interdite des alliages InGaN en fonction de la composition en Ga. Reproduit à partir de (Bhuiyan et al., 2012).

En outre, les alliages InGaN bénéficient d'un coefficient d'absorption élevé de l'ordre de 10^5 cm^{-1} près du bord de bande⁶ (Muth et al., 1997; Wu et al., 2002) qui permet de réduire l'épaisseur de la couche active à quelques centaines de nanomètres. Ainsi, 95 % de la lumière incidente dont l'énergie est supérieure au gap est absorbée dans les 300 premiers nanomètres. Les alliages InGaN présentent également une résistance élevée aux radiations de haute énergie (2 MeV) (Wu et al., 2003) ce qui les rend intéressants pour les applications spatiales, et par extension, pour les transistors de puissance fonctionnant à haute température et le photovoltaïque sous concentration (Dahal et al., 2010). L'équipe du Professeur Amano de Nagoya au Japon (Mori et al., 2013) a notamment démontré en 2013 le fonctionnement de cellules InGaN sous concentration jusqu'à 300 soleils.

Les meilleurs rendements atteints par les cellules solaires InGaN épitaxiées sur saphir avoisinent 2-3 % sous 1 soleil (AM1.5G) (Dahal et al., 2010; Farrell et al., 2011; Valdueza-Felip et al., 2014). Ces rendements peuvent être légèrement augmentés en ayant recours à de l'homoépitaxie sur GaN (Kuwahara et al., 2011; Young et al., 2013), à la texturation de surface (Farrell et al., 2013) ou au dépôt de couches antireflets (Young et al., 2014). Les difficultés rencontrées pour l'épitaxie de couches InGaN à forte composition en indium représentent un

⁶ Absorption d'un photon dont l'énergie est supérieure de 0,5 eV au seuil d'absorption.

frein majeur à l'amélioration de ces rendements et *in fine* à l'utilisation de ce matériau pour les applications solaires.

Le premier obstacle à la croissance d'alliages InGaN de haute qualité concerne le substrat. La rareté et le coût élevé des substrats de GaN ont imposé l'utilisation de substrats de saphir pour l'épitaxie du GaN et de ses alliages (avec maintenant un développement des croissances sur silicium). Or, la différence de paramètre de maille entre le GaN et le saphir (16 %) est à l'origine d'une densité importante de dislocations ($\sim 10^{10}$ - 10^8 cm⁻²) dans le GaN qui se propageront ultérieurement aux couches d'InGaN. De plus, la différence de paramètre de maille entre le GaN et l'InN (~ 12 %) entraîne l'accumulation de contraintes aux interfaces InGaN/GaN. Ces contraintes sont d'autant plus importantes que la couche est épaisse ou que la composition en In est élevée. Au-delà d'une certaine épaisseur, appelée épaisseur critique (pour une composition en In donnée), des déformations plastiques (avec des dislocations, V-pits, fautes d'empilements) surviennent pour relâcher la contrainte dans le matériau (Kawaguchi et al., 1998; Cho et al., 2001). Pour des teneurs en indium de l'ordre de 15-20 %, l'épaisseur critique ne dépasse pas quelques nanomètres (Holec et al., 2008), or cette épaisseur est insuffisante pour absorber de manière significative le rayonnement incident.

En outre, la lacune de miscibilité en phase solide entre le GaN et l'InN ajoute une difficulté supplémentaire pour la réalisation de couches InGaN (Ho and Stringfellow, 1996). Cette lacune de miscibilité est à l'origine d'une ségrégation de phase à l'échelle micro ou nanométrique dans les couches InGaN. La composition en indium de la couche devient hétérogène avec la formation de régions plus ou moins riches en indium. Si la formation de clusters riches en indium, qui localisent les porteurs, est bénéfique dans le cas des dispositifs émetteurs (LEDs et lasers) (O'Donnell et al., 1999), elle représente un inconvénient pour les cellules solaires. En effet, ces régions qui absorbent à plus basse énergie participent à la réduction de la tension de court-circuit des cellules (Bhuiyan et al., 2012). Par ailleurs, il convient d'ajouter que la croissance du p-GaN est réalisée à des températures plus élevées que le dépôt d'InGaN. La croissance de couches riches en In nécessite donc un contrôle précis (température et durée) de la croissance et du recuit d'activation du p-GaN pour prévenir la dégradation des régions riche In.

Enfin, l'augmentation de l'efficacité de conversion des cellules InGaN requiert l'absorption d'une part plus importante du spectre solaire et donc l'augmentation de la composition en indium. Or la décomposition précoce de l'InN à faible température (vers 600°C) limite son incorporation pendant l'épitaxie des couches InGaN (Matsuoka, 2005). La croissance des couches InGaN doit donc se faire à basse température (700-800°C en MOCVD) pour éviter la

désorption d'indium. Cette diminution de la température se fait cependant au détriment de la qualité cristalline du matériau et donc des performances de la cellule solaire.

Pour retarder l'apparition de défauts dans les couches InGaN, on peut privilégier l'approche à Multi-puits quantiques (MPQ) InGaN/GaN pour la région active de cellules solaires planaires. En réalisant des couches fines de quelques nanomètres d'épaisseur, on limite la formation de défauts tout en conservant une composition en indium relativement élevée (mais toujours inférieure à 20 %). L'absorption est ensuite optimisée en faisant varier le nombre de puits et l'épaisseur des barrières. Des cellules à plusieurs dizaines de MPQ (30-100) ont par exemple été réalisées dans notre équipe (thèse d'Anna Mukhtarova, 2015) avec une très bonne qualité cristalline (Mukhtarova, 2015). Néanmoins, le nombre de puits est limité car l'augmentation de l'épaisseur de la région active diminue la probabilité de collecte des porteurs suite à l'aplatissement du champ dans la région déplétée de la jonction p-n. Comme décrit dans le premier chapitre, l'utilisation de nanofils peut également se révéler intéressante puisque ces structures présentent une densité de défauts très faible par rapport aux couches planaires. En effet, si une dislocation est créée à l'interface entre le nanofil et le substrat, elle ne se propage pas dans le fil mais se courbe pour rejoindre la surface (Coulon et al., 2014). Cependant, le diamètre des fils obtenu par MOVPE est trop grand pour bénéficier de la relaxation de contrainte dans la région active prédite pour les nanofils (Raychaudhuri and Yu, 2006). Un autre avantage intéressant des nanofils présentant des hétérostructures cœur-coquille pour les applications solaires, est l'orthogonalité entre la direction d'absorption et celle de collecte qui permet une optimisation séparée de ces deux paramètres. L'utilisation d'une géométrie radiale offre ainsi la possibilité de réduire la longueur de collection des porteurs pour des matériaux possédant une faible longueur de diffusion (Kayes et al., 2005)

III.3. Etat de l'art des cellules solaires à base de fils GaN/InGaN

Le groupe de Lieber à l'Université de Harvard a été précurseur dans le domaine des fils InGaN pour le PV (Dong et al., 2009b). Il a démontré en 2009 une cellule photovoltaïque à nanofils uniques de GaN recouverts d'une hétérostructure radiale p-i-n. La région active est composée d'une couche épaisse d'InGaN de 80 à 100 nm d'épaisseur crûe sur les plans polaire (000 $\bar{1}$) et semi-polaires (1 $\bar{1}$ 01) de fils catalysés de GaN à section triangulaire. La composition en indium de la couche d'InGaN a été variée de 5,6 à 27 %. Un rendement maximal de 0,19 % a été atteint pour un fil à 27 % d'indium dont la caractéristique courant-tension dans le noir et sous

éclairement (1 soleil-AM1.5G) est reproduite en Figure III. 6a. Par ailleurs, des mesures sous intensité croissante allant jusqu'à 30 soleils ont montré la robustesse des fils InGaN à un rayonnement plus intense (Figure III. 6b).

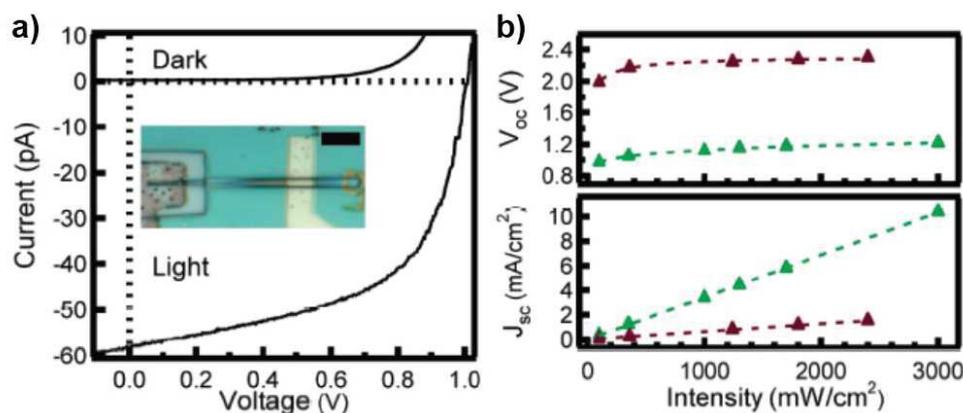


Figure III. 6 – a) Caractéristique courant-tension dans le noir et sous éclairage d'un nanofil cœur-coquille GaN/In_{0.27}Ga_{0.73}N (épaisseur de la coquille d'InGaN : 80-100 nm). L'encart est une photographie prise au microscope optique d'un nanofil contacté. L'échelle vaut 5 μ m. b) Tension (V_{oc}) et courant (J_{sc}) de court-circuit en fonction de l'intensité lumineuse pour un nanofil avec coquille d'In_{0.27}Ga_{0.73}N (triangles verts) et sans coquille d'InGaN (triangles violets). Reproduit à partir de (Dong et al., 2009b).

Cette étude sur fil unique a été suivie de travaux portant sur des assemblées de fils GaN/InGaN. Wierer *et al.* ont réalisé des assemblées de fils de GaN à 8 MPQ In_{0.33}Ga_{0.67}N/GaN (Wierer Jr et al., 2012). Les fils de GaN ont été obtenus par gravure sèche puis recouverts par épitaxie MOCVD de MPQ. Ce premier dispositif a atteint une efficacité de conversion de 0,3 % sous 1 soleil. Ce modeste rendement est dû à un courant de fuite élevé dans la structure. Une image MEB du dispositif est représentée en Figure III.7a accompagnée de la courbe J-V de la cellule sous éclairage. Récemment, Cansizoglu *et al.* ont démontré une efficacité record de 0,5 % avec un courant de court-circuit de 4,6 mA/cm² (Cansizoglu et al., 2015). La cellule est formée d'une assemblée de fils à jonction p-i-n axiale crûs par MBE sur substrat silicium (voir Figure III.7c). La région active du fil est composée d'un unique segment d'InGaN de 200 nm dont la teneur en indium est comprise entre 32 et 40 %. Le facteur de remplissage (34 %) et la tension de court-circuit (0,22 V) de cette cellule solaire restent néanmoins inférieurs aux valeurs de la littérature pour des cellules InGaN planaires (comprises entre 1,5 et 2,3 V). La croissance MBE permet d'atteindre des compositions en indium beaucoup plus élevées qu'en MOCVD. Cependant, la densité importante des fils augmente le risque de coalescence de plusieurs fils et donc la possibilité de courts-circuits. Le recours à la croissance sélective permettrait de pallier ce problème en limitant la densité des fils.

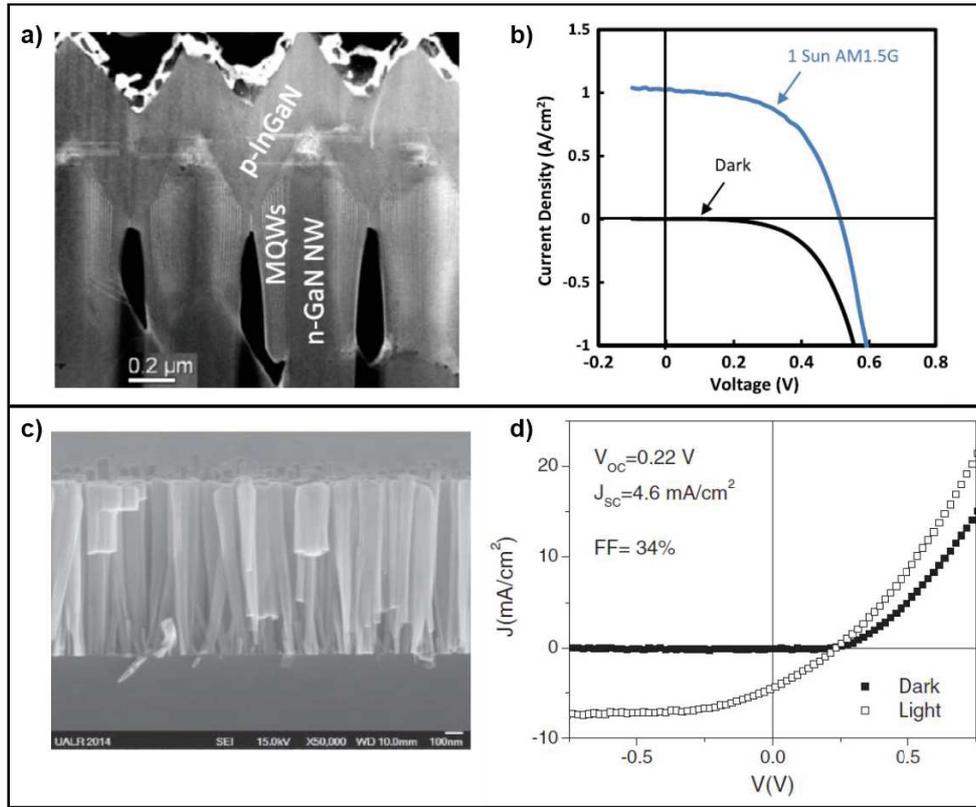


Figure III.7 – Dispositifs à assemblées de fils GaN/InGaN. a) Image MEB de fils de GaN obtenus par gravure sèche et recouverts de 8 MPQ $\text{In}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}/\text{GaN}$ b) Courbe J - V dans le noir et sous éclairage de la cellule solaire. Reproduit à partir de (Wierer Jr et al., 2012). c) Image MEB d'assemblées de fils à jonction p - i - n axiale avec segment d'InGaN de 200 nm. d) Courbe J - V dans le noir et sous éclairage de la cellule solaire. Reproduit à partir de (Cansizoglu et al., 2015).

III.4. Elaboration et caractérisation des échantillons

Les dispositifs photovoltaïques étudiés dans ce chapitre ont été réalisés à partir de fils de GaN ayant des hétérostructures cœur-coquille GaN/InGaN. Dans cette première partie, nous décrivons les différentes structures étudiées et nous présentons les résultats des caractérisations optiques et structurales.

III.4.1. Description des échantillons

Dans cette étude, nous avons comparé les propriétés photovoltaïques de fils GaN/InGaN présentant deux types d'hétérostructures:

(a) Une hétérostructure à couche épaisse d'InGaN (échantillon A) dont le schéma est représenté en Figure III.8a. L'épaisseur des couches a été variée entre 25 et 200 nm. Pour ces échantillons on a privilégié une composition en indium peu élevée, autour de 10 %, afin de se placer en dessous du seuil de relaxation plastique induit par l'apparition de dislocations.

(b) Une hétérostructure à MPQ InGaN/GaN (échantillon B) qui est décrite en Figure III.8b. Le choix d'une structure à MPQ offre l'avantage de diminuer la densité de défauts en réduisant l'épaisseur des couches InGaN à quelques nanomètres. De plus, la composition en indium peut être augmentée tout en veillant à rester en dessous de l'épaisseur critique. Les paramètres de la structure à puits quantiques ont été établis en se basant sur les résultats d'Anna Mukhtarova dont la thèse a porté sur l'étude de cellules solaires planaires à MPQ InGaN/GaN. Les résultats de cette étude ont montré qu'une structure à MPQ optimisée intègre 30 puits. L'épaisseur de barrière et de puits est de 4 et 2 nm respectivement avec une composition en indium de l'ordre de 20 %. Ces valeurs d'épaisseur et de composition en In permettent d'obtenir une croissance pseudomorphique, c'est-à-dire sans relaxation élastique et donc sans formation de dislocation. En se basant sur ces résultats, nous avons réalisé des fils à 15 et 30 MPQ avec une composition en indium visée égale à 18 %. Pour les deux types d'hétérostructures, la teneur en indium des couches InGaN a été estimée à partir de calibrations antérieures effectuées sur des échantillons similaires⁷. Notons qu'il y a une différence importante entre les couches planaires étudiées par Anna Mukhtarova et les fils cœur/coquille étudiés dans ma thèse: dans les échantillons planaires, les MPQ sont épitaxiés dans une direction polaire (+ *c*) tandis que dans le cas des fils, les MPQ sont épitaxiés sur les plans non-polaires (plans *m*). On s'attend donc à observer des différences dans le comportement des dispositifs photovoltaïques à fils notamment en termes d'extraction de porteurs.

Les fils de GaN ont été crus selon la méthode auto-assemblée présentée au chapitre II. Pour l'échantillon A (T1868-69-70-74-75), le segment d'InGaN a été crû à 750°C sous un flux d'indium de 120 sccm. Des fils comportant 5 épaisseurs différentes d'InGaN (25-50-100-150-200 nm) ont été épitaxiés. L'échantillon B (T2186-88) possède une région active composée de 15 ou 30 MPQ. Les barrières de GaN ont été réalisées à 900°C tandis que la température de croissance des puits InGaN a été abaissée à 720°C avec un flux d'indium porté à 200 sccm. Une coquille p-GaN, d'épaisseur 360 nm pour l'échantillon A et 120 nm pour l'échantillon B est crûe à 920°C sous injection de Cp₂Mg afin de recouvrir l'hétérostructure. Une augmentation du flux de Cp₂Mg est effectuée vers la fin de la croissance de la coquille p afin d'augmenter le niveau de dopage près de la surface. Cette couche est ensuite recuite à 750 °C pendant 20 min pour

⁷ Échantillons dont la composition en In des puits InGaN a été estimée aux alentours de 15% (Koester et al., 2011) avec des variations locales de composition en In de plusieurs pourcents (Rigutti et al., 2014).

permettre l'activation des dopants Mg. La Figure III.8 présente les images MEB des deux types d'échantillons (fil unique et assemblées de fils sur saphir). On remarque que le recouvrement du fil par l'hétérostructure diffère entre les deux échantillons. Pour l'échantillon A, la structure cœur-coquille est limitée à la partie supérieure du fil tandis que pour l'échantillon B, la coquille p-GaN atteint la base n⁺-GaN du fil. Cette différence n'est pas liée à une variation du flux de silane injecté pendant la croissance, fixé à 200 nmol/min dans les deux cas. Néanmoins comme il s'agit d'une valeur seuil pour parvenir à une passivation efficace du fil, une modification de l'incorporation du Si a pu altérer la passivation de la partie n⁺-GaN dans le cas de l'échantillon B. (Par la suite, une augmentation du flux de silane à 260 nmol/min a permis de limiter la formation de l'hétérostructure à la région n-GaN).

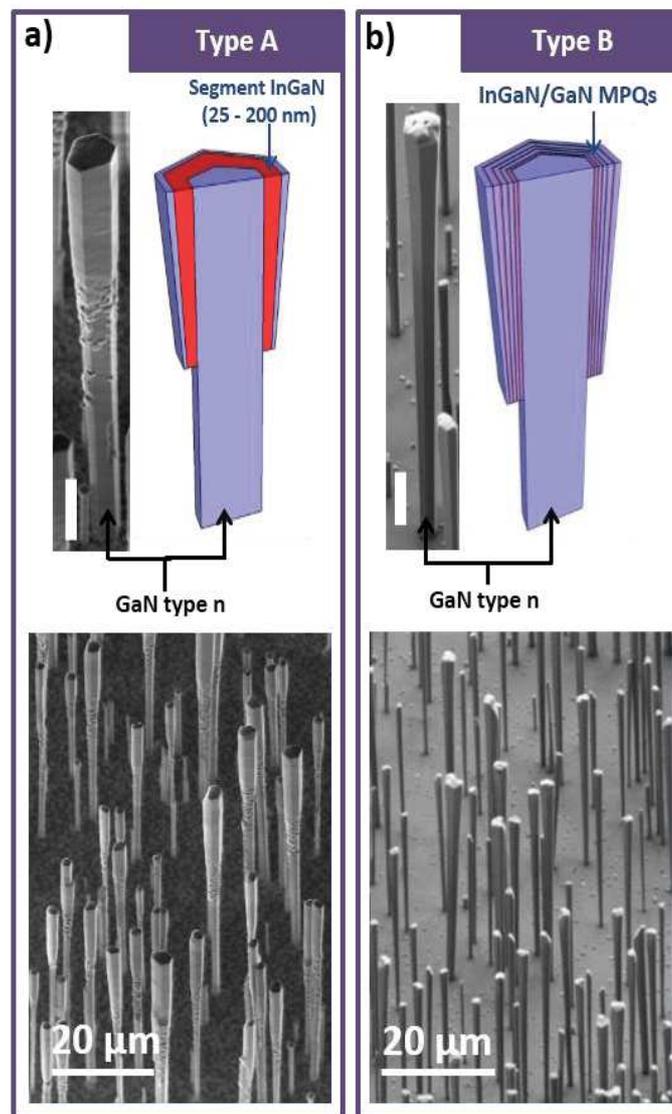


Figure III.8 – Images MEB (45°) d'un fil unique et d'assemblées de fils sur saphir accompagnées d'un schéma de l'hétérostructure. a) fils à couche épaisse d'InGaN b) fils à 30 MPQ InGaN/GaN. La barre d'échelle sur les images MEB de fils uniques vaut 5 μm.

III.4.2. Caractérisation structurale

La caractérisation structurale des fils a été effectuée par microscopie électronique en transmission (TEM). Les fils ayant une section micrométrique, il est nécessaire de les amincir préalablement à l'observation TEM. La préparation des lames minces a été effectuée par Eric Gautier (CEA, INAC-Spintec) et l'observation TEM par Catherine Bougerol (CEA, INAC-NPSC). L'amincissement des fils est effectué à l'aide d'un MEB (Nvision 40, Carl Zeiss) équipé d'un FIB (Focused Ion Beam) fonctionnant avec une source d'ions Ga⁺. Le fil est d'abord protégé avec une couche de tungstène puis aminci avec des ions Ga⁺ envoyés à des tensions d'accélération décroissantes (de 30 à 5 kV) pour préserver l'échantillon. Après l'amincissement, un nettoyage est effectué à 1 kV avec des ions gallium pour enlever la couche superficielle endommagée. Des lames minces préparées dans les directions perpendiculaire et parallèle à l'axe de croissance des fils ont été analysées avec un STEM (Scanning transmission electron microscope) doté d'un détecteur HAADF (High-angle annular dark field). L'imagerie HAADF offre une très bonne résolution spatiale grâce à l'utilisation d'un faisceau convergent. Cette technique est basée sur la collecte des électrons diffusés aux grands angles (diffusion incohérente) avec une intensité qui varie en $Z^{1.7}$, où Z est le numéro atomique de l'élément chimique considéré (Pennycook 1989). Les couches contenant du Ga ($Z=31$) apparaîtront donc en contraste plus foncé que celles contenant de l'In ($Z=49$).

La Figure III.9 présente les images STEM prises le long de l'axe de zone [0001] de chaque type de fil. Ces vues en coupe montrent que la structure cœur-coquille est bien définie pour les deux types de région active : l'hétérostructure InGaN/GaN recouvre chaque facette m de manière uniforme. L'analyse structurale d'un fil de type A à couche épaisse (60 nm d'InGaN) est montrée en Figure III.9a. On observe que la couche d'InGaN est altérée par une densité importante de pores qui apparaissent en contraste foncé. Ces trous, qui n'affectent pas le cœur n-GaN du fil, apparaissent directement à l'interface GaN/InGaN ou après quelques nanomètres de croissance InGaN et se propagent parfois jusqu'à la couche p. Leur taille varie de 50 à 200 nm et on constate que certains d'entre eux présentent des facettes m bien définies. Des défauts similaires ont été observés par *Zhao et al.* (Zhao et al., 2013) dans des couches d'InGaN crues sur plans $\{20\bar{2}1\}$. *Yankovich et al.* (Yankovich et al., 2012) ont également constaté des structures poreuses de forme pyramidale au sein de puits quantiques In_{0.08}Ga_{0.92}N/In_{0.01}Ga_{0.99}N. Dans leur cas, la formation de ces défauts a été attribuée à la passivation de la surface par du carbone. En ce qui nous concerne, l'origine de ces cavités dans les couches épaisses d'InGaN n'a pas encore été établie. Il se pourrait que la minimisation de l'énergie de surface pendant la croissance de la coquille d'InGaN privilégie certaines directions de croissance et aboutisse à une croissance

tridimensionnelle. Dans le cas de couches d'InGaN 2D crûs sur plans c , Pantzas *et al.* ont avancé l'hypothèse selon laquelle la transition vers une croissance tridimensionnelle serait due à un excès d'In en surface et ils ont montré que l'insertion périodique de fines couches de GaN ($\sim 1,5$ nm) pendant la croissance du segment InGaN permet de conserver une croissance 2D (Pantzas *et al.*, 2013). Enfin, l'analyse TEM de l'échantillon A révèle que la couche p-GaN est aussi affectée par des défauts longitudinaux, probablement des dislocations, qui prennent naissance à l'interface InGaN/p-GaN. On note une réduction de la densité de ces défauts au niveau des coins de l'hexagone. La caractérisation STEM-HAADF des fils de type B à MPQ est présentée en Figure III.9b. Les puits apparaissent en contraste clair et les barrières en contraste foncé. La période du réseau a été estimée à 30.5 nm avec une épaisseur de puits égale à 6 nm. Contrairement à l'échantillon A, on n'observe pas la présence de porosité au sein de la structure. Par contre, des dislocations perturbent par endroits le réseau de MPQ. Ces dislocations émergent à l'interface n-GaN/premier puits et traversent toute la structure à MPQ ainsi que la coquille p-GaN. On remarque que la couche p-GaN est exempte des défauts radiaux, observés dans l'échantillon A.

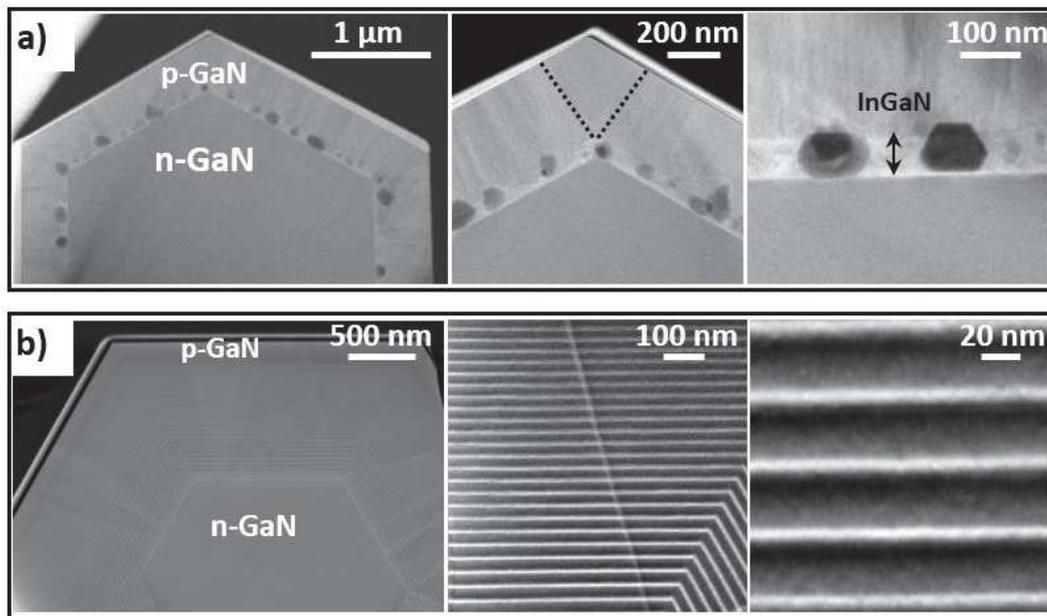


Figure III.9 – Images STEM-HAADF prises perpendiculairement à l'axe de croissance des fils. a) Fil à couche épaisse d' $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (60 nm). Les traits noirs en pointillés sur l'image centrale délimitent la zone sans défauts longitudinaux dans les coins du fil. b) Fil à 30 MPQ $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}/\text{GaN}$ (l'épaisseur des puits et des barrières est respectivement de 6 et 24,5 nm).

III.4.3. Caractérisation optique

Les propriétés optiques des fils ont été étudiées par spectroscopie de cathodoluminescence et de photoluminescence à basse température.

- **Mesures de cathodoluminescence**

Les mesures de cathodoluminescence (CL) ont été effectuées à l'Institut Néel de Grenoble en collaboration avec Fabrice Donatini. Ces mesures ont été réalisées à 5 K en utilisant une tension d'accélération de 30 kV. La Figure III.10a présente les cartographies de luminescence pour un fil à couche épaisse (150 nm d'InGaN). La luminescence à 360 nm correspond à l'émission du bord de bande du GaN provenant de la section inférieure du fil fortement dopée n (Koester et al., 2011). On observe que la luminescence de l'hétérostructure radiale est très faible : l'émission est localisée essentiellement au sommet du fil et au niveau de la zone de transition entre le pied du fil et la région cœur-coquille. La longueur d'onde de cette émission est située entre 410 et 430 nm. L'absence d'émission provenant de la région cœur-coquille est certainement liée aux défauts mis en évidence par l'étude TEM qui agissent comme des centres de recombinaison non radiatifs.

Par opposition, la structure à MPQ présente une émission uniforme sur la totalité de l'hétérostructure radiale comme illustrée en Figure III.10b. On remarque un décalage de la longueur d'onde d'émission vers le rouge lorsqu'on se déplace vers le sommet du fil. Ce décalage témoigne d'une variation de l'incorporation d'indium le long du fil comme observé précédemment par D. Salomon dans sa thèse (Salomon, 2012). Les cartographies montrent une deuxième contribution à grande longueur d'onde (470 nm) localisée au sommet du fil. Cette contribution est celle des puits axiaux crûs sur la facette supérieure (plan *-c*) du fil (Jacopin et al. 2012). Ces puits étant crûs sur un plan polaire, ils sont soumis à l'effet des champs piézoélectrique et spontané qui induisent un décalage de l'émission vers les basses énergies par effet Stark confiné quantique (ESCQ). Néanmoins l'influence de l'ESCQ étant liée à l'épaisseur des puits, cet effet ne sera prépondérant que pour des puits épais. Par ailleurs, l'analyse TEM de la structure MPQ réalisée par D. Salomon dans sa thèse (Salomon, 2012) révèle une situation complexe au sommet des fils : le sommet n'est pas uniquement constitué d'un unique plan *-c* mais peut aussi avoir plusieurs facettes d'orientations différentes (coexistence de plans polaires et semi-polaires). L'orientation de ces facettes va influencer à la fois sur l'épaisseur des puits qui y sont déposés et sur leur composition en In. Une incorporation d'In plus importante au sommet pourrait donc être à l'origine du décalage vers le rouge de l'émission des puits axiaux.

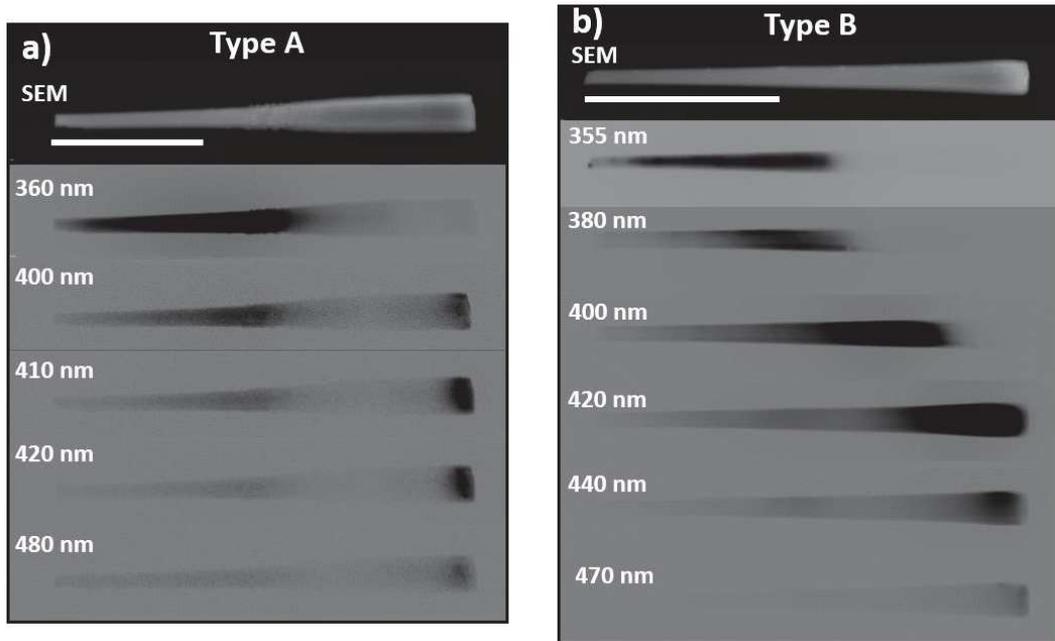


Figure III.10 – Cartographies de cathodoluminescence réalisées sur a) des fils à couche épaisse d' $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ épais (type A) et b) des fils à 30 MPQ $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}/\text{GaN}$ (type B).

- **Mesures de photoluminescence**

Des mesures de photoluminescence ont complété l'étude CL des propriétés optiques locales. Elles ont été effectuées sur des ensembles de fils dispersés aléatoirement sur un substrat de silicium.

La Figure III.11 présente les spectres obtenus pour chaque type d'échantillon. Les mesures de PL sur l'échantillon de type A à couche épaisse (150 nm) montre une unique contribution centrée à 353 nm (FWHM = 15 nm) qui correspond à l'émission du GaN (Figure III.11a). Ce pic présente une forme asymétrique avec un élargissement vers les grandes longueurs d'onde dû au dopage élevé du segment n-GaN (Koester, 2010; Salomon, 2012). La résolution du banc de mesure n'a pas permis de mettre en évidence la contribution localisée du segment InGaN au sommet du fil observée entre 410 et 430 nm par cathodoluminescence. Le rendement de cette émission est donc extrêmement faible.

Le spectre de PL de l'échantillon de type B à MPQ est présenté en Figure III.11b. On observe une contribution principale à 400 nm (FWHM = 45 nm). La largeur de cette contribution témoigne des différences d'incorporation d'indium d'un fil à l'autre ainsi que des fluctuations d'alliages dans les puits InGaN réalisés à basse température. L'absence d'émission provenant du cœur GaN (observée en CL à 355 nm) témoigne d'une recombinaison radiative

efficace dans les puits quantiques. Un pic secondaire est visible à 375 nm ; il correspond probablement à des transitions donneur-accepteur (accepteur de type Mg_{Ga}) dans la coquille GaN dopée p (Reshchikov & Morkoç 2005).

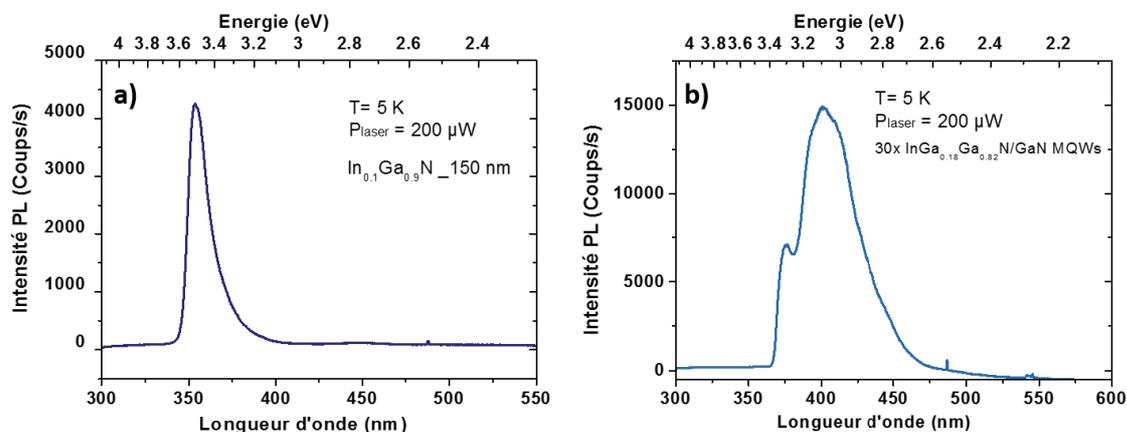


Figure III.11 – Spectres de photoluminescence à 5 K mesurés sur des ensembles de fils dispersés sur substrat silicium: a) fils à coquille InGaN épaisse; b) fils avec une coquille de 30 MPQ d'InGaN/GaN.

III.5. Caractérisation électrique des dispositifs photovoltaïques à fil unique

Les dispositifs photovoltaïques à fil unique ont été réalisés selon les méthodes de microfabrication originales décrites en Annexe B. La Figure III. 12 présente un exemple de fil couché sur un substrat SiO_2 (300 nm)/Si et contacté par lithographie optique. Dans le procédé de fabrication standard, la métallisation du contact p est de type Ni/Au (10 nm/200 nm) et celle du contact n est de type Ti/Al/Ti/Au (10 nm/20 nm/10 nm/200 nm). La configuration utilisée pour les mesures dans laquelle le fil est posé horizontalement sur le substrat réduit le couplage entre la lumière incidente⁸ et le fil (Heiss and Fontcuberta i Morral, 2011). De plus, cette disposition ne permet pas de bénéficier de l'avantage offert par la structure cœur/coquille offrant une grande distance d'absorption et une courte distance de collecte des porteurs. Néanmoins, ces mesures sur fils uniques sont utiles pour avoir une première estimation de la réponse des fils sous éclaircissement et permettent d'étudier les propriétés photovoltaïques intrinsèques des fils.

D'autre part on considère une absorption quasi-planaire étant donné la taille micrométrique des fils (plusieurs fois supérieure à la longueur d'onde).

⁸ L'efficacité du couplage entre le rayonnement incident et le fil dépend également de la polarisation de la lumière incidente. Dans ce chapitre les mesures ont été réalisées avec une lumière non polarisée.

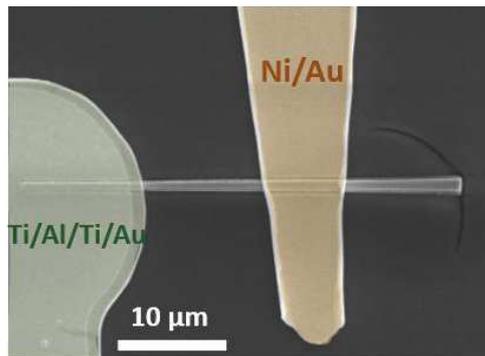


Figure III. 12 – Fil unique contacté par lithographie optique. Le procédé de contactage par lithographie optique est décrit en Annexe B.

Les mesures de conversion photovoltaïque ont été effectuées au Laboratoire de physique des interfaces et couches minces (LPICM) de l'école Polytechnique avec l'aide de Martin Foldyna. Un simulateur solaire de classe AAA a été utilisé pour reproduire le spectre solaire avec une puissance équivalente de 100 mW/cm^2 et les caractéristiques courant-tension ont été mesurées avec une source de tension Keithley 2636. Les sections suivantes comparent les résultats obtenus sur des fils à couches InGaN épaisses et à MPQ InGaN/GaN.

III.5.1. Propriétés photovoltaïques des fils à couches InGaN épaisses

Les caractéristiques courant-tension sous éclairage de fils à couches InGaN épaisses sont présentées en Figure III.13. On observe que les performances mesurées sont très hétérogènes d'un échantillon à l'autre. Les fils avec des coquilles de 50 et 100 nm d'InGaN génèrent un photocourant très faible, voire nul, sous illumination alors que la réponse est plus importante pour les fils de 25 et 150 nm d'InGaN. Ces importantes différences de photocourant généré pourraient être liées à une densité de défauts plus importante dans certains échantillons. Les meilleures performances obtenues sont $J_{sc} = 0,95 \text{ mA/cm}^2$ et $V_{oc} = 0,32 \text{ V}$ pour un fil de 25 nm d'InGaN. (Pour 150 nm d'InGaN nous obtenons : $J_{sc} = 0,54 \text{ mA/cm}^2$ et $V_{oc} = 0,23 \text{ V}$). On constate que l'augmentation de l'épaisseur de la région active se fait au détriment des performances notamment en termes de photocourant généré et que les valeurs de V_{oc} mesurées sont très basses. Pour un alliage InGaN dont l'énergie de bande interdite avoisine 2,9 eV, on

s'attend plutôt à des valeurs de V_{oc} proches de 2,5 V.⁹ Cette diminution importante du V_{oc} révèle un taux de recombinaisons non radiatives élevé dans la cellule. Les trous affectant la région active mis en évidence par l'étude TEM sont très certainement à l'origine de la réduction importante de la durée de vie des porteurs.

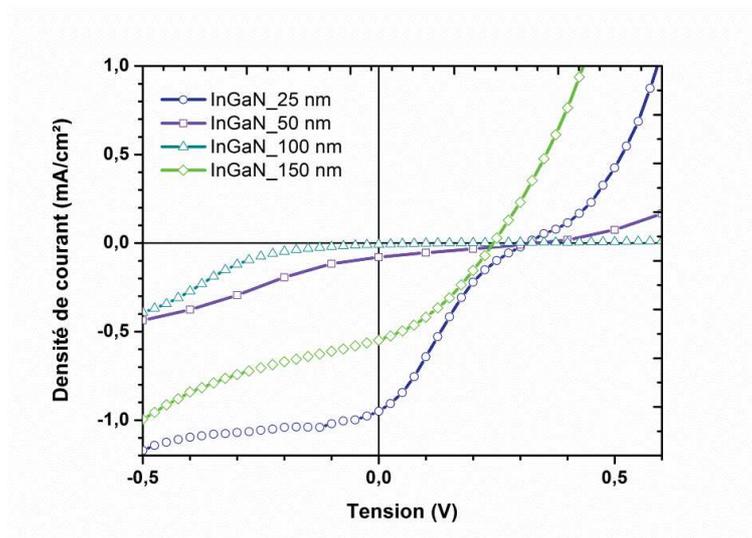


Figure III.13 – Caractéristiques J-V sous illumination de fils à couches InGaN épaisses (1 soleil, AM1.5G).

En termes de rendement, on atteint un facteur de remplissage et un rendement maximal de 34 et 0,07 % respectivement. Ces mauvais résultats s'expliquent en partie par la valeur élevée des résistances séries qui avoisine $200\text{-}300 \Omega\cdot\text{cm}^2$. De plus, la faible valeur de la résistance parallèle ($R_p \approx 700\text{-}800 \Omega\cdot\text{cm}^2$) révèle un courant de fuite important dans la cellule. On observe par ailleurs que la majorité des courbes J-V sous éclaircissement présente une allure atypique « en S » autour de 0 V. La Figure III.14 montre deux exemples de déformations observées sur des fils avec 25 nm d'InGaN. Entre -0,5 V et 0,5 V, la courbe présente un point d'inflexion à partir duquel le photocourant diminue rapidement jusqu'à devenir nul. La courbe I-V retrouve ensuite une forme exponentielle pour $V > 0,5$ V. Cette déformation de la caractéristique J-V a un impact négatif sur les performances de la cellule. En effet, comme le point d'inflexion survient dans la zone où la cellule génère de la puissance, le facteur de remplissage et le rendement s'en trouvent réduits. Lorsque la diminution du courant photogénéré se produit avant 0 V, le courant de court-circuit peut lui aussi être affecté de manière importante; dans ce cas, la puissance délivrée par la cellule est considérablement réduite comme illustré en Figure III.14b.

⁹ La valeur du V_{oc} est inférieure à celle de l'énergie de bande interdite à cause des pertes thermodynamiques liées à la conversion de l'énergie des photons en énergie électrique et des pertes par production d'entropie pendant les processus d'absorption et de réémission des photons (Polman and Atwater, 2012).

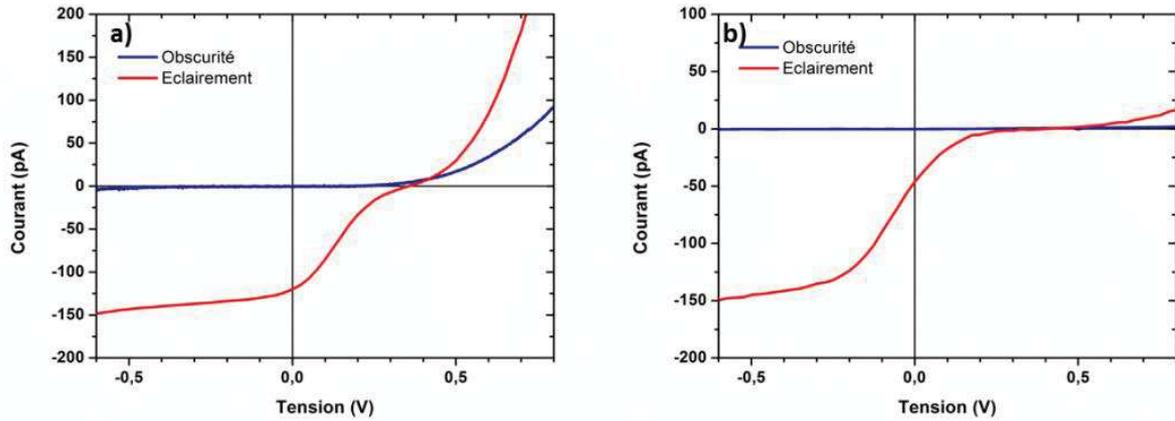


Figure III.14 – Exemples de caractéristiques courant-tension présentant une déformation sous illumination (1 soleil, AM1.5G). Fils avec des coquilles de 25 nm d’InGaN.

III.5.2. Propriétés photovoltaïques des fils à MPQ

Les caractérisations optiques et structurales (sections 4.2 et 4.3) ont mis en évidence une nette amélioration de la qualité structurale des fils intégrant une structure à MPQ par rapport aux fils à couches épaisses. Regardons à présent l’impact de cette amélioration sur leurs propriétés photovoltaïques. La Figure III.15 représente les caractéristiques J-V sous éclaircissement de fils possédant 15 et 30 MPQ. Les performances moyenne et maximale sont résumées dans le Tableau III.1.

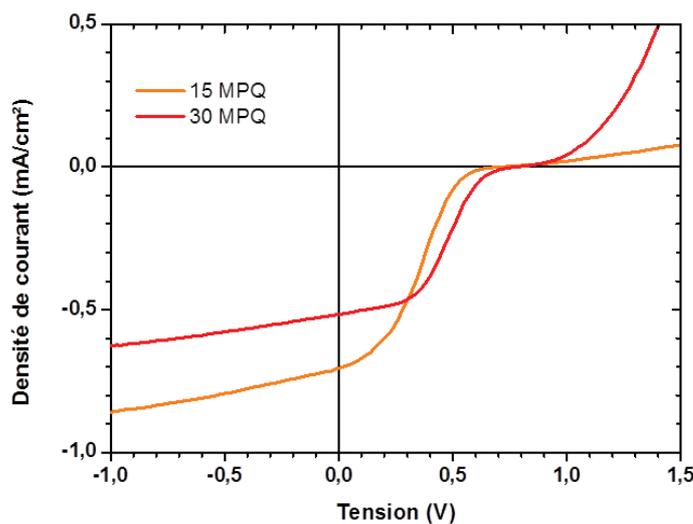


Figure III.15 – Caractéristiques courant-tension sous éclaircissement de fils à 15 et 30 MPQ (1 soleil, AM1.5G).

D'une manière générale, on constate une amélioration des propriétés photovoltaïques notamment en termes de V_{oc} . En moyenne, les performances des fils à 30 MPQ sont supérieures à celles des fils à 15 MPQ et les meilleurs résultats ont été obtenus avec un fil à 30 MPQ pour lequel on a mesuré : $J_{sc}=0,52 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,58 \text{ V}$, $FF = 51 \%$ et $\eta=0,19 \%$. On note néanmoins une variation importante des performances mesurées d'un fil à l'autre. Par ailleurs, en dépit de la réduction du nombre de défauts affectant la région active, on constate que les caractéristiques sous illumination présentent toujours une forme en S qui diminue de manière significative le facteur de remplissage et le rendement des cellules.

Tableau III.1 – Résumé des propriétés photovoltaïques de fils à 15 et 30 MPQ : courant de court-circuit J_{sc} , tension de circuit ouvert V_{oc} , facteur de remplissage FF et rendement de la cellule η sous 1 soleil (AM1.5G).

Nb MPQ	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
15 - Valeur moyenne (Valeur max)	0,35 (0,70)	0,46 (0,69)	12 (29)	0,044 (0,14)
30 - Valeur moyenne (Valeur max)	0,38 (0,47)	0,62 (0,9)	24 (51)	0,085 (0,19)

III.5.3. Hypothèses sur l'origine de la déformation des J-V sous éclaircissement

Des courbes I-V sous éclaircissement présentant une déformation en S ont déjà été observées dans le cas de cellules solaires InGaN planaires (Neufeld et al., 2011). Neufeld *et al.* ont proposé que l'accumulation de charges aux interfaces des puits InGaN/GaN sous l'effet du champ piézoélectrique interne était à l'origine de la déformation de la courbe I-V (voir Figure III.16a). Ces charges induisent un champ électrique dans la région active qui empêche la diffusion des porteurs photogénérés vers les contacts. L'augmentation du dopage des régions neutres (en particulier de la couche GaN type n) permet d'écranter le champ piézoélectrique et de supprimer la déformation en S de la caractéristique I-V. Cependant dans le cas d'une hétérostructure radiale, les puits sont crûs sur des plans m non polaires et ne subissent donc pas l'effet du champ interne. Par conséquent l'explication proposée par Neufeld ne peut pas être retenue dans notre cas.

Les cellules solaires organiques à hétérojonctions ont aussi montré une déformation de la courbe I-V sous illumination (Singh et al., 2005). Pour ce type de cellules, l'explication la plus répandue repose sur la présence d'une barrière de potentiel à l'interface entre la région active et les électrodes (Finck and Schwartz, 2013). L'extraction des électrons (trous) étant réduite à la

cathode (anode), on observe une diminution du photocourant comme illustrée en Figure III.16b. L'existence d'une telle barrière de potentiel a été attribuée à plusieurs causes : contacts non-ohmiques (Gupta et al., 2008), présence de défauts à l'interface, phénomènes de ségrégation au sein de la région active (Tremolet de Villers et al., 2009) ou contamination de celle-ci par des impuretés (Wagner et al., 2012).

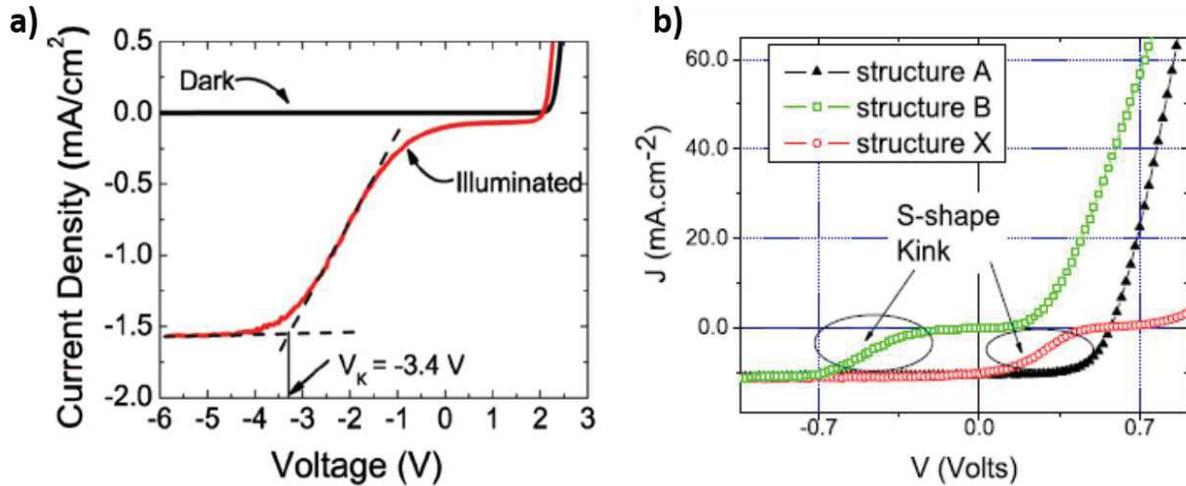


Figure III.16 – Exemples de caractéristiques J-V présentant une forme en S sous illumination. a) J-V d'une cellule solaire planaire à MPQ $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}/\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (Reproduit d'après (Neufeld et al., 2011)). b) J-V d'une cellule solaire organique à hétérojonction (Reproduit d'après (Kumar et al., 2009)).

Dans notre cas, la déformation de la courbe I-V pourrait être liée au caractère non ohmique du contact Ni/Au sur la coquille p-GaN. Le champ de la jonction métal-semiconducteur étant opposé au champ interne de la jonction p-n, une barrière de potentiel est susceptible d'empêcher la diffusion des trous vers le contact p. Cette hypothèse est corroborée par des mesures EBIC sur des fils similaires qui ont mis en évidence la présence d'une barrière Schottky au niveau du contact sur la coquille p-GaN, comme cela est détaillé à la section 7.2 ci-après (Lavenus et al., 2014). La réalisation d'un contact ohmique sur GaN de type p s'avère difficile en raison de la difficulté d'atteindre un dopage élevé et de l'absence de métaux à grand travail de sortie ($> 7,5 \text{ eV}$). Plusieurs stratégies ont déjà été développées pour améliorer le contact de type p sur GaN. Ho *et al.* (Ho et al., 1999a, 1999b) ont montré que le dépôt d'une bi-couche Ni/Au de faible épaisseur (5-10 nm) suivi d'un recuit à haute température (400-500°C) sous oxygène permet de réduire de deux ordres de grandeurs la résistivité du contact. Des résistances spécifiques de contact de l'ordre de $1.10^{-6} \Omega.\text{cm}^2$ ont été ainsi obtenues grâce à cette méthode. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer la réduction de la résistance de contact après recuit sous oxygène. Pour Ho *et al.* (Ho et al., 1999b), cette diminution de la résistivité est

liée à la formation d'une structure Au/p-NiO/p-GaN. La couche de p-NiO, dont le travail de sortie est légèrement supérieur à celui du Ni ($\Phi_{NiO} = 4,9$ eV (Ho et al., 1999b) et $\Phi_{Ni} = 4,5$ eV (Mathieu and Fanet, 2009)), réduit la résistance de contact avec le p-GaN tandis que l'inclusion de grains d'Au dans la matrice de NiO permet de conserver une bonne conductivité. A contrario, l'hypothèse développée par Jang *et al.* à partir de mesures SIMS repose sur la formation d'une structure NiO/Au/p-GaN suite à la diffusion du Ni vers la surface du contact (Jang et al., 2003). Pendant le recuit, l'incorporation d'atomes d'oxygène provoque la diffusion d'atomes de Ga vers le contact et la création de lacunes de Ga en surface. Ces lacunes étant de type accepteur, la concentration de trous est localement augmentée à proximité du contact résultant en une amélioration de sa conductivité.

III.6. Optimisation du contact sur la coquille p-GaN

Les résultats précédents semblent indiquer que le caractère non-ohmique du contact type p induit une déformation de la caractéristique courant-tension sous éclairage. Par ailleurs, dans le cas de contacts localisés, des mesures EBIC ont montré que l'efficacité de collecte des porteurs diminue avec l'éloignement du contact à cause de la résistance élevée de la coquille p-GaN (Lavenus et al., 2014). Pour remédier à ces problèmes, deux optimisations du contact type p ont été réalisées. L'objectif de la première optimisation a été d'augmenter l'efficacité de collecte des porteurs photogénérés en réalisant un contact conforme et transparent sur la totalité de la région cœur-coquille du fil. Dans la deuxième étude, nous avons essayé d'améliorer la qualité du contact p localisé afin de réduire la barrière Schottky qui s'oppose à la collecte des porteurs. Les sections suivantes présentent les résultats de ces deux optimisations réalisées sur les fils à 30 MPQ (échantillon B).

III.6.1. Première optimisation : contact p étendu transparent

Dans cette étude, nous avons choisi un oxyde d'indium-étain couramment appelé ITO (indium tin oxide) pour la réalisation du contact étendu. L'ITO présente l'avantage d'être à la fois un matériau conducteur et transparent ; il est notamment utilisé pour la fabrication d'écrans plats et tactiles.

Le contact étendu est composé d'une fine couche de 5 nm de nickel déposée par évaporation et de 100 nm d'ITO déposé par sputtering. La première couche de nickel permet de

réduire la résistance de contact sur la coquille p-GaN (Lin et al., 2003). Ce premier niveau est défini en lithographie électronique afin de restreindre le contact à la région cœur-coquille. L'échantillon est ensuite recuit à 400°C sous oxygène pendant 10 min pour augmenter la conductivité de l'ITO. Un deuxième niveau de lithographie électronique permet de définir simultanément le contact type n sur le pied du fil et le contact métallique sur la couche d'ITO pour la connexion à des pads macroscopiques par microsoudure. La lithographie a été suivie d'un dépôt Ti/Al/Ti/Au (10/20/10/150 nm) effectué par évaporation. Un exemple de fil contacté selon cette procédure est montré en Figure III.17.

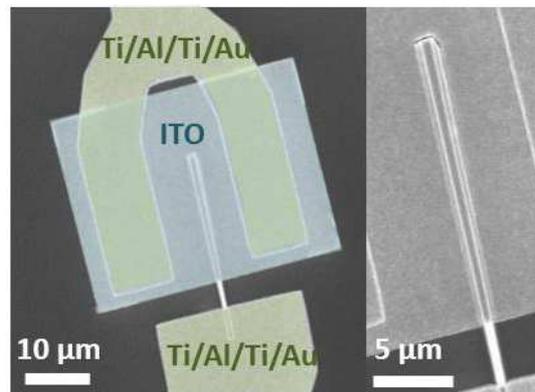


Figure III.17 – Fil à 30 MPQ avec un contact p étendu Ni/ITO (5/100 nm). Le procédé de contactage par lithographie électronique est décrit en Annexe B.

Les propriétés photovoltaïques de ces fils sont résumées dans le Tableau III.2. On observe que les courbes J-V sous illumination présentent deux types de comportement. Sur 8 fils mesurés, quatre fils possèdent une caractéristique non déformée tandis que l'autre moitié montre une légère distorsion de la courbe J-V au voisinage de 0 V. La Figure III.18 illustre les deux types de caractéristiques observées. On constate que la suppression complète ou partielle de la forme en S améliore sensiblement les performances par rapport aux fils à contact localisés Ni/Au non recuits. On obtient un facteur de remplissage moyen de 55 % et un rendement de $0,10 \pm 0,01$ %, soit une augmentation de 129 et 17 % respectivement. Les meilleures performances obtenues sont $J_{sc} = 0,30 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,75 \text{ V}$, $FF = 66 \%$ et $\eta = 0,15 \pm 0,01 \%$.

Cependant, l'utilisation d'un contact étendu n'a pas permis d'augmenter le niveau de photocourant. On obtient en effet un J_{sc} moyen de $0,26 \text{ mA/cm}^2$, valeur inférieure à celle obtenue avec des contacts localisés Ni/Au ($J_{sc}=0,38 \text{ mA/cm}^2$). On observe néanmoins une amélioration de la reproductibilité des performances avec un écart-type divisé par 6. La diminution systématique du courant de court-circuit est probablement liée à l'absorption par la couche de nickel et/ou d'ITO. Ces pertes pourraient être réduites en améliorant la qualité de l'ITO ou en diminuant l'épaisseur de la couche. Une solution alternative consisterait à remplacer l'ITO par

une couche de graphène qui possède une meilleure transparence dans l'UV. La faisabilité d'un tel contact p a récemment été démontrée sur des nanofils GaN/InGaN provenant de l'entreprise Glö AB (Tchernycheva et al., 2014a).

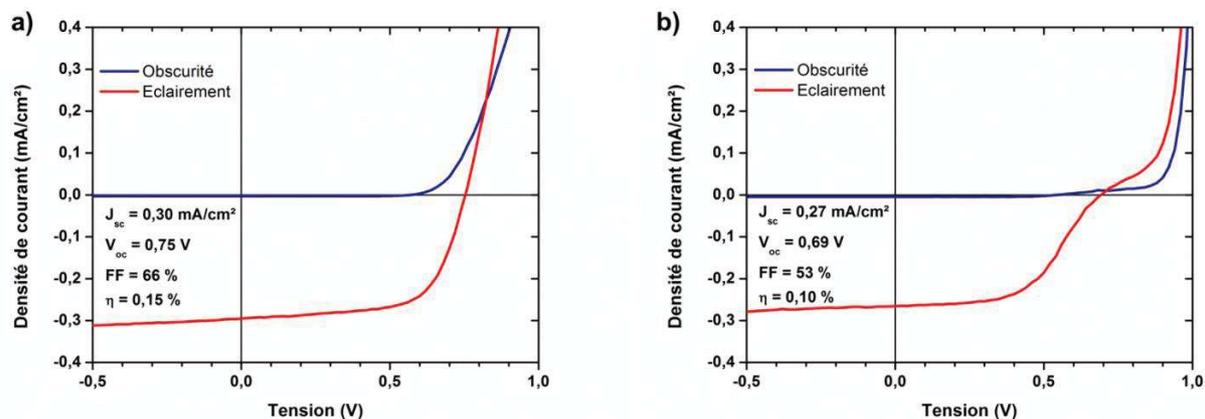


Figure III.18 – Courbes J-V dans le noir et sous éclairement de fils à 30 MPQ à contact p étendu Ni/ITO (1 soleil, AM1.5G) a) Courbe J-V non déformée. b) Courbe J-V présentant une forme en S autour de 0,5 V.

III.6.2. Deuxième optimisation : double contact localisé Ni/Au recuit

Afin de réduire la barrière Schottky à l'interface métal/semiconducteur, le contact localisé de type p a été amélioré par oxydation du nickel pour former une couche de NiO. Ho *et al.*, ont en effet montré que la formation de NiO permet de diminuer la résistance de contact du Ni sur le p-GaN dans le cas de couches planaires (Ho et al., 1999 a). Pour réaliser ce contact, on dépose d'abord une bi-couche Ni/Au (5 nm / 5 nm). Cette première métallisation est recuite à 500°C sous oxygène dans un four de recuit rapide pendant 5 min pour favoriser la formation de NiO à l'interface avec le p-GaN. Un second niveau de lithographie est ensuite effectué pour le dépôt d'une deuxième couche de métal Ni/Au (10 nm / 200 nm) superposée à la première. Un exemple de fil contacté par double lithographie est présenté en Figure III.19.

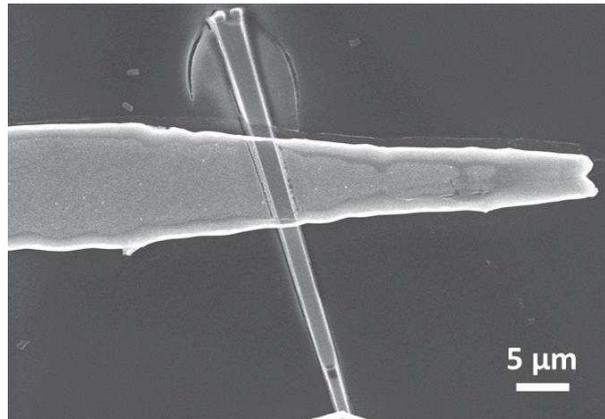


Figure III.19 – Fil à 30 MPQ à contact p localisé défini par lithographie optique. Le contact p est composé d'une double couche Ni/Au (5/5 nm et 10/200 nm) dont la première a été recuite à 500°C sous oxygène pendant 5 min.

La réponse sous éclaircissement d'un fil représentatif de cette série est montrée en Figure III.20a. On note l'absence de déformation de la courbe J-V sous illumination. La suppression de la distorsion a été vérifiée sur l'ensemble des fils de cette série (8 fils). L'absence de point d'inflexion entraîne un accroissement du facteur de remplissage moyen par 2,5 (de 25 à 64 %) et du rendement moyen par trois (de 0,085 à 0,25 %). On note aussi une amélioration du J_{sc} de 44 % et une légère augmentation du V_{oc} de 16 % par rapport à des contacts localisés Ni/Au non recuits. L'amélioration de la conductivité des contacts se retrouve également dans la valeur de R_s qui diminue de deux ordres de grandeurs (de $3,8 \cdot 10^3$ à $64 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Parallèlement, on observe une augmentation modérée de la résistance parallèle qui progresse de 0,48 à $1,3 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. La réduction de la résistance série a également eu un impact positif sur la tension de seuil de la courbe I-V dans le noir qui diminue en moyenne de 4,3 V à 3,4 V comme illustré en Figure III.20b.

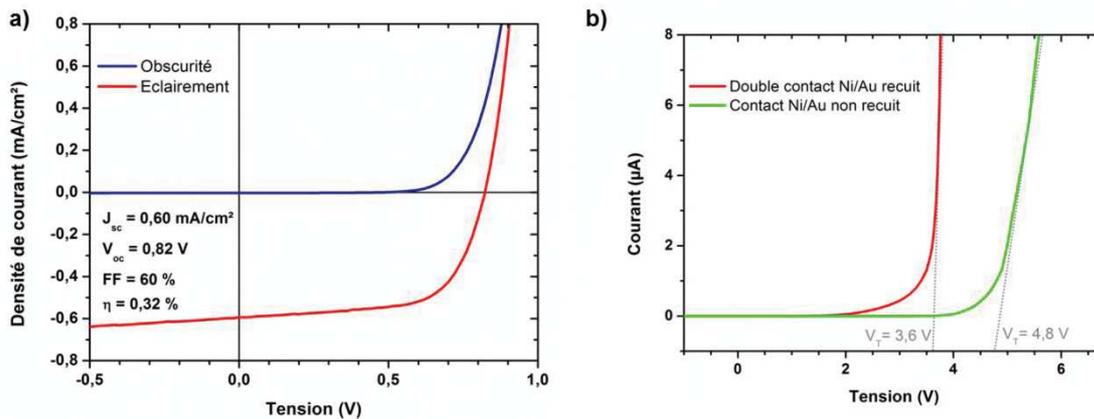


Figure III.20 – a) Courbes J-V dans le noir et sous éclairement de fils à 30 MPQ à contact localisé Ni/Au recuit (1 soleil, AM1.5G). b) Courbes I-V dans le noir comparant la tension de seuil entre un fil à contact localisé Ni/Au non recuit et un fil à double contact Ni/Au recuit.

III.6.3. Conclusion sur l'optimisation du contact p

La Figure III.21 et le Tableau III.2 récapitulent les performances obtenues avec les trois types de contact : le contact standard localisé en Ni/Au non recuit ; le double contact localisé Ni/Au recuit et le contact conforme Ni/ITO. Sur la Figure III.21, les résultats de chaque série sont présentés sous la forme d'un diagramme en boîte. La dimension de la boîte est définie par le premier et le troisième quartiles¹⁰, elle représente 50 % des valeurs de la série. Le carré central et la ligne du milieu correspondent respectivement à la moyenne et à la médiane qui partage la série en deux ensembles de même taille. Enfin, la hauteur de la ligne verticale représente l'étendue de la série, soit l'écart entre les valeurs maximale et minimale (ces indications sont reportées sur le premier diagramme). Le double contact localisé Ni/Au recuit montre les meilleures performances sur les quatre paramètres étudiés notamment en termes de facteur de remplissage et de rendement. Grâce à la suppression de la forme en S de la courbe J-V sous illumination, on atteint un facteur de remplissage et un rendement moyen de 64 et 0,25 % respectivement. Cette optimisation a permis d'obtenir les meilleurs résultats de conversion avec un record à $0,33 \pm 0,02 \%$. Par ailleurs, on constate que la dispersion des valeurs mesurées est plus faible pour les contacts optimisés par rapport au contact standard. Cette réduction de l'écart-type démontre une meilleure homogénéité des performances au sein d'une même série. En particulier, on observe que les fils à contact Ni/ITO présentent la plus faible dispersion. Cette différence pourrait s'expliquer par la diminution du courant inverse mesurés pour ces fils (J_0 (à -1 V) = $4,3 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$ avec un contact Ni/ITO contre $9,6 \cdot 10^{-1} \text{ mA/cm}^2$ pour un contact Ni/Au).

¹⁰ Un quartile divise une série en quatre sous-ensembles égaux. Le premier quartile est la valeur de la série telle que 25% des autres valeurs lui soient inférieures et le troisième tel que 75% des valeurs lui soient inférieures. Le deuxième quartile correspond à la médiane.

On constate cependant que l'optimisation du contact p n'a pas eu d'impact significatif sur le V_{oc} qui reste très faible. En effet, le V_{oc} étant une mesure du taux de recombinaison, il reflète en premier lieu les propriétés intrinsèques de la cellule. Les pistes envisagées pour diminuer le taux de recombinaison concernent l'amélioration de la qualité cristalline de la région active et la passivation de la surface des fils par un semiconducteur à grande énergie de bande interdite (alliages AlGaN) pour diminuer les recombinaisons de surface. Des études sur des cellules InGaN planaires ont en effet montré une corrélation directe entre la qualité cristalline de la région active et le niveau de V_{oc} mesuré (Redaelli et al., 2014).

Tableau III.2 – Résumé des propriétés photovoltaïques de fils à 30 MPQ pour différents types de contact p : J_{sc} , V_{oc} , FF et η sous 1 soleil (AM1.5G). Ces statistiques ont été obtenues à partir de mesures sur 6 à 8 fils (\bar{m} : moyenne, σ : écart-type, V_{max} : valeur maximale de la série).

Contact	J_{sc} (mA/cm ²)			V_{oc} (V)			FF (%)			η (%)		
	\bar{m}	σ	V_{max}	\bar{m}	σ	V_{max}	\bar{m}	σ	V_{max}	\bar{m}	σ	V_{max}
Ni/Au	0,38	0,19	0,62	0,62	0,14	0,90	24	18	51	0,085	0,084	0,19
Ni/ITO recuit	0,26	0,03	0,30	0,68	0,09	0,75	55	6	66	0,010	0,03	0,15
Ni/Au recuit	0,55	0,11	0,67	0,72	0,14	0,95	64	9	83	0,25	0,07	0,33

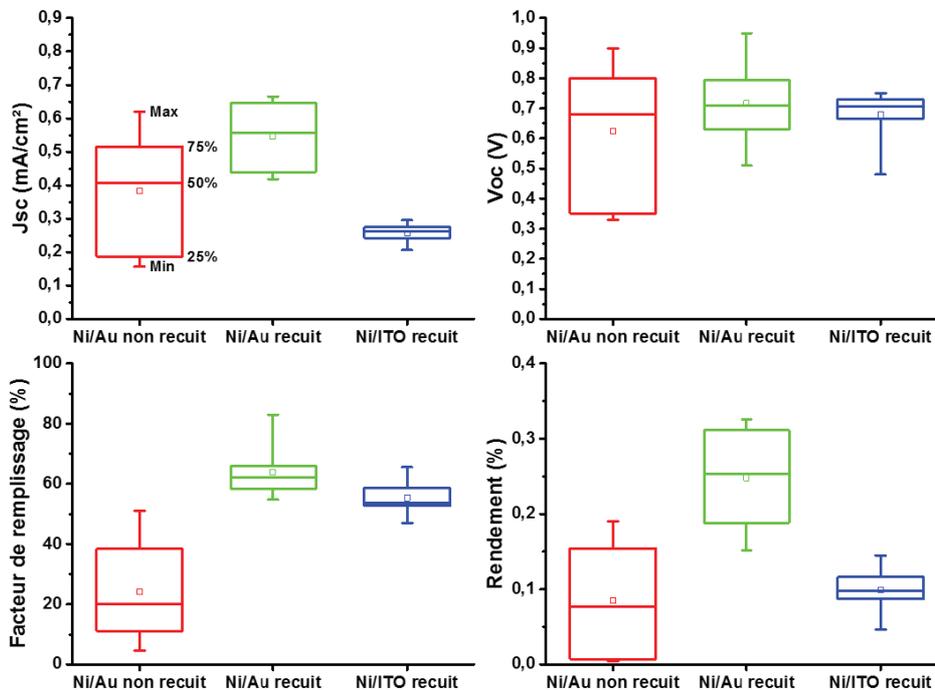


Figure III.21 – Diagrammes en boîtes comparant les propriétés photovoltaïques (J_{sc} , V_{oc} , FF et η) pour les différents types de contacts p réalisés : contact localisé Ni/Au non recuit, double contact Ni/Au recuit, contact étendu Ni/ITO recuit.

III.7. Caractérisation EBIC

Des mesures EBIC ont été effectuées à l'IEF par le doctorant Vladimir Neplokh sur des fils de l'échantillon B ayant un contact p localisé Ni/Au. Le but de ces mesures est de cartographier la distribution spatiale du courant généré et d'évaluer l'efficacité de collecte des porteurs par les électrodes. Le principe de la mesure EBIC, dont le dispositif est schématisé en Figure III.22a, repose sur la génération de paires électron-trou au sein du matériau soumis à un faisceau d'électrons. Après diffusion, les porteurs libres qui atteignent la zone de charge d'espace de la jonction p-n sont séparés par le champ interne et génèrent un courant (Leamy, 1982). Grâce au déplacement du faisceau d'électrons le long du fil, on peut cartographier la distribution du courant sur la surface latérale du fil. De plus, en faisant varier la tension d'accélération du faisceau on peut caractériser différentes régions du fil. De faibles tensions permettent de sonder les régions superficielles tandis que des tensions élevées permettent d'avoir accès aux zones profondes du fil (jonction p-n). Les sections ci-après présentent les résultats obtenus à différentes tensions d'accélération. Les mesures ont été effectuées à température ambiante sur un fil non polarisé.

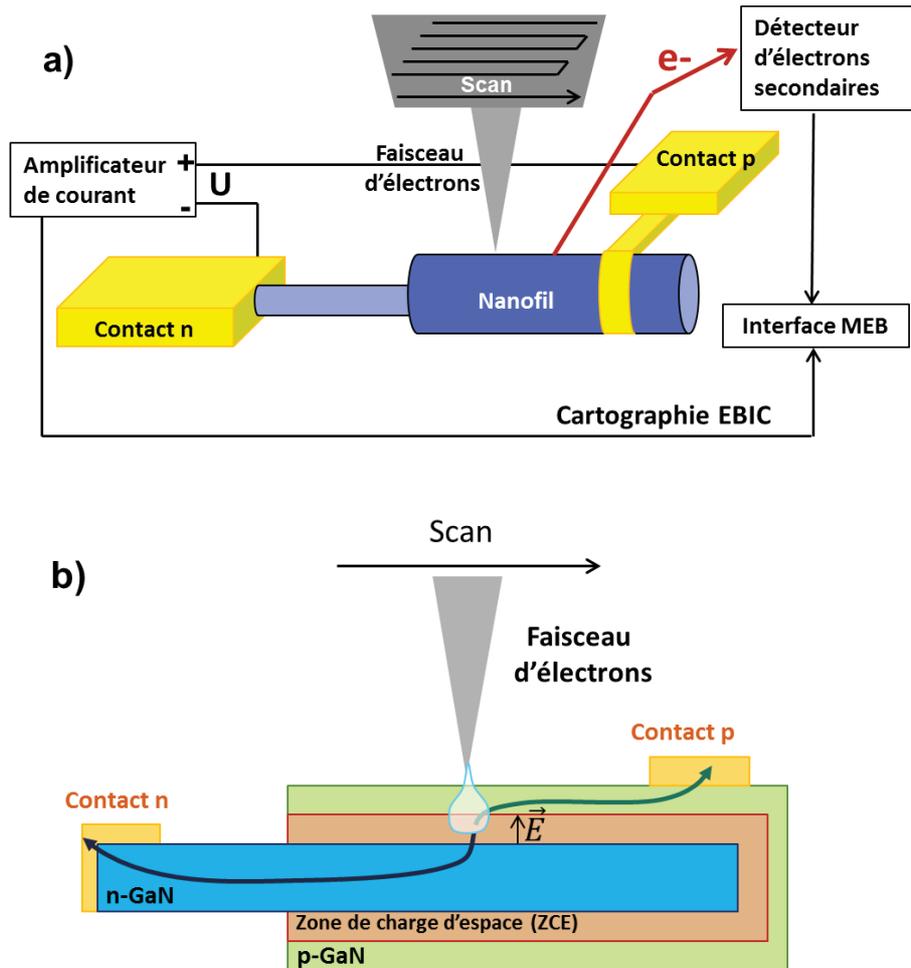


Figure III.22 – a) Dispositif de mesure EBIC. b) Représentation schématique du transport des porteurs dans le fil. Le trait bleu (vert) représente le trajet des électrons (trous) vers le contact type n (type p) après dissociation des paires électron-trou par le champ interne de la jonction p-n. Reproduit à partir de (Lavenus et al., 2014).

III.7.1. Mesures EBIC à haute tension d'accélération

Pour ces mesures la tension d'accélération du faisceau a été fixée à 10 kV et le courant d'extraction est de 10 μA ce qui correspond à un courant incident sur l'échantillon de 0,44 nA. Les Figure III.23a-b montrent l'image MEB d'un fil à contact p localisé accompagnée de sa cartographie EBIC. La cartographie montre que la génération du courant a lieu sur l'ensemble de la région cœur-coquille qui héberge la jonction p-n. Néanmoins, le profil du courant le long de l'axe du fil présenté en Figure III.23c, montre une diminution du courant EBIC lorsque le faisceau d'électrons s'éloigne du contact métallique. On mesure une réduction du courant EBIC de 25 % à 10 μm du contact p en allant vers le sommet et de 35 % vers le pied du fil. Cette diminution du courant EBIC est liée à la résistance élevée de la coquille p-GaN qui empêche une collecte efficace

des trous générés loin des contacts (Lavenus et al., 2014). Ces mesures montrent bien que l'utilisation d'un contact étendu permettrait d'améliorer l'efficacité de collecte à condition que le contact présente une bonne transparence pour limiter les pertes par absorption. On observe un pic du courant EBIC à l'extrémité du fil ; ce pic est lié à l'excitation simultanée des jonctions axiale et radiale qui entraîne une augmentation du signal EBIC à l'extrémité supérieure de la région cœur-coquille.

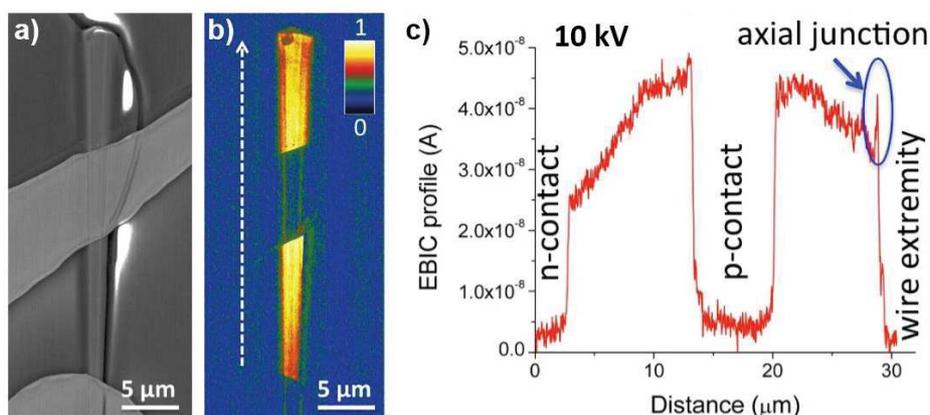


Figure III.23 – a) Image MEB et b) cartographie EBIC à 10 kV d'un fil à double contact Ni/Au recuit. c) profil EBIC le long de l'axe du fil (flèche blanche en pointillés).

III.7.2. Mesures à faible tension d'accélération

Les mesures à faible tension d'accélération ($V_{acc} \leq 3$ kV) présentent un intérêt pour l'analyse de l'interface métal/semiconducteur. En effet, à faible tension, les porteurs sont générés majoritairement au niveau de la coquille p-GaN (Pour $V_{acc} = 3$ kV, la profondeur de pénétration des électrons est de l'ordre de 100 nm et l'épaisseur de la coquille p-GaN au niveau de la région cœur-coquille a été estimée à 160 nm par TEM). Les porteurs générés peuvent ensuite diffuser soit vers la zone de déplétion de la jonction p-n, soit vers le contact métallique. Si le contact n'est pas ohmique, les porteurs qui diffusent vers ce dernier rencontrent le champ interne de la jonction Schottky dont le sens est opposé à celui de la jonction p-n. On observe alors la génération d'un courant positif (courant dont le sens est opposé à celui du courant EBIC de la jonction p-n). Ce cas est illustré en Figure III.24 sur des fils à contact p localisé Ni/Au non recuit similaires à ceux étudiés dans ce chapitre (coquille à 5 MPQ). La cartographie montre un contraste foncé (bleu) près du contact qui traduit une zone d'inversion du courant. En appliquant une polarisation directe au nanofil (i.e. la polarisation aplatissant la jonction p-n), le contraste devient plus prononcé car le champ de la jonction Schottky se trouve renforcé. Dans le cas d'un fil à contact localisé recuit, dont la cartographie est présentée en Figure III.25b, on n'observe pas de différence de contraste à proximité du contact. Le double contact Ni/Au a donc

permis de supprimer en grande partie la barrière Schottky à l'interface Ni/p-GaN. Le profil EBIC (Figure III.25c) confirme l'absence d'inversion du courant. On remarque que la génération du courant est uniquement localisée au niveau de la partie inférieure du fil car l'épaisseur de la coquille dans la partie supérieure est trop importante pour que le faisceau à faible tension pénètre jusqu'à la jonction p-n. Le pic aux alentours de 37 μm provient de l'excitation des puits de la jonction axiale.

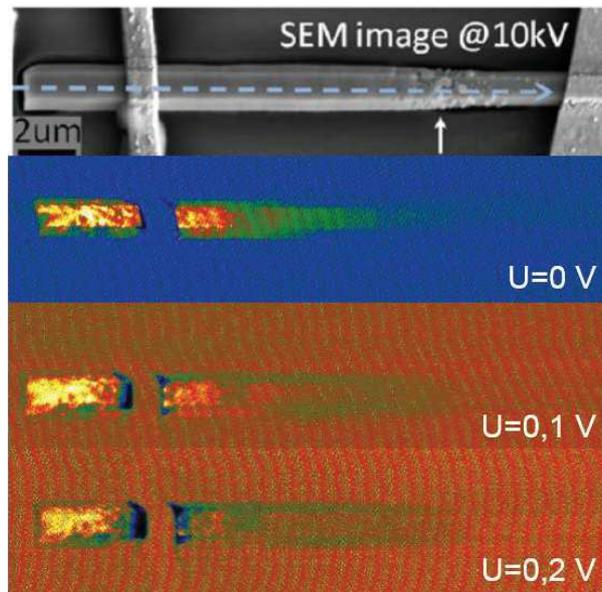


Figure III.24 – Image MEB et cartographies EBIC à 3 kV d'un fil à contact p Ni/Au (10/200 nm) pour différentes tensions de polarisation. La coquille est composée de 5 MPQ InGaN/GaN. Reproduit d'après (Lavenus et al., 2014).

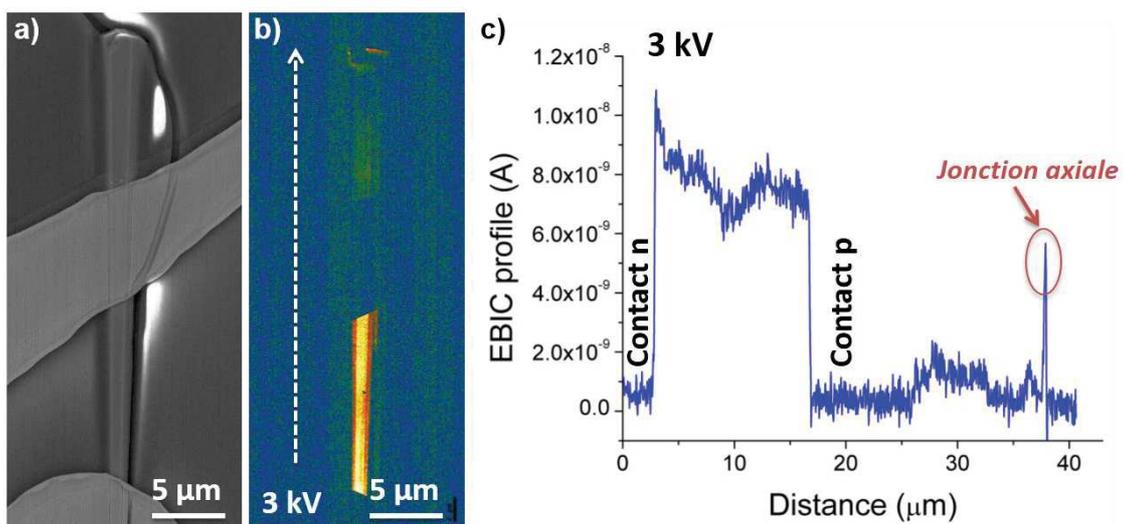


Figure III.25 – a) Image MEB et b) cartographie EBIC à 3 kV d'un fil à double contact Ni/Au recuit. c) profil EBIC le long de l'axe du fil (flèche blanche).

III.8. Spectroscopie de photocourant

Les rendements présentés dans la partie III.5 ont été mesurés sous le spectre global AM1.5G. Afin d'analyser l'intensité de la réponse sous illumination en fonction de la longueur d'onde, des mesures de photocourant ont été effectuées sur les fils à 30 MPQ avec un contact Ni/ITO étendu et un double contact localisé Ni/Au recuit. Ces mesures ont été réalisées en condition de court-circuit à 300 K. La Figure III.26 représente les spectres de photocourant obtenus. La réponse en photocourant est croissante de 300 à 360 nm, longueur d'onde à laquelle elle atteint sa valeur maximale pour les deux échantillons. Le photocourant décroît ensuite pour des longueurs d'onde plus élevées. La comparaison des deux spectres montre une réponse similaire pour les deux types d'échantillon avec une légère variation du niveau de réponse aux extrémités de la gamme spectrale. Entre 300 et 310 nm, l'échantillon Ni/ITO présente une pente plus accentuée qui traduit l'absorption de l'ITO à haute énergie. A basse énergie, on observe une variation du seuil d'absorption entre les deux fils caractérisés : le photocourant s'étend jusqu'à 390 et 440 nm pour les échantillons Ni/ITO et Ni/Au respectivement. Ce léger décalage du seuil d'absorption ne semble pas être lié avec la nature du contact car l'ITO présente une bonne transparence dans cette région. Il est probablement lié à une variation de la composition en indium entre les deux échantillons.

La comparaison des mesures de photocourant et de cathodoluminescence met en évidence un décalage spectral important entre les longueurs d'onde d'émission et d'absorption. Les mesures de CL ont montré une émission dominante à 400-420 nm alors que la réponse en photocourant est faible dans cette gamme spectrale. Ce décalage peut s'expliquer par le fait que l'efficacité d'extraction des porteurs est réduite au sein de puits riches en indium. La localisation des porteurs dans les zones riches en indium, favorable pour l'émission, constitue en revanche un frein à l'extraction des porteurs par émission thermo-ionique. Ce même phénomène pourrait également expliquer l'absence de contribution des puits quantiques axiaux dont l'émission a été observée en CL au-delà de 450 nm. La réduction de l'épaisseur des barrières permettrait de pallier ce problème en favorisant l'échappement des porteurs par effet tunnel. Cette diminution de l'épaisseur des barrières doit se faire tout en s'assurant de ne pas dépasser le seuil de relaxation plastique pour limiter la formation de défauts dans la structure à MPQ, comme cela a été montré sur des structures planaires à l'INAC (Mukhtarova, 2015; Redaelli et al., 2015). Par ailleurs, l'amélioration du dopage p est aussi à étudier afin de renforcer le champ électrique interne et séparer de manière plus efficace les porteurs.

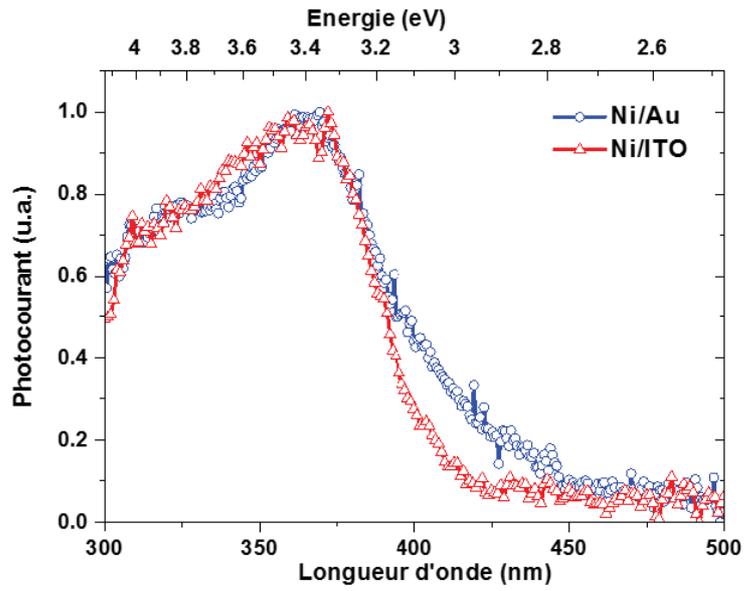


Figure III.26 – Spectres de photocourant de fils à 30 MPQ à contact *p* étendu (Ni/ITO) et localisé (Ni/Au). Les mesures ont été effectuées sous polarisation nulle et à température ambiante.

III.9. Conclusions

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux propriétés photovoltaïques de fils avec des hétérostructures cœur-coquille GaN/InGaN. Deux types de région active ont été étudiés : des couches épaisses d' $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (25-200 nm) et des MPQ $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}/\text{GaN}$. Les performances des fils à coquilles d'InGaN se sont révélées très médiocres et hétérogènes avec un rendement maximal de 0,07 %. L'étude TEM a mis en évidence de larges défauts (trous) au sein de la région active qui diminuent la durée de vie des porteurs par recombinaison surfacique sur leurs parois. La présence de ces défauts explique également l'absence de luminescence des fils à coquille épaisse mise en évidence par les mesures de cathodoluminescence et photoluminescence. Les mauvaises performances de ces échantillons sont aussi liées à la forme en S des courbes J-V sous éclairissement qui réduit significativement le facteur de remplissage et par conséquent le rendement de ces cellules. La réalisation de MPQ InGaN/GaN a permis d'améliorer la qualité cristalline de la région active et d'atteindre un rendement maximal de 0,19 %.

Nous avons montré que la déformation de la courbe J-V sous éclairissement provenait du contact non ohmique sur la coquille p-GaN. La réalisation d'un double contact Ni/Au avec recuit de la première métallisation a permis de supprimer totalement la forme en S et d'améliorer de manière significative les performances. Nous avons atteint un facteur de remplissage maximal de 83 % associé à un rendement de 0,33 % sur fil unique. Des mesures EBIC à faible tension d'accélération ont permis de sonder l'interface métal/semiconducteur et de confirmer la suppression de la barrière Schottky. Nous avons également tenté d'améliorer l'efficacité de collecte des porteurs par la réalisation d'un contact étendu transparent en ITO recouvrant la région cœur-coquille du fil. Cependant, cette optimisation n'a pas entraîné l'augmentation du photocourant escomptée. Nous avons observé au contraire une diminution du courant de court-circuit certainement liée à l'absorption partielle du rayonnement incident par les couches de nickel et d'ITO. L'utilisation du graphène est à l'étude pour réduire l'absorption à haute énergie. Des mesures de photocourant ont montré que la réponse des fils est maximale à 360 nm. La faible contribution des puits au photocourant est certainement due à la localisation des porteurs dans les zones riches en indium. L'échappement des porteurs pourrait être favorisé par effet tunnel en réduisant l'épaisseur des barrières.

L'amélioration du rendement de ces fils passe nécessairement par une augmentation du V_{oc} et donc une diminution du taux de recombinaisons non radiatives. Un premier pas en ce sens a déjà été effectué par la réalisation de MPQ afin de réduire les recombinaisons au sein de la

région active. La deuxième étape consiste maintenant à limiter les recombinaisons de surface. Il faudrait pour cela réaliser une couche de passivation sur la surface des fils sans altérer l'absorption du rayonnement incident. L'épitaxie d'un alliage à grand gap (AlGaN) sur la coquille est une des pistes à explorer pour la réalisation de cette passivation.

Cette étude sur fils uniques a permis d'évaluer l'efficacité de conversion photovoltaïque des fils GaN/InGaN et d'étudier leurs propriétés locales. L'objectif final est la réalisation d'une cellule à assemblées de fils. La réalisation de telles assemblées par croissance sélective permettra de bénéficier d'un couplage plus efficace avec la lumière incidente et d'augmenter le courant de court-circuit. Il faudra néanmoins veiller à diminuer les courants de fuite en limitant les disparités de taille et de diamètre entre les fils ainsi que la formation de défauts macroscopiques qui pourraient créer des chemins de conduction parasites et réduire la résistance parallèle de la cellule.

Enfin, il demeure crucial de maîtriser l'épitaxie de couches InGaN alliant forte teneur en indium (>20%) et bonne qualité cristalline afin d'accroître la part du spectre solaire absorbée. C'est un des points clés pour faire de l'InGaN un matériau attractif et compétitif pour les applications photovoltaïques. L'utilisation d'HCl dans le gaz porteur pour l'épitaxie des couches InGaN est une des solutions actuellement envisagée au sein de notre équipe pour augmenter l'incorporation d'indium.

Chapitre IV

Plateforme émetteur-détecteur à base de fils de GaN à hétérostructure InGaN/GaN

Ce chapitre a pour objet la réalisation d'une plateforme émetteur-détecteur à partir de fils uniques de GaN. Les précédents travaux de thèses de De Luna Bugallo (Bugallo, 2012) et Jacopin (Jacopin, 2012) ont permis de démontrer l'électroluminescence à température ambiante de fils uniques de GaN avec des hétérostructures à MPQ InGaN/GaN dans la gamme spectrale allant de 380 à 450 nm (Jacopin et al., 2012). Par ailleurs, les propriétés de photodétection ont également été mises en évidence sur des fils à MPQ similaires à structure n-i-n avec un gain photoconducteur qui atteint 5.10^3 à 400 nm (Bugallo et al., 2011). L'objectif de cette étude a donc été de combiner ces deux briques élémentaires pour réaliser un système émetteur-détecteur à l'échelle micrométrique combinant deux fils de GaN positionnés sur le même substrat avec une longueur d'onde de fonctionnement visée se situant autour de 400 nm.

Après un état de l'art des dispositifs photoniques combinant plusieurs fils uniques, les différents éléments de la plateforme (émetteur-guidage-détecteur) sont décrits et caractérisés individuellement. La réalisation et la caractérisation du système complet sont ensuite présentées et discutées au regard des résultats de simulations électromagnétiques. Ce travail a fait l'objet d'une publication dans la revue Nano Letters (Tchernycheva et al., 2014b).

IV.1. Photonique intégrée à base de fils uniques

Le premier dispositif démontrant une communication optique entre des fils de GaN a été réalisé par l'équipe de Bertness de l'Université du Colorado (Brubaker et al., 2013). Ce prototype illustré en Figure IV.1 utilise des nanofils de GaN crûs par MBE présentant une jonction p-n axiale. La lumière générée au niveau de la jonction p-n du fil émetteur est détectée par le segment n-GaN d'un second fil éloigné de 35 μm fonctionnant comme un photoconducteur. La communication optique entre les deux fils a été démontrée dans l'UV ($\lambda = 365\text{-}370\text{ nm}$) avec des temps de réponse de plusieurs secondes. Ces temps de réponse longs s'expliquent par le phénomène de piégeage des porteurs à la surface des nanofils en raison de la présence de nombreux états de surface (Calarco et al., 2005). Le piégeage des porteurs a pour effet d'augmenter leur durée de vie dans le matériau et de moduler le volume de conduction (Jacopin et al., 2014), ce qui permet d'atteindre un gain photoconducteur important de l'ordre de $10^4\text{-}10^6$ pour le dispositif décrit dans cette publication. En contrepartie, la rapidité de commutation des photodétecteurs à nanofil est fortement diminuée. En effet, l'augmentation du temps de recombinaison des porteurs est à l'origine d'un photocourant persistant pendant une dizaine de secondes après l'arrêt de l'excitation lumineuse. Ce photocourant persistant est à l'origine de la ligne de base montante que l'on voit sur la Figure IV.1b. Pour ce prototype, l'utilisation de nanofils présentant un gain élevé a primé sur la rapidité du dispositif.

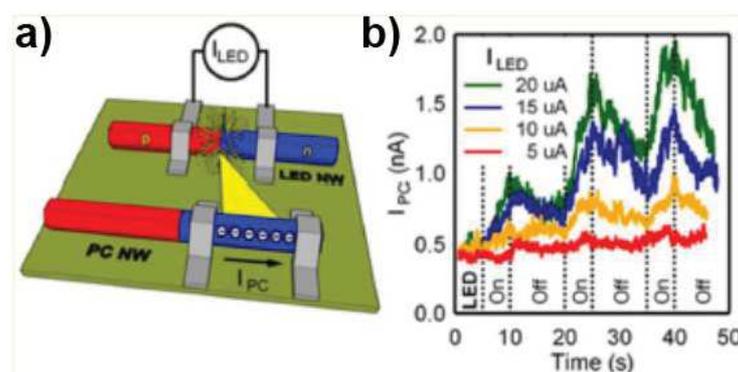


Figure IV.1 – Premier dispositif émetteur-détecteur communiquant à base de nanofils de GaN. a) Représentation schématique du dispositif. b) Variation temporelle de la réponse du photodétecteur en fonction de l'état on/off de la nanoLED pour différents courants d'injection (5-20 μA). Reproduit d'après (Brubaker et al., 2013).

Le second inconvénient majeur de ce premier dispositif est la limitation de la distance séparant l'émetteur du détecteur. La communication optique s'opérant en espace libre, l'espacement entre les fils ne doit pas excéder quelques dizaines de micromètres pour garantir la détection du signal émis par la nanoLED. Afin de réduire la divergence et l'atténuation du signal optique et permettre sa transmission sur des distances plus importantes, l'utilisation d'un cristal photonique agissant comme un guide d'onde a été proposée par le groupe de Lieber de l'université de Harvard. Le couplage optique entre un nanofil de CdS et un cristal photonique bidimensionnel en Si_3N_4 a été démontré avec un guidage sur une distance d'une vingtaine de microns (Park et al., 2008).

Le dispositif décrit dans ce chapitre combine les deux approches précédentes en mettant en jeu deux fils de GaN reliés par un guide d'onde diélectrique standard en SiN_x . La Figure IV.2 représente le schéma de principe du dispositif que l'on a souhaité réaliser.

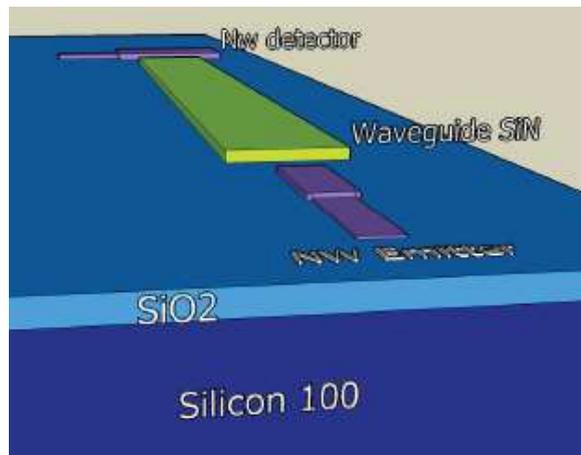


Figure IV.2 – Schéma de principe du système fil émetteur – guidage par une couche de SiN_x – fil détecteur.

IV.2. Description des échantillons et caractérisation optique

Afin d'accorder au mieux, en terme de longueur d'onde, l'émission et la détection, les régions actives des fils ont été optimisées individuellement. L'objectif est de parvenir au recouvrement spectral des longueurs d'ondes d'émission et de détection pour garantir le bon fonctionnement du dispositif (un léger décalage vers le bleu en énergie d'émission est préférable pour y parvenir). Les caractérisations optiques et électriques des deux types de fils sont présentées dans les sections suivantes.

Pour le fil émetteur, une structure de type LED a été retenue. L'hétérostructure radiale est composée de 5 puits quantiques InGaN/GaN. L'épaisseur des puits et des barrières est de 1,3 et 8 nm respectivement. Une couche d' $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ de 50 nm d'épaisseur (appelé '*electron blocking layer*') est épitaxiée après les puits afin d'empêcher la diffusion des électrons vers la zone p. L'hétérostructure est terminée par une couche de p-GaN d'environ 120 nm d'épaisseur. La composition en indium des puits a été estimée précédemment à 15 % par des analyses de spectrométrie de masse (ToF-SIMS) sur des fils uniques (Koester et al., 2011). Pour le fil détecteur, la région active consiste en une unique couche d'InGaN d'épaisseur nominale égale à 50 nm et crûe à 750°C. L'insertion d'une couche épaisse à la place de puits quantiques dans la zone active permet de décaler le seuil d'absorption vers les basses énergies en supprimant l'effet du confinement quantique. De plus, en augmentant l'épaisseur de la coquille, on favorise l'enrichissement en In de celle-ci (Pantzas et al., 2013). Contrairement au système émetteur-détecteur présenté en section IV.1 de l'Université du Colorado (Brubaker et al., 2013), la détection est assurée dans notre cas par un fil présentant une structure cœur-coquille de type diode p-i-n afin d'augmenter la rapidité du dispositif. Les deux types de région active sont illustrés en Figure IV.3.

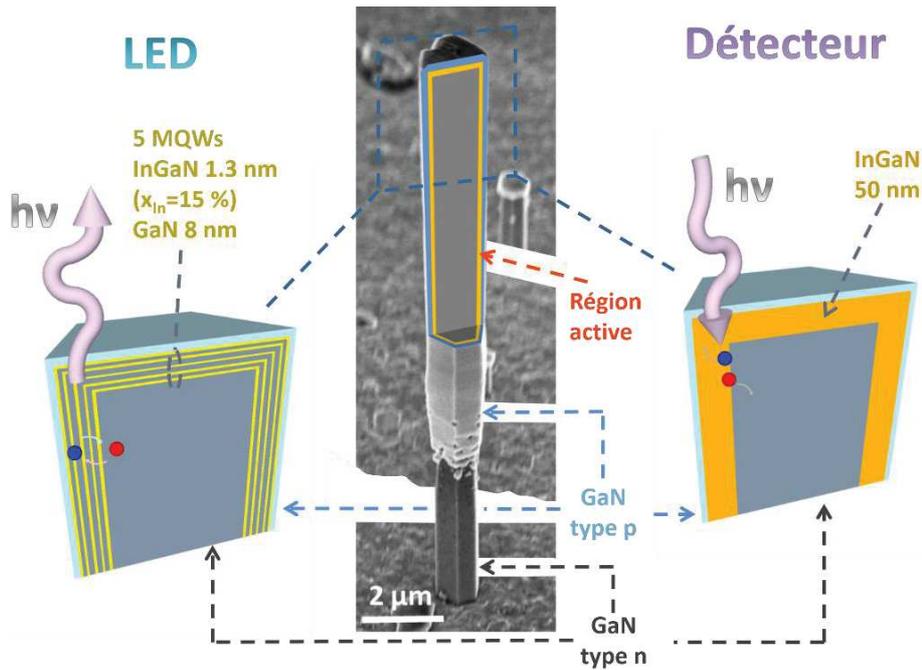


Figure IV.3 – Image MEB (prise à 45°) d'un fil cœur-coquille GaN/InGaN et représentation schématique de la région active de l'émetteur (à gauche) et du détecteur (à droite). La région active de l'émetteur comporte 5 puits quantiques InGaN/GaN (1,3 /8 nm). La composition en In des puits est estimée à 15 %. La région active du détecteur est constituée d'un segment InGaN épais d'épaisseur nominale 50 nm.

Les caractéristiques optiques de ces fils ont été étudiées par des mesures de photoluminescence à basse température (10 K). Ces mesures ont été réalisées avec un laser argon continu émettant à 244 nm. La Figure IV.4 représente les spectres de photoluminescence obtenus sur des fils uniques dispersés sur un substrat de silicium. La contribution principale du fil émetteur est située à 3,12 eV (400 nm) avec une largeur à mi-hauteur de 220 meV. Le pic présente une allure asymétrique avec un élargissement vers les basses énergies qui pourrait être lié à des fluctuations de la composition en In d'un fil à l'autre. L'émission du photodétecteur est légèrement décalée vers le rouge par rapport à celle du fil émetteur. Le pic principal est situé à 2,98 eV (416 nm) avec une largeur à mi-hauteur de 285 meV. On observe la présence de raies fines de quelques meV de largeur sur la partie basse énergie du spectre qui témoignent de l'existence de régions riches en In dans l'échantillon. Le spectre montre également la contribution du GaN à 3,55 eV. Cette contribution n'est pas visible sur le spectre des fils émetteurs ce qui s'explique par l'efficacité de la recombinaison radiative des paires électrons-trous photogénérées dans les puits.

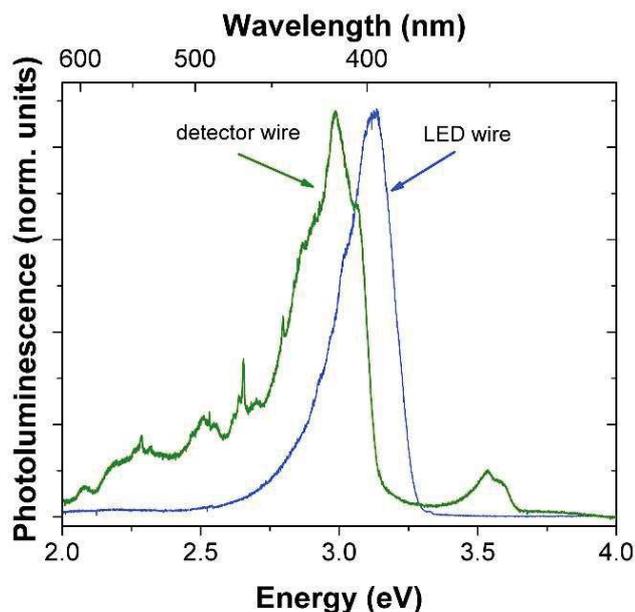


Figure IV.4 – Caractérisation optique des fils de type émetteur et détecteur de la Figure IV.3. Spectres de PL à 10 K obtenus sur des fils dispersés sur substrat de silicium.

IV.3. Réalisation et caractérisation électrique du système émetteur-détecteur

IV.3.1. Etapes de microfabrication

Pour réaliser le dispositif émetteur-détecteur, les deux types de fils précédemment décrits sont dispersés sur le même substrat de silicium recouvert d'une couche de SiO₂ de 600 nm d'épaisseur. Une fois les fils encapsulés (selon la méthode décrite dans l'Annexe B), leur position est enregistrée ; des différences morphologiques permettent de faire la distinction entre les deux types de fils. Deux niveaux de lithographie électronique sont ensuite effectués pour définir les contacts sur la coquille p-GaN et la base n-GaN des fils. Une métallisation Ni/Au (10/150 nm) et Ti/Al/Ti/Au (10/20/10/150 nm) est réalisée pour le contact de type p et de type n respectivement. La dernière étape consiste à fabriquer le guide d'onde diélectrique qui permet de relier l'émetteur au détecteur. Une couche de SiN_x d'épaisseur 500 nm est déposée par PECVD de manière conforme sur le substrat. Après avoir défini la géométrie du guide par lithographie électronique, la couche de SiN_x est retirée des zones non désirées par gravure sèche (RIE). Le choix de réaliser le guide d'onde en SiN a été motivé par sa transparence dans la gamme visible. En effet, la forte absorption du Si dans le visible (Aspnes and Studna, 1983) exclut l'utilisation de guide d'ondes en Si/SiO₂.

La Figure IV.5 représente l'image MEB du dispositif finalisé : un couple émetteur-détecteur relié par un guide d'onde en SiN_x légèrement incurvé de largeur $10\ \mu\text{m}$ et d'une longueur d'environ $80\ \mu\text{m}$. Les encarts de la Figure IV.5 montrent le détail de la connexion entre le guide d'onde et les fils émetteur/détecteur.

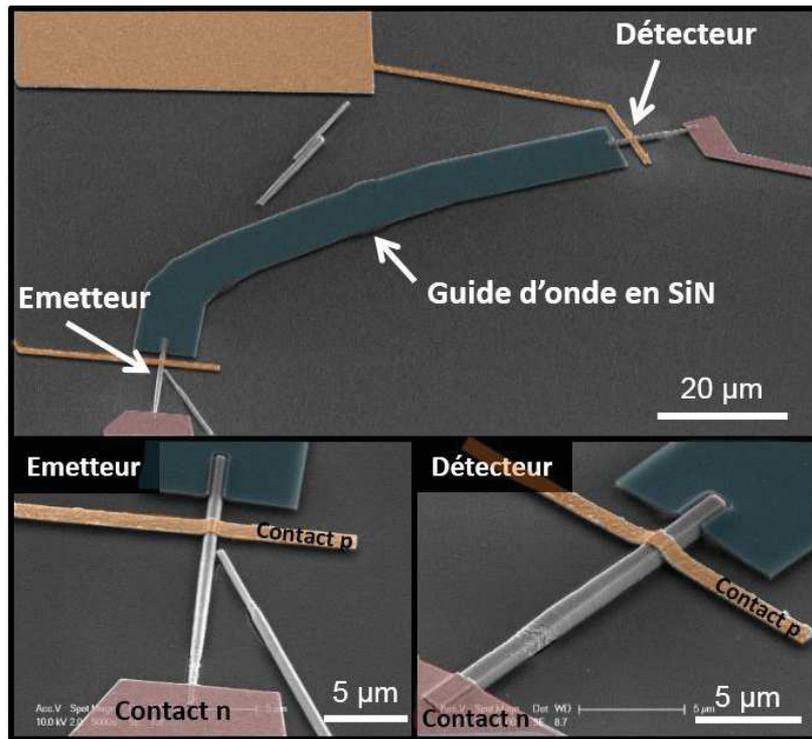


Figure IV.5 – Image MEB d'un couple émetteur-détecteur relié par un guide d'onde en SiN_x . Les encarts montrent le détail de la connexion entre les fils et le guide.

IV.3.2. Caractérisation électrique de l'émetteur et du détecteur

Avant de procéder à la caractérisation électrique de la plateforme, nous avons d'abord étudié séparément les propriétés électriques de l'émetteur et du photodétecteur. La caractéristique courant-tension (I-V) du photodétecteur dans le noir et sous illumination est représentée en Figure IV.6. L'allure de la courbe I-V dans le noir est bien celle attendue pour une diode avec un comportement de type redresseur. La tension de seuil se situe vers $3,4\ \text{V}$ et le courant de saturation est de $0,1\ \mu\text{A}$ à $-2\ \text{V}$. La caractéristique sous illumination est obtenue en utilisant une source de lumière ajustable dans l'UV et le visible constituée d'une lampe xénon couplée à un spectromètre Triax 180 Jobin Yvon. Sous illumination monochromatique à $382\ \text{nm}$, la courbe I-V du détecteur est légèrement décalée vers le bas faisant apparaître un photovoltage

de 0,15 V et un courant de court-circuit égal à 3 nA. A partir de ces mesures on peut estimer la réponse du détecteur à 382 nm. En effectuant le produit de la puissance optique délivrée par la lampe en sortie de fibre focalisée par un objectif de microscope ($18 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) par la section géométrique du fil où se situe l'hétérostructure (partie cœur/coquille), on obtient la puissance optique arrivant sur le fil qui s'élève à 42 nW. La réponse du photodétecteur est calculée en faisant le ratio du courant généré sous illumination par la puissance incidente. On obtient $R(382 \text{ nm}, 0 \text{ V}) = 0,071 \text{ A/W}$. Ce niveau de réponse apparaît bien plus faible que celui mesuré pour des fils photoconducteurs n-i-n pour lesquels l'ordre de grandeur de la réponse atteint 10^4 A/W entre 360 et 400 nm sous une polarisation de 5 V. On verra par la suite que la perte en termes de sensibilité (absence du gain photoconducteur) est compensée par une bien plus grande rapidité du dispositif.

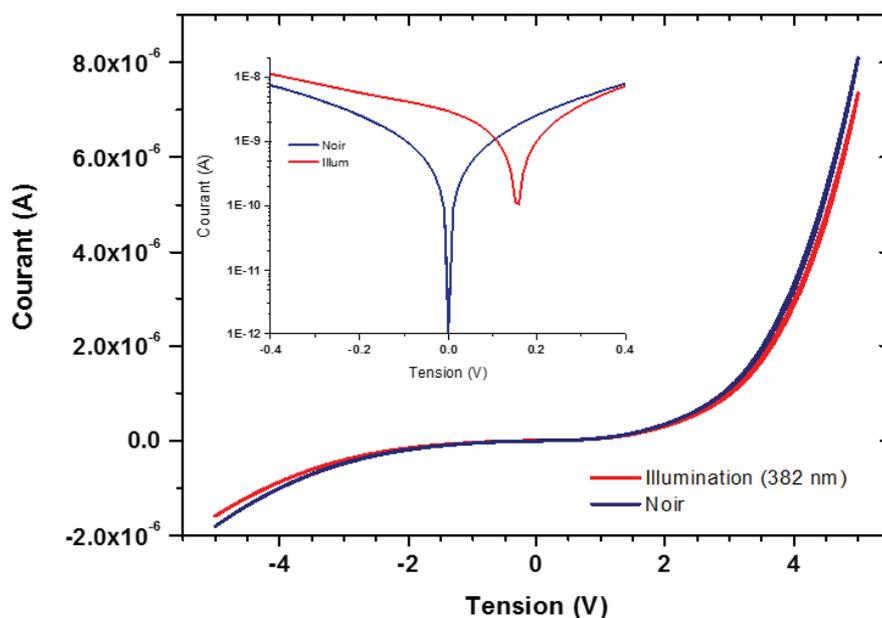


Figure IV.6 – Caractéristique courant-tension à température ambiante dans le noir et sous illumination à 382 nm du photodétecteur. L'insert représente les courbes I-V en échelle logarithmique.

La réponse spectrale du photodétecteur a été analysée grâce à des mesures de photocourant réalisées à température ambiante et en condition de court-circuit. Dans le but d'améliorer le ratio signal/bruit, la mesure du photocourant est effectuée en se basant sur le principe de la détection synchrone. La lumière incidente est modulée mécaniquement par un chopper à 4 Hz. Cette fréquence constitue le signal de référence. Parallèlement, le signal généré par le fil est amplifié, multiplié par le signal de référence puis filtré pour en extraire la

composante continue. La réponse du photodétecteur normalisée par la réponse du banc optique est représentée en Figure IV.7a. On observe l'apparition du photocourant sous le gap du GaN, vers 2,5 eV. La réponse du détecteur augmente ensuite avec l'énergie des photons incidents et atteint son maximum à 3,26 eV. Cette contribution au photocourant sous le gap du GaN est due à l'absorption par la couche épaisse d'InGaN en lien avec l'énergie d'émission de PL (voir Figure IV.4). On note que le photocourant présente un creux centré à 3,6 eV qui pourrait être lié à l'influence du contact de type Schottky sur la coquille p-GaN qui produit un photocourant du signe opposé pour les énergies supérieures ou égales à la bande interdite du GaN.

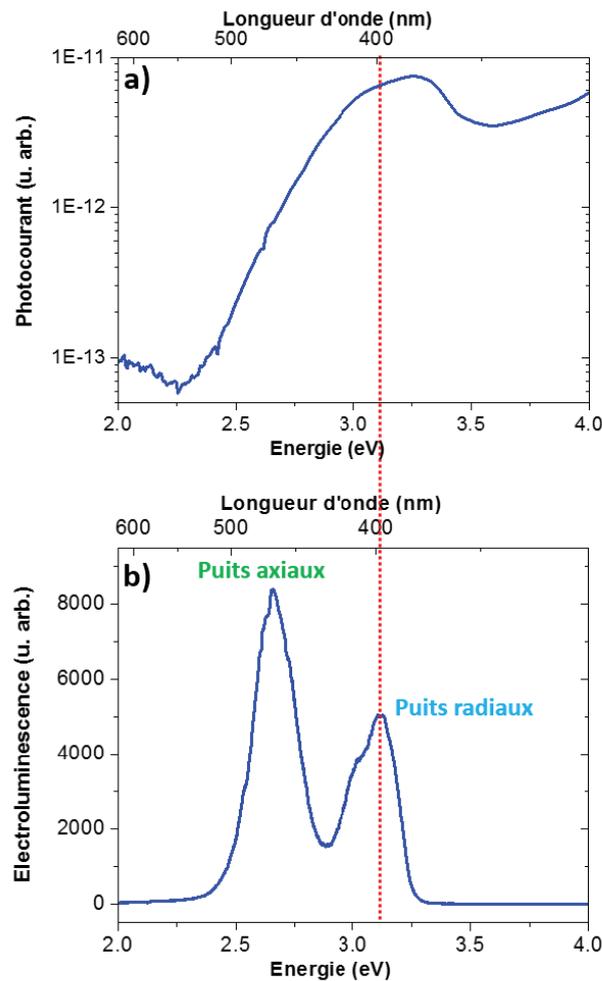


Figure IV.7 – Caractérisation électrique de l'émetteur et du photodétecteur à température ambiante. a) Spectre de photocourant du fil détecteur sous 0 V. b) Spectre d'électroluminescence du fil émetteur polarisé sous 5 V.

Le fil émetteur a été caractérisé par spectroscopie d'électroluminescence en utilisant un spectromètre HR460 relié à une caméra CCD. La Figure IV.7b représente le spectre d'électroluminescence de l'émetteur mesuré à température ambiante en polarisant le fil à 5 V ce

qui correspond à un courant d'injection de 3,8 μA . Le spectre montre deux pics distincts: une première contribution à 2,65 eV (FWHM = 200 meV) et une deuxième contribution à plus haute énergie située à 3,11 eV (FWHM = 240 meV). L'origine de ces deux contributions a été étudiée en détail par G. Jacopin (Jacopin et al., 2012). L'émission à haute énergie provient de la recombinaison radiative des paires électrons-trous dans les puits radiaux crus sur les facettes $m\{1\bar{1}00\}$ du fil. Quant à la contribution à basse énergie, elle est associée à la luminescence des puits axiaux crus sur la facette supérieure ($000\bar{1}$) du fil (plan $-c$). L'apparition de ces contributions dépend de la température et de la tension de polarisation du fil. A température ambiante et pour de faibles tensions, l'injection se fait préférentiellement dans les puits axiaux. En augmentant la tension appliquée, la contribution des puits radiaux devient majoritaire. Le spectre de la Figure IV.7b correspond au cas de figure intermédiaire où les deux contributions sont importantes.

La comparaison des spectres d'électroluminescence et de photocourant montre qu'il y a recouvrement spectral entre l'absorption du fil photodétecteur et l'émission du fil LED pour une plage de longueurs d'onde centrée à 400 nm. La contribution qui sera la mieux détectée correspond donc bien à l'émission des puits radiaux.

IV.3.3. Caractérisation électrique du couple émetteur-détecteur

Le fonctionnement du couple émetteur-détecteur a été testé à température ambiante en mesurant la réponse du photodétecteur en fonction de l'état allumé ou éteint du fil émetteur. Le dispositif en fonctionnement est représenté en Figure IV.8b. Le fil émetteur, situé à gauche, est polarisé sous 5 V et le photodétecteur, à droite, fonctionne en condition de court-circuit. L'application d'une tension positive au niveau du fil émetteur induit une électroluminescence bleue-verte ; des pertes par diffusion sont visibles au niveau des contacts métalliques et des extrémités du fil. En dépit de ces pertes, une partie de la lumière se propage bien dans le guide d'onde en SiN_x , est diffusée en sortie de guide et se couple dans le fil photodétecteur. Des pertes supplémentaires sont également visibles au niveau des imperfections et des zones de courbure du guide.

La réponse du fil photoconducteur en fonction de l'état allumé (ON) ou éteint (OFF) de la LED est représentée en Figure IV.8c. La mesure du photocourant montre qu'il y a bien corrélation entre l'état de la LED et le niveau de courant généré par le photodétecteur. Lorsque la LED est éteinte, le photocourant oscille autour de -1 pA. Une fois la LED allumée, le photocourant augmente, atteignant entre -4.5 pA et -6 pA. Les photons générés par la LED qui

parviennent en sortie de guide au détecteur créent des paires électrons-trous dans le matériau. Après diffusion, les porteurs ayant atteint la zone de déplétion sont séparés par le champ interne de la jonction p-n et contribuent au photocourant par l'augmentation du courant inverse de la jonction p-n. Ce photocourant est de signe négatif car il est de sens contraire à celui du courant de recombinaison dans la jonction.

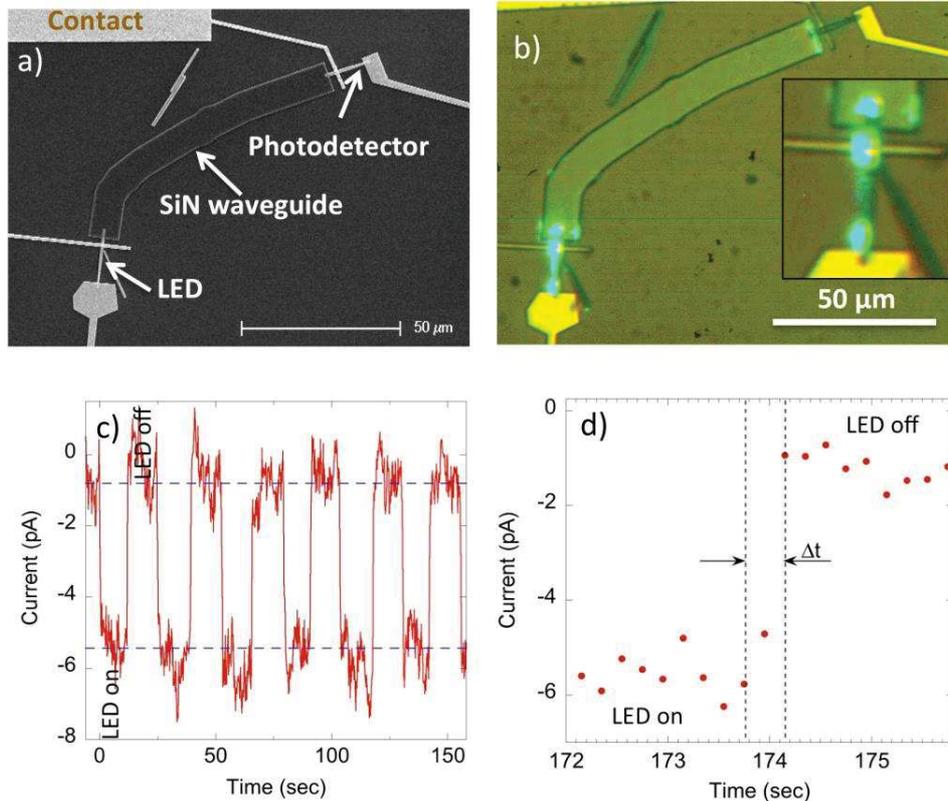


Figure IV.8 – a) Image MEB de l'ensemble émetteur - guide d'onde - détecteur. b) Image prise par caméra optique du composant en fonctionnement. L'insert présente un agrandissement du fil émetteur. c) Réponse temporelle du détecteur en fonction de l'état ON/OFF de la LED. d) Variation du courant pendant la transition ON/OFF.

La corrélation entre l'état de la LED et le niveau de photocourant a pu être reproduite sur plusieurs cycles. On observe que la variation du photocourant entre les états ON et OFF de la LED est abrupte dans les deux sens avec un temps de commutation inférieur à 0,25 s (Figure IV.8d). On est donc parvenu à une amélioration d'au moins un ordre de grandeur en termes de vitesse par rapport au premier dispositif décrit en section IV.1. Ce temps de commutation plus rapide est lié à l'absence de photocourant persistant après l'extinction de la LED. En effet, dans notre cas, l'utilisation d'une photodiode (structure p-i-n) à la place d'un photoconducteur permet de s'affranchir des phénomènes intrinsèquement lents de piégeage des porteurs à la surface des fils qui entraînent une persistance du photocourant dans le noir. Le gain en rapidité

est cependant compensé par une réduction sensible de la réponse du photodétecteur qui est limitée à 0,071 A/W. En fonction de l'utilisation recherchée un compromis doit donc être trouvé entre rapidité et gain photoconducteur. En considérant la réponse du photodétecteur, on estime que la puissance détectée par le fil détecteur équivaut à environ 60 pW.

IV.4. Modélisation électromagnétique

Des simulations électromagnétiques du couplage émetteur-détecteur ont été réalisées en modélisant la propagation de la lumière dans le dispositif afin d'évaluer l'efficacité de cette plateforme. Ces simulations ont été effectuées par Y. Halioua, post-doctorant à l'IEF.

IV.4.1. Simulation des modes optiques dans le guide d'onde et le fil de GaN

Les modélisations électromagnétiques présentées ci-après ont été réalisées avec le logiciel de simulation par éléments finis Comsol. Les indices de réfraction à $\lambda=400$ nm utilisés pour la simulation des différentes couches sont les suivants : $n_{\text{SiN}}=2,07$; $n_{\text{SiO}_2}=1,557$; $n_{\text{Si}}=5,57 + 0,387i$; $n_{\text{GaN}}=2,56$.

Une première simulation a consisté à modéliser les modes optiques qui se propagent dans le guide d'onde en SiN et à vérifier l'absence de fuite dans le substrat de silicium. En effet, le silicium présentant un fort indice optique et un coefficient d'absorption élevé à 400 nm, le guidage des modes optiques pourrait se faire partiellement par le substrat engendrant des pertes gigantesques. La Figure IV.9a est une vue en coupe du guide d'onde en SiN (largeur=10 μm ; épaisseur=500 nm) sur un substrat de silicium recouvert d'une couche de SiO₂ d'épaisseur 1.1 μm (600 nm de SiO₂ obtenue par oxydation humide du substrat Si plus 500 nm de SiO_x obtenu par recuit de la résine HSQ). Le résultat de la simulation montre l'intensité en échelle logarithmique de la composante E_y d'un mode guidé. On observe que le mode comporte plusieurs lobes ayant un profil vertical similaire. Il est principalement confiné dans le guide avec une fuite négligeable dans le SiO₂. Le transport dans le guide est donc bien découplé du substrat.

Le fil de GaN présente également des propriétés de guidage du fait de son grand indice de réfraction par rapport à celui de l'air. La simulation des modes optiques pour un fil de diamètre 1,1 μm et une longueur d'onde de 400 nm est représentée en Figure IV.9b. La

simulation ne prend pas en compte la présence des puits radiaux. Le fil ayant un grand diamètre dans sa partie supérieure (région cœur-coquille), le mode fondamental et des modes d'ordre supérieur peuvent se propager¹¹. Le bon fonctionnement du système émetteur-détecteur va dépendre notamment du couplage de ces modes avec ceux du guide d'onde. L'efficacité du couplage émetteur/guide est étudiée dans la section suivante par simulation FDTD (Finite-Difference Time Domain).

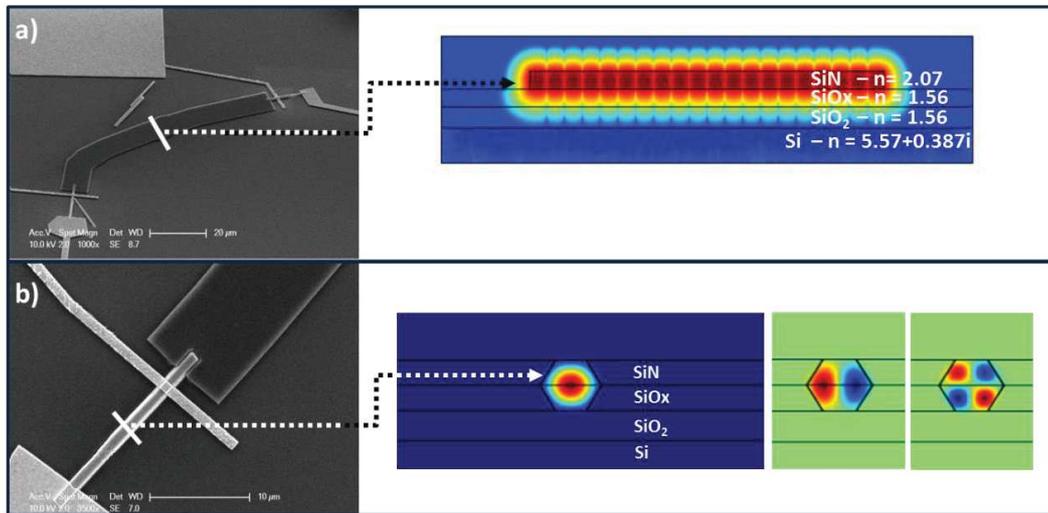


Figure IV.9 – Simulation des modes optiques dans le guide d'onde en SiN_x et dans le fil de GaN pour $\lambda = 400 \text{ nm}$. a) Module au carré (en échelle logarithmique) de la composante E_y d'un mode guidé typique se propageant dans le guide d'onde en SiN_x (largeur : $10 \mu\text{m}$ / épaisseur : 500 nm). b) Modes fondamental et d'ordre supérieur excités dans le fil de GaN (échelle linéaire).

IV.4.2. Simulation FDTD du dispositif global

Afin de modéliser la propagation de la lumière dans l'ensemble du dispositif, une simulation FDTD en 3 dimensions a été réalisée en utilisant le logiciel Lumerical. La Figure IV.10 représente l'intensité lumineuse dans une tranche horizontale prise à 250 nm à l'intérieur du guide d'onde en SiN . La longueur du guide a été limitée à $31 \mu\text{m}$ pour réduire le temps de calcul ; cette longueur est suffisante pour établir un régime de propagation stationnaire correspondant à la superposition des différents modes se propageant dans le guide d'onde.

La lumière générée par le fil émetteur est imitée en injectant le mode fondamental du fil de GaN calculé précédemment à $3 \mu\text{m}$ de l'entrée du guide. Ce mode est guidé dans le fil puis est

¹¹ Une description détaillée des modes guidés dans un nanofil de GaN à section hexagonale est présentée dans la référence (Henneghien et al., 2009).

diffraqué à l'interface entre l'extrémité du fil et le guide. Comme le guide est multimode et que sa largeur est beaucoup plus grande que le diamètre du fil, l'intensité réfléchie à l'interface d'entrée est plutôt faible : elle représente 2,6 % de l'intensité totale. L'efficacité du couplage entre la LED et le guide d'onde, définie comme le ratio entre l'intensité lumineuse après 6 μm de propagation dans le guide et l'intensité dans le fil à 1,5 μm avant l'entrée du guide, atteint 62,5 %. Les pertes observées pour ce premier couplage sont en partie liées au recouvrement partiel du fil par le guide d'onde (on rappelle que la partie inférieure du fil est enterrée dans la couche de SiO_x et seule la partie supérieure du fil se superpose avec le guide d'onde SiN). La propagation de l'onde lumineuse dans le guide s'effectue ensuite par réflexion totale interne pour un angle d'entrée qui dépasse $\arcsin(n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{SiN}_x}) = 48.8^\circ$. Une atténuation de 3 % de l'intensité transmise est mesurée dans le guide. Les pertes dans le guide sont en réalité plus importantes ; en effet la simulation ne prend pas en compte la courbure du guide ni les pertes optiques par diffusion observées sur le dispositif expérimental dues aux imperfections et à la rugosité des flancs du guide.

La nature multimodale du guide, permettant un couplage suffisamment efficace avec l'émetteur, diminue cependant significativement l'efficacité du second couplage entre le guide et le photodétecteur. On observe néanmoins la propagation de modes guidés dans le détecteur avec une efficacité de couplage entre le guide et le détecteur qui avoisine 14 % (ratio entre l'intensité des modes au niveau du détecteur et celle dans le guide). L'efficacité totale du couplage optique pour le dispositif entier (de la LED au photodétecteur) s'élève à 8,7 %. La simulation FDTD montre bien la nécessité d'optimiser la géométrie du guide d'onde en particulier à l'interface guide/détecteur pour améliorer l'efficacité du second couplage optique. Une solution possible serait de donner une forme conique au guide à proximité de la facette de sortie afin d'augmenter la puissance optique arrivant sur le photodétecteur. Une deuxième solution plus avantageuse à ce problème serait d'utiliser une guide d'onde moins large (comparable avec le diamètre du fil) comportant un nombre réduit de modes propres. Le doctorant Nan Guan, continuant le travail sur ce sujet, a ainsi montré que pour un guide de 1,5 μm et un recouvrement complet du nanofil par le guide d'onde dans la direction verticale, l'efficacité de détection simulée peut atteindre 65 %. L'optimisation de la procédure de fabrication pour réaliser expérimentalement le dispositif optimisé est en cours.

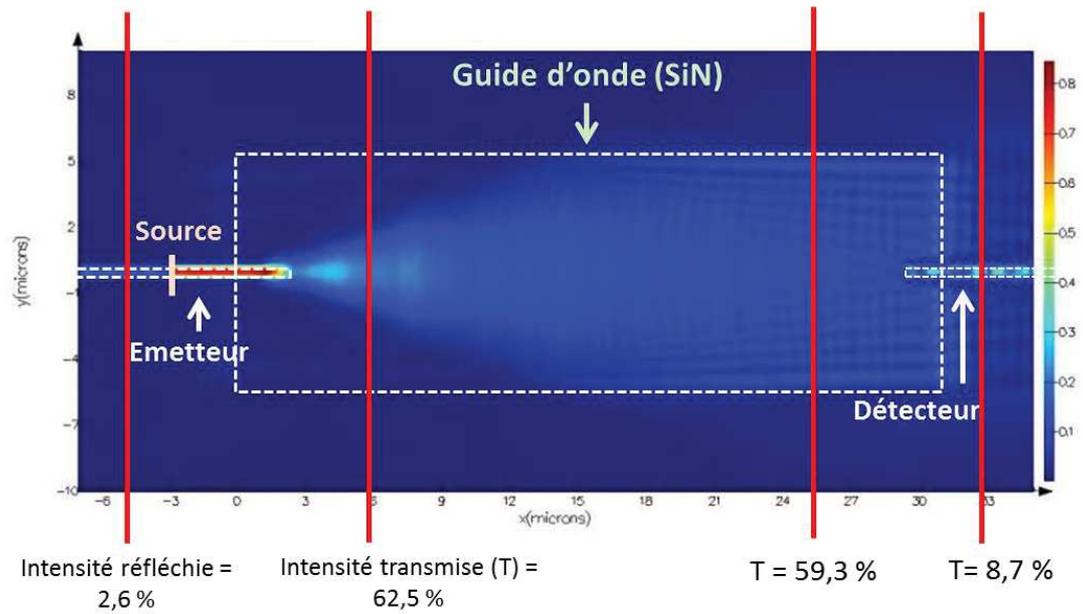


Figure IV.10 – Simulation FDTD de la propagation de la lumière dans le dispositif émetteur-détecteur. Représentation de l'intensité lumineuse dans une tranche horizontale prise à 250 nm à l'intérieur du guide d'onde. Les lignes verticales indiquent les intensités calculées à différents niveaux de ce dispositif.

IV.5. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons démontré la réalisation d'un système émetteur-détecteur opérant à 400 nm employant deux fils uniques de GaN connectés par un guide d'onde diélectrique en SiN_x. L'utilisation d'une photodiode pour la détection a permis d'améliorer la vitesse de commutation du système émetteur-détecteur par rapport à un premier dispositif publié par l'équipe américaine de Bertness (Brubaker et al., 2013). Un temps de commutation inférieur à 0,25 s a été atteint grâce à l'absence de photocourant persistant. Par ailleurs, le système fonctionne avec une tension de polarisation de la LED beaucoup plus faible de 5 V contre 31 V pour le pour le premier dispositif. Enfin, l'implémentation d'un guide d'onde diélectrique permet d'assurer une transmission du signal optique sur plusieurs dizaines de micromètres en limitant l'atténuation et la divergence du signal optique. Les simulations électromagnétiques ont mis en évidence la perfectibilité du couplage entre le guide d'onde et le détecteur. L'amélioration de la géométrie du guide (en réalisant des adaptations de géométrie et ou d'indice) est à l'étude pour maximiser ce couplage et augmenter la réponse du détecteur. Il serait également intéressant de faire varier la position du détecteur (rotation de 90°) pour étudier son influence sur le niveau de photocourant généré. Parallèlement, l'encapsulation complète du fil émetteur dans le guide d'onde dans la direction verticale permettrait d'améliorer le premier couplage LED/guide.

La démonstration d'une telle plateforme photonique à partir de fils micrométriques ouvre la voie à la réalisation de dispositifs miniatures pour l'optoélectronique et la photonique. Le contrôle de la position des fils par des techniques de diélectrophorèse par exemple, permettrait d'étendre ce prototype à des assemblées de fils positionnées horizontalement sur un substrat de façon déterministe. Les applications potentielles d'un tel dispositif concernent la réalisation de portes logiques (Piccione et al., 2012), d'interconnexions optiques ainsi que l'imagerie de fluorescence pour la biologie.

Chapitre V

LED flexibles à base de fils GaN à MPQ InGaN/GaN

Après avoir abordé la réalisation de dispositifs photovoltaïques (chapitre III) et photoniques (Chapitre IV) à fils uniques, ce chapitre porte sur la réalisation de LED souples à partir d'assemblées non organisées de fils de GaN à MPQ InGaN/GaN. Il apporte une démonstration de l'intérêt d'hybrider l'approche "optoélectronique inorganique à base de fils nitrures" et l'approche organique à base de polymère qui apportera la flexibilité.

Les LED souples basées sur l'intégration d'émetteurs InGaN/GaN sous forme de nanofils dans une structure flexible (McAlpine et al., 2003; Lee et al., 2011; Chung et al., 2014) constituent une alternative réaliste aux diodes électroluminescentes organiques (OLED) bleues qui présentent une faible luminance (10^2 - 10^4 cd/m²) (Thejokalyani and Dhoble, 2014) et une efficacité quantique externe variant entre 2 et 30 % (Lee and Lee, 2013). De plus, la durée de vie des OLED reste limitée malgré les techniques de packaging avancés. A l'opposé, les meilleures diodes InGaN/GaN actuelles possèdent une luminance élevée (10^6 cd/m²) (Jiang and Lin, 2013; Herrnsdorf et al., 2015), un excellent EQE (> 80 %) (Narukawa et al., 2010) et une durée de vie supérieure à 100 000 heures (Jiang and Lin, 2013). La première réalisation d'une LED bleue flexible a été démontrée par le groupe du Professeur Gyu-Chul Yi (Université de Séoul) (Chung et al., 2014). Par rapport à cette première réalisation, le travail présenté ici va plus loin avec l'implémentation d'électrodes à la fois flexibles, transparentes et conductrices à base de nanofils d'argent et la réalisation d'une LED flexible émettant à deux longueurs d'ondes différentes. Ce travail a fait l'objet d'une publication par Dai *et al.* dans la revue Nano Letters (Dai et al., 2015).

La première partie de ce chapitre décrit les échantillons utilisés pour la réalisation des LED souples et présente les propriétés optiques des fils caractérisées par des mesures de cathodoluminescence. Nous détaillerons dans une deuxième partie le procédé de microfabrication de LED souples transparentes et semi-transparentes. Ces LED seront ensuite caractérisées électriquement par des mesures d'électroluminescence. Nous montrerons également le résultat de tests mécaniques destinés à valider le fonctionnement des LED sous déformation. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la réalisation d'une LED flexible bicolore intégrant une LED bleue et une LED « verte ».

V.1. Description des échantillons et caractérisation optique

Les fils de GaN utilisés pour la réalisation des LED flexibles ont été crûs sur saphir de manière auto-assemblée par MOVPE avec les paramètres décrits dans le chapitre II (Koester et al., 2011; Eymery et al., 2012). Les fils de GaN sont composés d'un segment n⁺-GaN fortement dopé ($N_D \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) d'une longueur égale à $9 \pm 2 \text{ } \mu\text{m}$ suivi d'un segment n-GaN non-intentionnellement dopé ($N_D \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) de $24 \pm 2 \text{ } \mu\text{m}$ de long. Le segment n-GaN est recouvert par une hétérostructure radiale à 7 MPQ InGaN/GaN terminée par une coquille p-GaN de 120 nm d'épaisseur. Dans le but de réaliser une LED bleue et une LED verte, deux échantillons ont été réalisés en faisant varier la température de croissance des puits et le flux d'In afin de moduler la composition en In. Les puits InGaN de l'échantillon A ont été crûs à 750°C sous un flux d'In égal à 120 sccm tandis que ceux de l'échantillon B ont été crûs à 680°C et avec un flux d'In de 200 sccm. L'épaisseur nominale des puits et des barrières est respectivement de 5 et 10 nm pour l'échantillon A et de 3,5 et 5 nm pour l'échantillon B. L'épaisseur des puits de l'échantillon B a été réduite afin de se placer en-dessous du seuil de relaxation plastique pour une composition en In supérieure à 15 %. Une image MEB des fils de l'échantillon A est montrée en Figure V.1. La densité des fils varie de 1 à $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ suivant la position sur le wafer et la hauteur moyenne des fils avoisine 30 μm .

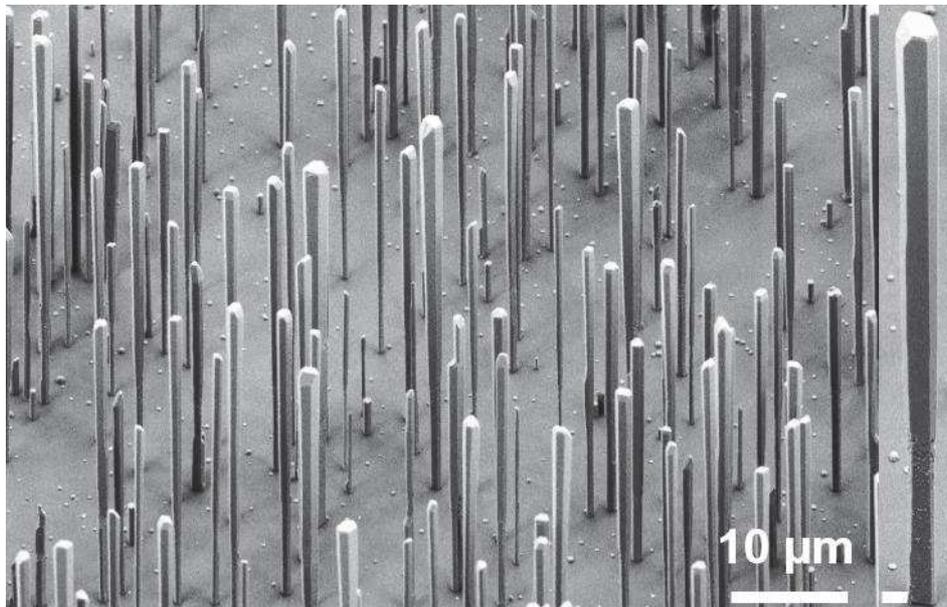


Figure V.1 – Image MEB (45°) de fils de GaN à 7 MPQ $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}/\text{GaN}$ (5/10 nm) crûs sur saphir. Vue rapprochée d'un fil en insert (la barre d'échelle vaut 1 μm).

Les propriétés optiques de ces fils ont été caractérisées par des mesures de cathodoluminescence (CL) à 6 K (collaboration avec Fabrice Donatini de l'Institut Néel). La Figure V.2 présente les spectres de cathodoluminescence accompagnés des cartographies de luminescence à une longueur d'onde donnée. Pour les deux échantillons, le pic à 355 nm correspond à l'émission du segment n^+ -GaN fortement dopé n . Le spectre de CL de l'échantillon A présente un pic principal à 395 nm qui correspond à l'émission des puits radiaux. Les cartographies montrent un décalage vers le rouge de leur longueur d'onde émission (de 400 à 415 nm) en se rapprochant du sommet du fil. L'émission des puits axiaux est observée vers 450-480 nm sur les cartographies (Jacopin et al., 2012)¹². La luminescence associée aux défauts (bande jaune) est centrée vers 560 nm et provient du segment n -GaN du fil. Le spectre et les cartographies de luminescence de l'échantillon B sont représentés en Figure V.2c et d. Le spectre de CL présente deux pics principaux à 470 et 560 nm. Le premier pic est associé à la région de l'hétérostructure radiale ; le décalage vers le rouge de l'émission des puits radiaux de l'échantillon B confirme la plus forte teneur en In de ces puits. De même que pour l'échantillon A, les cartographies montrent que les puits radiaux situés vers le sommet du fil émettent à plus basse énergie : l'émission se décale de 450 à 480 nm vers le sommet du fil. Le deuxième pic, centré à 560 nm et provenant de la région cœur-coquille, correspond à la bande jaune. Il est certainement lié à une densité de défauts plus importante du fait de la diminution de la température de croissance des puits et des barrières de GaN (les barrières ont été crues à 850°C au lieu de 900°C afin de limiter la désorption d'In). Par ailleurs, il est possible que ce pic associé aux défauts masque l'émission des puits axiaux attendue à plus grande longueur d'onde par rapport aux puits radiaux. Les cartographies de CL du fil de l'échantillon B montrent aussi une émission localisée à 400 nm au sommet du fil qui pourrait correspondre à des puits ayant une orientation différente et pour lesquels l'incorporation d'In serait réduite. Cette émission localisée n'est pas observée de manière systématique sur les fils de l'échantillon B.

¹² Voir sections II.6 et III.4 pour l'explication sur le décalage de l'émission des puits axiaux par rapport au puits radiaux.

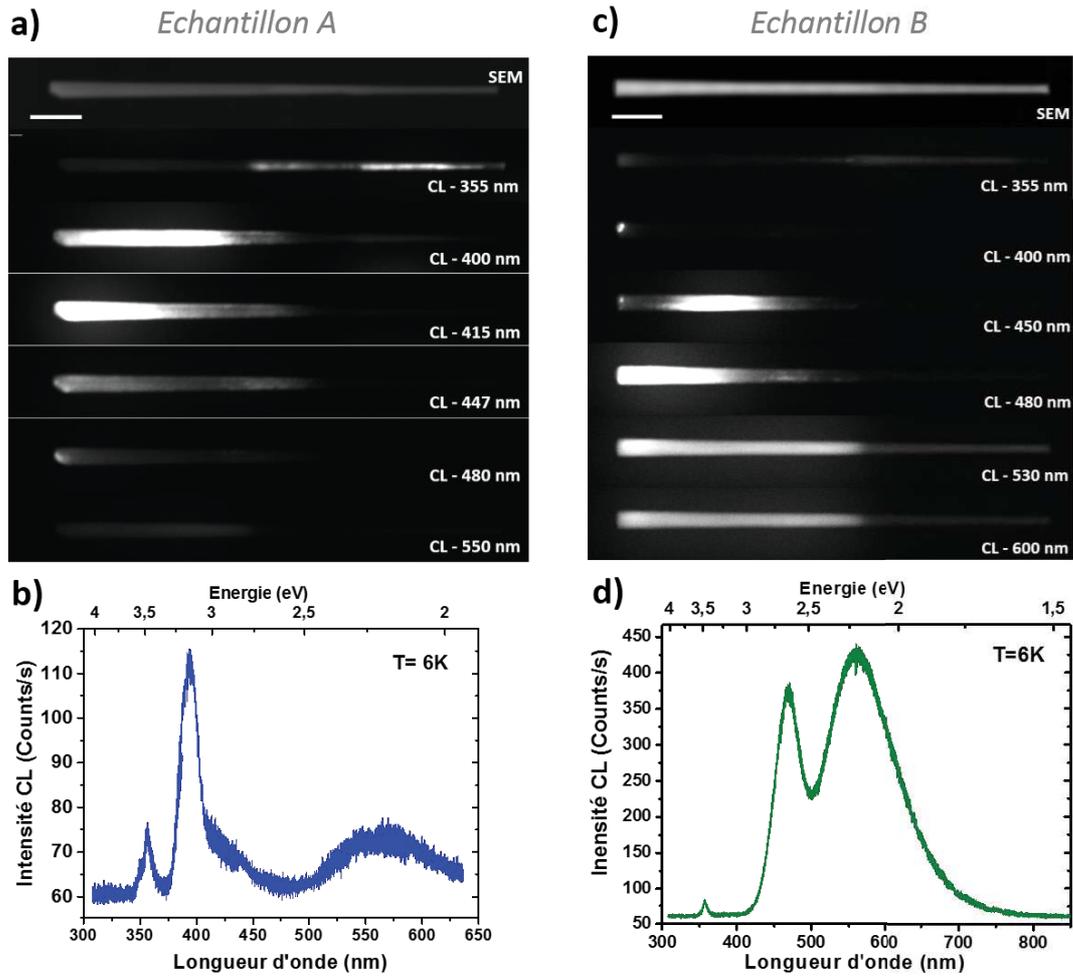


Figure V.2 – Cartographies de cathodoluminescence à 6 K de a) l'échantillon A et c) l'échantillon B. Spectres de cathodoluminescence de b) l'échantillon A et d) l'échantillon B. La tension d'accélération est de 30 kV. La barre d'échelle sur les images MEB vaut 5 μm .

V.2. Etapes de microfabrication

Le procédé de réalisation des LED flexibles a été mis au point par Vladimir Neplokh, doctorant, et Daisy Xing, post-doctorante à l'IEF dans le groupe de F. Julien et M. Tchernycheva. Il repose sur l'encapsulation des fils de GaN dans un polymère pour constituer une membrane souple pouvant être détachée du substrat de croissance. Deux types de LED ont été réalisés : une LED semi-transparente sur un ruban flexible de cuivre et une LED entièrement transparente sur un substrat PET (poly(téréphtalate d'éthylène)). Les étapes de microfabrication de ces deux dispositifs sont illustrées en Figure V.3.

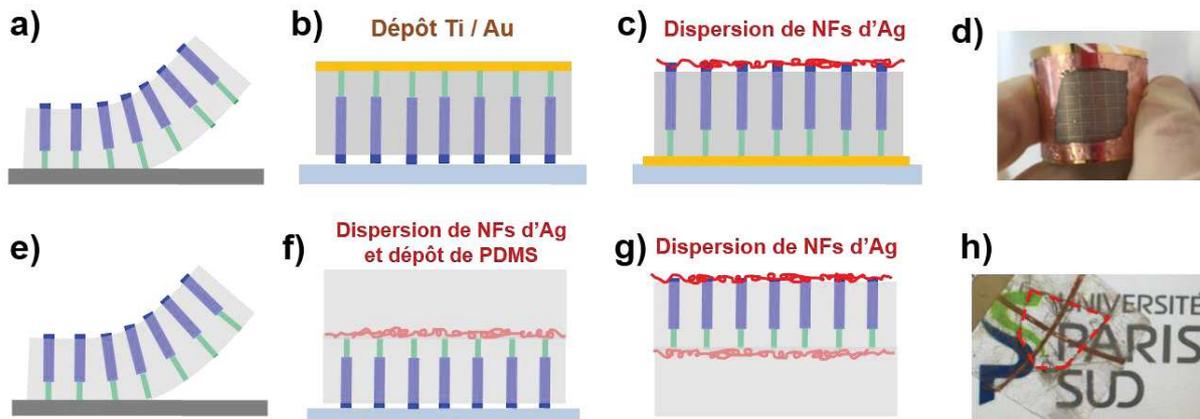


Figure V.3 – Représentation schématique des étapes de fabrication de LED flexibles à partir de fils de GaN. a-c) Etapes de fabrication d'une LED semi-transparente. Un dépôt Ti/Au et de NF d'argent a été réalisé pour les contacts n et p respectivement. d) Photographie d'une LED flexible semi-transparente fixée sur un ruban de cuivre. e-g) Etapes de fabrication d'une LED flexible transparente. Les NF d'argent servent à la réalisation des deux types de contacts. h) Photographie d'une LED flexible transparente.

Pour la fabrication de la LED semi-transparente, on procède de la manière suivante :

- 1) Une bi-couche métallique Ni/Au (2/2 nm) est d'abord déposée au sommet des fils sur une hauteur d'environ 3 μm (la base n⁺-GaN de nanofils étant protégée par une couche de résine qui est enlevée après la métallisation) puis recuite à 400°C. Ce pré-dépôt métallique permet d'assurer un contact ohmique avec la coquille p-GaN comme nous l'avons montré dans le chapitre III (section III.6.2).

- 2) Les échantillons sont enduits avec du PDMS (polydiméthylsiloxane)¹³ mélangé à un agent durcisseur avec un ratio massique égal à 10 :1. Le durcissement du PDMS est ensuite obtenu par recuit à 80°C pendant 1 heure. Les conditions d'enduction sont ajustées pour que les fils ne soient pas complètement encapsulés par la couche de PDMS et que leur sommet émerge d'environ 1 μm . La Figure V.4 montre une image MEB d'une couche de PDMS isolée dans laquelle ont été encapsulés les fils de GaN; la vue rapprochée permet de distinguer plusieurs fils encapsulés dans la matrice de PDMS qui présente un haut degré de flexibilité. Pour cette illustration, la couche de PDMS couvre complètement les nanofils.

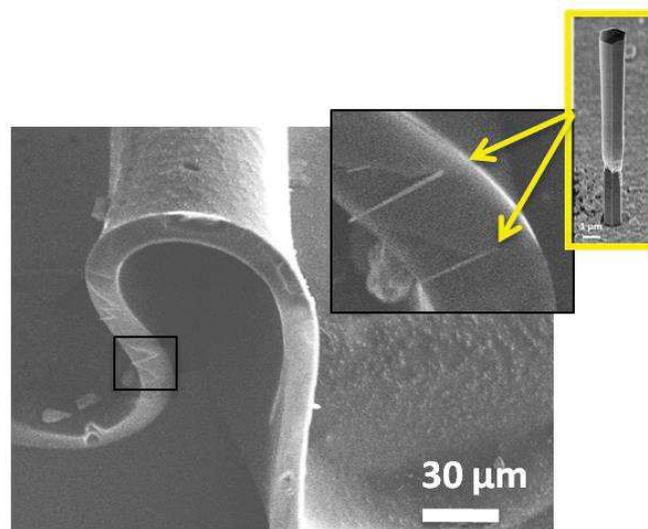


Figure V.4 – Image MEB de fils de GaN encapsulés dans une membrane de PDMS. L'insert montre une vue rapprochée des fils encapsulés dans la membrane.

- 3) La membrane de PDMS contenant les fils est ensuite séparée du substrat de croissance par pelage mécanique et déposée sur un substrat arbitraire. La membrane est retournée de manière à ce que le sommet des fils soit dirigé vers le bas afin de métalliser leur base. Une métallisation Ti/Au est réalisée par évaporation sur le pied n-GaN des fils (Figure V.3b). Ensuite, la membrane est à nouveau retournée et fixée avec de la laque d'argent sur un substrat flexible de type PET ou ruban de cuivre.
- 4) Avant de réaliser le contact p, le sommet des fils est débarrassé des résidus de polymère par traitement plasma avec un mélange $\text{CF}_4:\text{O}_2$ (3:1) pendant 1 min. Après la réalisation d'une grille métallique sur l'ensemble de l'échantillon pour améliorer la conductivité à

¹³ PDMS SYLGARD© 184 vendu par l'entreprise Down Corning.

grande distance, des nanofils d'argent en solution liquide¹⁴ sont déposés puis recuit à 200°C pendant 20 min. Ce recuit permet de fusionner les nanofils entre eux et améliore ainsi la conductivité du contact. Des mesures de résistivité de type Van der Paw ont effectivement montré une diminution de la résistivité du film de NF d'Ag de 39 à 17 Ω /sq après recuit. Une image MEB des nanofils d'argent dispersés sur la membrane de PDMS est représentée en Figure V.5a; la vue rapprochée (Figure V.5b) confirme le recouvrement conforme du sommet des fils par les nanofils d'argent et la Figure V.5c montre le détail des interconnexions entre les nanofils d'argent.

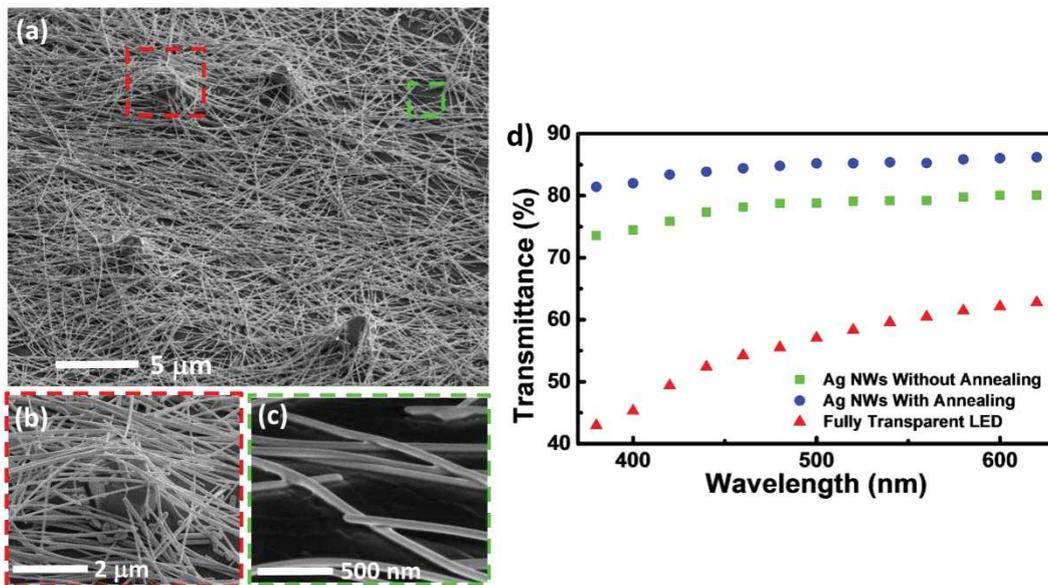


Figure V.5 – a) Image MEB après recuit de NF d'argent dispersés sur la membrane de PDMS dans laquelle sont encapsulés les fils de GaN. Les NF d'argent contactent le sommet p-GaN des fils recouvert d'une bi-couche Ni/Au. b) Vue rapprochée du sommet d'un fil de GaN recouvert de NF d'argent. c) Vue rapprochée du réseau de NF d'argent montrant la fusion partielle des NF suite au recuit à 200°C pendant 20 min. d) Transmittance en fonction de la longueur d'onde de la couche de nanofils d'argent avant (carrés verts) et après recuit (points bleus) et de la LED transparente (triangles rouges).

Une photographie du composant finalisé est représentée Figure V.3d. À partir de ce procédé, une LED flexible entièrement transparente a également été réalisée. Dans ce cas, les nanofils d'argent sont utilisés à la fois pour la réalisation du contact type n et type p.

¹⁴ Solution de nanofils d'argent (AgNW-115) vendu par Seashell Technology. Les nanofils d'Ag sont dispersés dans une solution d'isopropanol avec une concentration égale à 0,1mg/mL. La longueur des nanofils varie entre 5 et 15 μ m et leur diamètre entre 50 et 70 nm.

- 1) Après la première dispersion de nanofils d'argent sur la base des fils, une deuxième couche de PDMS est déposée pour assurer l'isolation électrique de la LED avec le substrat (Figure V.3f).
- 2) La membrane est ensuite retournée pour permettre la deuxième dispersion de nanofils d'argent sur le sommet des fils (Figure V.3g). Un exemple de LED transparente est montré en Figure V.3h (la LED est délimitée par les traits rouges). La croix métallique visible sous la LED a été déposée afin d'accéder au contact arrière.

Des mesures de transmission ont permis d'évaluer la transmittance du contact à base de nanofils d'argent et de la LED transparente. La Figure V.5d présente les spectres de transmittance d'un film de nanofils d'argent (non recuit et recuit à 200°C pendant 20 min) et de la LED transparente mesurés à l'aide d'une source ajustable dans l'UV et le visible et d'un puissance-mètre dont la réponse ne varie pas avec la longueur d'onde. Ces spectres ont été normalisés par la transmittance d'un substrat PDMS/PET vierge. On constate que le recuit a une influence positive sur la transmittance du film de nanofils d'argent sur l'ensemble de la plage de longueur d'onde (de 350 à 650 nm). Par exemple, pour $\lambda=350$ nm, la transmittance augmente de 79 à 85 %. La transmittance de la LED transparente est inférieure à celle du film de nanofils d'argent du fait de l'absorption par les fils et l'hétérostructure entre 350 et 500 nm. On atteint une transmittance avoisinant 60 % entre 500 et 600 nm.

V.3. Caractérisation des LED flexibles

V.3.1. Caractérisation électrique

Les caractéristiques courant-tension des LED flexibles semi-transparentes ont été mesurées dans une station sous pointe avec une source de tension Keithley 2636. La Figure V.6 présente la caractéristique courant-tension d'une LED flexible réalisée avec les fils de l'échantillon A. La courbe I-V montre un comportement redresseur avec une tension de seuil d'environ 3 V. L'électroluminescence de la LED est visible à partir de 3 V.

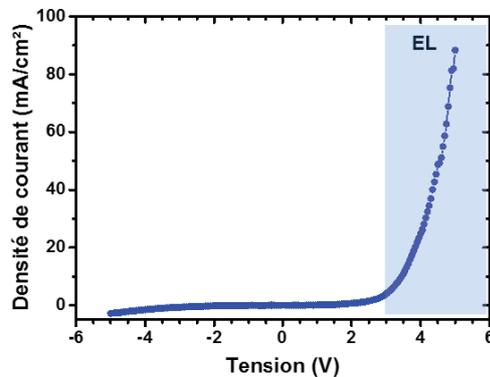


Figure V.6 – Caractéristique courant-tension d'une LED flexible bleue. La région colorée en bleu correspond au régime d'électroluminescence.

Afin de caractériser en détail les LED flexibles, des mesures d'électroluminescence en fonction de la tension appliquée ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un spectromètre HR460 et d'une caméra CCD. La Figure V.7a montre les spectres d'électroluminescence de la LED bleue lorsque l'on fait varier la tension entre 4 et 8 V. On retrouve le comportement des diodes décrit dans le Chapitre IV (section IV.3). Pour de faibles tensions, le pic d'électroluminescence est observé à 447 nm, cette émission correspond à la contribution des puits quantiques axiaux (en accord avec les mesures de CL). Avec l'augmentation de la tension, un second pic apparaît à 415 nm et est attribué à l'émission des puits radiaux. Ce comportement s'explique par une injection préférentielle du courant à faible tension dans les puits axiaux plus riches en In que les puits radiaux (Hong et al., 2011; Jacopin et al., 2012; Tchernycheva et al., 2014a). À plus haute tension, la résistance importante de la coquille p-GaN finit par limiter l'injection des trous dans les puits axiaux au profit de l'injection dans les puits radiaux (Tchernycheva et al., 2014a) qui présentent de surcroît une surface

d'émission beaucoup plus large que les puits axiaux. Pour la LED verte (Figure V.7b), le même type de comportement est observé lorsque l'on fait varier la tension de polarisation de la diode. On observe un pic principal à 580 nm à 3 V puis l'apparition d'un second pic vers 540-550 nm à partir de 5 V. Avec l'augmentation de la tension de polarisation, ce deuxième pic devient prépondérant et se décale vers les basses longueurs d'onde pour atteindre 530 nm à 8 V.

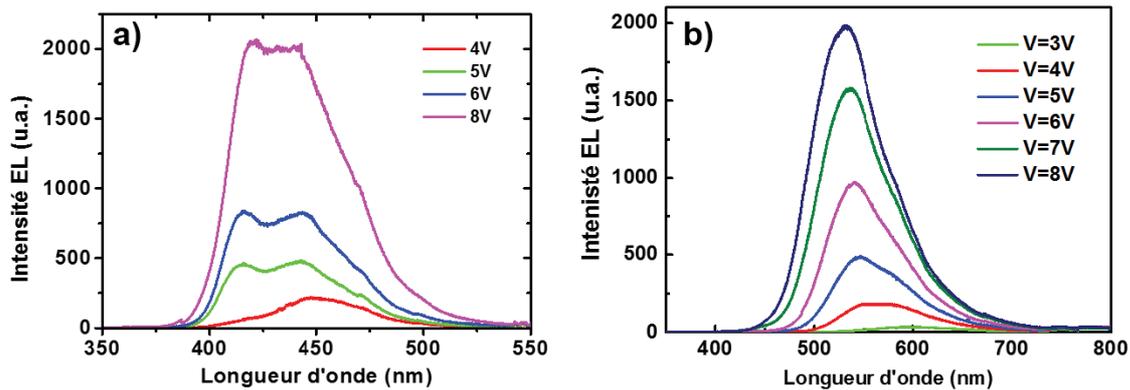


Figure V.7 – Spectres d'électroluminescence de la LED a) bleue et b) verte pour différentes tensions de polarisation.

V.3.2. Tests mécaniques

Nous avons ensuite vérifié le bon fonctionnement des LED flexibles lorsqu'elles sont soumises à une déformation. Pour cela les LED sont polarisées sous 5 V et soumises à plusieurs cycles de flexion mécaniques (typiquement une dizaine de flexions avec un rayon de courbure positif et négatif de l'ordre de 3 mm) comme illustré en Figure V.8. Le courant de la LED a été contrôlé pendant la flexion et l'électroluminescence a été mesurée avant et après la flexion. On constate que la déformation du composant avec un rayon de courbure positif (3,5 mm) ou négatif (-2,5 mm) n'affecte ni le comportement électrique ni l'électroluminescence des LED (dans la limite de précision de notre mesure). Cette stabilité du dispositif sous déformation démontre également la robustesse des contacts électriques réalisés à partir de NF d'argent.

On remarque sur les Figure V.8a et d que l'électroluminescence n'est pas parfaitement homogène sur la surface du dispositif. Nous attribuons cette inhomogénéité au caractère auto-assemblé des fils Ga/InGaN qui présentent une forte variation de taille et de composition en In. Un travail d'optimisation devra donc être poursuivi en utilisant des fils organisés pour améliorer l'homogénéité de l'émission.

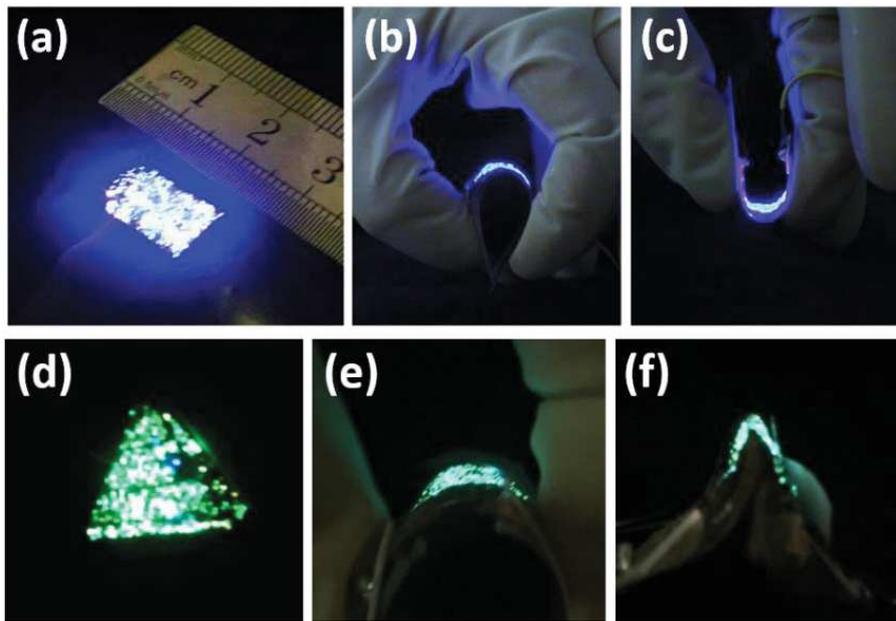


Figure V.8 – Photographies des tests mécaniques réalisés sur les LED flexibles. a-c) Tests mécaniques de la LED bleue. Le rayon de courbure vaut a) ∞ , b) 3,5 mm, c) -2,5 mm. d-f) Tests identiques réalisés sur la LED verte.

V.4. Réalisation et caractérisation d'une LED bicolore

Les deux LED bleue et « verte » précédemment caractérisées ont été associées pour former une LED flexible à deux couleurs. Pour cela une LED « verte » semi-transparente a été combinée à une LED bleue transparente. Le schéma de principe du dispositif est présenté en Figure V.9. Une couche de PDMS sépare les deux LED superposées qui peuvent être polarisées individuellement. La LED bleue a été placée en position supérieure pour éviter une réabsorption de son émission par la LED verte.

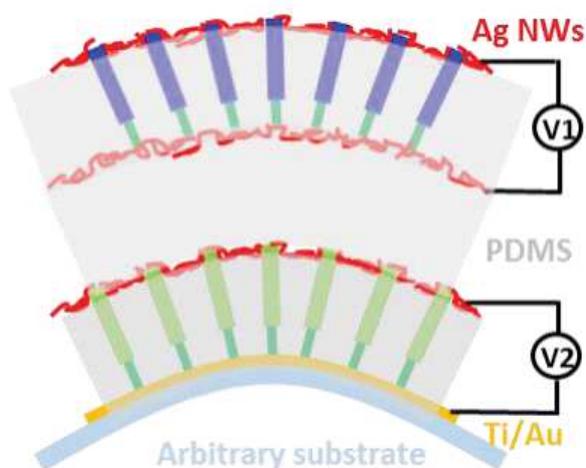


Figure V.9 – Représentation schématique de la LED bicolore flexible associant une LED verte (LED inférieure) et une LED bleue (LED supérieure). Les deux LED peuvent être polarisées individuellement ou simultanément grâce à deux sources de tension indépendantes notées V_1 et V_2 .

Le fonctionnement de la LED bicouche a ensuite été validé par des mesures d'électroluminescence. Les deux LED ont été connectées à deux sources de tension indépendantes V_1 et V_2 . Lorsque l'on polarise uniquement la LED supérieure ($V_1=6$ V et $V_2=0$ V), on détecte uniquement l'électroluminescence provenant de la LED bleue avec un pic principal à 400 nm (courbe bleue de la Figure V. 10). Si on polarise ensuite la LED inférieure ($V_1=0$ V et $V_2=7$ V), on observe uniquement une électroluminescence verte (courbe verte) centrée à 525 nm. Enfin, lorsque les deux LED sont polarisées simultanément avec $V_1=6$ V et $V_2=7$ V, la courbe rouge de la Figure V. 10 montre que l'électroluminescence observée couvre à la fois les gammes spectrales bleue et verte.

Ce prototype de LED bicolore montre ainsi la possibilité de réaliser une LED multicolore en superposant plusieurs LED émettant à différentes longueurs d'onde. Pour continuer ce

travail, on peut par exemple envisager d'associer des fils de natures différentes qui sont optimisés pour trois longueurs d'ondes afin de fabriquer une LED blanche: des fils GaN/InGaN émettant dans le bleu, des nanofils (GaP, AlGaInP, AlGaP) pour le vert et des nanofils (AlGaAs, GaAsP, AlGaInP) émettant dans le rouge. On peut aussi se contenter d'utiliser des diodes bleu-violet très efficaces et pomper des phosphores incorporés dans le PDMS pour obtenir la couleur blanche, l'association nitrures-phosphores étant la solution privilégiée dans la technologie actuelle des LED pour l'éclairage.

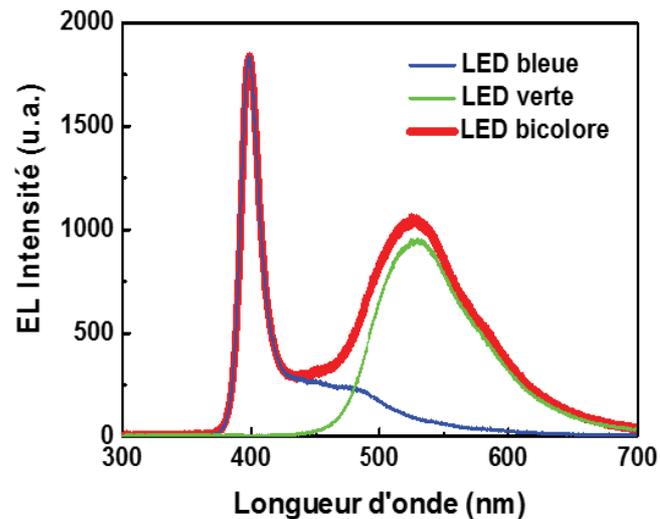


Figure V. 10 – Spectres d'électroluminescence de la LED bicolor flexible pour différentes polarisations : polarisation de la LED inférieure (courbe verte), polarisation de la LED supérieure (courbe bleue) et polarisation simultanée des deux LED (courbe rouge).

V.5. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons décrit la réalisation de LED flexibles transparentes et semi-transparentes à base de fils de GaN à MPQ InGaN/GaN. Le procédé de fabrication est basé sur l'encapsulation des fils par une matrice polymère pour créer une membrane séparable du substrat de croissance. L'utilisation de nanofils d'argent a permis de réaliser des contacts à la fois flexibles, transparents (transmittance supérieure à 80 % entre 400 et 600 nm) et ayant une faible résistivité ($\sim 17 \Omega/\text{sq}$). Des tests mécaniques ont démontré la stabilité de l'électroluminescence des LED soumises à différents types de déformation. Un prototype de LED bicolore associant une LED verte semi-transparent émettant à 530 nm et une LED bleue transparente émettant à 400 nm a également été démontré. L'utilisation de fils organisés dont la croissance a été étudiée au chapitre II permettra dans le futur d'améliorer l'homogénéité de la luminescence en augmentant la densité des fils et en uniformisant leurs dimensions. Des avancées peuvent aussi être réalisées en utilisant des fils d'argent non commerciaux qui sont en cours de développement (collaboration avec le CEA-Liten) afin de réduire l'étape de recuit et améliorer la transmission à la longueur d'onde qui nous intéresse tout en conservant une bonne conductivité électrique.

Conclusion générale et perspectives

Les axes principaux de ce travail de thèse ont porté d'une part sur la réalisation de dispositifs à fils uniques (cellules solaires et plateforme émetteur-détecteur) et d'autre part sur le développement de la croissance organisée de fils de GaN sur saphir par MOVPE. Une ouverture sur la réalisation de dispositifs optoélectroniques flexibles à assemblés de fils a été présentée dans le dernier chapitre. Voici un résumé des principaux résultats obtenus sur chacun de ces points d'études, complétés par des perspectives possibles pour poursuivre ce travail.

Deux types de dispositifs à fils uniques ont pu être réalisés avec des cellules photovoltaïques et une plateforme émetteur-détecteur couplés:

- Des cellules photovoltaïques ont été réalisées à partir de fils uniques de GaN à hétérostructure radiale InGaN/GaN. Deux types de régions actives ont été réalisés : des coquilles à couche épaisse d' $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (épaisseur 25-200 nm) et des coquilles à 15 et 30 MPQ $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}/\text{GaN}$ (6 nm/24 nm). La mesure de la réponse des fils sous illuminateur solaire a montré que les structures à MPQ présentaient une plus grande efficacité de conversion par rapport aux coquilles épaisses du fait d'une meilleure qualité cristalline. Nous avons montré que la déformation (forme en S) des caractéristiques I-V sous illumination était due au contact Schottky sur la coquille p-GaN. L'optimisation du contact a permis de supprimer cette forme en S et d'atteindre un J_{sc} et un V_{oc} moyen égal à 0,5 mA/cm² et 0,72 V respectivement. Le rendement maximal obtenu sur fil unique est de 0,33 % associé à un facteur de remplissage de 83 % sous éclairement équivalent à 1 soleil (AM1.5G). Les mesures de photocourant ont montré que la contribution de l'InGaN au photocourant était faible du fait de la localisation des porteurs photogénérés dans les zones riches en In des puits quantiques. Deux voies peuvent être explorées en parallèle pour favoriser l'extraction des porteurs des puits profonds : une optimisation du champ électrique interne (en améliorant le dopage de la région neutre type p notamment) et une réduction de l'épaisseur des barrières pour stimuler l'échappement des porteurs par effet tunnel.

Nous avons également étudié la possibilité de réaliser un contact transparent sur la coquille p-GaN afin d'augmenter la collecte des porteurs photogénérés. Cependant, l'absorption parasite par le contact étendu a finalement entraîné une diminution du courant collecté. Cette piste reste à explorer de manière plus approfondie avec des matériaux comme le graphène ou les nanofils d'Ag. Afin d'améliorer le rendement de ces cellules, il est nécessaire d'augmenter le niveau du V_{oc} (valeur maximale obtenue de 0,95 V) en diminuant les recombinaisons surfaciques

(on pourrait envisager par exemple de mettre en place une couche de passivation d'AlGaIn sur la coquille p-GaN) et de réussir à accroître significativement la composition en In des puits pour décaler le seuil d'absorption vers des longueurs d'onde plus grandes du spectre visible. Ce dernier point reste délicat et sera abordé sous différents angles : mise en place prochaine d'une ligne d'HCl dans le bâti MOCVD susceptible de faciliter l'incorporation en In, étude des contraintes dans les puits quantiques et optimisation des conditions de croissance MOVPE.

- Le deuxième dispositif à fils uniques réalisé est une plateforme photonique sur substrat Si composé d'un fil émetteur et d'un fil photodétecteur fonctionnant autour de 400 nm. Nous avons validé la communication optique entre deux fils de GaN à hétérostructure radiale InGaIn/GaN connectés au moyen d'un guide d'onde en SiN_x. Le fil émetteur possède une hétérostructure de type LED à 5 MPQ In_{0.15}Ga_{0.85}N/GaN (1,3/8 nm) tandis que le fil photodétecteur présente une hétérostructure p-i-n avec une coquille d'InGaIn de 50 nm d'épaisseur. Les mesures de photocourant ont montré que le seuil d'absorption du photodétecteur se situait vers 495 nm permettant d'assurer la détection de l'électroluminescence de la diode mesurée à 398 nm. La caractérisation électrique du système émetteur-détecteur a mis en évidence des transitions on/off abruptes sans photocourant persistant grâce à l'utilisation d'une structure p-i-n pour le détecteur. La durée de commutation du système est inférieure à 0,25 s ce qui représente une amélioration d'un ordre de grandeur par rapport au premier dispositif publié dans la littérature. Les améliorations supplémentaires concernent la réduction de la tension de polarisation de la LED (5 V contre 31 V pour le premier dispositif) et l'implémentation d'un guide d'onde diélectrique permettant de diriger l'émission et d'assurer une transmission du signal optique sur plusieurs dizaines de micromètres. L'efficacité théorique du couplage optique pour le dispositif global : LED-guide d'onde-photodétecteur, calculée à partir de simulations électromagnétiques FDTD, est de 8,7 %. Elle pourra être augmentée par l'utilisation d'un guide d'onde de largeur comparable au diamètre des fils, un recouvrement complet du fil par le guide d'onde et une optimisation du procédé de microfabrication. Ces travaux sont actuellement poursuivis dans le cadre de la thèse de N. Guan à l'IEF. Dans le futur, la maîtrise de la position des fils en utilisant par exemple des techniques de diélectrophorèse permettra de généraliser ce prototype à plusieurs fils positionnés de manière contrôlée sur un même substrat.

En vue de réaliser des dispositifs à assemblée de fils, nous avons développé la croissance sélective de fils de GaN de polarité N sur saphir dans le but de contrôler le positionnement, le

diamètre et la hauteur des fils. L'intérêt de travailler sur saphir repose sur le fait qu'il s'agit d'un substrat classique actuellement utilisé dans l'industrie pour la fabrication de LED avec des surfaces de plus en plus grandes (6"). En outre, avec le procédé de croissance auto-catalysé développé dans notre groupe, il n'est pas nécessaire de déposer des couches intermédiaires pour faire croître les fils de GaN (contrairement aux substrats en Si).

Sur cet axe, l'objectif de mes travaux a été d'adapter le procédé de croissance auto-assemblé, développé par les précédents thésards R. Koester, X.J. Chen et D. Salomon, à la croissance sélective à travers un masque diélectrique présentant un réseau d'ouvertures régulier obtenu par lithographie optique ou électronique. Le procédé que j'ai développé repose sur la réalisation d'une étape initiale à basse température (950°C) et basse pression (200 mbar) pour assurer un remplissage de toutes les ouvertures. La croissance verticale des fils est ensuite assurée grâce à l'injection de silane combinée à un faible ratio V/III. L'ajout de silane permet de conserver une géométrie filaire grâce à la formation d'une couche de passivation de SiN_x sur les facettes verticales (plan m) des fils. Pendant cette étape, la pression joue un rôle majeur sur l'homogénéité de la croissance sélective : la diminution de la pression (de 800 à 500 mbar) permet d'augmenter la densité des fils et de parvenir à une croissance homogène. Nous avons montré que l'homogénéité de la croissance est également déterminée par le diamètre et l'espacement des ouvertures du masque. Dans notre cas spécifique, le diamètre des ouvertures doit être de l'ordre de 800-1000 nm avec un espacement inférieur à 2 μm . Ces paramètres, en particulier la distance entre les ouvertures, devront être affinés par la suite pour définir le motif optimal pour ces conditions de croissance. Nous avons vérifié que la croissance d'hétérostructures radiales développée pour des fils crûs de manière auto-assemblée pouvait être transposée à la croissance sélective. La fine couche de passivation de SiN_x créée pendant la croissance du segment n-GaN sous injection de silane permet de limiter la position de l'hétérostructure radiale à la partie supérieure du fil. Les puits radiaux InGaN/GaN crûs sur les plans m luminescent à 400 nm pour une composition en In visée de 15%. Des solutions devront être trouvées pour éliminer les larges recroissances latérales qui se forment aléatoirement sur certains fils suite à l'arrêt du silane et qui peuvent générer des courants de fuite importants dans le cas d'une LED ou d'un photodétecteur à fils organisés. Des mesures de microscopie électronique en transmission devront être réalisées pour estimer l'épaisseur des puits et la comparer à celle des puits crûs sur fils auto-assemblés. Un travail d'optimisation de l'étape de remplissage devra aussi être effectué afin de lisser les germes de nucléation et éviter la formation de cristaux de polarité Ga qui favorisent la croissance de pyramides. Une autre perspective de travail concerne le développement de la croissance organisée sur des couches-tampon de GaN sur saphir ou directement sur des substrats de GaN dans le but d'améliorer la sélectivité de croissance, plus efficace sur GaN que sur saphir et d'explorer la croissance de fils

de polarité Ga actuellement étudiée par d'autres groupes. Dans ce cas, il faudra essayer d'augmenter la longueur des fils car ceux-ci ont en général des rapports d'aspects relativement faibles (compris entre 2 et 10). L'avantage de fils de polarité N développés dans cette thèse est de fournir des objets relativement longs qui sont facilement intégrables dans des technologies simples de dépôt (les fluctuations de hauteur pouvant être compensées par des couches plus épaisses de diélectriques ou de métaux).

Enfin, pour démontrer l'intérêt de ces objets obtenus par croissance directe sur saphir, nous avons présenté en ouverture la réalisation de LED flexibles à partir de fils auto-assemblés de GaN à MPQ InGaN/GaN. Pour obtenir cette hybridation inorganique/organique, les fils sont encapsulés dans une matrice polymère de PDMS et prélevés de leur substrat de croissance. Le contact supérieur est réalisé en utilisant un réseau de nanofils d'argent déposé sur la zone supérieure de la coquille dopée p des fils. Ces nanofils d'Ag ont l'avantage d'allier flexibilité, transparence et très bonne conductivité. Le contact inférieur sur la partie n des fils est réalisé d'une façon similaire (pour la réalisation d'une LED transparente, transmittance de 60 % à 550 nm) ou en déposant une couche métallique Ti/Au (réalisation d'une LED semi-transparente). La caractérisation électrique de ces LED flexibles a mis en évidence un comportement redresseur ($V_T \sim 3$ V) et un régime d'électroluminescence débutant à 3 V. L'utilisation de réseaux organisés de fils devrait permettre d'améliorer notablement l'homogénéité de la luminescence et l'efficacité de ces objets en diminuant les fluctuations de dimensions et d'injection du courant. Par ailleurs, cette application justifie pleinement des croissances directes sur saphir, les fils étant destinés à être détachés par la suite. Ces croissances ont l'avantage de ne pas nécessiter le dépôt de couches intermédiaires comme c'est le cas pour les croissances sur GaN et Si avec des empilements GaN/saphir ou AlN/Si pour éviter l'attaque du Si par le précurseur TMGa.

La deuxième démonstration est une LED bicolore flexible combinant une LED bleue ayant deux contacts transparents (couche supérieure) et une LED « verte » (couche inférieure). L'émission verte a été obtenue en enrichissant la composition en In dans les MPQ. Ce prototype ouvre la voie à la réalisation d'une LED flexible blanche soit par la combinaison de plusieurs types de fils (par exemple des fils nitrures émettant dans le vert et le bleu et des fils arséniures émettant dans le rouge), soit par l'utilisation de phosphores dispersés dans le PDMS et excités par des diodes nitrures bleues-violettes en utilisant le principes actuel des LED blanches. Enfin, ce travail sur la réalisation de dispositifs émetteurs flexibles pourra être étendu à la réalisation de photodétecteurs et de cellules solaires.

Annexe A : Croissance sélective sur GaN face N

En raison des problèmes de polarité rencontrés avec les croissances sélectives sur saphir, une étude complémentaire a été réalisée sur substrats GaN de polarité N fournis par l'entreprise Lumilog (Saint-Gobain). Ce type de substrat présente certes un coût élevé mais permet de garantir la croissance de fils de polarité N. Un masque en SiN_x, identique à celui utilisé sur saphir, a été réalisé sur ces substrats de GaN. Un nettoyage au HF a été effectué sur les substrats avant leur introduction dans le réacteur.

Dans cette étude nous avons réalisé des croissances sur GaN à différentes pressions afin de mettre en évidence le rôle de la pression sur l'homogénéité de la croissance sélective. Les fils ont été crûs à 1050°C pendant 600 s sous un flux de silane de 200 nmol/min. Contrairement aux croissances sur saphir les fils ont été crûs directement sans remplissage initial à basse température et basse pression. Les images MEB de croissances du segment n⁺-GaN réalisées avec une pression de 800 et 400 mbar sont présentées en Figure . Elles montrent que la diminution de la pression s'accompagne d'une augmentation du taux de remplissage et de l'uniformisation de la hauteur des fils. Néanmoins, on constate une importante croissance latérale dans certaines ouvertures qui pourraient être liée à un excès d'apport de matière. Les pistes actuellement envisagées pour limiter cette croissance latérale et uniformiser le diamètre des fils sont l'augmentation du flux de silane, la réduction du flux de TMGa ainsi que la diminution de la pression.

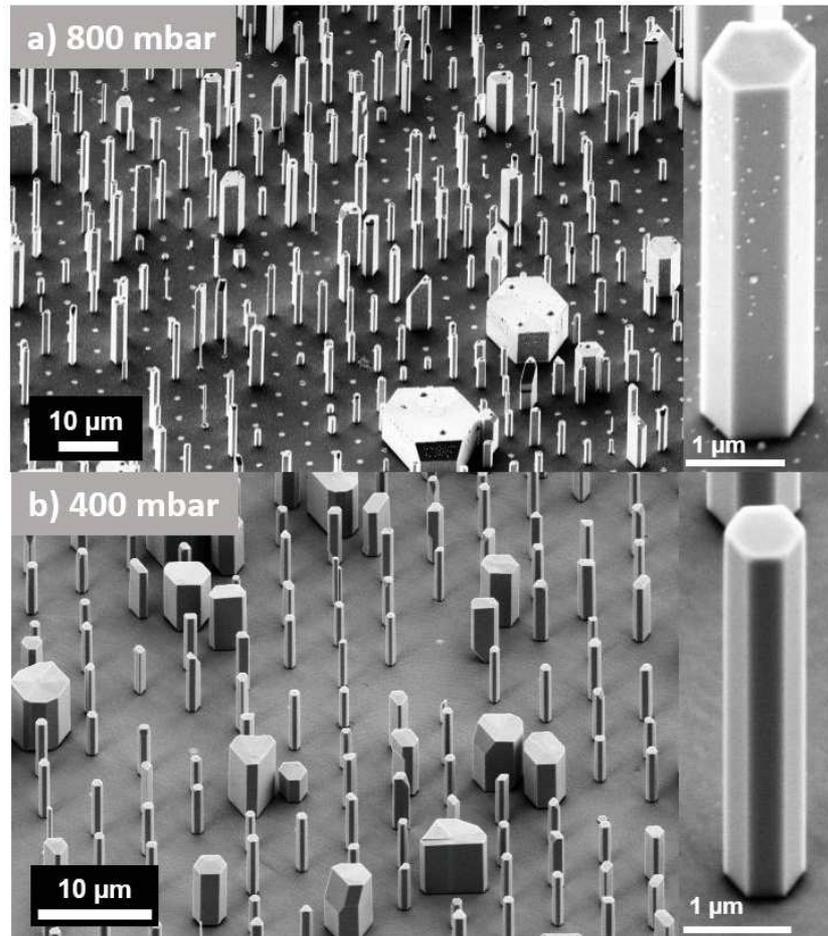


Figure A.1 – Images MEB (45°) de la croissance sélective de fils de GaN sur GaN face N à différentes pressions. a) 800 mbar. b) 400 mbar. Les encarts de gauche montrent une vue rapprochée des fils.

Annexe B : Microfabrication de dispositifs à fils uniques GaN/InGaN

Cette annexe détaille les étapes technologiques nécessaires à la fabrication de dispositifs à fil unique. Ces étapes ont été effectuées à l'IEF au sein de la centrale technologique universitaire (CTU-IEF-Minerve). Elles ont pour but l'établissement de contacts métalliques sur les sections n et p de fils cœur-coquille GaN/InGaN par lithographie optique ou électronique. J'ai développé le procédé de contactage par lithographie optique et celui utilisant la lithographie électronique a été mis au point avant mon arrivée par Andrès de Luna Bugallo pendant sa thèse (Bugallo, 2012).

La réalisation des dispositifs à fil unique suit les étapes suivantes :

- Dispersion des fils sur substrat SiO₂/Si
- Planarisation des fils
- Lithographie optique ou électronique
- Dépôt métallique
- Lift-off

• Dispersion et planarisation des fils

Les fils de GaN étudiés dans cette thèse ont un diamètre de l'ordre du micromètre qui est largement supérieur à l'épaisseur de métal habituellement déposée pour la fabrication des contacts (environ 200 nm). Pour éviter la rupture de la couche métallique, il est nécessaire de procéder en premier lieu à une étape de planarisation. Cette étape consiste à encapsuler les fils dans une couche de SiO₂ afin de diminuer la différence de hauteur entre le fil et le substrat et d'assurer ainsi la continuité du dépôt métallique comme illustré en Figure B.1.

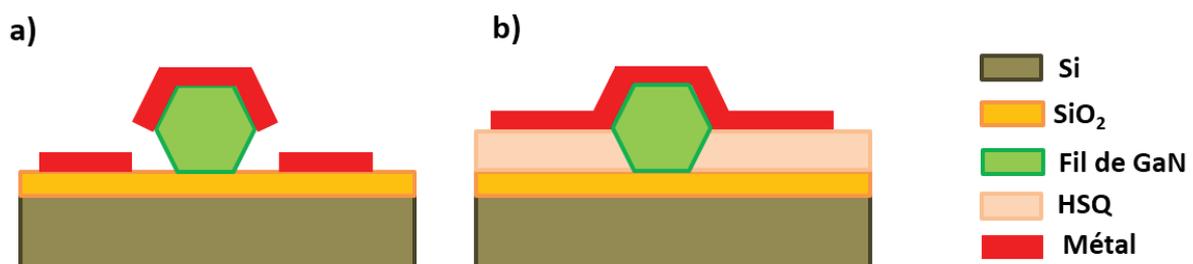


Figure B.1– Fil de GaN métallisé a) sans et b) avec étape de planarisation.

Avant de procéder à la planarisation, les fils sont tout d'abord retirés du substrat de croissance. Le substrat de saphir est introduit dans une fiole en verre contenant une solution d'éthanol que l'on place dans un bain à ultrasons pendant quelques minutes afin de détacher les fils du substrat. On dispense ensuite quelques gouttes de la solution alcoolique dans laquelle sont immergés les fils sur un substrat de silicium recouvert d'une couche de SiO₂ de 300 nm d'épaisseur. Une fois les fils dispersés, l'échantillon est enduit d'une résine HSQ (hydrogènesilsesquioxane). L'enduction dure 30 s à une vitesse de 2000 tours/min pour assurer une couverture homogène du substrat par la résine. Portée à 400°C pendant une heure dans un four, cette résine est transformée en SiO₂. La dernière étape consiste à retirer la fine couche de SiO₂ recouvrant les facettes supérieures des fils. On réalise pour cela une gravure chimique à base d'acide fluorhydrique dilué dans l'eau (HF:H₂O = 1:200) pendant une dizaine de seconde.

Après l'étape de planarisation, les contacts métalliques sont définis par lithographie optique ou électronique.

- **Lithographie optique (Aligneur de masque MJB4)**

Pour contacter les fils par lithographie optique on utilise un masque avec des motifs d'électrode prédéfinis qu'on positionne sur le fil sélectionné à l'aide du microscope intégré de l'aligneur MJB4. La précision de positionnement obtenu est de quelques micromètres ce qui est suffisant pour contacter les nanofils de longueur d'une vingtaine de micromètres. Le procédé développé permet de réaliser plusieurs expositions successives permettant de contacter une dizaine de fils sur un même échantillon.

Le procédé de lithographie optique suit les étapes suivantes :

- Nettoyage acétone/isopropanol de l'échantillon.
- Enduction avec une résine négative (TI35ES) à 3000 tours/min pendant 30 s.
- Recuit de la résine à 100°C pendant 3 min.
- Exposition de 5 s.
- Recuit d'inversion à 130°C pendant 2 min.
- Exposition pleine plaque pendant 60 s.
- Développement de la résine dans une solution d'AZ400K dilué (AZ400K :H₂O = 1:4) pendant 30-40s.
- Vérification du développement au microscope optique.
- Plasma O₂ de 5 min pour supprimer les résidus de résine.
-

Deux niveaux de lithographie sont nécessaires pour réaliser le contact n et le contact p sur la base et la coquille du fil respectivement. Un exemple de fil contacté par lithographie optique est montré en Figure B.2.

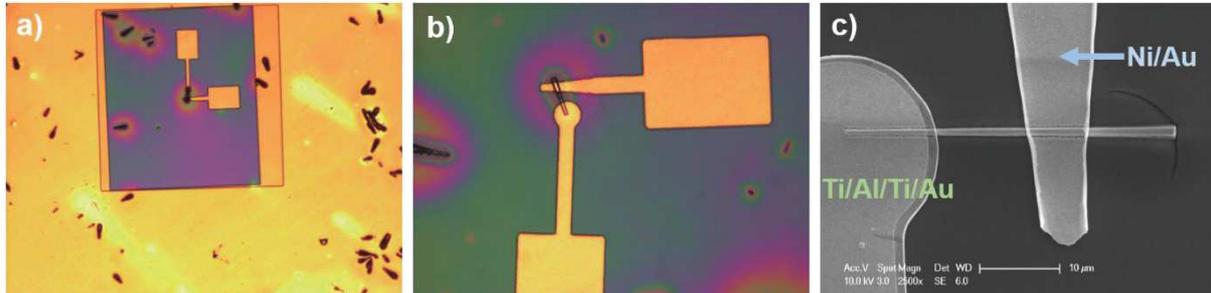


Figure B.2 – a-b) Images prises au microscope optique et c) image MEB d'un fil contacté par lithographie optique après l'étape de métallisation.

• Lithographie électronique (Raith 150)

Les procédés utilisant la lithographie électronique sont plus coûteux et plus longs que ceux réalisés par lithographie optique ; cependant ils ont l'avantage de permettre la réalisation de motifs nanométrique (jusqu'à 20 nm théoriquement), d'offrir un alignement précis des différents niveaux ainsi qu'une grande liberté dans la géométrie des motifs. Le procédé décrit dans cette section a été réalisé avec un système de lithographie électronique de la marque Raith. Ce système utilise un faisceau d'électron dont la tension d'accélération peut aller de 0,2 à 30 kV.

Avant de réaliser la lithographie, la première étape consiste à repérer les fils. Pour faciliter ce repérage, on utilise des substrats avec des marques métalliques qui définissent plusieurs champs d'écriture. La position de chaque fils sur le substrat est repérée par deux paires de coordonnées (X,Y), correspondant au sommet et au pied du fil, définies par rapport à une référence commune. Suite au repérage, le dessin des électrodes est réalisé avec le logiciel du système de lithographie. On obtient un fichier au format .gds qui sera ensuite utilisé pendant l'exposition pour déterminer les zones de l'échantillon devant être insolées par le faisceau d'électrons.

Le procédé de lithographie électronique suit les étapes suivantes :

- Nettoyage acétone/isopropanol de l'échantillon.
- Enduction avec une résine électronique positive (PMMA A6) à 4000 tours/min pendant 60 s.
- Recuit de la résine à 180°C pendant 15 min.

- Exposition avec une dose de $320 \mu\text{A.s/cm}^2$ pour les grands motifs et de $300 \mu\text{A.s/cm}^2$ pour les petits motifs avec la tension d'accélération de 20 kV.
- Développement de la résine dans un mélange MIBK :isopropanol (1:3) pendant 90 s.
- Vérification du développement au microscope optique.

- **Métallisation et lift-off**

La dernière étape consiste à métalliser l'échantillon puis à retirer le métal dans les zones non insolées par lift-off. La métallisation est effectuée dans un évaporateur à canon à électrons (Plassys MEB 550S). Cette technique de dépôt permet une évaporation directionnelle du matériau et évite ainsi la métallisation des flancs de résine. En effet en maintenant la pression à l'intérieur de la chambre à environ 10^{-7} - 10^{-6} Torr, le libre parcours moyen des atomes évaporés devient équivalent à la distance creuset-échantillon. Les atomes suivent alors une trajectoire rectiligne jusqu'à l'échantillon.

La première étape de la métallisation est effectuée en inclinant l'échantillon de 30° par rapport à l'horizontale pour que le dépôt se fasse de manière uniforme sur les facettes latérales des fils.

Selon le dopage p ou n du GaN le choix du métal déposé diffère. Pour le GaN dopé n on dépose successivement les matériaux suivants Ti/Al/Ti/Au (10/20/10/200 nm). La première couche de titane sert de couche d'accroche. L'aluminium permet la formation d'un contact ohmique avec le GaN type n. La deuxième couche de titane permet d'empêcher l'oxydation de l'aluminium et la couche d'or plus épaisse sert de couche d'accroche pour la micro-soudure. Pour le GaN dopé p on dépose une bi-couche Ni/Au (20/200 nm). La réalisation d'un contact ohmique sur le p-GaN est difficile car elle requiert un métal dont le travail de sortie est égal à l'affinité électronique du GaN (4,1 eV) additionnée de l'énergie de bande interdite du GaN (3,4 eV), soit un travail de sortie de 7 eV. Comme il n'existe pas de métal ayant un tel travail de sortie, on a recouru à d'autres méthodes pour réaliser un contact ohmique sur le p-GaN. Il a été montré par Ho et al. (Ho et al., 1999a) que l'oxydation du nickel par recuit à haute température (400-500°C) permet de diminuer la résistance de contact.

Après la métallisation, l'échantillon est immergé dans une solution d'acétone. La dissolution de la résine par l'acétone permet le soulèvement du dépôt métallique dans les zones non insolées. Cette technique est appelée lift-off. Pour que le lift-off soit réussi, il est important

que les flancs de la résine ne soit pas couvert par la métallisation d'où l'importance de la directionnalité du dépôt. L'échantillon est finalement rincé à l'isopropanol et séché à l'azote.

Une image MEB d'un fil contacté par lithographie électronique est présentée en Figure B.3.

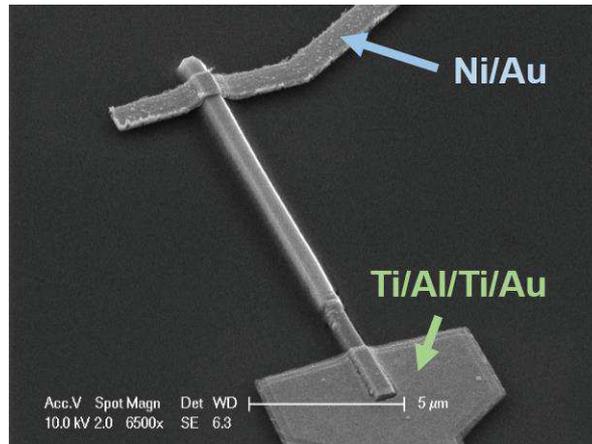


Figure B.3 – Fil cœur-coquille GaN/InGaN contacté par lithographie électronique.

Liste des publications

- 1) Lavenus, P.; **Messanvi, A.**; Rigutti, L.; De Luna Bugallo, A.; Zhang, H.; Bayle, F.; Julien, F. H.; Eymery, J.; Durand, C.; Tchernycheva, M. Experimental and Theoretical Analysis of Transport Properties of Core-shell Wire Light Emitting Diodes Probed by Electron Beam Induced Current Microscopy. *Nanotechnology* **2014**, 25 (25), 255201.
- 2) Tchernycheva, M.; **Messanvi, A.**; de Luna Bugallo, A.; Jacopin, G.; Lavenus, P.; Rigutti, L.; Zhang, H.; Halioua, Y.; Julien, F. H.; Eymery, J.; et al. Integrated Photonic Platform Based on InGaN/GaN Nanowire Emitters and Detectors. *Nano Letters* **2014**, 14 (6), 3515–3520.
- 3) Dai, X.; **Messanvi, A.**; Zhang, H.; Durand, C.; Eymery, J.; Bougerol, C.; Julien, F. H.; Tchernycheva, M. Flexible Light Emitting Diodes Based on Vertical Nitride Nanowires. *Nano Letters*. **2015**, 15 (10), 6958–6964.
- 4) **Messanvi, A.**; Zhang, H.; Neplokh, V.; Julien, F. H.; Bayle, F.; Foldyna, M.; Bougerol, C.; Gautier, E.; Babichev, A.; Durand, C.; et al. Investigation of Photovoltaic Properties of Single Core-Shell GaN/InGaN Wires. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (39), 21898–21906.
- 5) Neplokh, V.; **Messanvi, A.**; Zhang, H.; Julien, F. H.; Babichev A.; Eymery, J.; Durand, C.; Tchernycheva, M. Substrate-free InGaN/GaN Nanowire Light Emitting Diodes. *Nanoscale Research Letters* **2015**, 10 (447).

Bibliographie

Aberg, I.; Vescovi, G.; Asoli, D.; Naseem, U.; Gilboy, J. P.; Sundvall, C.; Dahlgren, A.; Svensson, K. E.; Anttu, N.; Bjork, M. T.; Samuelson, L. A GaAs Nanowire Array Solar Cell With 15.3% Efficiency at 1 Sun. *IEEE J. Photovoltaics* **2015**, *PP* (99), 1–6.

Agarwal, R.; Barrelet, C. J.; Lieber, C. M. Lasing in Single Cadmium Sulfide Nanowire Optical Cavities. *Nano Lett.* **2005**, *5* (5), 917–920.

Albert, S.; Bengoechea-Encabo, A.; Sánchez-García, M. A.; Kong, X.; Trampert, A.; Calleja, E. Selective Area Growth of In(Ga)N/GaN Nanocolumns by Molecular Beam Epitaxy on GaN-Buffered Si(111): From Ultraviolet to Infrared Emission. *Nanotechnology* **2013**, *24* (17), 175303.

Amano, H.; Kito, M.; Hiramatsu, K.; Akasaki, I. P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI). *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28* (Part 2, No. 12), L2112–L2114.

Ambacher, O.; Majewski, J.; Miskys, C.; Link, A.; Hermann, M.; Eickhoff, M.; Stutzmann, M.; Bernardini, F.; Fiorentini, V.; Tilak, V.; Schaff, B.; Eastman, L. F. Pyroelectric Properties of Al(In)GaN/GaN Hetero- and Quantum Well Structures. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14* (13), 3399–3434.

Aspnes, D. E.; Studna, A. A. Dielectric Functions and Optical Parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. *Phys. Rev. B* **1983**, *27* (2), 985–1009.

Azizur-Rahman, K. M.; LaPierre, R. R. Wavelength-Selective Absorptance in GaAs, InP and InAs Nanowire Arrays. *Nanotechnology* **2015**, *26* (29), 295202.

Bavencove, a.-L.; Tourbot, G.; Pougeoise, E.; Garcia, J.; Gilet, P.; Levy, F.; André, B.; Feuillet, G.; Gayral, B.; Daudin, B.; Dang, L. S. GaN-Based Nanowires: From Nanometric-Scale Characterization to Light Emitting Diodes. *Phys. status solidi* **2010**, *207* (6), 1425–1427.

Bengoechea-Encabo, A.; Albert, S.; Lopez-Romero, D.; Lefebvre, P.; Barbagini, F.; Torres-Pardo, A.; Gonzalez-Calbet, J. M.; Sanchez-Garcia, M. a; Calleja, E. Light-Emitting-Diodes Based on Ordered InGaN Nanocolumns Emitting in the Blue, Green and Yellow Spectral Range. *Nanotechnology* **2014**, *25* (43), 435203.

Bergbauer, W.; Strassburg, M.; Kölper, C.; Linder, N.; Roder, C.; Lähnemann, J.; Trampert, a; Fündling, S.; Li, S. F.; Wehmann, H.-H.; Waag, a. Continuous-Flux MOVPE Growth of Position-Controlled N-Face GaN Nanorods and Embedded InGaN Quantum Wells. *Nanotechnology* **2010**, *21* (30), 305201.

Bernardini, F.; Fiorentini, V.; Vanderbilt, D. Spontaneous Polarization and Piezoelectric Constants of III-V Nitrides. *Phys. Rev. B* **1997**, *56* (16), R10024–R10027.

Bhuiyan, A. G.; Sugita, K.; Hashimoto, A.; Yamamoto, A. InGaN Solar Cells: Present State of the Art and Important Challenges. *IEEE J. Photovoltaics* **2012**, *2* (3), 276–293.

Brönstrup, G.; Jahr, N.; Leiterer, C.; Csáki, A.; Fritzsche, W.; Christiansen, S. Optical Properties of Individual Silicon Nanowires for Photonic Devices. *ACS Nano* **2010**, *4* (12), 7113–7122.

Brubaker, M. D.; Blanchard, P. T.; Schlager, J. B.; Sanders, A. W.; Roshko, A.; Duff, S. M.; Gray, J. M.; Bright, V. M.; Sanford, N. A.; Bertness, K. A. On-Chip Optical Interconnects Made with Gallium Nitride Nanowires. *Nano Lett.* **2013**, *13* (2), 374–377.

Bryllert, T.; Wernersson, L. E.; Fröberg, L. E.; Samuelson, L. Vertical High-Mobility Wrap-Gated InAs Nanowire Transistor. *IEEE Electron Device Lett.* **2006**, *27* (5), 323–325.

Bugallo, A. D. L. Fabrication and Characterization of Nanodevices Based on III-V Nanowires. Université Paris Sud - Paris XI July 6, 2012.

Bugallo, A. D. L.; Rigutti, L.; Jacopin, G.; Julien, F. H.; Durand, C.; Chen, X. J.; Salomon, D.; Eymery, J.; Tchernycheva, M. Single-Wire Photodetectors Based on InGaN/GaN Radial Quantum Wells in GaN Wires Grown by Catalyst-Free Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98* (23), 2–5.

Calarco, R.; Marso, M.; Richter, T.; Aykanat, A. I.; Meijers, R.; Hart, A. V. D.; Stoica, T.; Luth, H. Size-Dependent Photoconductivity in MBE-Grown GaN - Nanowires. *Nano Lett.* **2005**, *5* (5), 981–984.

Cansizoglu, M. F.; Hamad, S. M.; Norman, D. P.; Keles, F.; Badraddin, E.; Karabacak, T.; Seo, H. PiN InGaN Nanorod Solar Cells with High Short-Circuit Current. *Appl. Phys. Express* **2015**, *8* (4), 042302.

Cao, L.; White, J. S.; Park, J.-S.; Schuller, J. A.; Clemens, B. M.; Brongersma, M. L. Engineering Light Absorption in Semiconductor Nanowire Devices. *Nat. Mater.* **2009**, *8* (8), 643–647.

Cao, L.; Park, J.-S.; Fan, P.; Clemens, B.; Brongersma, M. L. Resonant Germanium Nanoantenna Photodetectors. *Nano Lett.* **2010a**, *10* (4), 1229–1233.

Cao, L.; Fan, P.; Vasudev, A. P.; White, J. S.; Yu, Z.; Cai, W.; Schuller, J. A.; Fan, S.; Brongersma, M. L. Semiconductor Nanowire Optical Antenna Solar Absorbers. *Nano Lett.* **2010b**, *10* (2), 439–445.

Cardelino, B. H.; Moore, C. E.; Cardelino, C. A.; McCall, S. D.; Frazier, D. O.; Bachmann, K. J. Semiclassical Calculation of Reaction Rate Constants for Homolytical Dissociation Reactions of Interest in Organometallic Vapor-Phase Epitaxy (OMVPE). *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107* (19), 3708–3718.

Chen, R. S.; Chen, H. Y.; Lu, C. Y.; Chen, K. H.; Chen, C. P.; Chen, L. C.; Yang, Y. J. Ultrahigh Photocurrent Gain in M -Axial GaN Nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91* (22), 14–17.

Chen, R.; Tran, T.-T. D.; Ng, K. W.; Ko, W. S.; Chuang, L. C.; Sedgwick, F. G.; Chang-Hasnain, C. Nanolasers Grown on Silicon. *Nat. Photonics* **2011a**, 5 (3), 170–175.

Chen, X. J.; Perillat-Merceroz, G.; Sam-Giao, D.; Durand, C.; Eymery, J. Homoepitaxial Growth of Catalyst-Free GaN Wires on N-Polar Substrates. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 97 (15), 151909.

Chen, X. J.; Gayral, B.; Sam-Giao, D.; Bougerol, C.; Durand, C.; Eymery, J. Catalyst-Free Growth of High-Optical Quality GaN Nanowires by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **2011b**, 99 (25), 251910.

Chen, X. J.; Hwang, J. S.; Perillat-Merceroz, G.; Landis, S.; Martin, B.; Le Si Dang, D.; Eymery, J.; Durand, C. Wafer-Scale Selective Area Growth of GaN Hexagonal Prismatic Nanostructures on c-Sapphire Substrate. *J. Cryst. Growth* **2011c**, 322 (1), 15–22.

Chen, X. MOVPE Growth of III-Nitride Nanostructures: From Self-Assembled Growth to Selective Area Growth, Université de Grenoble, 2011.

Chichibu, S. ; Abare, A. ; Mack, M. ; Minsky, M. ; Deguchi, T.; Cohen, D.; Kozodoy, P.; Fleischer, S. ; Keller, S.; Speck, J. ; Bowers, J. ; Hu, E.; Mishra, U. ; Coldren, L. ; DenBaars, S. ; Wada, K.; Sota, T.; Nakamura, S. Optical Properties of InGaN Quantum Wells. *Mater. Sci. Eng. B* **1999**, 59 (1-3), 298–306.

Chichibu, S.; Azuhata, T.; Sota, T.; Nakamura, S. Spontaneous Emission of Localized Excitons in InGaN Single and Multi-quantum Well Structures. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69 (27), 4188.

Chichibu, S.; Wada, K.; Nakamura, S. Spatially Resolved Cathodoluminescence Spectra of InGaN Quantum Wells. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71 (16), 2346.

Cho, H. K.; Lee, J. Y.; Yang, G. M.; Kim, C. S. Formation Mechanism of V Defects in the InGaN/GaN Multiple Quantum Wells Grown on GaN Layers with Low Threading Dislocation Density. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79 (2), 215–217.

Choi, J. H.; Zoukarniev, A.; Kim, S. Il; Baik, C. W.; Yang, M. H.; Park, S. S.; Suh, H.; Kim, U. J.; Bin Son, H.; Lee, J. S.; Kim, M.; Kim, J. M.; Kim, K. Nearly Single-Crystalline GaN Light-Emitting Diodes on Amorphous Glass Substrates. *Nat. Photonics* **2011**, 5 (12), 763–769.

Choi, K.; Arita, M.; Arakawa, Y. Selective-Area Growth of Thin GaN Nanowires by MOCVD. *J. Cryst. Growth* **2012**, 357, 58–61.

Chung, K.; Beak, H.; Tchoe, Y.; Oh, H.; Yoo, H.; Kim, M.; Yi, G.-C. Growth and Characterizations of GaN Micro-Rods on Graphene Films for Flexible Light Emitting Diodes. *Apl Mater.* **2014**, 2 (9), 092512.

Claudon, J.; Bleuse, J.; Malik, N. S.; Bazin, M.; Jaffrenou, P.; Gregersen, N.; Sauvan, C.; Lalanne, P.; Gerard, J.-M. A Highly Efficient Single-Photon Source Based on a Quantum Dot in a Photonic Nanowire. *Nat. Photonics* **2009**, 3 (2), 116–116.

Coulon, P. M.; Mexis, M.; Teisseire, M.; Jublot, M.; Vennéguès, P.; Leroux, M.; Zuniga-Perez, J. Dual-Polarity GaN Micropillars Grown by Metalorganic Vapour Phase Epitaxy: Cross-Correlation between Structural and Optical Properties. *J. Appl. Phys.* **2014**, *115* (15), 153504.

Coulon, P.-M.; Alloing, B.; Brändli, V.; Lefebvre, D.; Chenot, S.; Zúñiga-Pérez, J. Selective Area Growth of Ga-Polar GaN Nanowire Arrays by Continuous-Flow MOVPE: A Systematic Study on the Effect of Growth Conditions on the Array Properties. *Phys. status solidi B* **2015**, *252* (5), 1096–1103.

Cui, Y.; Wei, Q.; Park, H.; Lieber, C. M. Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species. *Science* **2001**, *293* (5533), 1289–1292.

Cui, Y.; Zhong, Z.; Wang, D.; Wang, W. U.; Lieber, C. M. High Performance Silicon Nanowire Field Effect Transistors. *Nano Lett.* **2003**, *3* (2), 149–152.

Dahal, R.; Pantha, B.; Li, J.; Lin, J. Y.; Jiang, H. X. InGaN/GaN Multiple Quantum Well Solar Cells with Long Operating Wavelengths. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94* (6), 063505.

Dahal, R.; Li, J.; Aryal, K.; Lin, J. Y.; Jiang, H. X. InGaN/GaN Multiple Quantum Well Concentrator Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97* (7), 073115.

Dai, X.; Zhang, S.; Wang, Z.; Adamo, G.; Liu, H.; Huang, Y.; Couteau, C.; Soci, C. GaAs/AlGaAs Nanowire Photodetector. *Nano Lett.* **2014**, *14* (5), 2688–2693.

Dai, X.; Messanvi, A.; Zhang, H.; Durand, C.; Eymery, J.; Bougerol, C.; Julien, F. H.; Tchernycheva, M. Flexible Light Emitting Diodes Based on Vertical Nitride Nanowires. *Nano Lett.* **2015**, *15* (10), 6958–6964.

Ding, G.-H.; Chan, C. T.; Zhang, Z. Q.; Sheng, P. Resonance-Enhanced Optical Annealing of Silicon Nanowires. *Phys. Rev. B* **2005**, *71* (20), 205302.

Ding, J. X.; Zapien, J. a; Chen, W. W.; Lifshitz, Y.; Lee, S. T.; Meng, X. M. Lasing in ZnS Nanowires Grown on Anodic Aluminum Oxide Templates. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85* (12), 2361–2363.

Dong, Y.; Tian, B.; Kempa, T. J.; Lieber, C. M. Coaxial Group III–Nitride Nanowire Photovoltaics. *Nano Lett.* **2009a**, *9* (5), 2183–2187.

Dong, Y.; Tian, B.; Kempa, T. J.; Lieber, C. M. Coaxial Group III-Nitride Nanowire Photovoltaics. *Nano Lett.* **2009b**, *9* (5), 2183–2187.

Duan, X.; Huang, Y.; Agarwal, R.; Lieber, C. M. Single-Nanowire Electrically Driven Lasers. *Nature* **2003**, *421* (6920), 241–245.

Eymery, J. Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy Growth of GaN Nanorods. In *Wide Band Gap Semiconductor Nanowires for Optical Devices: Low-Dimensionality Related*

Effects and Growth; Consonni, V., Feuillet, G., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2014; p 352.

Eymery, J.; Le Si Dang, D. Modeling, Characterization, and Production of Nanomaterials. In *Modeling, Characterization, and Production of Nanomaterials*; Elsevier, 2015; pp 323–335.

Eymery, J.; Salomon, D.; Chen, X.; Durand, C. Process for Catalyst-Free Selective Growth on a Semiconductor Structure. WO2012136665, 2012.

Eymery, J.; Chen, X.; Durand, C.; Kolb, M.; Richter, G. Self-Organized and Self-Catalyst Growth of Semiconductor and Metal Wires by Vapour Phase Epitaxy: GaN Rods versus Cu Whiskers. *Comptes Rendus Phys.* **2013**, *14* (2-3), 221–227.

Farrell, R. M.; Neufeld, C. J.; Cruz, S. C.; Lang, J. R.; Iza, M.; Keller, S.; Nakamura, S.; DenBaars, S. P.; Mishra, U. K.; Speck, J. S. High Quantum Efficiency InGaN/GaN Multiple Quantum Well Solar Cells with Spectral Response Extending out to 520 Nm. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98* (20), 201107.

Farrell, R. M.; Al-Heji, A. A.; Neufeld, C. J.; Chen, X.; Iza, M.; Cruz, S. C.; Keller, S.; Nakamura, S.; DenBaars, S. P.; Mishra, U. K.; Speck, J. S. Effect of Intentional P-GaN Surface Roughening on the Performance of InGaN/GaN Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103* (24), 241104.

Feng, G.; Yang, C.; Zhou, S. Nanocrystalline Cr(2+)-Doped ZnSe Nanowires Laser. *Nano Lett.* **2013**, *13* (1), 272–275.

Finck, B. Y.; Schwartz, B. J. Understanding the Origin of the S-Curve in Conjugated Polymer/fullerene Photovoltaics from Drift-Diffusion Simulations. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103* (5), 053306.

Foltynski, B.; Garro, N.; Vallo, M.; Finken, M.; Giesen, C.; Kalisch, H.; Vescan, A.; Cantarero, A.; Heuken, M. The Controlled Growth of GaN Microrods on Si(111) Substrates by MOCVD. *J. Cryst. Growth* **2015**, *414*, 200–204.

Glas, F. Critical Dimensions for the Plastic Relaxation of Strained Axial Heterostructures in Free-Standing Nanowires. *Phys. Rev. B* **2006**, *74* (12), 121302.

Glas, F. Stress Relaxation in Nanowires with Heterostructures. In *Wide Band Gap Semiconductor Nanowires for Optical Devices: Low-Dimensionality Related Effects and Growth*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2014; pp 25–57.

Goano, M.; Bellotti, E.; Ghillino, E.; Ghione, G.; Brennan, K. F. Band Structure Nonlocal Pseudopotential Calculation of the III-Nitride Wurtzite Phase Materials System. Part I. Binary Compounds GaN, AlN, and InN. *J. Appl. Phys.* **2000**, *88* (11), 6467.

González-Posada, F.; Songmuang, R.; Den Hertog, M.; Monroy, E. Room-Temperature Photodetection Dynamics of Single GaN Nanowires. *Nano Lett.* **2012**, *12* (1), 172–176.

Gradečak, S.; Qian, F.; Li, Y.; Park, H.-G.; Lieber, C. M. GaN Nanowire Lasers with Low Lasing Thresholds. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87* (17), 173111.

Grandjean, N.; Massies, J.; Leroux, M. Nitridation of Sapphire. Effect on the Optical Properties of GaN Epitaxial Overlayers. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69* (14), 2071.

Gupta, D.; Bag, M.; Narayan, K. S. Correlating Reduced Fill Factor in Polymer Solar Cells to Contact Effects. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92* (9), 093301.

Haffouz, S.; Beaumont, B.; Gibart, P. Effect of Magnesium and Silicon on the Lateral Overgrowth of GaN Patterned Substrates by Metal Organic Vapor Phase Epitaxy. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **1998**, *3*, e8.

Hartmann, J.; Wang, X.; Schuhmann, H.; Dziony, W.; Caccamo, L.; Ledig, J.; Mohajerani, M. S.; Schimpke, T.; Bähr, M.; Lilienkamp, G.; Daum, W.; Seibt, M.; Straßburg, M.; Wehmann, H.-H.; Waag, A. Growth Mechanisms of GaN Microrods for 3D Core-Shell LEDs: The Influence of Silane Flow. *Phys. status solidi A* **2015**, *212* (12), 2830-2836.

Heiss, M.; Fontcuberta i Morral, A. Fundamental Limits in the External Quantum Efficiency of Single Nanowire Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99* (26), 263102.

Heiss, M.; Fontana, Y.; Gustafsson, A.; Wüst, G.; Magen, C.; O'Regan, D. D.; Luo, J. W.; Ketterer, B.; Conesa-Boj, S.; Kuhlmann, A. V.; Houel, J.; Russo-Averchi, E.; Morante, J. R.; Cantoni, M.; Marzari, N.; Arbiol, J.; Zunger, A.; Warburton, R. J.; Fontcuberta i Morral, A. Self-Assembled Quantum Dots in a Nanowire System for Quantum Photonics. *Nat. Mater.* **2013**, *12* (5), 439-444.

Heiss, M.; Russo-Averchi, E.; Dalmau-Mallorquí, A.; Tütüncüoğlu, G.; Matteini, F.; Rüffer, D.; Conesa-Boj, S.; Demichel, O.; Alarcon-Lladó, E.; Fontcuberta i Morral, A. III-V Nanowire Arrays: Growth and Light Interaction. *Nanotechnology* **2014**, *25* (1), 014015.

Henneghien, A.-L.; Gayral, B.; Désières, Y.; Gérard, J.-M. Simulation of Waveguiding and Emitting Properties of Semiconductor Nanowires with Hexagonal or Circular Sections. *J. Opt. Soc. Am. B* **2009**, *26* (12), 2396.

Henneghien, A.-L.; Tourbot, G.; Daudin, B.; Lartigue, O.; Désières, Y.; Gérard, J.-M. Optical Anisotropy and Light Extraction Efficiency of MBE Grown GaN Nanowires Epilayers. *Opt. Express* **2011**, *19* (2), 527-539.

Herrnsdorf, J.; Mckendry, J. J. D.; Zhang, S.; Xie, E.; Ferreira, R.; Massoubre, D.; Zuhdi, A. M.; Henderson, R. K.; Underwood, I.; Watson, S.; Kelly, A. E.; Gu, E.; Dawson, M. D. Active-Matrix GaN Micro Light-Emitting Diode Display With Unprecedented Brightness. **2015**, *62* (6), 1918-1925.

Hersee, S. D.; Sun, X.; Wang, X. The Controlled Growth of GaN Nanowires. *Nano Lett.* **2006**, *6* (8), 1808-1811.

Ho, I.; Stringfellow, G. B. Solid Phase Immiscibility in GaInN. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69* (18), 2701-2703.

Ho, J.-K.; Jong, C.-S.; Chiu, C. C.; Huang, C.-N.; Chen, C.-Y.; Shih, K.-K. Low-Resistance Ohmic Contacts to P-Type GaN. *Appl. Phys. Lett.* **1999a**, *74* (9), 1275.

Ho, J.-K.; Jong, C.-S.; Chiu, C. C.; Huang, C.-N.; Shih, K.-K.; Chen, L.-C.; Chen, F.-R.; Kai, J.-J. Low-Resistance Ohmic Contacts to P-Type GaN Achieved by the Oxidation of Ni/Au Films. *J. Appl. Phys.* **1999b**, *86* (8), 4491.

Holec, D.; Zhang, Y.; Rao, D. V. S.; Kappers, M. J.; McAleese, C.; Humphreys, C. J. Equilibrium Critical Thickness for Misfit Dislocations in III-Nitrides. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104* (12), 123514.

Holmes, M. J.; Choi, K.; Kako, S.; Arita, M.; Arakawa, Y. Room-Temperature Triggered Single Photon Emission from a III-Nitride Site-Controlled Nanowire Quantum Dot. *Nano Lett.* **2014**, *14* (2), 982–986.

Hong, Y. J.; Lee, C.-H.; Yoon, A.; Kim, M.; Seong, H.-K.; Chung, H. J.; Sone, C.; Park, Y. J.; Yi, G.-C. Visible-Color-Tunable Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (29), 3284–3288.

Hua, B.; Motohisa, J.; Kobayashi, Y.; Hara, S.; Fukui, T. Single GaAs/GaAsP Coaxial Core-Shell Nanowire Lasers. *Nano Lett.* **2009**, *9* (1), 112–116.

Huang, M. H.; Mao, S.; Feick, H.; Yan, H.; Wu, Y.; Kind, H.; Weber, E.; Russo, R.; Yang, P. Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers. *Science* **2001**, *292* (5523), 1897–1899.

Huang, Y.; Duan, X.; Lieber, C. M. Nanowires for Integrated Multicolor Nanophotonics. *Small* **2004**, *1* (1), 142–147.

Jacopin, G. Nanofils de semiconducteurs à grande énergie de bande interdite pour des applications optoélectroniques. Université Paris Sud - Paris XI September 26, 2012.

Jacopin, G.; De Luna Bugallo, A.; Lavenus, P.; Rigutti, L.; Julien, F. H.; Zagonel, L. F.; Kociak, M.; Durand, C.; Salomon, D.; Chen, X. J.; Eymery, J.; Tchernycheva, M. Single-Wire Light-Emitting Diodes Based on GaN Wires Containing Both Polar and Nonpolar InGaN/GaN Quantum Wells. *Appl. Phys. Express* **2012**, *5* (1), 014101.

Jacopin, G.; Rigutti, L.; Teubert, J.; Julien, F. H.; Furtmayr, F.; Komninou, P.; Kehagias, T.; Eickhoff, M.; Tchernycheva, M. Optical Properties of GaN-Based Nanowires Containing a Single Al(0.14)Ga(0.86)N/GaN Quantum Disc. *Nanotechnology* **2013**, *24* (12), 125201.

Jacopin, G.; De Luna Bugallo, a.; Rigutti, L.; Lavenus, P.; Julien, F. H.; Lin, Y. T.; Tu, L. W.; Tchernycheva, M. Interplay of the Photovoltaic and Photoconductive Operation Modes in Visible-Blind Photodetectors Based on Axial P-I-N Junction GaN Nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104* (2), 9–14.

Jang, H. W.; Kim, S. Y.; Lee, J. L. Mechanism for Ohmic Contact Formation of Oxidized Ni/Au on P-Type GaN. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 1748–1752.

Jiang, H. X.; Lin, J. Y. Nitride Micro-LEDs and beyond--a Decade Progress Review. *Opt. Express* **2013**, *21 Suppl 3* (2009), A475–A484.

Johnson, J. C.; Yan, H.; Schaller, R. D.; Haber, L. H.; Saykally, R. J.; Yang, P. Single Nanowire Lasers. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (46), 11387–11390.

Johnson, J. C.; Choi, H.-J.; Knutsen, K. P.; Schaller, R. D.; Yang, P.; Saykally, R. J. Single Gallium Nitride Nanowire Lasers. *Nat. Mater.* **2002**, *1* (2), 106–110.

Jung, B. O.; Bae, S.-Y.; Kato, Y.; Imura, M.; Lee, D.-S.; Honda, Y.; Amano, H. Morphology Development of GaN Nanowires Using a Pulsed-Mode MOCVD Growth Technique. *CrystEngComm* **2014**, *16* (11), 2273.

Jung, B. O.; Bae, S.-Y.; Kim, S. Y.; Lee, S.; Lee, J. Y.; Lee, D.-S.; Kato, Y.; Honda, Y.; Amano, H. Highly Ordered Catalyst-Free InGaN/GaN Core-shell Architecture Arrays with Expanded Active Area Region. *Nano Energy* **2015**, *11*, 294–303.

Kallel, H. Etude Des Propriétés Optiques de Nanofils Individuels de Si, de Ge, et D'alliages et Hétérostructures SiGe Pour Le Contrôle de L'absorption et de La Diffusion de La Lumière, Université de Toulouse, 2014.

Kawaguchi, Y.; Shimizu, M.; Yamaguchi, M.; Hiramatsu, K.; Sawaki, N.; Taki, W.; Tsuda, H.; Kuwano, N.; Oki, K.; Zheleva, T.; Davis, R. F. The Formation of Crystalline Defects and Crystal Growth Mechanism in In_xGa_{1-x}N/GaN Heterostructure Grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. *J. Cryst. Growth* **1998**, *189-190*, 24–28.

Kayes, B. M.; Atwater, H. a.; Lewis, N. S. Comparison of the Device Physics Principles of Planar and Radial P-N Junction Nanorod Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97* (11), 114302.

Keller, S.; Li, H.; Laurent, M.; Hu, Y.; Pfaff, N.; Lu, J.; Brown, D. F.; Fichtenbaum, N. A.; Speck, J. S.; DenBaars, S. P.; Mishra, U. K. Recent Progress in Metal-Organic Chemical Vapor Deposition of (000-1) N-Polar Group-III Nitrides. *Semicond. Sci. Technol.* **2014**, *29* (11), 113001.

Kikuchi, A.; Kawai, M.; Tada, M.; Kishino, K. InGaN/GaN Multiple Quantum Disk Nanocolumn Light-Emitting Diodes Grown on (111) Si Substrate. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *43* (No. 12A), L1524–L1526.

Kim, H.; Cho, Y.; Lee, H.; Kim, S. Il; Ryu, S. R.; Kim, D. Y.; Kang, T. W.; Chung, K. S. High-Brightness Light Emitting Diodes Using Dislocation-Free Indium Gallium Nitride / Gallium Nitride Multiquantum-Well Nanorod Arrays. *Nano* **2004**, 5–8.

Kim, S.-K.; Song, K.-D.; Kempa, T. J.; Day, R. W.; Lieber, C. M.; Park, H.-G. Design of Nanowire Optical Cavities as Efficient Photon Absorbers. *ACS Nano* **2014**, *8* (4), 3707–3714.

Kishino, K.; Ishizawa, S. Selective-Area Growth of GaN Nanocolumns on Si(111) Substrates for Application to Nanocolumn Emitters with Systematic Analysis of Dislocation Filtering Effect of Nanocolumns. *Nanotechnology* **2015**, *26* (22), 225602.

Kishino, K.; Kamimura, J.; Kamiyama, K. Near-Infrared InGaN Nanocolumn Light-Emitting Diodes Operated at 1.46 μm . *Appl. Phys. Express* **2012**, *5* (3), 031001.

Kleindienst, R.; Becker, P.; Cimalla, V.; Grewe, A.; Hille, P.; Krüger, M.; Schörmann, J.; Schwarz, U. T.; Teubert, J.; Eickhoff, M.; Sinzinger, S. Integration of an Opto-Chemical Detector Based on Group III-Nitride Nanowire Heterostructures. *Appl. Opt.* **2015**, *54* (4), 839–847.

Koester, R. Croissance Auto-Assemblée de Fils de GaN sans Catalyseur Par Épitaxie En Phase Vapeur D'organo-Métalliques, Université de Grenoble, 2010.

Koester, R.; Hwang, J. S.; Durand, C.; Le Si Dang, D.; Eymery, J. Self-Assembled Growth of Catalyst-Free GaN Wires by Metal-organic Vapour Phase Epitaxy. *Nanotechnology* **2010**, *21* (1), 015602.

Koester, R.; Hwang, J.-S.; Salomon, D.; Chen, X.; Bougerol, C.; Barnes, J.-P.; Dang, D. L. S.; Rigutti, L.; de Luna Bugallo, A.; Jacopin, G.; Tchernycheva, M.; Durand, C.; Eymery, J. M-Plane Core-Shell InGaN/GaN Multiple-Quantum-Wells on GaN Wires for Electroluminescent Devices. *Nano Lett.* **2011**, *11* (11), 4839–4845.

Krogstrup, P.; Jørgensen, H. I.; Heiss, M.; Demichel, O.; Holm, J. V.; Aagesen, M.; Nygard, J.; Fontcuberta i Morral, A. Single-Nanowire Solar Cells beyond the Shockley-Queisser Limit. *Nat. Photonics* **2013**, *7* (4), 306–310.

Kumar, A.; Sista, S.; Yang, Y. Dipole Induced Anomalous S-Shape I-V Curves in Polymer Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105* (2009), 0–6.

Kuwahara, Y.; Fujii, T.; Sugiyama, T.; Iida, D.; Isobe, Y.; Fujiyama, Y.; Morita, Y.; Iwaya, M.; Takeuchi, T.; Kamiyama, S.; Akasaki, I.; Amano, H. GaInN-Based Solar Cells Using Strained-Layer GaInN/GaN Superlattice Active Layer on a Freestanding GaN Substrate. *Appl. Phys. Express* **2011**, *4* (2), 021001.

Labat, S.; Richard, M.-I.; Dupraz, M.; Gailhanou, M.; Beutier, G.; Verdier, M.; Mastropietro, F.; Cornelius, T. W.; Schülly, T. U.; Eymery, J.; Thomas, O. Inversion Domain Boundaries in GaN Wires Revealed by Coherent Bragg Imaging. *ACS Nano* **2015**, *9* (9), 9210–9216.

Lauhon, L. J.; Gudiksen, M. S.; Wang, D.; Lieber, C. M. Epitaxial Core-Shell and Core-Multishell Nanowire Heterostructures. *Nature* **2002**, *420* (6911), 57–61.

Lavenus, P.; Messanvi, A.; Rigutti, L.; De Luna Bugallo, A.; Zhang, H.; Bayle, F.; Julien, F. H.; Eymery, J.; Durand, C.; Tchernycheva, M. Experimental and Theoretical Analysis of Transport Properties of Core-shell Wire Light Emitting Diodes Probed by Electron Beam Induced Current Microscopy. *Nanotechnology* **2014**, *25* (25), 255201.

Law, M.; Kind, H.; Messer, B.; Kim, F.; Yang, P. Photochemical Sensing of NO₂ with SnO₂ Nanoribbon Nanosensors at Room Temperature. *Angew. Chemie* **2002**, *114* (13), 2511–2514.

Law, M.; Greene, L. E.; Johnson, J. C.; Saykally, R.; Yang, P. Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells. *Nat. Mater.* **2005**, *4* (6), 455–459.

Leamy, H. J. Charge Collection Scanning Electron Microscopy. *J. Appl. Phys.* **1982**, *53* (6), R51.

Lee, C. H.; Kim, Y. J.; Hong, Y. J.; Jeon, S. R.; Bae, S.; Hong, B. H.; Yi, G. C. Flexible Inorganic Nanostructure Light-Emitting Diodes Fabricated on Graphene Films. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (40), 4614–4619.

Lee, C. W.; Lee, J. Y. Above 30% External Quantum Efficiency in Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Using pyrido[2,3-B]indole Derivatives as Host Materials. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (38), 5450–5454.

Li, J.; Meng, C.; Liu, Y.; Wu, X.; Lu, Y.; Ye, Y.; Dai, L.; Tong, L.; Liu, X.; Yang, Q. Wavelength Tunable CdSe Nanowire Lasers Based on the Absorption-Emission-Absorption Process. *Adv. Mater.* **2013a**, *25* (6), 833–837, 832.

Li, K. H.; Liu, X.; Wang, Q.; Zhao, S.; Mi, Z. Ultralow-Threshold Electrically Injected AlGa_N Nanowire Ultraviolet Lasers on Si Operating at Low Temperature. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10* (2), 140–144.

Li, Q.; Wright, J. B.; Chow, W. W.; Luk, T. S.; Brener, I.; Lester, L. F.; Wang, G. T. Single-Mode GaN Nanowire Lasers. *Opt. Express* **2012a**, *20* (16), 17873.

Li, S. F.; Fuendling, S.; Wang, X.; Merzsch, S.; Al-Suleiman, M. a. M.; Wei, J. D.; Wehmann, H.-H.; Waag, A.; Bergbauer, W.; Strassburg, M. Polarity and Its Influence on Growth Mechanism during MOVPE Growth of GaN Sub-Micrometer Rods. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11* (5), 1573–1577.

Li, S.; Wang, X.; Fündling, S.; Erenburg, M.; Ledig, J.; Wei, J.; Wehmann, H. H.; Waag, A.; Bergbauer, W.; Mandl, M.; Strassburg, M.; Trampert, A.; Jahn, U.; Riechert, H.; Jönen, H.; Hangleiter, A.; Fündling, S.; Erenburg, M.; Ledig, J.; et al. Nitrogen-Polar Core-Shell GaN Light-Emitting Diodes Grown by Selective Area Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **2012b**, *101* (3), 032103.

Li, S.; Wang, X.; Mohajerani, M. S.; Fündling, S.; Erenburg, M.; Wei, J.; Wehmann, H.-H.; Waag, A.; Mandl, M.; Bergbauer, W.; Strassburg, M. Dependence of N-Polar GaN Rod Morphology on Growth Parameters during Selective Area Growth by MOVPE. *J. Cryst. Growth* **2013b**, *364*, 149–154.

Li, Y.; Qian, F.; Xiang, J.; Lieber, C. M. Nanowire Electronic and Optoelectronic Devices Electronic and Optoelectronic Devices Impact Many Areas of Society , from. **2006**, *9* (10), 18–27.

Lin, Y. C.; Chang, S. J.; Su, Y. K.; Tsai, T. Y.; Chang, C. S.; Shei, S. C.; Kuo, C. W.; Chen, S. C. InGaN/GaN Light Emitting Diodes with Ni/Au, Ni/ITO and ITO P-Type Contacts. *Solid. State. Electron.* **2003**, *47* (5), 849–853.

Lin, Y. T.; Yeh, T. W.; Nakajima, Y.; Dapkus, P. D. Catalyst-Free GaN Nanorods Synthesized by Selective Area Growth. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (21), 3162–3171.

Lin, Y.-T.; Yeh, T.-W.; Daniel Dapkus, P.; Dapkus, P. D. Mechanism of Selective Area Growth of GaN Nanorods by Pulsed Mode Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *Nanotechnology* **2012**, *23* (46), 465601.

Losurdo, M. Interplay between GaN Polarity and Surface Reactivity towards Atomic Hydrogen. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95* (12), 8408.

Mariani, G.; Scofield, A. C.; Hung, C.-H.; Huffaker, D. L. GaAs Nanopillar-Array Solar Cells Employing in Situ Surface Passivation. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1497.

Maslov, A. V.; Ning, C. Z. Modal Properties of Semiconductor Nanowires for Laser Applications. In *Integrated Optoelectronic Devices 2004*; Osinski, M., Amano, H., Henneberger, F., Eds.; International Society for Optics and Photonics, 2004; pp 24–30.

Mastro, M. A.; Kryliouk, O. M.; Anderson, T. J.; Davydov, A.; Shapiro, A. Influence of Polarity on GaN Thermal Stability. *J. Cryst. Growth* **2005**, *274* (1-2), 38–46.

Mathieu, H.; Fanet, H. *Physique Des Semiconducteurs et Des Composants Electroniques: Cours et Exercices Corriges*, Dunod.; 2009.

Matsuoka, T. Progress in Nitride Semiconductors from GaN to InN—MOVPE Growth and Characteristics. *Superlattices Microstruct.* **2005**, *37* (1), 19–32.

McAlpine, M. C.; Friedman, R. S.; Jin, S.; Lin, K.; Wang, W. U.; Lieber, C. M. High-Performance Nanowire Electronics and Photonics on Glass and Plastic Substrates. *Nano Lett.* **2003**, *3* (11), 1531–1535.

Messanvi, A.; Zhang, H.; Neplokh, V.; Julien, F. H.; Bayle, F.; Foldyna, M.; Bougerol, C.; Gautier, E.; Babichev, A.; Durand, C.; Eymery, J.; Tchernycheva, M. Investigation of Photovoltaic Properties of Single Core-Shell GaN/InGaN Wires. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (39), 21898–21906.

Miller, D. A. B.; Chemla, D. S.; Damen, T. C.; Gossard, A. C.; Wiegmann, W.; Wood, T. H.; Burrus, C. A. Band-Edge Electroabsorption in Quantum Well Structures: The Quantum-Confined Stark Effect. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53* (22), 2173–2176.

Mori, M.; Kondo, S.; Yamamoto, S.; Nakao, T.; Iwaya, M.; Takeuchi, T.; Kamiyama, S.; Akasaki, I.; Amano, H. Concentrating Properties of Nitride-Based Solar Cells Using Different Electrodes. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2013**, *52*, 08JH02.

Mukhtarova, A. InGaN/GaN Multiple Quantum Wells for Photovoltaics. Université de Grenoble March 6, 2015.

Muth, J. F.; Lee, J. H.; Shmagin, I. K.; Kolbas, R. M.; Casey, H. C.; Keller, B. P.; Mishra, U. K.; DenBaars, S. P. Absorption Coefficient, Energy Gap, Exciton Binding Energy, and Recombination Lifetime of GaN Obtained from Transmission Measurements. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71* (18), 2572.

Nakamura, S. GaN Growth Using GaN Buffer Layer. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30* (Part 2, No. 10A), L1705–L1707.

Nakamura, S. The Roles of Structural Imperfections in InGaN-Based Blue Light-Emitting Diodes and Laser Diodes. *Science*. **1998**, *281* (5379), 956–961.

Nakamura, S.; Senoh, M.; Mukai, T. P-GaN/N-InGaN/N-GaN Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32* (Part 2, No.1A/B), L8–L11.

Narukawa, Y.; Ichikawa, M.; Sanga, D.; Sano, M.; Mukai, T. White Light Emitting Diodes with Super-High Luminous Efficacy. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2010**, *43* (35), 354002.

Neufeld, C. J.; Cruz, S. C.; Farrell, R. M.; Iza, M.; Lang, J. R.; Keller, S.; Nakamura, S.; Denbaars, S. P.; Speck, J. S.; Mishra, U. K. Effect of Doping and Polarization on Carrier Collection in InGaN Quantum Well Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98* (24), 243507.

O'Donnell, K. P.; Martin, R. W.; Middleton, P. G. Origin of Luminescence from InGaN Diodes. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82* (1), 237–240.

Pantzas, K.; El Gmili, Y.; Dickerson, J.; Gautier, S.; Largeau, L.; Mauguin, O.; Patriarche, G.; Suresh, S.; Moudakir, T.; Bishop, C.; Ahaitouf, a.; Rivera, T.; Tanguy, C.; Voss, P. L.; Ougazzaden, a. Semibulk InGaN: A Novel Approach for Thick, Single Phase, Epitaxial InGaN Layers Grown by MOVPE. *J. Cryst. Growth* **2013**, *370*, 57–62.

Park, H.-G.; Barrelet, C. J.; Wu, Y.; Tian, B.; Qian, F.; Lieber, C. M. A Wavelength-Selective Photonic-Crystal Waveguide Coupled to a Nanowire Light Source. *Nat. Photonics* **2008**, *2* (10), 622–626.

Piccione, B.; Cho, C.-H.; Van Vugt, L. K.; Agarwal, R. All-Optical Active Switching in Individual Semiconductor Nanowires. *Nature Nanotechnology*. Nature Publishing Group 2012, pp 640–645.

Polenta, L.; Castaldini, A.; Cavallini, A. Defect Characterization in GaN: Possible Influence of Dislocations in the Yellow-Band Features. *J. Appl. Phys.* **2007**, *102* (6), 063702.

Polman, A.; Atwater, H. A. Photonic Design Principles for Ultrahigh-Efficiency Photovoltaics. *Nat. Mater.* **2012**, *11* (3), 174–177.

Pysch, D.; Mette, A.; Glunz, S. W. A Review and Comparison of Different Methods to Determine the Series Resistance of Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91* (18), 1698–1706.

Qian, F.; Li, Y.; Gradečak, S.; Wang, D.; Barrelet, C. J.; Lieber, C. M. Gallium Nitride-Based Nanowire Radial Heterostructures for Nanophotonics. *Nano Lett.* **2004**, *4* (10), 1975–1979.

Qian, F.; Gradečak, S.; Li, Y.; Wen, C.-Y.; Lieber, C. M. Core/Multishell Nanowire Heterostructures as Multicolor, High-Efficiency Light-Emitting Diodes. *Nano Lett.* **2005**, *5* (11), 2287–2291.

Qian, F.; Li, Y.; Gradecak, S.; Park, H.-G.; Dong, Y.; Ding, Y.; Wang, Z. L.; Lieber, C. M. Multi-Quantum-Well Nanowire Heterostructures for Wavelength-Controlled Lasers. *Nat. Mater.* **2008**, *7* (9), 701–706.

Ravasio, S.; Momose, T.; Fujii, K.; Shimogaki, Y.; Sugiyama, M.; Cavallotti, C. Analysis of the Gas Phase Kinetics Active during GaN Deposition from NH₃ and Ga(CH₃)₃. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (28), 7858–7871.

Raychaudhuri, S.; Yu, E. T. Critical Dimensions in Coherently Strained Coaxial Nanowire Heterostructures. *J. Appl. Phys.* **2006**, *99* (11), 114308.

Redaelli, L.; Mukhtarova, A.; Valdueza-Felip, S.; Ajay, A.; Bougerol, C.; Himwas, C.; Faure-Vincent, J.; Durand, C.; Eymery, J.; Monroy, E. Effect of the Quantum Well Thickness on the Performance of InGaN Photovoltaic Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105* (13), 131105.

Redaelli, L.; Mukhtarova, A.; Ajay, A.; Núñez-Cascajero, A.; Valdueza-Felip, S.; Bleuse, J.; Durand, C.; Eymery, J.; Monroy, E. Effect of the Barrier Thickness on the Performance of Multiple-Quantum-Well InGaN Photovoltaic Cells. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2015**, *54* (7), 072302.

Renard, J.; Songmuang, R.; Bougerol, C.; Daudin, B.; Gayral, B. Exciton and Biexciton Luminescence from Single GaN/AlN Quantum Dots in Nanowires. *Nano Lett.* **2008**, *8* (7), 2092–2096.

Reshchikov, M. A.; Morkoç, H. Luminescence Properties of Defects in GaN. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97* (6), 061301.

Rigutti, L.; Jacopin, G.; Bugallo, A. D. L.; Tchernycheva, M.; Warde, E.; Julien, F. H.; Songmuang, R.; Galopin, E.; Largeau, L.; Harmand, J.-C. Investigation of the Electronic Transport in GaN Nanowires Containing GaN/AlN Quantum Discs. *Nanotechnology* **2010**, *21* (42), 425206.

Rigutti, L.; Blum, I.; Shinde, D.; Hernández-Maldonado, D.; Lefebvre, W.; Houard, J.; Vurpillot, F.; Vella, A.; Tchernycheva, M.; Durand, C.; Eymery, J.; Deconihout, B. Correlation of Microphotoluminescence Spectroscopy, Scanning Transmission Electron Microscopy, and Atom Probe Tomography on a Single Nano-Object Containing an InGaN/GaN Multiquantum Well System. *Nano Lett.* **2014**, *14* (1), 107–114.

Sakata, Y.; Komatsu, K. Migration Effect on Semiconductor Surface for Narrow-Stripe Selective MOVPE. *J. Electron. Mater.* **2000**, *29* (1), 37–41.

Salomon, D. Croissance, Propriétés Optiques et Intégration D'hétérostructures Radiales InGaN/GaN Autour de Fils Auto-Assemblés de GaN Crûs Sur Saphir et Silicium, Université de Grenoble, 2012.

Saxler, A.; Walker, D.; Kung, P.; Zhang, X.; Razeghi, M.; Solomon, J.; Mitchel, W. C.; Vydyanath, H. R. Comparison of Trimethylgallium and Triethylgallium for the Growth of GaN. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71* (22), 3272.

Singh, V. P.; Singh, R. S.; Parthasarathy, B.; Aguilera, A.; Anthony, J.; Payne, M. Copper-Phthalocyanine-Based Organic Solar Cells with High Open-Circuit Voltage. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86* (8), 082106.

Sugahara, T.; Sato, H.; Hao, M.; Naoi, Y.; Kurai, S.; Tottori, S.; Yamashita, K.; Nishino, K.; Romano, L. T.; Sakai, S. Direct Evidence That Dislocations Are Non-Radiative Recombination Centers in GaN. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, *37* (Part 2, No. 4A), L398–L400.

Tanaka, S.; Kawaguchi, Y.; Sawaki, N.; Hibino, M.; Hiramatsu, K. Defect Structure in Selective Area Growth GaN Pyramid on (111)Si Substrate. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76* (19), 2701.

Tchernycheva, M.; Rigutti, L.; Jacopin, G.; de Luna Bugallo, A.; Lavenus, P.; Julien, F. H.; Timofeeva, M.; Bouravleuv, A. D.; Cirilin, G. E.; Dhaka, V.; Lipsanen, H.; Largeau, L. Photovoltaic Properties of GaAsP Core-Shell Nanowires on Si(001) Substrate. *Nanotechnology* **2012**, *23* (26), 265402.

Tchernycheva, M.; Lavenus, P.; Zhang, H.; Babichev, A. V.; Jacopin, G.; Shahmohammadi, M.; Julien, F. H.; Ciechonski, R.; Vescovi, G.; Kryliouk, O. InGaN/GaN Core-Shell Single Nanowire Light Emitting Diodes with Graphene-Based P-Contact. *Nano Lett.* **2014a**, *14* (5), 2456–2465.

Tchernycheva, M.; Messanvi, A.; de Luna Bugallo, A.; Jacopin, G.; Lavenus, P.; Rigutti, L.; Zhang, H.; Halioua, Y.; Julien, F. H.; Eymery, J.; Durand, C. Integrated Photonic Platform Based on InGaN/GaN Nanowire Emitters and Detectors. *Nano Lett.* **2014b**, *14* (6), 3515–3520.

Tchernycheva, M.; Neplokh, V.; Zhang, H.; Lavenus, P.; Rigutti, L.; Bayle, F.; Julien, F. H.; Babichev, A.; Jacopin, G.; Largeau, L.; Ciechonski, R.; Vescovi, G.; Kryliouk, O. Core-shell InGaN/GaN Nanowire Light Emitting Diodes Analyzed by Electron Beam Induced Current Microscopy and Cathodoluminescence Mapping. *Nanoscale* **2015**, *7* (27), 11692–11701.

Tchoulfian, P.; Donatini, F.; Levy, F.; Amstatt, B.; Ferret, P.; Pernot, J. High Conductivity in Si-Doped GaN Wires. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102* (12), 122116.

Tessarek, C.; Bashouti, M.; Heilmann, M.; Dieker, C.; Knoke, I.; Spiecker, E.; Christiansen, S. Controlling Morphology and Optical Properties of Self-Catalyzed, Mask-Free GaN Rods and Nanorods by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114* (14).

Tessarek, C.; Heilmann, M.; Butzen, E.; Haab, a.; Hardtdegen, H.; Dieker, C.; Spiecker, E.; Christiansen, S. The Role of Si during the Growth of GaN Micro- and Nanorods. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14* (3), 1486–1492.

Thejokalyani, N.; Dhoble, S. J. Novel Approaches for Energy Efficient Solid State Lighting by RGB Organic Light Emitting Diodes – A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *32*, 448–467.

Thelander, C.; Agarwal, P.; Brongersma, S.; Eymery, J.; Feiner, L. F.; Forchel, A.; Scheffler, M.; Riess, W.; Ohlsson, B. J.; Gösele, U.; Samuelson, L. Nanowire-Based One-Dimensional Electronics. *Mater. Today* **2006**, *9* (10), 28–35.

Tian, B.; Kempa, T.; Lieber, C. Single Nanowire Photovoltaics. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, No. 1.

Toledo, N. G.; Friedman, D. J.; Farrell, R. M.; Perl, E. E.; Lin, C. T.; Bowers, J. E.; Speck, J. S.; Mishra, U. K. Design of Integrated III-Nitride/non-III-Nitride Tandem Photovoltaic Devices. *J. Appl. Phys.* **2012**, *111* (2012).

Tremolet de Villers, B.; Tassone, C. J.; Tolbert, S. H.; Schwartz, B. J. Improving the Reproducibility of P3HT:PCBM Solar Cells by Controlling the PCBM/Cathode Interface. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (44), 18978–18982.

Vadivelu, R.; Igawa, Y.; Kishino, K. 633 Nm Red Emissions from InGaN Nanocolumn Light-Emitting Diode by Radio Frequency Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2013**, *52* (8S), 08JE18.

Valdueza-Felip, S.; Mukhtarova, A.; Grenet, L.; Bougerol, C.; Durand, C.; Eymery, J.; Monroy, E. Improved Conversion Efficiency of as-Grown InGaN/GaN Quantum-Well Solar Cells for Hybrid Integration. *Appl. Phys. Express* **2014**, *7* (3), 032301.

Varshni, Y. P. Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors. *Physica* **1967**, *34* (1), 149–154.

Vennéguès, P.; Beaumont, B. Transmission Electron Microscopy Study of the Nitridation of the (0001) Sapphire Surface. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75* (26), 4115.

Vurgaftman, I.; Meyer, J. R. Band Parameters for Nitrogen-Containing Semiconductors. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94* (6), 3675.

Wagner, J.; Gruber, M.; Wilke, A.; Tanaka, Y.; Topczak, K.; Steindamm, A.; Hörmann, U.; Opitz, A.; Nakayama, Y.; Ishii, H.; Pflaum, J.; Koch, N.; Brütting, W. Identification of Different Origins for S-Shaped Current Voltage Characteristics in Planar Heterojunction Organic Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **2012**, *111* (5), 054509.

Wallentin, J.; Anttu, N.; Asoli, D.; Huffman, M.; Aberg, I.; Magnusson, M. H.; Siefert, G.; Fuss-Kailuweit, P.; Dimroth, F.; Witzigmann, B.; Xu, H. Q.; Samuelson, L.; Deppert, K.; Borgstrom, M. T. InP Nanowire Array Solar Cells Achieving 13.8% Efficiency by Exceeding the Ray Optics Limit. *Science (80-.)*. **2013**, *339* (6123), 1057–1060.

Waltereit, P.; Brandt, O.; Trampert, A.; Grahn, H.; Menniger, J.; Ramsteiner, M.; Reiche, M.; Ploog, K. Nitride Semiconductors Free of Electrostatic Fields for Efficient White Light-Emitting Diodes. *Nature* **2000**, *406* (6798), 865–868.

Wang, D.; Wang, Q.; Javey, A.; Tu, R.; Dai, H.; Kim, H.; McIntyre, P. C.; Krishnamohan, T.; Saraswat, K. C. Germanium Nanowire Field-Effect Transistors with SiO₂ and High-K HfO₂ Gate Dielectrics. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83* (12), 2432.

Wang, X.; Li, S.; Mohajerani, M. S.; Ledig, J.; Wehmann, H. H.; Mandl, M.; Strassburg, M.; Steegmüller, U.; Jahn, U.; Lähnemann, J.; Riechert, H.; Griffiths, I.; Cherns, D.; Waag, A. Continuous-Flow MOVPE of Ga-Polar GaN Column Arrays and Core-Shell LED Structures. *Cryst. Growth Des.* **2013a**, *13* (8), 3475–3480.

Wang, X.; Li, S.; Mohajerani, M. S.; Ledig, J.; Wehmann, H.-H.; Mandl, M.; Strassburg, M.; Steegmüller, U.; Jahn, U.; Lähnemann, J.; Riechert, H.; Griffiths, I.; Cherns, D.; Waag, A. Continuous-Flow MOVPE of Ga-Polar GaN Column Arrays and Core-Shell LED Structures. *Cryst. Growth Des.* **2013b**, *13* (8), 3475–3480.

Wang, X.; Hartmann, J.; Mandl, M.; Sadat Mohajerani, M.; Wehmann, H.-H.; Strassburg, M.; Waag, A. Growth Kinetics and Mass Transport Mechanisms of GaN Columns by Selective Area Metal Organic Vapor Phase Epitaxy. *J. Appl. Phys.* **2014**, *115* (16), 163104.

Wierer Jr, J. J.; Li, Q.; Koleske, D. D.; Lee, S. R.; Wang, G. T. III-Nitride Core-shell Nanowire Arrayed Solar Cells. *Nanotechnology* **2012**, *23* (19), 194007.

Wu, J.; Walukiewicz, W.; Yu, K. M.; Ager, J. W.; Haller, E. E.; Lu, H.; Schaff, W. J. Small Band Gap Bowing in In_{1-x}Ga_xN Alloys. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80* (25), 4741.

Wu, J.; Walukiewicz, W.; Yu, K. M.; Shan, W.; Ager, J. W.; Haller, E. E.; Lu, H.; Schaff, W. J.; Metzger, W. K.; Kurtz, S. Superior Radiation Resistance of In_{1-x}Ga_xN Alloys: Full-Solar-Spectrum Photovoltaic Material System. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94* (10), 6477.

Xiang, J.; Lu, W.; Hu, Y.; Wu, Y.; Yan, H.; Lieber, C. M. Ge/Si Nanowire Heterostructures as High-Performance Field-Effect Transistors. *Nature* **2006**, *441* (7092), 489–493.

Yan, R.; Gargas, D.; Yang, P. Nanowire Photonics. *Nat. Photonics* **2009**, *3* (10), 569–576.

Yanagihara, A.; Ikeda, K.; Kishino, K.; Yamano, K. Monolithic Integration of Four-Colour InGaN-Based Nanocolumn LEDs. *Electron. Lett.* **2015**, *51* (11), 852–854.

Yang, P.; Yan, R.; Fardy, M. Semiconductor Nanowire: What's Next? *Nano Lett.* **2010**, *10* (5), 1529–1536.

Yankovich, A. B.; Kvit, A. V.; Li, X.; Zhang, F.; Avrutin, V.; Liu, H. Y.; Izyumskaya, N.; Özgür, U.; Morkoç, H.; Voyles, P. M. Hexagonal-Based Pyramid Void Defects in GaN and InGaN. *J. Appl. Phys.* **2012**, *111* (2), 023517.

Yao, M.; Huang, N.; Cong, S.; Chi, C. Y.; Seyedi, M. A.; Lin, Y. T.; Cao, Y.; Povinelli, M. L.; Dapkus, P. D.; Zhou, C. GaAs Nanowire Array Solar Cells with Axial P-I-N Junctions. *Nano Lett.* **2014**, *14* (6), 3293–3303.

Yeh, T.-W.; Lin, Y.-T.; Stewart, L. S.; Dapkus, P. D.; Sarkissian, R.; O'Brien, J. D.; Ahn, B.; Nutt, S. R. InGaN/GaN Multiple Quantum Wells Grown on Nonpolar Facets of Vertical GaN Nanorod Arrays. *Nano Lett.* **2012**, *12* (6), 3257–3262.

Young, N. G.; Farrell, R. M.; Hu, Y. L.; Terao, Y.; Iza, M.; Keller, S.; DenBaars, S. P.; Nakamura, S.; Speck, J. S. High Performance Thin Quantum Barrier InGaN/GaN Solar Cells on Sapphire and Bulk (0001) GaN Substrates. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103* (17), 173903.

Young, N. G.; Perl, E. E.; Farrell, R. M.; Iza, M.; Keller, S.; Bowers, J. E.; Nakamura, S.; DenBaars, S. P.; Speck, J. S. High-Performance Broadband Optical Coatings on InGaN/GaN Solar Cells for Multijunction Device Integration. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104* (16), 163902.

Zhao, S.; Djavid, M.; Mi, Z. A Surface Emitting, High Efficiency near-Vacuum Ultraviolet Light Source with Aluminum Nitride Nanowires Monolithically Grown on Silicon. *Nano Lett.* **2015**, 150930104330003.

Zhao, Y.; Wu, F.; Huang, C.-Y.; Kawaguchi, Y.; Tanaka, S.; Fujito, K.; Speck, J. S.; DenBaars, S. P.; Nakamura, S. Suppressing Void Defects in Long Wavelength Semipolar (2021) InGaN Quantum Wells by Growth Rate Optimization. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102* (9), 091905.

Zheleva, T. S.; Nam, O.-H.; Bremser, M. D.; Davis, R. F. Dislocation Density Reduction via Lateral Epitaxy in Selectively Grown GaN Structures. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71* (17), 2472.

Zheng, G.; Patolsky, F.; Cui, Y.; Wang, W. U.; Lieber, C. M. Multiplexed Electrical Detection of Cancer Markers with Nanowire Sensor Arrays. *Nat. Biotechnol.* **2005**, *23* (10), 1294–1301.

Zhu, D.; Wallis, D. J.; Humphreys, C. J. Prospects of III-Nitride Optoelectronics Grown on Si. *Reports Prog. Phys.* **2013**, *76* (10), 106501.

Zhu, T.; Oliver, R. A. Unintentional Doping in GaN. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (27), 9558.

Résumé

Cette thèse porte sur la réalisation de composants photoniques à base de fils de nitrures III-V. Les fils de GaN non-catalysés ont été élaborés de manière auto-assemblée par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE) sur saphir. Un des axes de ce travail a porté sur la croissance organisée de ces fils à travers un réseau d'ouvertures défini par lithographie et gravure d'une couche de SiN_x . Nous avons étudié en particulier l'influence des paramètres de croissance (température, pression, ratio V/III) et du motif sur l'homogénéité de la croissance sélective. Ces fils ont servi de substrat pour la croissance d'hétérostructures radiales cœur-coquille InGaN/GaN. D'autre part, la croissance, la fabrication et les propriétés physiques de trois types de composant ont pu être étudiées :

- *Des cellules solaires à fils uniques.* Nous avons comparé l'efficacité de conversion de deux types d'hétérostructures : des coquilles épaisses d' $\text{In}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ et des coquilles à 15 et 30 puits quantiques $\text{In}_{0,18}\text{Ga}_{0,82}\text{N}/\text{GaN}$. Après optimisation du contact électrique sur la coquille p-GaN, un rendement maximal de 0,33 % a été obtenu avec des fils à 30 puits quantiques sous éclairnement équivalent à 1 soleil (AM1.5G). Le seuil d'absorption mesuré par spectroscopie de photocourant varie entre 400 et 440 nm.

- *Une plateforme émetteur-détecteur.* Le système, qui fonctionne à 400 nm, comprend deux fils de GaN à hétérostructure radiale InGaN/GaN positionnés sur le même substrat et couplés par un guide d'onde en SiN_x . La caractérisation électrique du dispositif a mis en évidence une durée de commutation inférieure à 0,25 s sans photocourant persistant.

- *Des diodes électroluminescentes (LED) flexibles.* Ces diodes qui émettent dans le visible (400-470 nm) ont été réalisées en se basant sur une approche hybride organique/inorganique. Les fils émetteurs à puits quantiques InGaN/GaN sont encapsulés dans une matrice organique de PDMS puis détachés de leur substrat de croissance. Les contacts sont réalisés à partir de nanofils d'argent qui présentent l'avantage d'être à la fois flexibles, transparents et conducteurs. A partir de ce procédé, une LED bicolore flexible a été réalisée en combinant des émetteurs bleus et verts.

Abstract

This thesis reports on the realization of photonic devices based on nitride wires. Self-assembled GaN wires were grown without catalyst by metal-organic vapor phase epitaxy (MOCVD) on sapphire substrates. Part of this work focused on the selective area growth of GaN wires through a dielectric SiN_x mask with regular arrays of holes defined by lithography and dry etching. We studied the influence of the growth conditions (temperature, pressure, V/III ratio) and pattern geometry on the homogeneity of the selective area growth. These wires were used as templates for the growth of core-shell InGaN/GaN heterostructures. In addition, the growth, microfabrication process and properties of three types of devices were studied:

- *Single wire solar cells.* We compared the efficiency of two type of heterostructures: shells composed of thick $\text{In}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ layers and $\text{In}_{0,18}\text{Ga}_{0,82}\text{N}/\text{GaN}$ quantum wells. After optimization of the electrical contact on the p-GaN shell, a maximal conversion efficiency of 0.33 % was obtained on single GaN wires with a shell of 30 quantum wells under 1 sun illumination (AM1.5G). Photocurrent spectroscopy revealed that the wire absorption edge varied between 400 and 440 nm.

- *An integrated photonic platform.* The system, that operates around $\lambda=400$ nm, is composed of two GaN wires with radial InGaN/GaN heterostructures positioned on the same substrate and coupled with a SiN_x waveguide. The electrical characterization of the platform revealed a switching speed inferior to 0.25 s without persistent photocurrent.

- *Flexible light emitting diodes (LED).* The LED fabrication is based on a dual approach which associates inorganic InGaN/GaN emitters ($\lambda=400-470$ nm) and a polymer. The wires are encapsulated in a PDMS matrix before being detached from their native substrate. Electrical contacts are made with silver nanowires which are flexible, highly conductive and transparent in the visible range. Based on this procedure a two-color LED was realized by stacking a blue and a green LED.