HAL
open science

Croissance par HVPE et étude des propriétés optiques de microfils de GaN et de nanofils d'InxGa1-xN en vue de la réalisation de diodes électroluminescentes

Elissa Roche

▶ **To cite this version:**

Elissa Roche. Croissance par HVPE et étude des propriétés optiques de microfils de GaN et de nanofils d'InxGa1-xN en vue de la réalisation de diodes électroluminescentes. Matériaux. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2016. Français. NNT : 2016CLF22748 . tel-01539441

HAL Id: tel-01539441

https://theses.hal.science/tel-01539441v1

Submitted on 14 Jun 2017

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.

N° d'ordre : D. U 2748

UNIVERSITE BLAISE PASCAL
U.F.R Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° 886

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Physique des matériaux

Par

Elissa ROCHE

Ingénieur Génie Physique, spécialité matériaux

Croissance par HVPE et étude des propriétés optiques de microfils de GaN et de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ en vue de la réalisation de diodes électroluminescentes

Soutenue publiquement le 10 Novembre 2016, devant le jury

M. Jean-Paul SALVESTRINI	Président
Mme Maria TCHERNYCHEVA	Rapporteur
M. Bruno DAUDIN	Rapporteur
M. Benjamin DAMILANO	Examinateur
M. François MEDARD	Encadrant
Mme Yamina ANDRE	Directeur de thèse
Mme Agnès TRASSOUDAINE	Directeur de thèse
M. Joël LEYMARIE	Directeur de thèse
Mme Catherine BOUGEROL	Invité

A mes proches.

Remerciements

Je remercie tout d'abord l'Institut Pascal pour m'avoir chaleureusement accueillie ainsi que le laboratoire d'excellence GaNeX pour avoir financé cette thèse durant trois ans.

Je souhaite également remercier Jean-Paul Salvestrini, Maria Tchernycheva, Bruno Daudin et Benjamin Damilano pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Je suis très reconnaissante de l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et je les remercie vivement pour la qualité des rapports et pour les remarques constructives apportées le jour de ma soutenance.

Je tiens à adresser tous mes remerciements à mes directeurs de thèse, tous complémentaires les uns des autres. Agnès, tu as tout de suite su m'intégrer, me faire participer à plusieurs congrès internationaux et m'offrir un très bel échange avec le Professeur Hiroshi Amano. Tu m'as fait confiance et m'as poussée à me surpasser. Yamina, tu as toujours été présente et très ouverte à la discussion. J'ai aimé ta disponibilité et tes nombreux conseils. Joël, merci pour tes compétences et ta rigueur scientifique. J'ai sincèrement apprécié ton soutien et ta compréhension sur cette fin de thèse. François, enfin, bien que tu ne sois pas officiellement mon directeur, je te suis très reconnaissante. Ta première thésarde te doit une grande partie de son travail ! Tu m'as toujours étonnée par ta culture scientifique. Je retiendrai de toi une grande patience, un perfectionnisme de taille et surtout d'innombrables qualités humaines.

Cette thèse a été réalisée au sein de deux équipes fabuleuses. Pierre, tu as été en quelque sorte mon mentor et je te recommande auprès de tous. Tu es une personne sincère et dotée d'une grande gentillesse. Merci pour tout ! Domi et François, mon travail n'aurait pas été possible sans les ingénieurs que vous êtes. Domi, merci pour ta pédagogie, ta disponibilité et ton ingéniosité. Je te souhaite une belle fin de carrière, tu le mérites. François, merci pour ton calme en toutes circonstances, ton optimisme et ton dévouement. Je remercie également Martine, j'ai pu compter sur toi en début de thèse ! Avec tes mots et tes gâteaux, tu es celle qui écoute et réconforte. Evelyne, c'est toi qui m’as fait découvrir la croissance à Polytech et en Master. Tes compétences scientifiques et linguistiques ainsi que ta pédagogie m'auront beaucoup aidée.

Enfin, un grand merci à tous les étudiants pour les bons moments passés : Emilien, Omar, Zhenning, Geoffrey, Gaëlle, Réda, Mohammed et Hadi. Plein de belles choses à tous et de courage pour ceux qui finissent !

Ce travail de thèse n'aurait pas été possible sans les nombreuses caractérisations issues de la collaboration avec 2MATech, l'Institut Néel, le CHREA et le CEA. Je remercie tout particulièrement Anne-Marie pour tous ces lundis après-midi mémorables. Catherine, j'ai sincèrement apprécié la qualité de ton travail et ta rigueur. Ce fut un grand plaisir de travailler avec vous.

Je n'oublie pas mes trois années d'enseignement qui auront été superbes grâce à Christelle, Jérôme et Amadou. Vous êtes une sacrée équipe ! Alain, toi qui en fait aussi partie, je te remercie pour les encouragements de cette fin de thèse.
Je souhaite également remercier l'équipe de Surface et Interface. Christine, merci de ta sympathie. Guillaume, merci pour ta formation à la spectroscopie électronique et pour tes analyses. Merci à Luc de m'avoir accordé ta confiance chaque année pour le monitorat.
Enfin, merci à l'équipe d'électromagnétisme et particulièrement à Antoine, Caro et Armel pour les bons moments passés chaque année à la fête de la science.

Je remercie l'ensemble des membres du laboratoire que j'ai côtoyés au cours de ces trois années. Un merci particulier à Françoise pour ton efficacité et ta gentillesse.

Un grand merci à Jean-Pierre Fontaine, responsable génie physique, qui m'a permis d'élargir, encore un peu dernièrement, mes connaissances en matériaux.

Finalement, merci infiniment à ma famille, mes proches et mes amis pour votre soutien inconditionnel tout au long de mes études.

Table des matières

Introduction **11**
1 Les nanofils à base de nitrures pour les diodes électroluminescentes blanches (DELs) **15**
1.1 Une source d'éclairage pour demain : les DELs 16
1.1.1 Principales sources de lumière blanche 16
1.1.2 Principe de fonctionnement d'une lampe à DELs 16
1.1.3 Performances des lampes à DELs 20
1.1.3.1 Efficacité lumineuse 20
1.1.3.2 Température de couleur 21
1.1.3.3 Indice de rendu des couleurs 22
1.1.3.4 Autres avantages 22
1.1.4 Problématiques des lampes à DELs 23
1.2 Vers le mélange additif de couleurs : utilisation de nitrures pour la lampe à DELs 24
1.2.1 Propriétés des nitrures 24
1.2.1.1 Propriétés Structurales 24
1.2.1.2 Propriétés mécaniques 26
1.2.1.3 Propriétés thermiques 26
1.2.1.4 Propriétés thermodynamiques 27
1.2.1.5 Propriétés électroniques 27
1.2.1.6 Propriétés optiques 29
1.2.2 Apport des nitrures pour la technologie Rouge - Vert - Bleu (RVB) 30
1.2.3 Passage à l'échelle du composant : limitations de l'$In_xGa_{1-x}N$ 32
1.2.3.1 Notion de rendement 32
1.2.3.2 Indice de réfraction 33
1.2.3.3 Manque de substrat adapté 34
1.2.3.4 Champ électrique interne 35
1.2.3.5 Défauts 36
1.2.3.6 Inhomogénéité de composition 37
1.2.3.7 Evaporation de l'indium à haute température 39

1.3 Une alternative aux limitations de l'$In_xGa_{1-x}N$: les nanofils 39
1.3.1 Croissance de nanofils 40
1.3.1.1 Techniques de croissance 40
1.3.1.2 Mécanisme de réaction en épitaxie en phase vapeur 40
1.3.1.3 Méthodes d'élaboration de nanofils 40
1.3.2 Emission de lumière : application aux DELs 42
1.3.3 Avantages technologiques des nanofils 43
1.3.3.1 Prédisposition naturelle à l'extraction de lumière 43
1.3.3.2 Relaxation efficace des contraintes 44
1.3.3.3 Facettes non polaires 47
1.3.3.4 Adaptation à des systèmes flexibles 47
1.4 Conclusion du Chapitre 1 48
2 Etude optique de microfils de GaN, substrats potentiels pour l'hétéroépitaxie 57
2.1 Présentation des échantillons 58
2.1.1 Substrat masqué 58
2.1.2 Croissance sélective de microfils par HVPE 59
2.1.2.1 Dispositif expérimental utilisé pour le dépôt de microfils de GaN 59
2.1.2.2 Conditions de croissance 63
2.1.3 Caractérisation structurale 63
2.1.3.1 Microscopie électronique à transmission 63
2.1.3.2 Attaque chimique 66
2.2 Outils expérimentaux pour la spectroscopie optique 68
2.2.1 Principe de la spectroscopie optique 68
2.2.2 Photoluminescence 69
2.2.2.1 Mécanismes de recombinaison 69
2.2.2.2 Principe d'une mesure en photoluminescence 71
2.2.2.3 Dispositif expérimental de photoluminescence 72
2.2.3 Réflectivité continue 74
2.2.3.1 Principe d'une mesure en réflectivité 74
2.2.3.2 Dispositif expérimental de réflectivité 75
2.2.3.3 Simulation des spectres de réflectivité 76
2.2.4 Application au cas du GaN massif 81
2.2.4.1 Règles de sélection des transitions excitoniques 81
2.2.4.2 Analyse de spectres de GaN massif 82
2.3 Etude de microfils de GaN à terminaison irrégulière 85
2.3.1 Mise en évidence de la disparité de l'échantillon 85
2.3.2 Etude du bord de bande par µPL et µR 86
2.3.3 Etude de l'ensemble des transitions optiques par µPL 89
2.3.4 Etude des différences de polarités par µPL 92
2.3.5 Observation de la présence de fautes d'empilement par µPL 94
2.3.6 Récapitulatif des valeurs obtenues pour l'échantillon 1 95
2.4 Etude de microfils de GaN à terminaison plate 96

2.4.1 Etude des transitions optiques par µPL 96
2.4.2 Etude et modélisation des transitions excitoniques par µR 97
2.4.2.1 Observation d'un effet de surface 97
2.4.2.2 Détermination des paramètres excitoniques 99
2.4.3 Mise en évidence d'une émission stimulée de lumière (LASER) 100
2.4.3.1 Conditions nécessaires pour l'effet laser 100
2.4.3.2 Observation de modes optiques 102
2.4.3.3 Etude en puissance 105
2.5 Reprises de croissance 105
2.5.1 Etude structurale 105
2.5.2 Etude optique 107
2.6 Conclusion du Chapitre 2 108
3 Croissance par HVPE et étude des propriétés optiques de nanofils $In_xGa_{1-x}N$ 117
3.1 Croissance de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ 118
3.1.1 Par MBE 118
3.1.2 Par MOCVD 120
3.1.3 Par HVPE 123
3.1.3.1 Précurseurs en éléments III 123
3.1.3.2 Résultats obtenus dans la littérature 124
3.1.4 Effet des paramètres de croissance sur l'incorporation d'indium 128
3.1.4.1 Températures de croissance 129
3.1.4.2 Rapport en éléments III_{In} / III 129
3.1.4.3 Rapport en éléments V / III 130
3.1.4.4 Composition du gaz vecteur 130
3.1.5 Résumé de la croissance de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ 131
3.2 Etude thermodynamique du procédé de dépôt par HVPE 132
3.2.1 Détermination des constantes d'équilibre 132
3.2.1.1 Méthode de calcul 132
3.2.1.2 Comparaison des constantes d'équilibre des précurseurs en éléments III 133
3.2.2 Détermination des pressions partielles d'équilibre 135
3.2.2.1 Principe de calcul de la composition de la phase vapeur 135
3.2.2.2 Pression minimale en élément III d'indium nécessaire à la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$. 140
3.2.2.3 Effets des paramètres de dépôt sur la composition de la phase vapeur 144
3.2.3 Résumé de l'étude thermodynamique 144
3.3 Mise en place et développement du procédé de dépôt par HVPE à l'Institut Pascal 146
3.3.1 Modification du bâti de croissance 146
3.3.2 Substrats utilisés 146
3.3.3 Détection d'indium dans les structures (source 1) 148
3.3.4 Obtention de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ (source 2) 150
3.3.4.1 Présentation de la source 2 et de la procédure d'expérimentation 150
3.3.4.2 Résultats expérimentaux 152
3.3.4.3 Mise en évidence de l'inhomogénéité de la phase vapeur en zone dépôt 156

3.3.5 Optimisation expérimentale (source 3) 157
3.3.5.1 Représentation schématique de la source 3 157
3.3.5.2 Obtention de la composition complète sur un unique échantillon 157
3.3.5.3 Amélioration de l'homogénéité de la phase vapeur en zone dépôt 162
3.3.5.4 Essais de reproductibilité 165
3.3.6 Résumé du développement du procédé de dépôt par HVPE 165
3.4 Vers le contrôle de la composition et de la morphologie des fils 167
3.4.1 Impact de la température de croissance 167
3.4.2 Impact de l'ammoniac 170
3.4.3 Impact de l'HCl additionnel 171
3.4.4 Impact de l'HCl de la source de gallium 174
3.4.4.1 Etude de la morphologie et de la composition des dépôts 174
3.4.4.2 Etude des propriétés optiques des nanofils 182
3.4.5 Impact du temps de croissance 185
3.4.6 Discussion - mécanisme de croissance des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ en HVPE 188
3.4.6.1 Hypothèses d'une croissance autocatalysée 188
3.4.6.2 Hypothèses sur la correspondance composition / morphologie des fils 189
3.4.7 Résumé du contrôle de la composition et de la morphologie des fils 191
3.5 Application aux diodes électroluminescentes 191
3.6 Conclusion du Chapitre 3 192
Conclusion 201
Annexe 205

Introduction

"Le 20ème siècle a été éclairé par les ampoules à incandescence, le 21ème siècle sera éclairé par les lampes à **diodes électroluminescentes** (DELs)", a stipulé l'Académie royale suédoise des sciences dans un communiqué. Depuis l'incroyable progrès technologique des DELs bleues réalisé par les professeurs Akasaki, Amano et Nakamura dans les années 90, récompensés par le prix Nobel de Physique en 2014, ces lampes répondent aux enjeux économiques et sociétaux. Elles présentent un large spectre de températures de couleur, un indice de rendu des couleurs élevé et une grande efficacité lumineuse par rapport aux autres sources de lumière. Néanmoins, la technologie la plus utilisée à l'heure actuelle dans l'industrie, qui consiste à coupler des phosphores jaunes à des DELs bleues, est affectée par des pertes de rendement liées à la conversion de lumière. De plus, des problèmes sanitaires liés à la dangerosité de l'excès de lumière bleue sont engendrés.

Bien que le coût de fabrication soit encore élevé, considérer la technologie de lumière blanche "Rouge - Vert - Bleu" (RVB), reposant sur l'assemblage de plusieurs DELs, prend tout son sens. Pour la réalisation de ces lampes, deux possibilités existent. La première consiste en l'assemblage de DELs rouges à base d'(Al,Ga,In)P avec des DELs bleues et vertes à base d'$In_xGa_{1-x}N$. La seconde repose sur l'utilisation des propriétés optoélectroniques remarquables des **nitrures** : il suffit en principe de faire varier la composition en indium de l'$In_xGa_{1-x}N$ pour obtenir une émission lumineuse couvrant tout le spectre visible. L'utilisation unique de ce ternaire offre une meilleure stabilité des DELs dans le temps et en température, la possibilité d'épitaxier le matériau en une seule étape de croissance et permet de réduire la différence de contrôle en tension entre les sources bleue, verte et rouge : l'impact économique est donc considérable.
Cependant, afin d'obtenir les performances techniques à un moindre coût, il faut considérer les pertes engendrées par le matériau émetteur de lumière qui dépendent du rendement d'extraction de la lumière (rapport du nombre de photons émis à l'extérieur de la DEL sur le nombre de photons générés) et du rendement quantique interne (rapport du nombre de recombinaisons radiatives sur le nombre de recombinaisons totales). Dans le cas de DELs planaires à base de nitrures, l'écart entre

l'indice de réfraction des nitrures et l'indice de réfraction de l'air amène les DELs à présenter une mauvaise extraction de lumière et donc un mauvais rendement d'extraction. De plus, lorsque la composition en indium augmente, une chute d'efficacité interne des dispositifs est observée ; c'est le phénomène du *green gap*. Egalement, lorsque la densité de courant injecté dans une DEL devient trop importante, le rendement quantique interne est fortement diminué ; c'est le phénomène d'*efficiency droop*. L'origine de ces deux phénomènes est liée aux propriétés des nitrures et est amplifiée par la faible disponibilité et le coût élevé de substrats adaptés à la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$. Les nitrures présentent en effet une polarisation piézoélectrique selon les plans polaires et de nombreux défauts structuraux qui empêchent les recombinaisons radiatives des porteurs. D'autre part, les différences de propriétés thermodynamiques entre le GaN et l'InN impliquent une inhomogénéité de composition et une évaporation de l'indium à haute température qui impactent fortement les performances des DELs.

Une solution aux problématiques liées aux couches planaires d'$In_xGa_{1-x}N$ est la croissance de **nanofils**. Ces nano-objets possèdent une prédisposition naturelle à l'extraction de lumière, des facettes non-polaires qui permettent de s'affranchir totalement de la polarisation et une relaxation efficace des contraintes qui autorise l'utilisation de substrats à bas coût, l'obtention de structures exemptes de défauts structuraux et l'amélioration de la solubilité de l'InN dans le GaN.

Les résultats récents d'une équipe américaine [1]-[3] démontrent tout le potentiel des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ épitaxiés par **Epitaxie en Phase Vapeur aux Hydrures** ou *Hydride Vapor Phase Epitaxy* (HVPE). L'accommodation de la structure aux contraintes ainsi que la faible température de croissance du procédé ont permis d'obtenir, pour la première fois au niveau mondial, un matériau monocristallin couvrant toute la gamme de compositions en indium. Un intérêt particulier est donc porté à cette technique de croissance.

Mes travaux de thèse s'inscrivent dans ce contexte et proposent d'étudier la croissance par HVPE ainsi que les propriétés optiques de microfils de GaN et de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ en vue de la réalisation de diodes électroluminescentes. Ces travaux ont été conduits et financés dans le cadre du laboratoire d'excellence GaNeX qui regroupe, au niveau national, des acteurs académiques et industriels clés dans le domaine des nitrures d'éléments III. Parmi eux, mon laboratoire d'accueil, l'Institut Pascal, apporte son expertise en croissance cristalline et en spectroscopie optique des nitrures. Deux principaux objectifs ont été fixés : démontrer dans un premier temps le potentiel de microfils de GaN à être un substrat d'hétéroépitaxie pour les DELs et, dans un second temps, la faisabilité d'épitaxier des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ par HVPE avec les précurseurs $InCl_3$ et GaCl.
Ce manuscrit s'articule en trois chapitres.

Le Chapitre 1 propose de décrire plus en détails le principe de fonctionnement, les performances et les problématiques des lampes à DELs. L'intérêt de l'utilisation de nitrures est discuté : leurs propriétés, leurs apports pour la technologie RVB ainsi que leurs limitations sont

exposés. Enfin, nous verrons pourquoi les nanofils représentent une alternative aux couches planaires. Une description de leurs modes de fabrication et d'utilisation dans des dispositifs à DELs est donnée, leurs avantages sont cités.

Le Chapitre 2 se focalise sur les propriétés optiques des microfils de GaN. Etant considérés comme des substrats potentiels pour l'hétéroépitaxie, les microfils de GaN sont tout d'abord présentés : les conditions expérimentales mises au point antérieurement à cette thèse ainsi que les caractérisations structurales de ces fils sont rappelées. Par la suite, les outils expérimentaux pour la spectroscopie optique sont décrits, notamment la micro-photoluminescence et la micro-réflectivité. Deux types d'échantillons sont analysés optiquement : des microfils de GaN à terminaison irrégulière ainsi que des microfils de GaN à terminaison plate. Des études en puissance et en température sont réalisées ; une modélisation des transitions excitoniques est effectuée. Les résultats consécutifs à une reprise de croissance de puits quantiques d'$In_xGa_{1-x}N$ / GaN réalisés par Epitaxie en Phase Vapeur aux Organométalliques ou *Metal Organic Chemical Vapor Deposition* (MOCVD) sur les microfils de GaN épitaxiés par HVPE sont finalement rapportés.

Le Chapitre 3 est dédié à la croissance et à l'étude des propriétés optiques de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$. Un état de l'art aussi exhaustif que possible sur la croissance de ces fils par Epitaxie par Jets Moléculaires ou *Molecular Beam Epitaxy* (MBE), MOCVD et HVPE est présenté en premier lieu. Une étude théorique thermodynamique est dans un second temps développée pour déterminer les conditions favorables à la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$. Une étude expérimentale consiste par la suite en la mise en place et au développement du procédé de dépôt par HVPE à l'Institut Pascal. L'influence des différents paramètres de croissance est explorée grâce à une étude expérimentale systématique. Un mécanisme de croissance est finalement proposé.

[1] T. Kuykendall, P. Ulrich, S. Aloni, and P. Yang, “Complete composition tunability of InGaN nanowires using a combinatorial approach.,” *Nat. Mater.*, vol. 6, pp. 951–956, Dec. 2007.

[2] C. Hahn, Z. Zhang, A. Fu, C. H. Wu, Y. J. Hwang, D. J. Gargas, and P. Yang, “Epitaxial growth of InGaN nanowire arrays for light emitting diodes.,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 5, pp. 3970–3976, May 2011.

[3] C. Hahn, A. A. Cordones, S. C. Andrews, H. Gao, A. Fu, S. R. Leone, and P. Yang, “Effect of Thermal Annealing in Ammonia on the Properties of InGaN nanowires with Different indium Concentrations,” *J. Phys. Chem.*, vol. 117, pp. 3627 – 3634, 2013.

1

Les nanofils à base de nitrures pour les diodes électroluminescentes blanches (DELs)

1.1 Une source d'éclairage pour demain : les DELs 16

1.1.1 Principales sources de lumière blanche 16

1.1.2 Principe de fonctionnement d'une lampe à DELs 16

1.1.3 Performances des lampes à DELs 20

1.1.4 Problématiques des lampes à DELs 23

1.2 Vers le mélange additif de couleurs : utilisation de nitrures pour la lampe à DELs 24

1.2.1 Propriétés des nitrures 24

1.2.2 Apport des nitrures pour la technologie Rouge - Vert - Bleu (RVB) 30

1.2.3 Passage à l'échelle du composant : limitations de l'$In_xGa_{1-x}N$ 32

1.3 Une alternative aux limitations de l'$In_xGa_{1-x}N$: les nanofils 39

1.3.1 Croissance de nanofils 40

1.3.2 Emission de lumière : application aux DELs 42

1.3.3 Avantages technologiques des nanofils 43

1.4 Conclusion du Chapitre 1 48

Résumé

Les diodes électroluminescentes représentent aujourd'hui une source d'éclairage révolutionnaire pour le monde de demain. Quel est l'historique de ces dispositifs et quelles sont les problématiques actuelles ? Pourquoi ne pas utiliser que des nitrures pour leur réalisation et remplacer les couches planaires par des nanofils ?

Des phares de voiture aux luminaires, les diodes électroluminescentes (DELs) sont utilisées dans de nombreux domaines. Nous allons voir comment elles révolutionnent l'éclairage en lumière blanche, mais aussi à base de quels matériaux et de quelle façon il est possible de les fabriquer.

1.1 Une source d'éclairage pour demain : les DELs

Après avoir évoqué les principales sources de lumière blanche, nous étudierons le cas particulier des DELs : sur quel principe reposent-elles, quels sont leurs avantages et leurs limites ?

1.1.1 Principales sources de lumière blanche

L'émission de lumière est obtenue grâce à deux principaux mécanismes : l'incandescence et la luminescence. Les sources à incandescence regroupent les ampoules classiques et halogènes pour lesquelles la production de lumière est basée sur l'émission du corps noir. Très énergivores, elles devraient toutes être interdites d'ici 2018 dans l'Union Européenne. [1], [2] Les ampoules commercialisées aujourd'hui en remplacement fonctionnent sur le principe de la luminescence : on retrouve principalement les ampoules fluo-compactes et les ampoules à DELs. [3]

1.1.2 Principe de fonctionnement d'une lampe à DELs

L'émission de lumière dans une DEL nécessite l'utilisation de semi-conducteurs. Ces derniers possèdent une bande de conduction et une bande de valence, séparées par une bande d'énergie interdite appelée *gap*. Sous excitation thermique, électrique ou encore photonique, les électrons de la bande de valence peuvent passer dans la bande de conduction en laissant des états vides qui sont assimilés à des trous. Les deux particules (électron et trou) possédant un excès d'énergie vont relaxer vers des états d'énergie de plus bas niveau, notamment en interagissant avec les vibrations du réseau (phonons). Par la suite, elles vont se recombiner pour donner lieu à une émission, éventuellement radiative (cf. Figure 1.1). [4], [5]

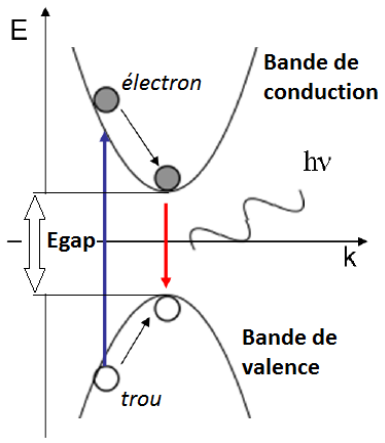


Figure 1.1 - Principe d'émission lumineuse d'un semi-conducteur. Issue de [5]
Sous excitation, les électrons de la bande de valence passent dans la bande de conduction en laissant une place vide, un trou. Après relaxation, certains électrons se recombinent avec des trous ; il peut alors y avoir émission de lumière.

Ces recombinaisons radiatives seront plus probables dans le cas d'un semi-conducteur à bande interdite directe où le minimum de la bande de conduction est situé à la même valeur du vecteur d'onde k que le maximum de la bande de valence. Contrairement à un matériau à bande interdite indirecte, il ne sera pas nécessaire de faire intervenir une troisième particule (phonon), en plus de l'électron et du photon, pour assurer la conservation du vecteur d'onde. [6]

Soit un semi-conducteur dopé p (les trous sont les porteurs libres majoritaires) et un semi-conducteur dopé n (les électrons sont les porteurs libres majoritaires), la répartition des porteurs en fonction de la température encore appelée niveau de Fermi (E_F) est fixée par le niveau de dopage. S'ils ne sont pas en contact, dans le cas d'un dopage modéré, le niveau de Fermi se situe légèrement au-dessus de la bande de valence (BV) du côté p et légèrement en-dessous de la bande de conduction (BC) du côté n (cf. Figure 1.2 (a)). Par contre, s'ils sont mis en contact, une jonction dite p-n est formée (cf. Figure 1.2 (b)). La différence de concentration en porteurs entre les régions n et p va provoquer la circulation d'un courant de diffusion I_d. Les trous de la région p vont diffuser vers la région n laissant derrière eux des ions fixes chargés négativement. De la même manière, les électrons de la région n vont diffuser vers la région p laissant derrière eux des charges fixes positives. Au niveau de la jonction, les charges fixes positives et négatives créent un champ électrique E_0 et donc un courant de conduction I_c. Globalement, un équilibre se forme entre le courant de diffusion et le courant de conduction. Au niveau de la structure de bandes, les niveaux de Fermi s'égalisent dans toute la structure et une différence de potentiel V_0 liée au champ électrique E_0 apparait. Si l'on applique une tension directe V_d qui réduit le champ électrique global, on rompt l'équilibre et un courant de diffusion supplémentaire apparait (cf. Figure 1.2 (c)). En abaissant la barrière de potentiel, les trous de la zone p diffusent vers la zone n et les électrons de la zone n diffusent vers la zone p. Les porteurs ainsi injectés peuvent se recombiner. [4], [5], [7]

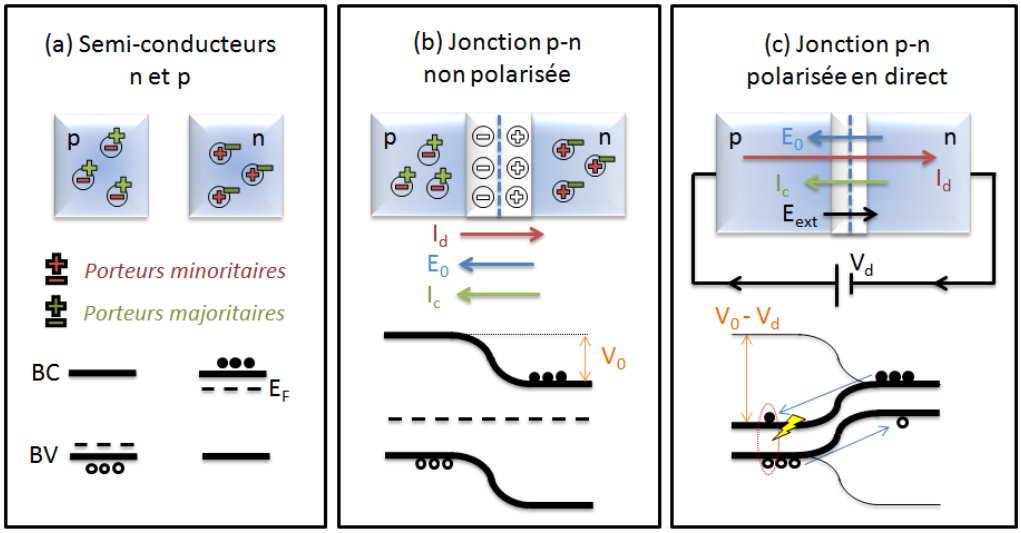


Figure 1.2 - Représentation schématique de semi-conducteurs n et p ainsi que l'alignement des bandes. Soient deux semi-conducteurs dopés n et p (a), s'ils sont mis en contact (b) et polarisés de manière à ce que $V_d > V_0$ (c), les porteurs peuvent se recombiner.

Pour favoriser la localisation spatiale des porteurs et par conséquent augmenter le nombre de recombinaisons (radiatives ou non), on insère au milieu de la jonction p-n une ou plusieurs couches très fines de matériaux ayant une énergie de bande interdite plus petite (puits quantiques). Comme l'indique la Figure 1.3, il ne s'agit plus d'une homojonction mais d'une hétérojonction dans laquelle les porteurs vont pouvoir s'accumuler. [7], [8]

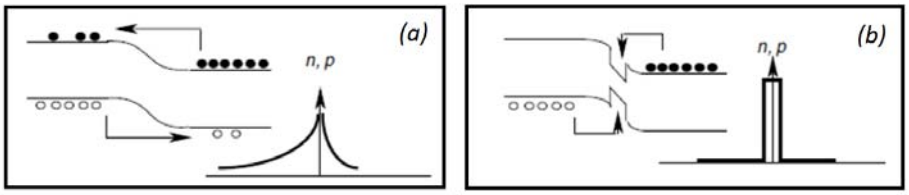


Figure 1.3 - Représentation de l'alignement des bandes et de la densité de porteurs dans le cas d'une homojonction (a) et d'une hétérojonction (b). Issue de [7]
Pour un même flux de porteurs, la densité de porteurs est très supérieure dans une hétérojonction par rapport à une homojonction où ces porteurs peuvent diffuser.

Avec ces considérations, le schéma de principe global d'une DEL est représenté sur la Figure 1.4 : une jonction p-n et des puits quantiques sont déposés sur un substrat ; des contacts électriques sont réalisés au niveau des zones dopées. La lumière émise sera limitée à une couleur spécifique et donc à une gamme de longueurs d'onde λ qui dépendront principalement du matériau utilisé dans les puits quantiques et donc de son énergie de bande interdite (E_g) : [4], [7]

$$\lambda\,(\mu\mathrm{m}) = \frac{1{,}24}{E_g\,(\mathrm{eV})} \qquad (1.1)$$

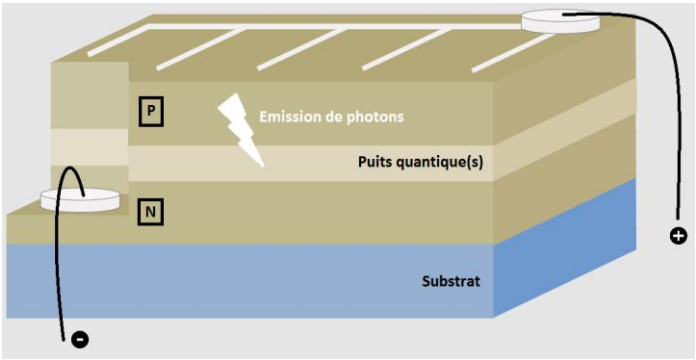


Figure 1.4 - Principe général de fonctionnement d'une DEL. Issue de [4]

Pour créer une lampe blanche à partir de DELs, deux principales techniques sont aujourd'hui utilisées : la photoluminescence ou le mélange additif de couleurs.
La première technique consiste à coupler des phosphores à des DELs. Une partie des photons émis par la diode est absorbée puis réémise par le phosphore à plus grande longueur d'onde. Trois possibilités existent ; des exemples de spectres lumineux sont donnés en Figure 1.5. La complémentarité des lumières issues des DELs et des phosphores permet à l'œil humain de percevoir une lumière blanche. Nous noterons que la combinaison DEL bleue et phosphore jaune est la plus utilisée dans l'industrie aujourd'hui. [9]

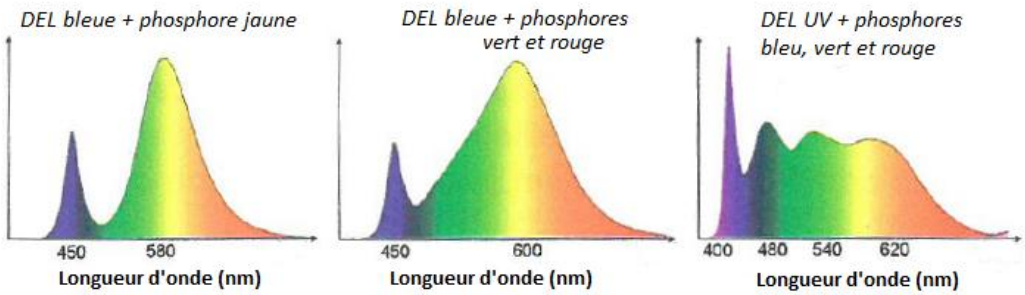


Figure 1.5 - Spectres d'émission issus des technologies à base de phosphores. Issue de [9]
La superposition d'une luminescence bleue ou ultra-violette (DEL) avec une luminescence verte, jaune et rouge ou bleue, verte et rouge (phosphore) permet à l'œil de percevoir une lumière blanche.

La seconde technique repose sur l'assemblage de plusieurs DELs. En superposant les trois couleurs primaires (rouge, vert et bleu), il est possible d'obtenir du blanc. Cette technique est appelée technologie RVB. Un exemple de spectre est donné en Figure 1.6. Des diodes vertes et bleues à base d'$In_xGa_{1-x}N$ sont assemblées à des diodes rouges à base d'(Al,Ga,In)P. Ce dispositif est théoriquement le plus efficace puisqu'il n'engendre pas de pertes de rendement liées à la conversion de lumière du phosphore. Aussi, en jouant sur la proportion des différentes couleurs, il permet de s'affranchir des problèmes sanitaires liés à la dangerosité de l'excès de lumière bleue [10] et la lumière pourra être rendue plus chaude (cf. paragraphe 1.1.3.2). Enfin, en appliquant un contrôle spécifique à chaque couleur, la lumière pourra être modifiée et passer du vert au bleu au rouge au blanc. Ce principe est aujourd'hui utilisé dans les écrans à DELs. Néanmoins, le pilotage des différentes sources de couleurs peut s'avérer délicat et couteux et le vieillissement et la tenue en température des DELs n'est pas homogène. Il peut donc y avoir des modifications des performances dans le temps. [9]

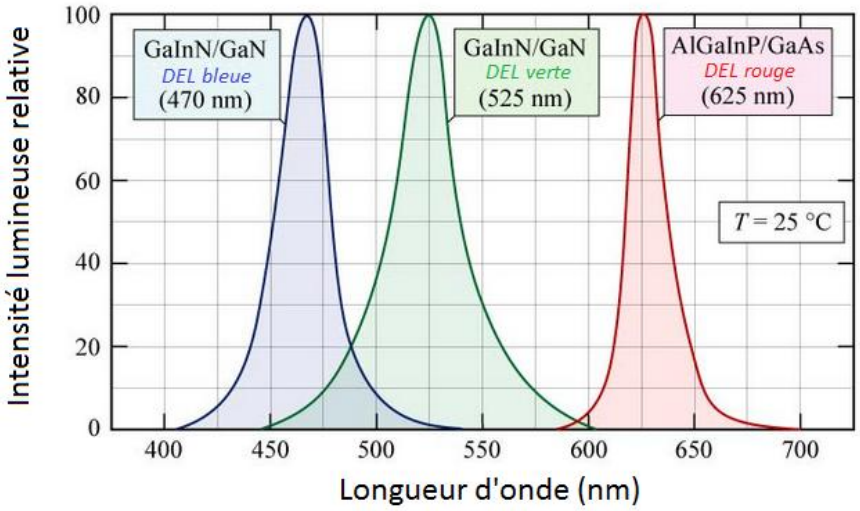


Figure 1.6 - Spectre d'émission issu de la technologie de DELs rouge, verte, bleue. Issue de [11]
La complémentarité du bleu, du vert et du rouge permet à l'œil de percevoir de manière globale une lumière blanche.

1.1.3 Performances des lampes à DELs

Le développement des lampes à DELs est aujourd'hui en forte progression car ces dernières présentent de remarquables caractéristiques. Nous allons définir et quantifier ces performances pour les principales sources de lumière présentées précédemment (cf. paragraphe 1.1.1).

1.1.3.1 Efficacité lumineuse

L'efficacité lumineuse d'une lampe correspond à la quantité de lumière émise par rapport à l'énergie consommée. Elle s'exprime en lumen par watt (lm / W). Le Tableau 1.1 indique des ordres de grandeur pour les principales sources de lumière : les lampes fluo-compactes et à DELs sont bien moins énergivores que les lampes reposant sur le principe de l'incandescence. [3], [12]

	Incandescence classique	Halogène haute efficacité	Lampe fluo-compacte	Lampe à DELs
EL (lm / W)	9 - 15	15 - 27	50 - 70	40 - 80

Tableau 1.1 - Efficacité lumineuse (EL) de différentes sources de lumière. Issu de [3]
Les lampes à DELs présentent aujourd'hui les meilleures efficacités lumineuses.

Les prédictions liées à l'efficacité lumineuse d'un assemblage de DELs sont plus favorables à la technologie de mélange de couleurs qu'à l'utilisation de phosphores (cf. Figure 1.7). Il semblerait que les DELs RVB chaude et froide (cf. paragraphe 1.1.3.2) vont converger vers une efficacité de l'ordre de 250 lm / W en 2025 contre 190 lm / W pour les DELs à phosphores. [13], [14] Nous noterons que les valeurs données en Figure 1.7 sont plus élevées que celles du Tableau 1.1 car les effets thermiques, les pertes liées aux systèmes de pilotage des différentes sources ainsi que les inefficacités optiques ne sont pas considérés. [14]

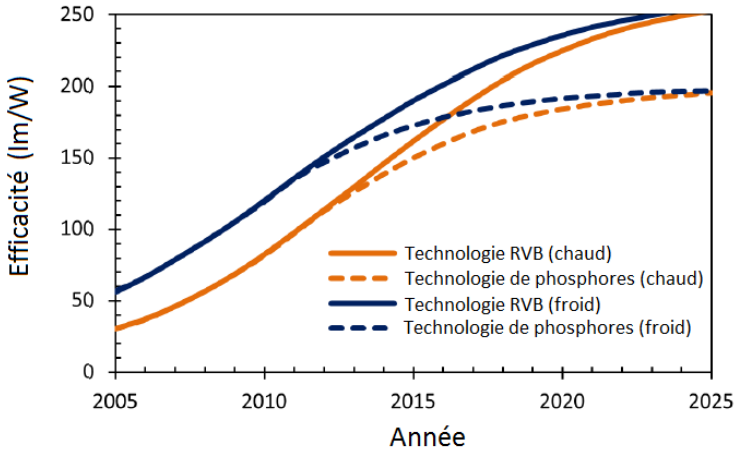


Figure 1.7 - Evolution de l'efficacité lumineuse d'un assemblage de DELs pour les deux technologies : mélange additif de couleurs (RVB) et de photoluminescence (phosphores). Issue de [13]
Les technologies RVB présenteront en 2025 une meilleure efficacité que les celles à base de phosphores.

1.1.3.2 Température de couleur

La température de couleur renseigne (TC) sur la teinte générale de la lumière produite par une lampe. Elle correspond à la température d'un corps noir dont le spectre théorique se rapproche le plus de celui de la lampe considérée. Il est possible de passer d'un blanc chaud où le rouge domine (TC ≤ 3300 K), à un blanc froid où le bleu domine (TC ≥ 5300 K). Comme l'indique la Figure 1.8, la température modifie le spectre d'émission et joue donc sur la perception des couleurs par l'œil humain. On préférera un blanc chaud pour produire une lumière jaune et chaleureuse et un blanc froid pour une lumière plus stimulante. [4], [8]

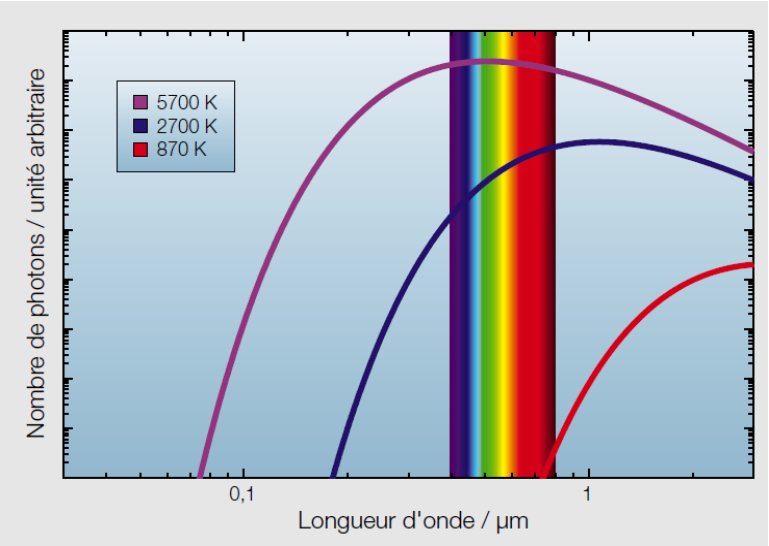


Figure 1.8 - Spectre d'émission du corps noir pour différentes températures : 5700 K (température du soleil), 2700 K (température d'une lampe à incandescence) et 870 K (température pour laquelle un objet devient visible). [4]
Un blanc froid (ou chaud) sera obtenu pour des températures élevées (ou basses).

La température de couleur de différentes sources lumineuses est donnée dans le Tableau 1.2. On constate que les DELs possèdent aujourd'hui un spectre aussi large que les lampes fluo-compactes. En effet, selon la technique utilisée pour la fabrication de la DEL (cf. paragraphe 1.1.2), on aura un blanc froid ou un blanc chaud. On comprend aussi aisément que les technologies RVB et DEL UV + phosphores RVB présentent l'avantage d'avoir une température de couleur dépendant de la proportion de chacune des composantes contrairement à la technologie DEL bleue + phosphore jaune où la température est d'environ 5500 K. [3], [4]

	Incandescence classique	Halogène haute efficacité	Lampe fluo-compacte	Lampe à DELs
TC (K)	2700	2500 - 3400	2500 - 6500	2700 - 6500

Tableau 1.2 - Température de couleur (TC) de différentes sources de lumière. Issu de [3], [15]-[19]
Les lampes à DELs ont un spectre de température aussi large que celui des lampes fluo-compactes.

1.1.3.3 Indice de rendu des couleurs

L'indice de rendu des couleurs (IRC) représente la capacité d'une source à restituer les couleurs d'un objet dans le domaine du visible. Autrement dit, il désigne la qualité de la lumière émise par une source et varie entre 0 et 100. L'indice maximum de rendu des couleurs est fixé par la lumière du jour. [4], [8] Le Tableau 1.3 rapporte les IRC des différentes sources lumineuses étudiées. On constate que les remplaçantes des lampes à incandescence parviennent aujourd'hui à des valeurs avoisinant 90 pour les fluo-compactes et 95 pour les DELs.

	Incandescence classique	Halogène haute efficacité	Lampe fluo-compacte	Lampe à DELs
IRC	100	100	70 - 90	65 - 95

Tableau 1.3 - Indice de rendu des couleurs de différentes sources de lumière. Issu de [15], [19]-[21]
L'IRC des lampes à DELs atteint aujourd'hui des valeurs similaires aux lampes à incandescence.

Nous noterons que le rendu des couleurs sera bien meilleur si l'émission se fait sur tout le spectre visible. Il sera donc avantageux d'additionner des DELs de différentes couleurs pour atteindre des valeurs d'IRC avoisinant 98. [22], [23]

1.1.3.4 Autres avantages

Les lampes à DELs apportent un meilleur indice de rendu des couleurs et une plus grande efficacité lumineuse par rapport aux lampes fluo-compactes. Aussi, elles proposent une gamme de températures de couleur tout aussi intéressante. Mais, leur développement majeur sur le marché de l'éclairage repose principalement sur le fait que les DELs possèdent une grande durée de vie et une grande compacité. En effet, étant estimée aujourd'hui à plus de 50 000 heures, leur durée de vie est bien supérieure à celle des lampes fluo-compactes qui avoisine les 20 000 heures [19], [24] et il est possible de les encastrer dans des faibles profondeurs [24], [25]. Enfin, comme l'indique cette liste aussi exhaustive que possible, elles présentent [16], [24], [25] :

- une possibilité de fonctionner avec gradateur de lumière, contrairement aux lampes fluo-compactes, même si ce n'est pas le cas pour tous les modèles ;
- un éclairage maximal instantané, ce qui est avantageux pour les lieux de passage ;
- une insensibilité aux cycles d'allumage ;
- une capacité à être alimentées en basse tension ; cela apporte notamment des avantages pour la sécurité des bâtiments ;
- une absence de mercure ;
- une émission exempte de rayonnements ultra-violet et infrarouge indispensable pour certaines applications (éclairage d'objets d'art par exemple) ;
- une émission de lumière focalisée, presque sans perte ;
- une résistance aux chocs et aux vibrations.

1.1.4 Problématiques des lampes à DELs

Malgré tous les avantages que comptent les lampes à DELs, il reste quelques points à améliorer. On cite notamment [16], [25], [26] :

- un coût de fabrication élevé et donc un prix d'achat plus important que les lampes fluo-compactes. Néanmoins, nous noterons que les prédictions vont à la baisse et que d'ici quelques années, le prix d'une lampe à DELs devrait rejoindre celui des lampes fluo-compactes et à incandescence (cf. Figure 1.9) ;
- une nécessité de passer d'un courant alternatif (220 Volts) à un courant continu basse tension ;
- une surface d'émission petite et donc un risque d'éblouissement ;
- un problème lié à l'éclairage de forte puissance en raison de la surchauffe produite par l'accolage de plusieurs DELs. Une mauvaise évacuation de la chaleur peut-être néfaste ; elle modifie la longueur d'onde démission et réduit considérablement le rendement et la durée de vie de la lampe ;
- un risque sanitaire lié à la forte proportion de bleu notamment dans la technologie DEL bleue + phosphore jaune. Il représente un danger pour les yeux et notamment pour les personnes sensibles à la lumière. Cependant, les technologies à base de DELs UV et de phosphores RVB ainsi qu'à base de DELs RVB constitue une alternative ;
- un bilan environnemental corrigible. Les lampes à DELs affiche un bilan énergique global comparable aux fluo-compactes et bien meilleur que les lampes à incandescence. Cela est principalement dû à leur faible consommation d'énergie en fonctionnement. Mais attention, leur fabrication reste très énergivore. Ce bilan devra être amélioré, d'une part, grâce aux progrès sur l'efficacité lumineuse et sur la durée de vie des DELs et, d'autre part, grâce aux progrès de recyclage. Certains matériaux tels que l'indium et le gallium sont des ressources épuisables, il faut donc réduire leur quantité où mieux, réussir à les recycler.

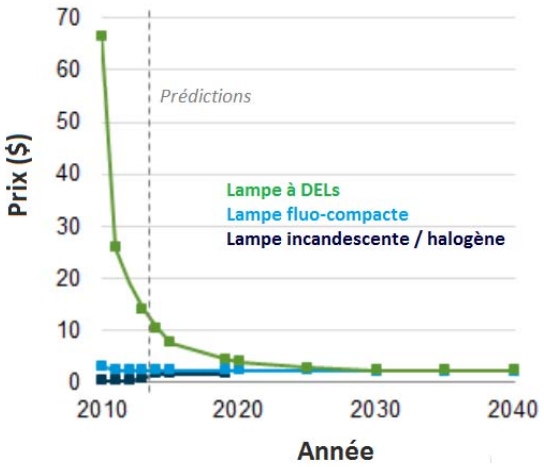


Figure 1.9 - Evolution et prédiction du coût par ampoule de lampes à DELs, fluo-compacte et à incandescence. Issue de [27]

D'après les prédictions, le prix d'une lampe à DELs va rejoindre d'ici quelques années celui des lampes fluo-compactes et à incandescence.

1.2 Vers le mélange additif de couleurs : utilisation de nitrures pour la lampe à DELs

Afin de contourner les problématiques liées aux risques sanitaires, d'améliorer l'IRC et la gamme de température de couleur, une alternative reposant sur la combinaison de DELs colorées doit être considérée. Aujourd'hui, les lampes blanches composées uniquement de DELs sont réalisées à base de (Ga,In)N pour le vert et le bleu et à base de (Al,Ga,In)P pour le rouge. Mais pourquoi ne pas utiliser que des nitrures ? Après avoir décrit les principales propriétés des matériaux semi-conducteurs nitrurés, nous discuterons de leurs apports et de leurs limites pour la réalisation de lampes blanches.

1.2.1 Propriétés des nitrures

Les matériaux semiconducteurs III-V dont l'élément V est l'azote sont communément appelés nitrures. Afin de décrire les propriétés du ternaire $In_xGa_{1-x}N$, nous allons particulièrement développer ici les propriétés structurales, mécaniques, thermiques, thermodynamiques, électroniques et optiques que possèdent les deux binaires que sont le GaN et l'InN.

1.2.1.1 Propriétés Structurales

- **Structure cristalline**

La structure cristalline des nitrures d'éléments III la plus commune est la forme würtzite : c'est la plus stable thermodynamiquement. [28] Comme l'indique la Figure 1.10, il s'agit d'un empilement de deux sous-réseaux hexagonaux d'éléments III (gallium ou indium dans notre cas) et V (azote) interpénétrés et décalés suivant l'axe c. Les paramètres de maille de l'InN et du GaN sont présentés dans le Tableau 1.4, les valeurs du ternaire $In_xGa_{1-x}N$ étant situées entre les deux.

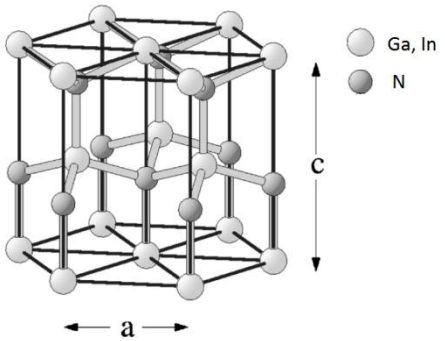


Figure 1.10 - Arrangement des atomes de type würtzite dans la maille d'$In_xGa_{1-x}N$. Issue de [29]

- **Polarité**

La structure hexagonale des nitrures laisse apparaître des plans électriquement chargés (plans polaires) ou neutres (plans non-polaires). Comme l'indique la Figure 1.11, le plan c (0001) sera par exemple une facette présentant une polarité. Les plans m $(1\bar{1}00)$ et a $(11\bar{2}0)$ présenteront quant à eux des facettes non polaires. Enfin, certains plans tels que le plan $(11\bar{2}2)$ feront référence à des facettes semi-polaires. [30]

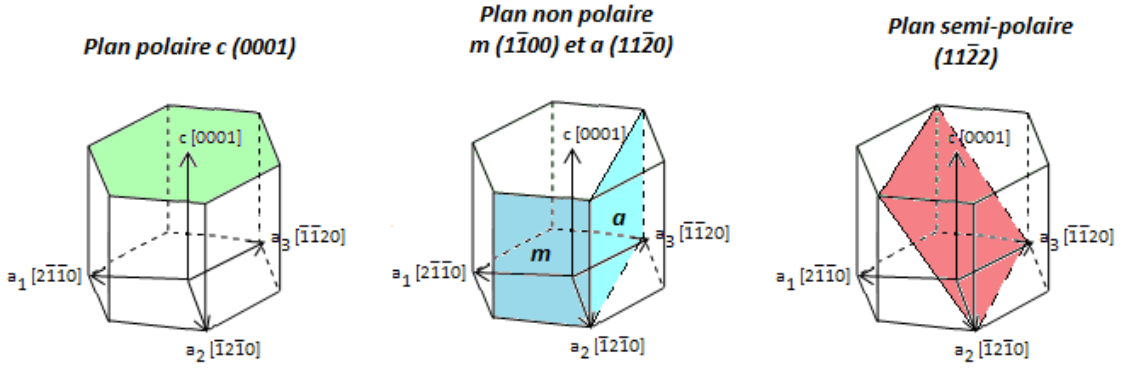


Figure 1.11 - Exemples de polarités que présentent différents plans atomiques des nitrures.
Le plan c présente une face polaire, les plans a et m présentent des faces non polaires, le plan $(11\bar{2}2)$ présente une face semi-polaire.

De plus, la structure würtzite ne possède pas de symétrie d'inversion (ou de centre de symétrie), les directions de croissance $[0001]$ et $[000\bar{1}]$ ne seront donc pas équivalentes. Comme le montre la Figure 1.12, deux arrangements sont possibles [31] :

- une polarité métal (polarité gallium ou indium). Dans ce cas, la liaison métal-azote orientée selon l'axe de croissance commence par un atome d'indium ou de gallium ;
- une polarité azote : cette même liaison commence par un atome d'azote.

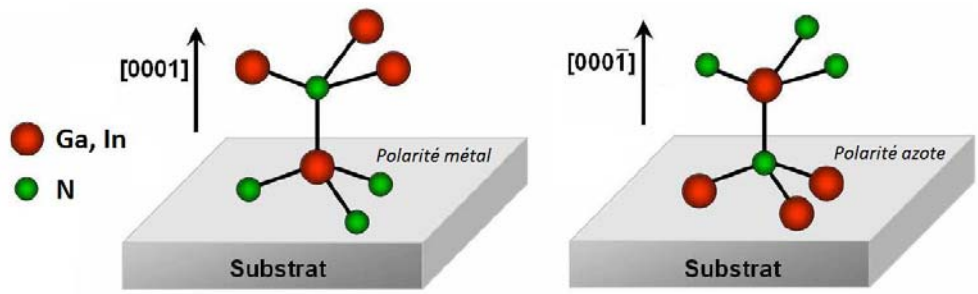


Figure 1.12 - Différences de polarités dans la structure hexagonale d'$In_xGa_{1-x}N$.
Une polarité métal est présente pour la direction de croissance $[0001]$ tandis qu'une polarité azote correspond à la direction de croissance $[000\bar{1}]$.

❖ Polarisation spontanée et piézoélectrique

Une autre propriété découle de l'absence de symétrie de la structure würtzite : il s'agit d'un phénomène de polarisation. Les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas puisque l'électronégativité de l'azote est plus importante que celle de l'atome métallique. Comme le montre la Figure 1.13, chaque liaison métal-azote présente donc un moment dipolaire $\vec{p}$, leur somme globale étant non nulle : une polarisation spontanée $\vec{p}_{sp}$ est ainsi induite. [32], [33] Les valeurs des coefficients de polarisation spontanée de l'InN et du GaN sont données dans le Tableau 1.4.
Ceci n'est valable qu'en l'absence de toute contrainte externe. Si une déformation est appliquée au matériau, un déplacement supplémentaire des barycentres des charges sera à considérer : une polarisation dite piézoélectrique en découlera. [32], [33]

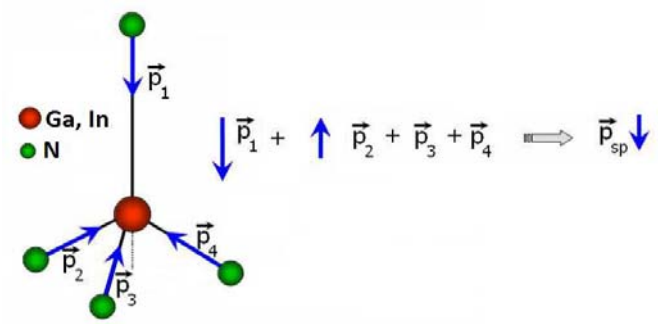


Figure 1.13 - Polarisation spontanée créée dans la structure würtzite.
Une polarisation spontanée résulte de la non-nullité de la somme des moments dipolaires.

	a (Å)	c (Å)	$\vec{P}_{sp}$ (C.m^{-2})
GaN	3,189	5,185	- 0,029
InN	3,544	5,718	- 0,032

Tableau 1.4 - Paramètres structuraux des nitrures étudiés en phase würtzite. Issu de [34], [35]

1.2.1.2 Propriétés mécaniques

Lorsqu'une contrainte mécanique est appliquée à un matériau, ce dernier se déforme. Dans son domaine de déformation élastique (cf. paragraphe 1.2.3.5), il est alors possible de relier linéairement les déformations aux contraintes par le biais de coefficients. Dans le cas de l'InN et du GaN, les six coefficients d'élasticité (symétrie hexagonale) sont retranscrits dans le Tableau 1.5.

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)	C_{66} (GPa)
GaN	390	145	106	398	105	123
InN	271	124	94	200	46	74

Tableau 1.5 - Coefficients d'élasticité des nitrures étudiés. Issu de [36], [37]

1.2.1.3 Propriétés thermiques

De la même manière, lorsqu'un matériau subit un changement de température, il se déforme : c'est ce que l'on appelle la dilatation thermique. Les coefficients des nitrures étudiés et épitaxiés dans le plan (α_a) et perpendiculairement (α_c) sont donnés dans le Tableau 1.6.

	α_a (10^{-6} K^{-1})	α_c (10^{-6} K^{-1})
GaN	5,59	3,17
InN	3,83	2,75

Tableau 1.6 - Coefficient de dilatation thermique des nitrures étudiés. Issu de [38]

1.2.1.4 Propriétés thermodynamiques

Les nitrures possèdent de fortes énergies de liaisons et ont donc une température de fusion élevée. La stabilité thermique est quant à elle très bonne dans le cas du GaN et moindre pour l'InN. Les températures de décomposition et de fusion de ces matériaux sont données dans le Tableau 1.7.

	Température de décomposition (K)	Température de fusion (K)
GaN	1200	2800
InN	600	2200

Tableau 1.7 - Températures de décomposition et de fusion des nitrures étudiés à P = 1 atm. Issu de [39]

1.2.1.5 Propriétés électroniques

La structure de bandes d'un semi-conducteur de type würtzite (réseau hexagonal) peut être approchée à partir d'un modèle cubique auquel on ajoute un terme appelé champ cristallin. Ce dernier rend compte de la non-équivalence des axes a et c. En considérant aussi l'interaction spin-orbite, la bande de valence se divise en trois niveaux couramment notés A, B et C. [40] La structure de bandes des nitrures est donnée en Figure 1.14. Comme nous le verrons par la suite au Chapitre 2 (cf. paragraphe 2.2.4.2), le dopage [41], la température [42] et la contrainte [43] appliquée au matériau influent fortement sur ses propriétés électroniques.

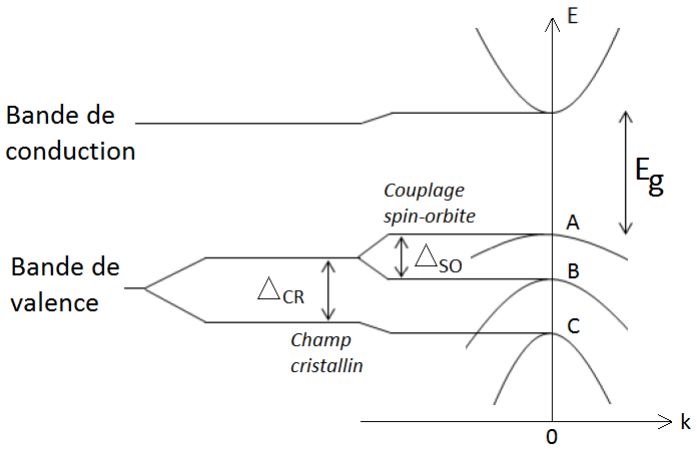


Figure 1.14 - Représentation de la structure de bande des nitrures würtzite au voisinage de k = 0. Sous l'action du champ cristallin et du couplage spin-orbite, la bande de valence se scinde en 3 sous-bandes A, B, C.

	E_g(eV)	Δ_{CR}(meV)	Δ_{SO}(meV)	$\frac{m^*_{BC}}{m_0}$
GaN	3,503	10	17	0,2
InN	0,78	40	5	0,07

Tableau 1.8 - Paramètres de la structure de bandes à T = 0 K des nitrures étudiés. Issu de [44], [45]

Les paramètres de la structure de bande du nitrure d'indium et du nitrure de gallium considérés pour cette étude sont présentés dans le Tableau 1.8. L'énergie de bande interdite E_g est donnée pour une température de zéro Kelvin, Δ_{CR} et Δ_{SO} correspondent respectivement au champ cristallin et au couplage spin-orbite. Enfin, la relation des bandes s'écrit sous forme :

$$\mathbf{E}(\vec{\mathbf{k}}) = \mathbf{E_0} \pm \frac{\hbar^2\vec{\mathbf{k}}^2}{2\mathbf{m}^*} \qquad (1.2)$$

avec $E(\vec{k})$ l'énergie d'un électron (ou d'un trou) pour un vecteur d'onde $\vec{k}$, E_0 l'énergie correspondant au maximum de la bande de valence ou au minimum de la bande de conduction, $\hbar$ la constante de Planck réduite et m^* la masse effective d'un trou de la bande de valence (m^*_{BV}) ou d'un électron de la bande de conduction (m^*_{BC}). Nous noterons que la masse effective des électrons est bien connue dans la littérature (cf. Tableau 1.8), par contre, l'évaluation de celle des trous est beaucoup plus complexe du fait de la non-parabolicité de la bande de valence.

Les nitrures sont sans conteste des matériaux aux propriétés optoélectroniques remarquables. Ils présentent tout d'abord une bande interdite directe qui, nous l'avons vu au paragraphe 1.1.2, favorise les recombinaisons radiatives par rapport à un matériau à bande interdite indirecte. Dans un second temps, il est possible de faire varier la valeur de la bande interdite des nitrures de l'infrarouge à l'ultraviolet en jouant sur la composition en indium et donc sur le paramètre de maille du matériau (cf. Figure 1.15). Par conséquent, l'alliage ternaire $In_xGa_{1-x}N$ peut permettre à lui seul de couvrir l'intégralité de la gamme du visible : son utilisation dans les DELs prend tout son sens. [46]

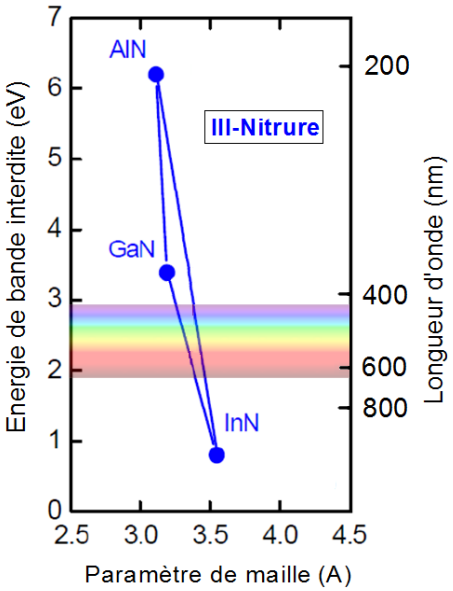


Figure 1.15 - Energie de bande interdite en fonction du paramètre de maille. Issue de [46]
En modifiant la composition en indium x, l'alliage $In_xGa_{1-x}N$ couvre l'ensemble des longueurs d'onde du visible de l'infrarouge à l'ultraviolet.

1.2.1.6 Propriétés optiques

Lorsqu'un semi-conducteur est excité, un électron passe dans la bande de conduction en laissant un trou dans la bande de valence (cf. paragraphe 1.1.2). Ces deux particules étant de charges opposées, elles s'attirent par interaction coulombienne et forment une quasi-particule appelée "exciton". Constitué d'une charge positive (trou) et d'une charge négative (électron), l'exciton possède des propriétés qui peuvent être déterminées grâce au modèle de l'atome d'hydrogène. Son énergie de liaison E_B^X, son rayon a_B et son énergie totale $E_n(\vec{k})$ sont alors :

$$E_B^X = \frac{\mu R_y}{m_0 \varepsilon_r(0)^2} \qquad (1.3)$$

$$E_n(\vec{k}) = E_g - \frac{E_B^X}{n^2} + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2 M_{ex}^*} \qquad (1.4)$$

$$a_B = a_H . \frac{m_0 \varepsilon_r(0)}{\mu} \qquad (1.5)$$

avec μ la masse réduite de l'exciton ($1/\mu = 1/m_{BV}^* + 1/m_{BC}^*$), R_y l'énergie de liaison de l'atome d'hydrogène (13,6 eV), m_0 la masse de l'électron au repos, $\varepsilon_r(0)$ la constante diélectrique relative statique (ou basse fréquence), E_g l'énergie de bande interdite, M_{ex}^* la masse effective de l'exciton ($M_{ex}^* = m_{BC}^* + m_{BV}^*$), n le nombre quantique principal et a_H le rayon de l'atome d'hydrogène (0,0529 nm). [7] Dans le cas de GaN, la valeur du Rydberg de l'exciton A à 300 K est égale à 24,8 meV ; cette valeur étant proche de l'énergie thermique, les effets excitoniques pourront être observés jusqu'à température ambiante. Le rayon de l'exciton A du GaN sera quant à lui approximé à 3 nm. [47]

Un matériau est capable de réfléchir, d'absorber ou de transmettre la lumière qu'il reçoit. Son indice de réfraction complexe N et son coefficient d'absorption α sont tels que :

$$N = n - iK \qquad (1.6)$$

$$\alpha = \frac{4\pi\nu}{c} K \qquad (1.7)$$

avec n l'indice réel de réfraction, K le coefficient d'extinction qui traduit l'absorption, ν la fréquence de la lumière et c sa célérité dans le vide. La réponse du matériau à un champ électrique (excitation lumineuse) caractérisée par la fonction diélectrique est quant à elle définie par :

$$\varepsilon_r = N^2 = n^2 - K^2 - 2inK \qquad (1.8)$$

$$\varepsilon_r = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \qquad (1.9)$$

Nous verrons plus en détail au Chapitre 2 que, au voisinage des transitions excitoniques, l'interaction entre l'exciton et le photon induit une variation notable de la fonction diélectrique. Pour la calculer, on assimile les excitons à des oscillateurs harmoniques amortis et excités par le champ électrique de l'onde incidente. Pour une transition excitonique elle sera donnée par [48] :

$$\varepsilon_r(E) = \varepsilon_b + \frac{A}{(E_0^2 - E^2 + i\gamma E)} \qquad (1.10)$$

avec ε_b la fonction diélectrique hors résonance, A la force d'oscillateur quantifiant le couplage de l'exciton et du photon, E_0 l'énergie propre de l'exciton, E l'énergie de l'onde électrique incidente et γ l'élargissement homogène de la transition excitonique causée par ses interactions avec d'autres particules (phonons, impuretés et autres excitons). Comme l'indique la Figure 1.16, sous E_g, la fonction diélectrique et donc l'absorption seront dues aux raies excitoniques d'énergies E_n. Au delà, on considérera le continuum d'énergie lié aux transitions excitoniques ainsi que la transition bande à bande (transition représentée en pointillés). [7] Les principales données ont été rapportées dans la littérature dans le cas du GaN [49] et de l'InN [50].

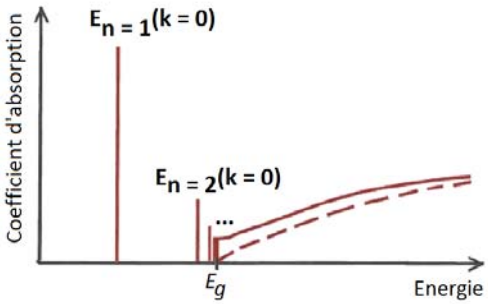


Figure 1.16 - Coefficient d'absorption d'un semi-conducteur en fonction de l'énergie. Issue de [51]
Sous l'énergie de bande interdite, l'absorption est seulement due aux transitions excitoniques tandis qu'au-delà, il faudra aussi considérer l'absorption bande à bande.

1.2.2 Apport des nitrures pour la technologie Rouge - Vert - Bleu (RVB)

Comme introduit au paragraphe 1.2.1.5, il est possible d'obtenir une émission rouge, verte ou bleue à partir de l'unique ternaire $In_xGa_{1-x}N$. Il suffit théoriquement de faire varier la composition x en indium. Dans ce paragraphe, nous allons démontrer les intérêts de l'utilisation d'un matériau unique (technologie que l'on nommera par la suite "RVB nitrures") qui répond aux problématiques de la technologie actuelle (technologie à base d'$In_xGa_{1-x}N$ et d'(Al,Ga,In)P que l'on nommera par la suite "RVB mixte").

Dans un premier temps, la technologie RVB nitrures permettrait aux lampes à DELs blanches une meilleure stabilité en température et par conséquent une modification mineure de l'IRC, de la température de couleur et du rendement lumineux global. Comme indiqué sur la Figure 1.17, les DELs à base de nitrures ne réagissent pas de la même manière à une variation de température que celle réalisées à base de phosphures. Ceci s'explique tout d'abord par le fait qu'il y ait un meilleur confinement des porteurs dans le cas de l'$In_xGa_{1-x}N$: étant un matériau à grande bande interdite, la variation d'énergie entre les puits et les barrières est plus important que dans le cas des phosphures. Dans un second temps, l'(Al,Ga,In)P est un matériau qui présente une transition optique directe - indirecte à 555 nm. Lorsque la température augmente, le peuplement de la vallée indirecte fait chuter l'efficacité radiative. [52]

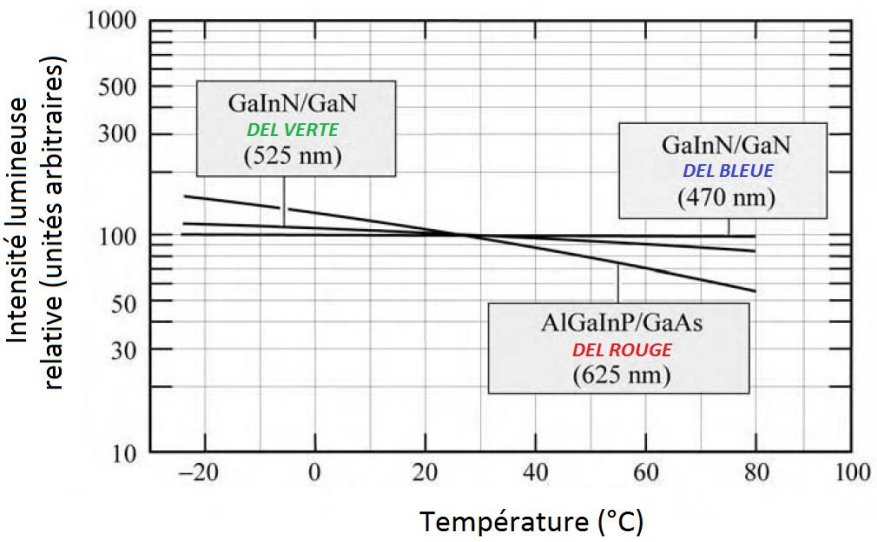


Figure 1.17 - Evolution de l'intensité lumineuse de DELs bleue, verte et rouge en fonction de la température. Issue de [52]
Les DELs à base de phosphures sont moins stables en température que les DELs à base de nitrures.

De plus, la technologie RVB mixte ne présente pas tout à fait les mêmes caractéristiques directes en courant-tension selon le type de diodes considéré. D'après la Figure 1.18, on constate que la tension directe exprimée à un courant direct de 1 mA ainsi que les résistances dynamiques (inverse des pentes des caractéristiques I(V)) des nitrures sont bien plus importantes que celles des phosphures. Par conséquent, les différences de pilotage entre les sources de couleurs bleue, verte et rouge seront moindres dans le cas de la technologie nitrures et s'avèreront moins délicates que dans le cas de la technologie mixte. [52]

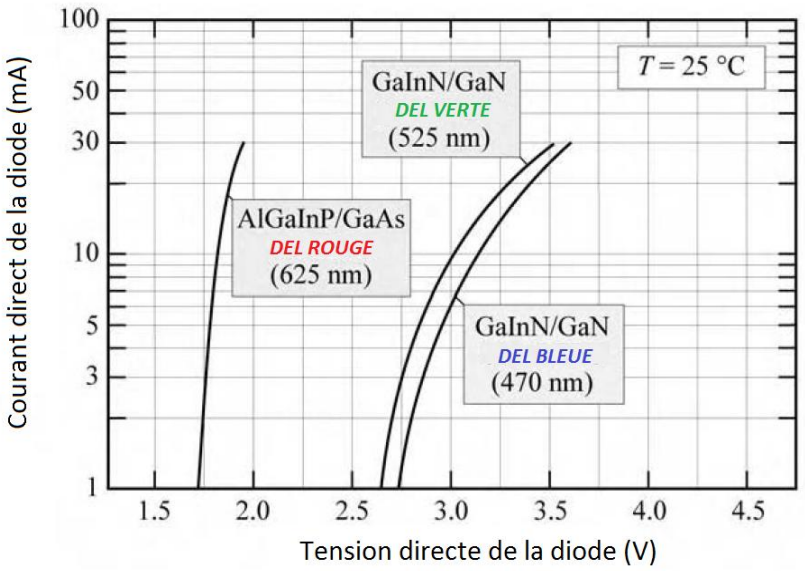


Figure 1.18 - Caractéristique directe courant-tension de DELs bleue, verte et rouge. Issue de [52]
Les DELs à base de phosphures ne présentent pas les mêmes tensions de seuil et résistances en série que les DELs à base de nitrures.

La technologie RVB à base de nitrures présente également l'avantage de faire croître en une seule étape un matériau émettant sur toute la gamme de longueurs d'ondes du visible. On comprend que l'impact économique est considérable : les frais d'investissement sur les bâtis de croissance ainsi que les coûts de production (matière utilisée et temps considéré) sont fortement réduits. De plus, les technologies RVB mixtes reposent sur l'assemblage de puces en un seul composant. Pour un mélange homogène de lumière, elles sont généralement équipées d'optiques supplémentaires. [9] Si l'on considère un mélange de couleurs lors d'une unique croissance comme dans le cas de DELs monolithiques [53], l'optique de mélange ne sera plus nécessaire et le dispositif présentera moins de pertes. De la même manière, les matrices DELs pourront être obtenues avec des pixels de plus faibles dimensions, ce qui représente un atout majeur pour l'éclairage d'écrans. [54]

Enfin, l'utilisation de matériaux issus d'une même famille sera favorable à un meilleur vieillissement dans le temps et à une simplification des procédés de recyclage.

1.2.3 Passage à l'échelle du composant : limitations de l'$In_xGa_{1-x}N$

Les nitrures possèdent toutes les caractéristiques pour être adaptés aux DELs. Mais, le passage à l'échelle industrielle reste un challenge. Après avoir défini la notion de rendement, nous verrons dans cette partie quelles en sont les raisons.

1.2.3.1 Notion de rendement

Afin d'associer les performances techniques avec les performances économiques, nous allons introduire la notion de rendement. Il faut savoir que les performances d'une lampe à DELs dépendent de nombreux facteurs comme, par exemple, les systèmes d'intégration (pertes électroniques ou optiques) ou la conversion des phosphores dans le cas où ces derniers sont utilisés. Ici, nous allons considérer uniquement les pertes engendrées par le matériau qui émet la lumière. On va donc s'intéresser au rendement quantique externe défini par [4] :

$$\eta_{externe} = \eta_{interne} \times \eta_{extraction} \qquad (1.11)$$

avec $\eta_{interne}$ le rendement quantique interne qui représente le rapport du nombre de recombinaisons radiatives électrons - trous sur le nombre de recombinaisons totales et $\eta_{extraction}$ le rendement d'extraction défini comme le rapport du nombre de photons émis à l'extérieur de la diode électroluminescente sur le nombre de photons générés.

Dans les DELs planaires à base de nitrures, les pertes de rendement sont liées à deux principales problématiques : le *green gap* et l'*efficiency droop*. Lorsque la longueur d'onde d'émission des DELs augmente, autrement dit lorsque la concentration en indium augmente, une chute d'efficacité des dispositifs est observée : c'est le phénomène de *green gap*. Comme l'indique la Figure 1.19, aux alentours de 575 nm, le rendement des DELs chute drastiquement. Bien que ces valeurs ne cessent d'être améliorées, un rendement quantique externe de 3 % seulement est aujourd'hui obtenu pour une longueur d'émission de 630 nm dans le cas des nitrures. [55], [56]

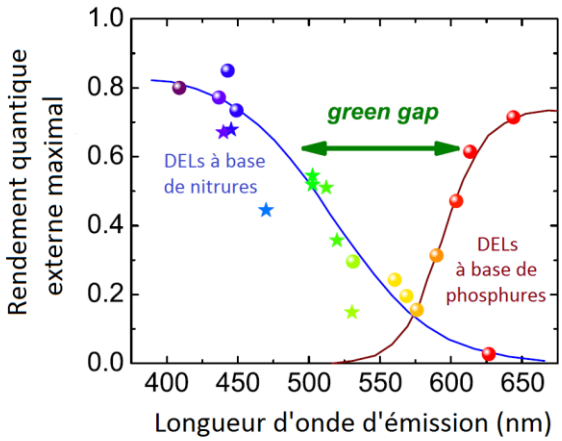


Figure 1.19 - Rendement quantique externe maximal de DELs en fonction de la longueur d'onde d'émission. Issue de [55]
Vers 575 nm, le rendement chute drastiquement.

De la même façon, une chute d'efficacité quantique externe est présente lorsque la densité de courant injecté dans une DEL devient trop importante : c'est ce que l'on appelle couramment l'*efficiency droop*. [46], [57]

Les causes de ces phénomènes ne sont pas clairement explicitées dans la littérature mais il semblerait que l'origine des pertes externes soit due principalement aux propriétés des nitrures. Nous allons donc décrire à présent comment l'indice de réfraction, le champ électrique interne, les défauts et la séparation de phases du matériau $In_xGa_{1-x}N$ peuvent impacter le rendement des DELs.

1.2.3.2 Indice de réfraction

L'écart entre l'indice de réfraction des nitrures (n_2 environ égal à 2,5) et l'indice de réfraction de l'air (n_1 = 1) amène les DELs à base d'$In_xGa_{1-x}N$ à présenter une mauvaise extraction de la lumière. Comme l'indique la Figure 1.20, la lumière créée par la zone active ne pourra être extraite du GaN dopé p que selon un cône d'extraction de la sphère d'émission.

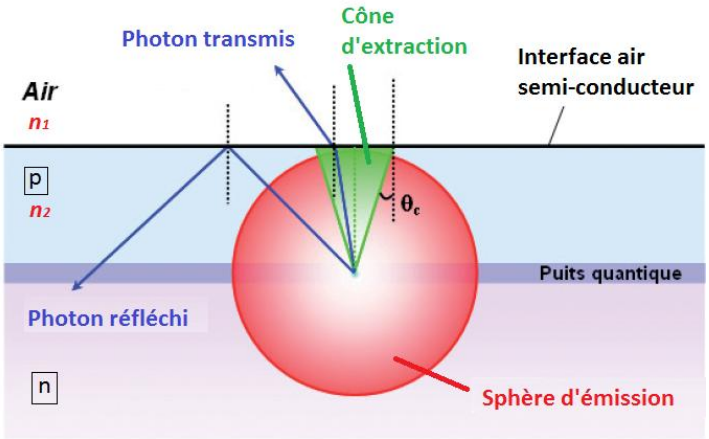


Figure 1.20 - Cône d'extraction de lumière. Issue de [8]
Les photons générés dans la zone active ne sont transmis vers l'extérieur que pour un angle inférieur à θ_C.

Ce cône, d'après la loi de Snell-Descartes, est défini par un angle critique θ_C tel que :

$$\theta_c = \sin^{-1}\left(\frac{n_1}{n_2}\right) \qquad (1.12)$$

Au delà de cet angle, il y a réflexion totale à l'interface entre l'air et le semi-conducteur ; les photons sont réfléchis et piégés dans la structure. Dans le cas de DELs de GaN, si aucune amélioration d'extraction n'est réalisée, seulement 5 % des photons sont transmis vers l'extérieur, ce qui représente un rendement d'extraction très faible. [8], [58]

1.2.3.3 Manque de substrat adapté

Pour fabriquer une DEL, il faut commencer par déposer un semi-conducteur sur un substrat. Lorsque ces deux derniers sont de même nature, on parle d'homoépitaxie. Lorsqu'ils sont de nature différente, on parle d'hétéroépitaxie. Dans le cas des nitrures, la faible disponibilité et le coût élevé de substrats massifs tels que le GaN (cf. Tableau 1.9) a poussé les fabricants à utiliser principalement des substrats en saphir (Al_2O_3) ou en carbure de silicium (SiC) : le cas de l'hétéroépitaxie sera donc toujours traité.

Substrat	Coût du substrat 2 pouces (euros)	Désaccord paramétrique (%) $\frac{a_{GaN\,/\,InN} - a_{substrat}}{a_{substrat}}$		Désaccord thermique (%) $\frac{\alpha_{a\,GaN\,/\,InN} - \alpha_{a\,substrat}}{\alpha_{a\,substrat}}$	
		avec GaN	avec InN	avec GaN	avec InN
Al_2O_3	50	16,1	29,0	- 25,5	- 48,9
SiC	600 - 3000	3,5	15,0	18,9	- 18,5
Si (111)	30 - 40	- 17,0	- 7,7	115,8	47,9
GaN	2000 - 5000		11,1		-31,5
AlN		2,5	13,9	33,1	- 8,8
InN		- 10,0		46,0	

Tableau 1.9 - Données des principaux substrats utilisés ou utilisables pour la croissance de nitrures. Du fait de la faible disponibilité de substrats nitrures, on sera toujours dans le cas de l'hétéroépitaxie : les désaccords paramétrique et thermique ne seront alors pas négligeables.

La conséquence principale de l'hétéroépitaxie est que les propriétés structurales, liées à la différence de paramètres de maille pendant la croissance, et que les propriétés thermiques, liées à la différence de coefficients de dilatation thermique pendant le refroidissement, ne seront pas les mêmes entre le matériau épitaxié et le substrat. Comme l'indique le Tableau 1.9, des désaccords importants entre les nitrures et les autres substrats sont à considérer. Il en résulte des contraintes soit en compression (cf. Figure 1.21 (a)) soit en tension (cf. Figure 1.21 (b)).
A cela s'ajoute les difficultés qu'impliquent des ternaires : l'InN aura une différence de paramètres de maille avec le GaN créant des contraintes supplémentaires.

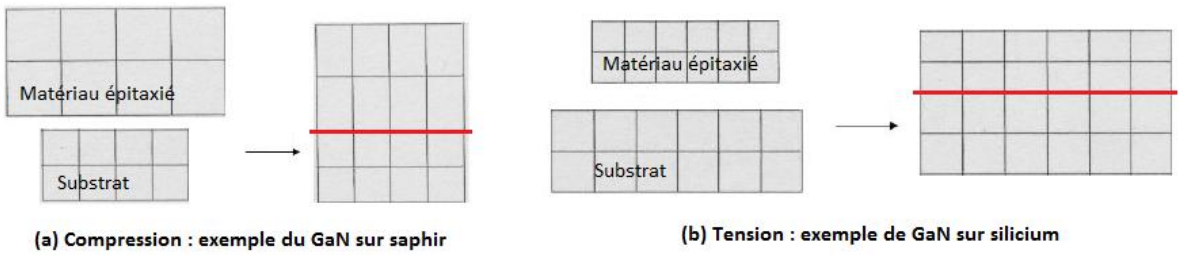


Figure 1.21 - Contraintes en compression (a) et en tension (b) lors d'une hétéroépitaxie.
Quand un matériau épitaxié est de nature différente de celle du substrat, des contraintes apparaissent.

1.2.3.4 Champ électrique interne

Les contraintes induites dans le matériau lors de l'hétéroépitaxie induisent également une polarisation piézoélectrique selon les plans polaires (cf. paragraphe 1.2.1.1). Cette polarisation va alors renforcer ou affaiblir la polarisation spontanée présente naturellement dans les nitrures. En effet, comme l'indique la Figure 1.22, dans le cas d'une croissance d'un matériau de polarité métal, le vecteur de polarisation spontané P_{sp} est orienté vers le substrat. Le vecteur de polarisation piézoélectrique P_{pz} sera, quant à lui, orienté vers le substrat lors d'une contrainte en tension et vers l'extérieur dans le cas d'une contrainte en compression. Globalement, le champ électrique résultant sera amené à diminuer dans le cas d'une compression et à augmenter dans le cas d'une tension (inversement pour la polarité azote). [52]

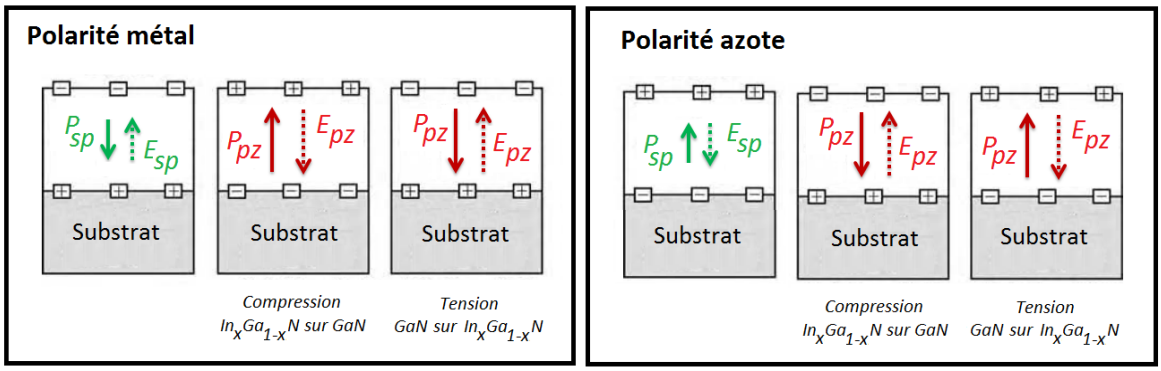


Figure 1.22 - Représentation des charges de surface et des polarisations spontanée et piézoélectrique dans le cas d'hétérostructures d'$In_xGa_{1-x}N$. Issue de [52]
Le champ électrique totale de la structure dépend de la polarité et de la contrainte appliquée.

Dans le cas de couches planaires voire même de fils, de manière à respecter la neutralité du cristal, la polarisation totale est quasiment annulée par des charges de surface ou par des défauts électriquement actifs. Par contre, dans le cas d'hétérostructures de type "puits quantiques", il y a une différence de polarisation entre chaque matériau. C'est comme si des plans de charges de polarisation apparaissaient à chaque interface : un champ électrique interne est engendré. [59] Lorsque l'épaisseur des puits augmente, ce champ sépare spatialement les électrons des trous ; il empêche leurs recombinaisons et réduit par conséquent le rendement quantique interne des DELs. Pour l'$In_xGa_{1-x}N$, l'augmentation d'indium amplifie les contraintes et donc le champ piézoélectrique ; cela expliquerait en partie le phénomène du *green gap* (cf. paragraphe 1.2.3.1). [60]

De plus, nous noterons que le champ électrique modifie les états électroniques et engendre un décalage des transitions optiques vers le rouge ; c'est ce que l'on appelle l'effet Stark. Cette propriété sera à considérer dans les structures à puits quantiques pour contrôler la couleur d'émission lumineuse. [33], [61]

1.2.3.5 Défauts

Lors de la croissance d'un matériau, on crée de nombreux défauts. Dans le cas particulier des nitrures, comme représentés sur la Figure 1.23, on retrouvera les défauts [62]-[66] :

- ponctuels, regroupant les lacunes (A), les interstitiels (B) ainsi que les impuretés (C) : concernant B et C, il s'agit surtout de l'oxygène et du silicium présents en croissance ;
- unidimensionnels, représentés par les fissures et les dislocations : ces dernières sont formées lors de la relaxation plastique du matériau. En effet, lors de l'hétéroépitaxie, deux régimes sont à considérer ; il y a le premier régime, régime élastique où la croissance est dite cohérente : le matériau supporte le champ de contraintes et s'y adapte. Le second régime représente le domaine pour lequel la relaxation plastique de la structure va avoir lieu. Au-delà d'une épaisseur dite critique, l'énergie emmagasinée devient trop importante : il y a alors formation de fissures et de dislocations ;
- bidimensionnels, avec les fautes d'empilement : une séquence cubique s'insère dans le réseau hexagonal ;
- tridimensionnels, caractérisés par les inversions de domaines de polarités : on passe d'une polarité métal à une polarité azote lors de la phase de nucléation ou d'un changement de conditions de croissance.

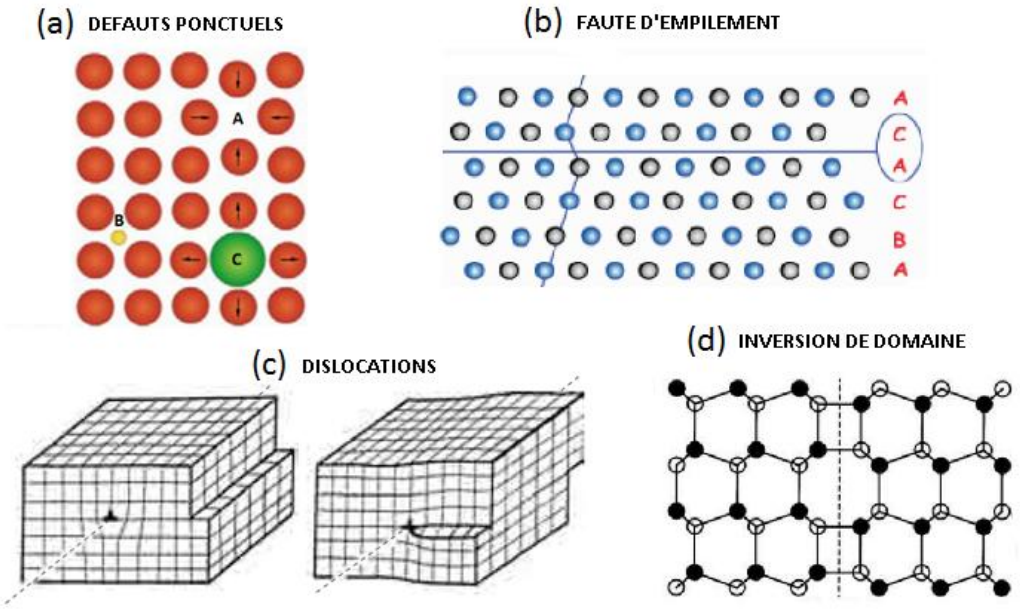


Figure 1.23 - Défauts de structure que présentent les nitrures.
Les défauts peuvent être des défauts ponctuels (a) de type lacune A, interstitiel B ou impuretés C, des fautes d'empilement (b), des dislocations coin ou vis (c) ou des inversions de domaines de polarité (d).

Tous ces défauts sont néfastes aux performances des dispositifs électroniques puisqu'ils limitent leur durée de vie [67] et représentent des centres de recombinaison non radiatifs [68]. Le rendement quantique interne est ici encore fortement impacté. [33]
Dans un second temps, les mécanismes de recombinaison Auger assistés par les défauts pourraient être l'une des causes principales de l'*efficiency droop* observée dans les DELs. [69]
Enfin, nous noterons que dans le cas de l'$In_xGa_{1-x}N$ et lors d'une hétéroépitaxie sur GaN par exemple, l'augmentation d'indium engendre des contraintes supplémentaires : étant donné que le désaccord paramétrique augmente avec x entre les deux matériaux, la densité de dislocations devient plus importante. [70] Lorsque la composition en indium augmente, l'épaisseur critique du dépôt avant la formation de ces défauts diminue (cf. Figure 1.24) : d'après une étude théorique, pour une composition de 40 % d'indium, cette épaisseur n'est que de 1 nm. [71], [72] La chute d'efficacité observée dans le vert sur la Figure 1.19 serait alors expliquée en partie par l'augmentation de dislocations.

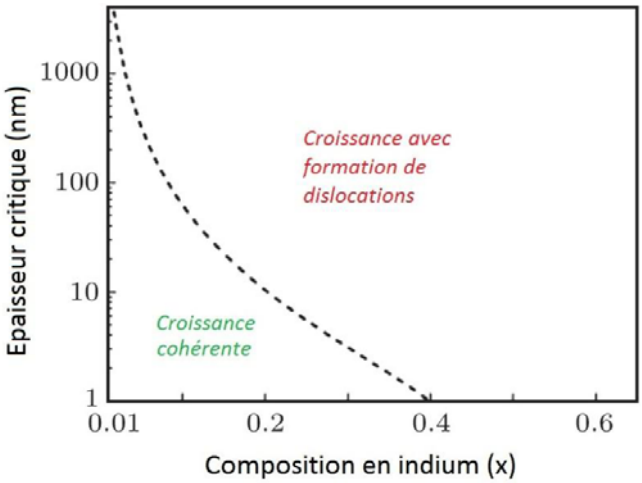


Figure 1.24 - Epaisseur critique de l'$In_xGa_{1-x}N$ en fonction de sa composition. Issue de [72]
Plus la composition en indium augmente dans le GaN, plus l'épaisseur critique avant qu'il n'y ait formation de dislocations diminue.

1.2.3.6 Inhomogénéité de composition

Les propriétés d'un alliage ternaire, notamment dans le cas de l'$In_xGa_{1-x}N$, devraient se trouver entre celles du GaN et de l'InN (limites extrêmes de composition). Cependant, la répartition des éléments III (In et Ga) dans la matrice n'est pas toujours homogène et l'on peut observer une séparation de phases [73]. Comme l'indique le diagramme de phases (cf. Figure 1.25) trois principaux domaines sont observables :

- au-dessus de la courbe binodale : le matériau est stable,
- en-dessous de la courbe spinodale (appelée aussi bande interdite de solubilité) : le matériau est instable, il tend à se décomposer et plusieurs phases coexistent,
- entre la courbe spinodale et binodale : le matériau est métastable ; autrement dit, pour une quelconque perturbation, par exemple la création d'une dislocation, ce dernier devient instable. [74]

Pour la plupart des compositions, l'$In_xGa_{1-x}N$ est donc instable aux températures de croissance habituelles (T < 980°C) et à température ambiante. Or, toutes les DELs d'aujourd'hui sont fabriquées avec de l'$In_xGa_{1-x}N$ à faible composition (x < 0,3). Il faut en réalité tenir compte du substrat et du paramètre de maille qu'il impose. Il a été montré théoriquement que dans le cas de couches contraintes de manière cohérente, la solubilité de l'InN dans le GaN atteint 35 % à température ambiante (cf. Figure 1.26). La contrainte appliquée dans le domaine élastique réduirait alors les vecteurs de force responsables de la démixtion. [75]

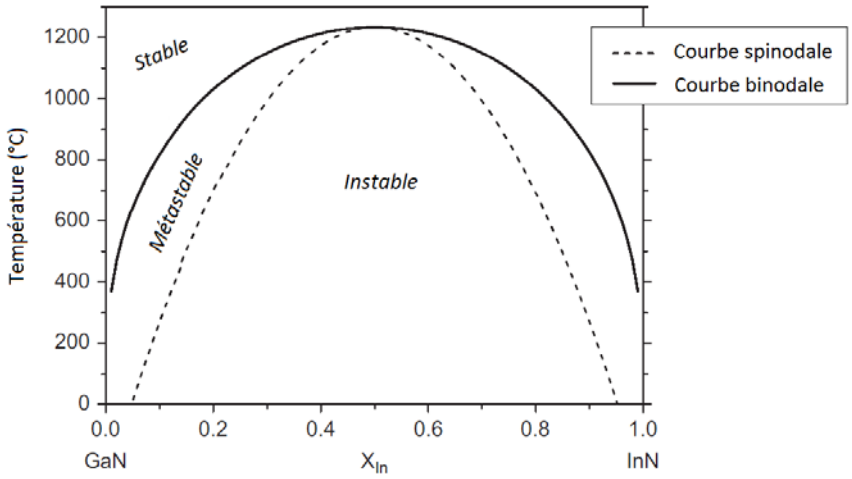


Figure 1.25 - Diagramme de phase de l'$In_xGa_{1-x}N$. Issue de [74]
L'$In_xGa_{1-x}N$ est un matériau stable à très haute température. En abaissant cette dernière, il deviendra métastable (instable à la moindre perturbation) puis instable.

La séparation de phases est due à de nombreux facteurs. [74] Notamment, la différence importante de paramètres de maille entre l'InN et le GaN implique qu'une solution solide aura tendance à donner une phase riche en indium et une phase riche en gallium. Il semblerait que les défauts créés lors de la croissance tels que les dislocations constituent des sites privilégiés pour l'incorporation de l'indium. [76], [77] Aussi, une différence d'enthalpie de formation entre les deux composés provoquerait une forte ségrégation de l'indium en surface du matériau. [78]-[80]

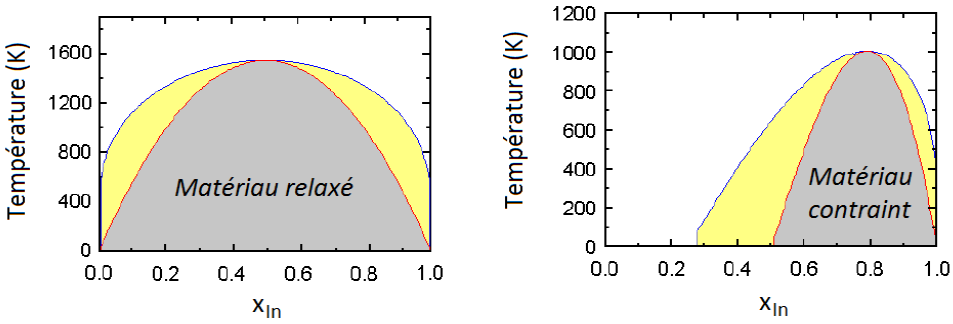


Figure 1.26 - Diagramme de phase de l'$In_xGa_{1-x}N$ würtzite dans le cas d'un matériau relaxé (gauche) et contraint (droite). Issue de [75]
Dans le cas où l'$In_xGa_{1-x}N$ est contraint et qu'aucune relaxation plastique n'a eu lieu, il est possible d'atteindre une solubilité de l'InN dans le GaN de 35 % environ à température ambiante.

La distribution inhomogène d'indium liée à la séparation de phase influe fortement sur les performances des DELs. Même si, à faible échelle, elle joue un rôle positif sur le rendement quantique externe en piégeant les porteurs [74], [81], à plus grande échelle, elle créerait des défauts et un champ local supplémentaire qui diminuerait le coefficient de recombinaison radiative [55]. Elle serait donc elle aussi responsable en partie du *green gap* présenté en Figure 1.19.

1.2.3.7 Evaporation de l'indium à haute température

Une dernière limitation de l'$In_xGa_{1-x}N$ pour la réalisation de lampes blanches à base de DELs nitrures est la difficulté d'incorporer de l'indium dans le GaN. L'InN possède une faible stabilité thermique par rapport au GaN (cf. paragraphe 1.2.1.4) car sa pression de vapeur saturante est plus élevée. A partir d'une température de croissance MBE de 620°C, une évaporation de l'indium a été observée et conduit à une faible incorporation de ce dernier dans l'alliage (cf. Figure 1.27). [76], [78]

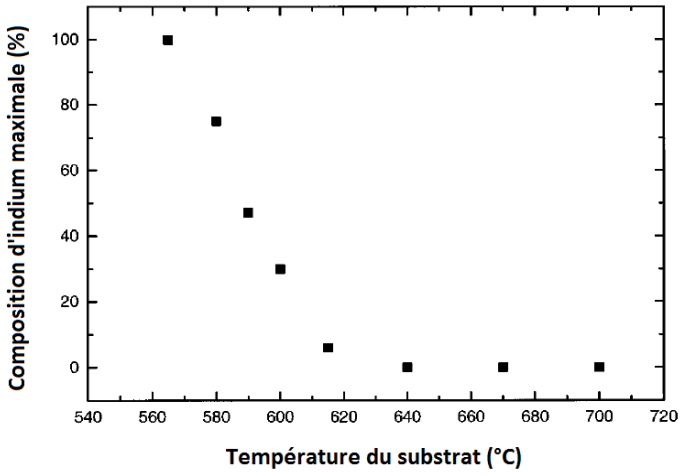


Figure 1.27 - Evolution de la composition x en indium en fonction de la température du substrat lors de la croissance MBE de couches d'$In_xGa_{1-x}N$. Issue de [82]
A partir d'une température de croissance de 620°C, l'indium s'évapore du matériau épitaxié.

Il y a donc un conflit entre le besoin de faire croître le matériau à haute température pour obtenir un matériau homogène avec une qualité cristalline satisfaisante et le besoin d'abaisser la température pour incorporer plus d'indium. C'est aussi l'une des causes de l'absence de DELs vers 575 nm (*green gap*) : la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$ à forte composition d'indium et de bonne qualité est donc un véritable challenge.

1.3 Une alternative aux limitations de l'$In_xGa_{1-x}N$: les nanofils

De manière à obtenir de l'$In_xGa_{1-x}N$ de haute qualité et avec une composition variable en indium, une approche à base de nanofils peut être considérée. Dans cette partie, nous allons tout d'abord voir comment il est possible de les faire croître et de les utiliser dans des dispositifs à base de DELs. Nous discuterons enfin des avantages technologiques que peuvent offrir les propriétés de ces nano-objets.

1.3.1 Croissance de nanofils

La croissance de matériaux passe par la mise en présence d'un support (substrat) avec des espèces chimiques sous forme solide, liquide ou gazeuse. Dans certaines conditions de pression et de température, il y a un empilement d'atomes de manière ordonnée : c'est ce que l'on appelle l'épitaxie. Dans cette partie, nous décrirons brièvement les principales techniques de croissance existantes, le mécanisme de réaction qui se déroule dans le cas particulier de l'épitaxie en phase vapeur ainsi que les différentes méthodes utilisées pour l'élaboration des nanofils.

1.3.1.1 Techniques de croissance

Les principales techniques utilisées pour la croissance de nanofils nitrures sont l'Epitaxie par Jets Moléculaires ou Molecular Beam Epitaxy (MBE), l'Epitaxie en Phase Vapeur aux organométalliques ou Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) et l'Epitaxie en Phase Vapeur aux Hydrures ou Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE). La MBE consiste à mettre en présence, sous ultravide, un jet de molécules en éléments III formées à partir de l'évaporation de sources solides avec un substrat chauffé. L'élément V est amené sous forme gazeuse à partir du NH_3 ou directement à l'aide d'un plasma. Les quantités d'espèces utilisées sont faibles et induisent des vitesses de croissance de l'ordre de 1 $\mu m.h^{-1}$. On peut considérer que les atomes se déposent un par un sur la surface : des analyses in-situ permettent de suivre les différentes étapes de la croissance. La MOCVD utilise des composés organiques pour les précurseurs III dans une enceinte chauffée à haute température sous pression réduite. Elle nécessite un fort apport en élément V (ammoniac) dont une grande partie n'est pas consommée. Elle présente des vitesses de croissance de quelques $\mu m.h^{-1}$. La HVPE utilise la réaction chimique de chlorures (éléments III métalliques) avec de l'ammoniac (élément V) généralement à pression atmosphérique dans une enceinte chauffée à haute température. Il s'agit d'une technique peu couteuse qui présente de fortes vitesses de croissance (jusqu'à 100 $\mu m.h^{-1}$). Néanmoins, cette technique a été très peu développée dans l'industrie car il est difficile d'obtenir des interfaces abruptes nécessaires à la réalisation d'hétérostructures. [76], [83]

1.3.1.2 Mécanisme de réaction en épitaxie en phase vapeur

Dans le cas particulier d'un dépôt chimique en phase vapeur, une cinétique de croissance peut être décrite suivant quatre étapes : lorsqu'un flux de gaz arrive au dessus d'un substrat dans une enceinte de réaction, des molécules vont s'adsorber en surface, diffuser puis se décomposer de manière à ce que certains atomes contribuent à la croissance du film, les autres se désorbent. Nous noterons qu'une grande partie du flux gazeux ne réagit pas avec le substrat (environ 90 %); il sera évacué du réacteur avec les molécules décomposées (cf. Figure 1.28).

1.3.1.3 Méthodes d'élaboration de nanofils

Quelle que soit la technique de croissance utilisée, trois principales méthodes d'élaboration de nanofils sont actuellement utilisées : la croissance assistée par catalyseur, la croissance auto-organisée ainsi que la croissance sélective.

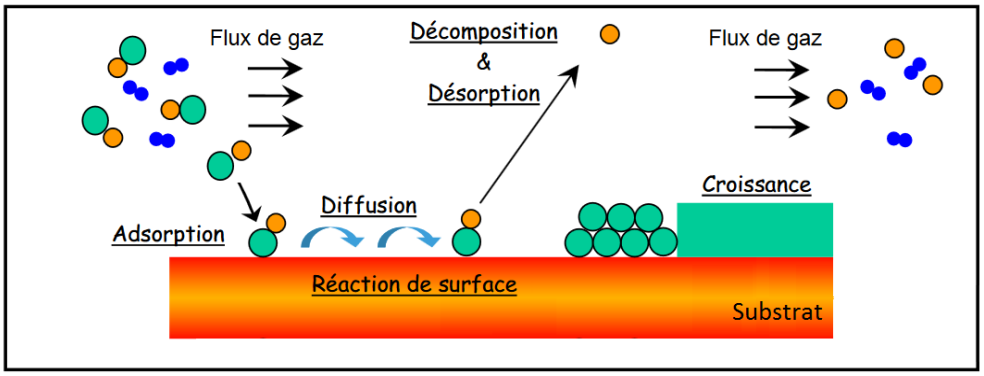


Figure 1.28 - Mécanisme de réaction de dépôt chimique en phase vapeur.
Les molécules provenant du flux de gaz s'adsorbent, diffusent puis se décomposent pour participer à la croissance ou se désorber.

- **Croissance assistée par catalyseur**

La croissance assistée par catalyseur fait intervenir un métal ou un alliage métallique bien approprié. Dans le cas où il est composé des précurseurs III, on parlera d'autocatalyse. [84], [85] Mais, il peut aussi être déposé préalablement sur un substrat : lors de la croissance, en augmentant la température, il va rester à l'état solide ou passer à l'état liquide. Après introduction des gaz dans l'enceinte de réaction, on assistera à une croissance vapeur-solide-solide (VSS) ou à une croissance vapeur-liquide-solide (VLS). Le schéma de principe d'un mécanisme VLS est représenté sur la Figure 1.29 (a). Selon la technique utilisée, la croissance du fil peut s'effectuer selon trois possibilités : soit on assiste à la diffusion directe des espèces gazeuses à travers la goutte (flèche noire), soit les ad-espèces peuvent s'adsorber puis diffuser au niveau de la gouttelette pour s'incorporer au niveau de l'interface liquide solide (flèches rouges), soit les molécules gazeuses s'adsorbent, diffusent à la surface du substrat et le long du fil pour s'incorporer ici encore à l'interface (flèches bleues). [86], [87]

- **Croissance auto-organisée**

La croissance auto-organisée se déroule suivant le même principe que la croissance assistée par catalyseur liquide sauf qu'il n'y a pas présence de métal. Elle évite donc l'étape de dépôt du catalyseur et son incorporation éventuelle dans les fils qui peut conduire à des centres de recombinaison non-radiatifs. Il s'agit d'une croissance gouvernée par la diffusion des adatomes en surface du substrat jusqu'au sommet du nanofil, par l'adsorption directe au sommet du fil et par la désorption sur ses surfaces libres (cf. Figure 1.29 (b)). [88], [89]

- **Croissance sélective**

La croissance sélective ou Selective Area Growth (SAG), qui ne fait pas non plus intervenir de catalyseur, est réalisée à l'aide de masques diélectriques. Elle permet de faire croitre le matériau au niveau d'ouvertures préalablement formées dans le masque. La taille et la position des nanofils sont ainsi contrôlées. En HVPE, pour des températures de croissance suffisantes, la sélectivité s'explique par l'adsorption directe dans les ouvertures du masque. Pour les autres techniques de croissance, la sélectivité s'explique par la diffusion des espèces sur le masque puis sur les facettes du fil (cf. Figure 1.29 (c)). [90]-[93]

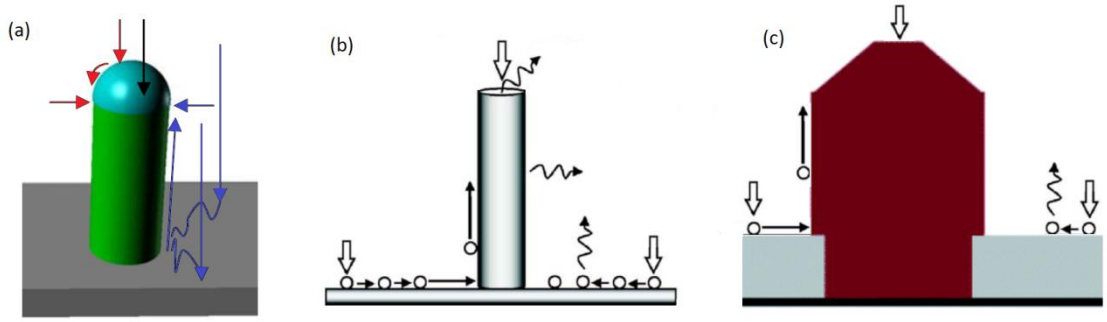


Figure 1.29 - Mécanismes de croissance assistée par catalyseur liquide (a), auto-organisée (b) et sélective (c). Issue de [86], [88], [94]

1.3.2 Emission de lumière : application aux DELs

Les nanofils sont des supports de choix pour l'hétéroépitaxie (cf. paragraphe 1.3.3.2). Pour la réalisation de DELs, deux choix sont offerts : une architecture axiale ou radiale. En effet, la zone active peut être déposée selon l'axe c (cf. Figure 1.30 (a)) [95], [96] ainsi que perpendiculairement à l'axe c (cf. Figure 1.30 (b)) [97]-[99]. Dans ce dernier cas, on parlera de structure cœur - coquille.

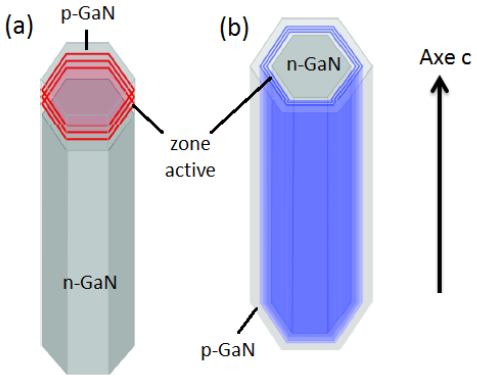


Figure 1.30 - Hétérostructures axiale (a) et radiale (b).
La zone active (puits quantiques) de la DEL peut être déposée sur le sommet du fil ou sur ses facettes latérales ; les propriétés d'émission de lumière qui en découleront seront alors totalement différentes.

Bien évidemment, chacune de ces structures possède ses avantages et ses inconvénients que nous développerons au paragraphe 1.3.3. Mais, nous pouvons d'ores et déjà pressentir que, dans une structure cœur - coquille, la surface de la zone active est plus importante ; il s'en suit une augmentation de puissance de lumière émise par unité de surface du substrat ou une puissance lumineuse égale pour une densité de courant réduite limitant l'*efficiency droop*. Enfin, cette structure permet de s'affranchir de la polarité (le plan m étant non polaire) et donc de l'effet néfaste du champ électrique interne. En contrepartie, étant donné que la surface est plus importante à l'interface cœur - coquille, la relaxation des contraintes n'est pas aussi efficace que dans le cas d'une structure axiale. La formation de dislocations a lieu pour des épaisseurs de matériau bien plus faibles. Il faut aussi prendre en compte le fait que les contacts électriques sont plus délicats à réaliser dans le cas d'une structure radiale [100].

1.3.3 Avantages technologiques des nanofils

Les nanofils présentent de nombreux atouts par rapport aux couches planaires nitrures : ils possèdent une prédisposition naturelle à l'extraction de lumière, une relaxation efficace des contraintes ainsi que des facettes non polaires. De plus, ils peuvent être adaptés à des systèmes flexibles.

1.3.3.1 Prédisposition naturelle à l'extraction de lumière

De nombreuses études portent sur l'amélioration du rendement d'extraction de la lumière des couches planaires qui, rappelons-le, n'atteint que 5 % si rien n'est fait (cf. paragraphe 1.2.3.2). Aujourd'hui, elles permettent d'atteindre des valeurs proches de 80 % mais en contrepartie de nombreuses étapes technologiques sont nécessaires. [46]

Les nanofils, s'ils sont suffisamment petits (r < 50 nm), offrent naturellement une meilleure extraction de la lumière. En effet, si l'on considère un ensemble de nanofils de faible dimension, il est possible de traiter le milieu comme un milieu homogène auquel on associe un indice optique effectif plus faible que dans le cas du massif. En une seule étape technologique, l'angle critique donné dans l'équation 1.12 est donc augmenté. Dans le cas d'une structure axiale comme présentée sur la Figure 1.31, des simulations ont montré qu'un rendement d'extraction d'environ 40 % peut être obtenu si l'on considère un facteur de remplissage de nanofils de 23 %, valeur typique d'échantillons de nanofils obtenus par MBE. [101]

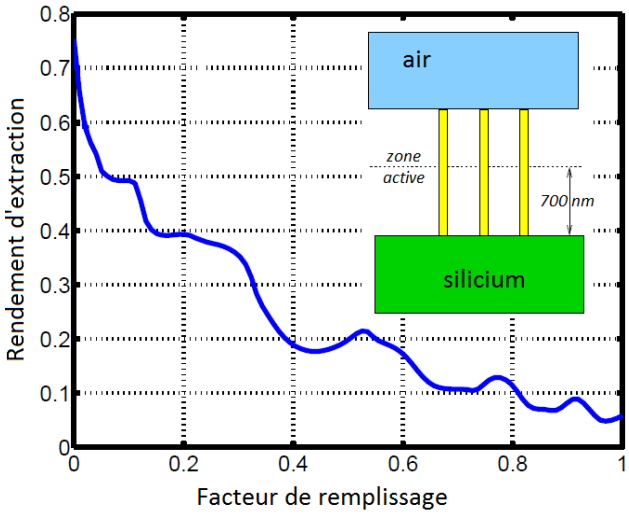


Figure 1.31 - Rendement d'extraction théorique de la lumière en fonction du facteur de remplissage de nanofils à structure axiale. Issue de [101]
Pour un facteur de remplissage de 23 % typiquement observée lors de la croissance de nanofils par MBE, les nanofils présentent un rendement d'extraction d'environ 40 %.

Dans le cas de nanofils de rayons plus importants [102]-[104] (quelques centaines de nanomètres) voire même de microfils [105], [106], il est possible d'observer un guidage de la lumière. On assiste alors à une émission plus directionnelle et donc à une extraction plus aisée.

1.3.3.2 Relaxation efficace des contraintes

Nous l'avons vu au paragraphe 1.2.3.3, les différences de propriétés structurales et thermiques entre le matériau épitaxié et le substrat engendrent des contraintes. Ces dernières peuvent se relaxer de deux manières : élastique ou plastique.

Dans le cas où les nanofils présentent un rapport de forme (rapport hauteur sur diamètre) suffisamment important, une étude a montré que les surfaces libres permettaient une relaxation des contraintes purement élastique et donc sans création de défauts. En effet, des mesures optiques et structurales réalisées sur des nanofils de GaN gravés à partir d'une couche indiquent que, quelle que soit la contrainte imposée par le substrat, les fils reviennent à leur état standard pour des longueurs supérieures à 300 nm (cf. Figure 1.32). Qu'il s'agisse d'une croissance sur silicium (contrainte en tension) ou d'une croissance sur saphir (contrainte en compression), le paramètre de maille c atteint la valeur de 5,185 Å, valeur d'un matériau non contraint. [107]

Dans le cas de microfils, les dislocations seront bien présentes à la base du fil mais s'incurveront pour disparaître en surface latérale ; elles ne se propageront pas le long du fil. [108]

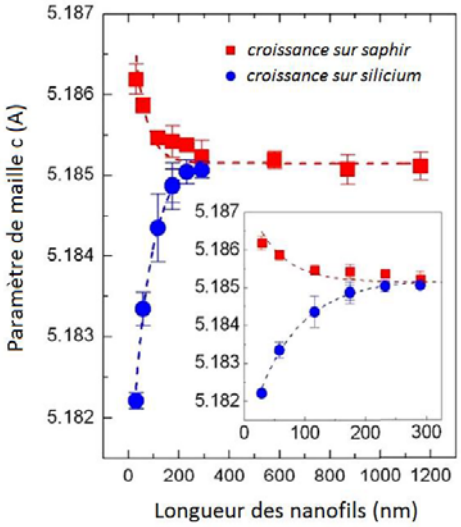


Figure 1.32 - Evolution du paramètre de maille c de nanofils GaN selon leur longueur. Issue de [107]
Pour des longueurs de nanofils supérieures à 250 nm, le paramètre de maille des nanofils de GaN atteint la valeur d'un matériau non contraint : on assiste à une relaxation élastique.

Les principaux avantages des nanofils que l'on peut extraire d'une relaxation efficace des contraintes sont : l'utilisation de substrats à bas coût, la croissance d'hétérostructures libres de défauts ainsi qu'une potentielle solution au *green gap*. Ces points vont maintenant être développés.

- **Utilisation de substrats bas coût**

Nous l'avons vu au paragraphe 1.2.3.3, le GaN est principalement épitaxié sur saphir et sur SiC. Les substrats GaN sont coûteux et de faible taille et ceux en silicium présentent des désaccords paramétrique et thermique avec le GaN engendrant d'importants défauts. La relaxation efficace des contraintes dans les nanofils permettrait alors la croissance sur substrat silicium qui présentent de grande dimension, un faible coût et une bonne conductivité. [109] Contrairement au saphir qui est isolant, le contact électrique pourrait donc se faire directement.

❖ **Obtention d'hétérostructures exemptes de défauts**

Dans le cas de DELs nitrures, on épitaxie des puits quantiques d'$In_xGa_{1-x}N$ sur du GaN. Or, ces derniers présentent des dislocations à partir d'une certaine épaisseur critique dont les valeurs, dans le cas de couches planaires, sont données dans la littérature [71] (cf. paragraphe 1.2.3.5).

Lors d'une hétéroépitaxie axiale de nanofils de rayon suffisamment faible, des calculs ont montré que l'on pouvait repousser les valeurs de l'épaisseur critique (cf. Figure 1.33). Prenons un exemple : sachant qu'un désaccord de maille entre l'InN et le GaN est d'environ 11 % pour une croissance selon l'axe c, il est possible de considérer un désaccord de 1,1 % tous les Δx = 0,1. Un ternaire composé de 40 % d'indium (émission dans le rouge) présentera donc un désaccord avec le GaN d'environ 4,5 %. Il sera alors possible d'obtenir des puits quantiques d'$In_{0.4}Ga_{0.6}N$ d'une épaisseur typique de 2-3 nm sans aucun défaut si le nanofil de GaN possède un rayon de 50 nm. [110]
En revanche, nous noterons que dans le cas d'une hétéroépitaxie radiale (cf. Figure 1.34 (a)), les prédictions sont moins favorables : pour un rayon de cœur GaN de 50 nm, la coquille devra posséder une épaisseur critique inférieure au nanomètre et ceci, pour 20 % d'indium seulement. Néanmoins, on constate qu'en réduisant le rayon du cœur, l'épaisseur de la coquille peut être augmentée : contrairement aux couches planaires, le cœur pourra être déformé, l'énergie stockée ne sera pas suffisante pour engendrer des dislocations. Nous noterons que dans le cas d'une croissance d'une coquille de GaN sur un cœur d'$In_xGa_{1-x}N$, les résultats sont similaires (cf. Figure 1.34 (b)). [111]

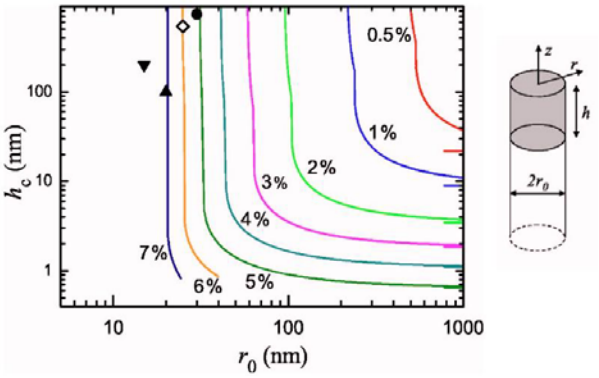


Figure 1.33 - Détermination de l'épaisseur critique h_c et du rayon d'un matériau hétéroépitaxié axialement sur un nanofil avant l'apparition d'une dislocation pour différents désaccords de maille. Issue de [110]
Pour une croissance axiale d'un puits quantique, il est possible d'hétéroépitaxier de l'$In_{0.4}Ga_{0.6}N$ sur une épaisseur typique de 2-3 nm de GaN sans aucun défaut si le nanofil a un rayon r_0 inférieur à 50 nm.

L'intérêt d'une relaxation efficace des contraintes dans les nanofils permettrait dans ce cas d'améliorer le rendement quantique interne : l'absence de champ piézoélectrique favorise les recombinaisons radiatives et l'absence de dislocations empêcherait les recombinaisons non radiatives de type Auger assistées par les défauts. Une étude a en effet montré que le coefficient de recombinaison Auger pour les structures sans défaut était deux ordres de grandeurs inférieurs à celui d'hétérostructures 2D. [112]

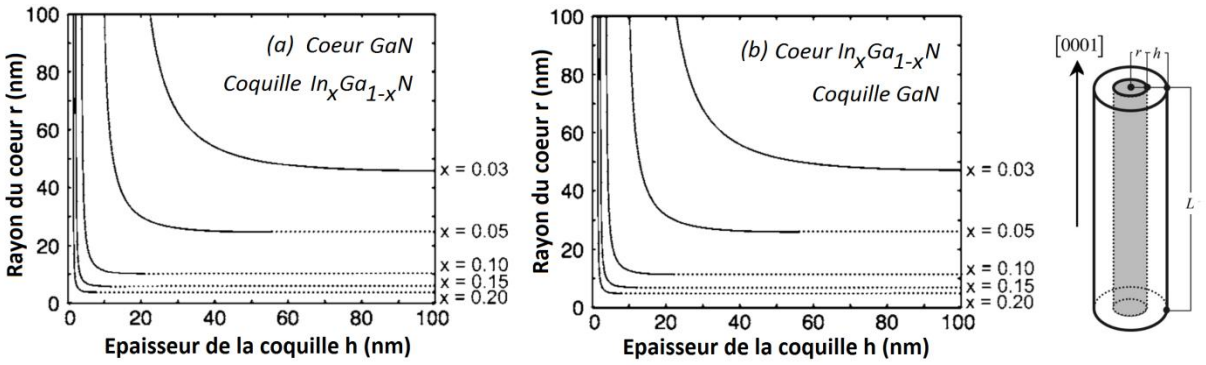


Figure 1.34 - Détermination des dimensions critiques dans le cas de deux hétérostructures radiales de type $In_xGa_{1-x}N$ / GaN ou GaN / $In_xGa_{1-x}N$ pour différentes compositions en indium. Issue de [111]
Dans le cas d'une croissance radiale et pour un rayon de cœur GaN de 50 nm (a), la coquille d' $In_xGa_{1-x}N$ devra posséder une épaisseur critique inférieure au nanomètre pour 20 % d'indium seulement.

- **Solution au *green gap***

Pour réaliser des lampes blanches à DELs à base de nitrures, il faut pouvoir incorporer jusqu'à 40 % d'indium environ dans les structures. Or, dans le cas de structures planaires, il y a une perte importante d'efficacité au delà de 575 nm (cf. paragraphe 1.2.3.1). L'absence de DELs à forte composition d'indium s'explique par l'augmentation de dislocations ainsi que par la séparation de phases. A cela s'ajoute l'effet du champ électrique interne.

En l'absence de relaxation plastique, les dislocations au sein du matériau ne devraient plus être présentes (cf. paragraphe 1.2.3.5) et la solubilité de l'InN dans le GaN devrait être améliorée à température ambiante (cf. paragraphe 1.2.3.6). C'est ce que semblent montrer les études réalisées sur des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ épitaxiés par HVPE : l'accommodation des contraintes dans le domaine élastique ainsi que la faible température de croissance ont permis de couvrir toute la gamme de composition en indium. Pour des concentrations d'indium inférieures à 70 %, des images réalisées par Microscopie Electronique à Transmission n'indiquent pas de forts contrastes ni de dislocations traversantes aussi apparentes que dans les couches (cf. Figure 1.35). [113]

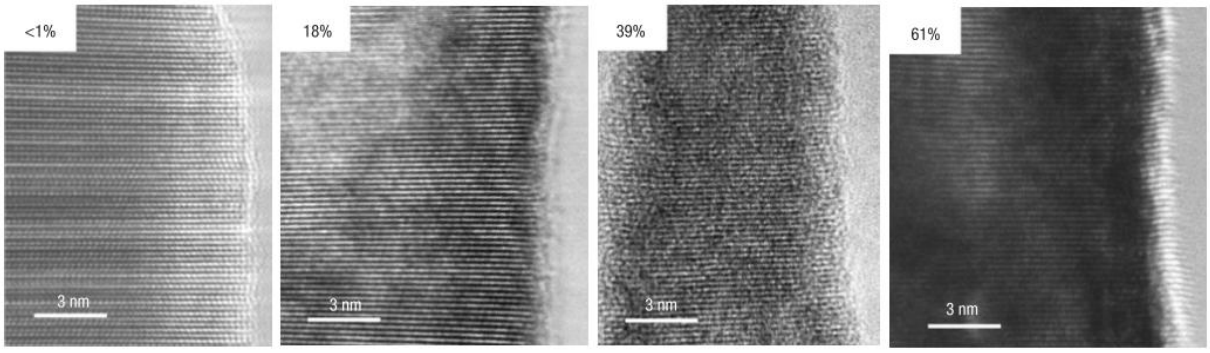


Figure 1.35 - Images par Microscopie Electronique à Transmission de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ épitaxiés par HVPE. Issue de [113]
Pour des compositions inférieures à 70 %, le matériau ne présente pas de dislocations traversantes comme dans les couches.

De la même manière, si les contraintes sont réduites, le champ électrique interne et particulièrement celui lié à la polarisation piézoélectrique diminue. Une étude réalisée sur des hétérostructures axiales GaN / AlN montre une réduction de l'effet Stark par rapport aux hétérostructures planaires : ce serait dû à une réduction de l'effet piézoélectrique. [114]

1.3.3.3 Facettes non polaires

Les principaux substrats disponibles pour la croissance de nitrures donnent lieu à une croissance selon l'axe c. Or, suivant cet axe, les couches à base de nitrures présentent un champ électrique interne qui diminue le rendement quantique interne (cf. paragraphe 1.2.3.3). Dans le cas des nanofils, nous venons de voir que les hétérostructures axiales permettent de diminuer fortement la polarisation piézoélectrique (cf. paragraphe 1.3.3.2). Mais, il faut savoir que les hétérostructures radiales épitaxiées selon le plan m (plan ne présentant pas de polarité) permettent de s'affranchir totalement de la polarisation piézoélectrique (cf. Figure 1.36) mais aussi de la polarisation spontanée. [115]-[117]

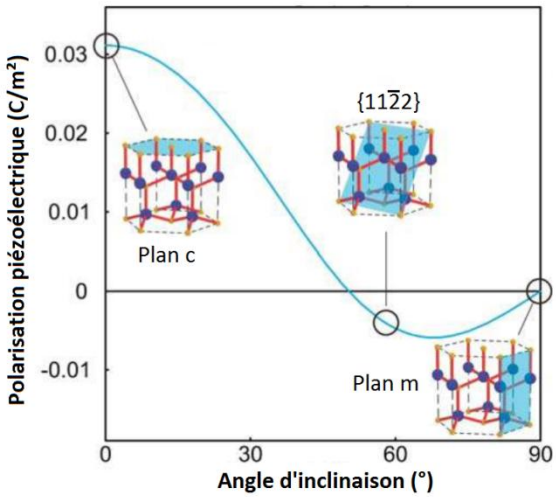


Figure 1.36 - Polarisation piézoélectrique selon l'orientation cristallographique des nitrures. [116]
Le plan m (plan non polaire) permet de s'affranchir, dans ce cas, des effets de polarisation piézoélectrique mais aussi de polarisation spontanée.

1.3.3.4 Adaptation à des systèmes flexibles

Il est possible d'imaginer des luminaires ou des écrans flexibles constitués avec des DELs. Plusieurs tentatives ont été engagées pour fabriquer ces dernières à base de nitrures sous forme de couches minces. Cependant, la fabrication de tels dispositifs est un vrai challenge et, pour améliorer leur flexibilité, il est avantageux de réduire les dimensions des éléments actifs. Très récemment, une équipe de chercheurs a proposé une technologie innovante : réaliser une DEL avec des nanofils nitrures sous forme de cœur - coquille qui émettent dans le vert et dans le bleu. Ils sont épitaxiés par MOCVD et encapsulés dans une matrice de polymère (cf. Figure 1.37). Les contacts sont réalisés grâce à une couche de Titane et d'Or (Ti /Au) au niveau du substrat et grâce à des nanofils d'argent au sein de la structure permettant de la rendre totalement transparente. [118]
Les nanofils offrent donc finalement de belles perspectives pour les dispositifs du futur.

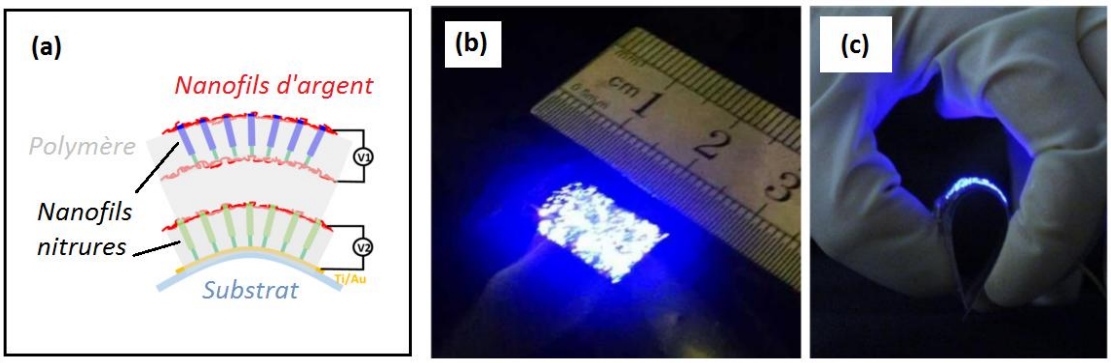


Figure 1.37 - Schéma de principe (a) et photographies (b) et (c) d'une DEL flexible réalisée à base de nitrures sous forme de nanofils. Issue de [118]
La faible dimension des nanofils couplée à une matrice de polymère permet d'améliorer la flexibilité de DELs bleues et vertes.

1.4 Conclusion du Chapitre 1

Les recherches portant sur la réalisation de DELs se développent fortement car elles sont l'avenir de notre éclairage. Elles présentent un fort potentiel en termes d'efficacité lumineuse, de température de couleur et d'indice de rendu de couleurs. Cependant, la perte d'efficacité liée aux phosphores ainsi que le risque sanitaire dû à la forte proportion de bleu dans les technologies actuelles de lampes à DELs blanches nous amènent à considérer le mélange additif de couleurs. Notamment, la technologie RVB à base de nitrures permettrait d'améliorer la stabilité et le vieillissement d'un tel système. Les nitrures possèdent des propriétés optoélectroniques et optiques remarquables mais leurs propriétés structurales, mécaniques, thermiques et thermodynamiques sont à prendre en compte car elles diminuent considérablement le rendement quantique externe des DELs. L'utilisation de nanofils représente alors une alternative puisqu'elle répond particulièrement aux problématiques de coûts, d'extraction de lumière et de *green gap*.

Bibliographie du Chapitre 1

[1] M. Piquemal, “Non, l’ampoule à filament n'a pas disparu,” *Libération*, 2014. [Online]. Available: http://www.liberation.fr/futurs/2014/07/25/non-l-ampoule-a-filament-n-a-pas-disparu_1070288.

[2] M. Combe, “L’interdiction des ampoules halogènes repoussée à 2018,” *Natura Sciences*, 2015. [Online]. Available: http://www.natura-sciences.com/energie/interdiction-ampoules-halogenes-report859.html.

[3] Ademe, “Bien choisir son éclairage,” 2015.

[4] N. Grandjean, “Le principe de fonctionnement des LED blanches et les développements futurs,” *Bulletin 1: Revue specialisée d’Electrosuisse et de l'AES*, no. 1, pp. 23–28, 2014.

[5] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, 5e Edition. Paris: Dunod, 2004, pp. 1–826.

[6] S. Nakamura and S. F. Chichibu, *Introduction to Nitride Semiconductor Blue Laser and Light Emitting Diodes*. CRC Press, 2000, pp. 1 – 372.

[7] E. Rosencher and B. Vinter, *Optoélectronique*, Seconde éd. Paris: DUNOD, 2002, pp. 1 – 621.

[8] B. Damilano, J. Brault, A. Dussaigne, and J. Massies, “Diodes électroluminescentes blanches pour l’éclairage,” *Image la Phys. CNRS*, pp. 86–91, 2006.

[9] L. Massol, *Les LED pour l’éclairage. Fonctionnement et performances. Critères de choix et mise en oeuvre*. Paris: DUNOD, 2012, pp. 1–275.

[10] ANSES, “Effets sanitaires des systèmes d’éclairage utilisant des diodes électroluminescentes (LED),” 2010.

[11] Toyoda Gosei Corporation, *General LED catalogue*. 2000.

[12] U.S. Department of Energy, “Energy Efficiency of White LEDs,” 2009.

[13] U.S. Department of Energy, “Solid-State Lighting Research and Development: Multi-Year Program Plan,” 2012.

[14] U.S. Department of Energy, “Energy Efficiency of LEDs,” 2013.

[15] A. Deneyer, P. D'Herdt, B. Deroisy, B. Roisin, M. Bodart, and Deltour J., "Guide pratique et technique de l'éclairage résidentiel," 2011.

[16] L. Valdès, "Interdiction des halogènes: par quoi les remplacer?," *Metronews*, 2015. [Online]. Available: http://www.metronews.fr/conso/interdiction-des-halogenes-faut-il-opter-pour-les-lampes-a-economie-d-energie-ou-les-led/modq!SunhB1XMwEdE/.

[17] Generalux, *Generalux catalogue*. 2015, pp. 1–168.

[18] OSRAM, *Catalogue lampes LED*. 2015, pp. 1–33.

[19] Philips, *Lighting Catalog*. 2013, pp. 1–163.

[20] Enertech, "L'éclairage par LEDs," 2003.

[21] Cree, *XLamp CXA1304 LED Product Family Data Sheet*. 2016, pp. 1–30.

[22] M. Fontoynont, J. P. Miras, M. Angelini, J. Chanussot, C. Marty, G. Duchêne, L. Novakovski, K. Makita, and T. Moriyama, "Une lampe à LED pour éclairer La Joconde: détail des innovations techniques (Lampe TOSHIBA - 2013)," 2013.

[23] K. A. Bulashevich, A. V Kulik, and S. Y. Karpov, "Optimal ways of colour mixing for high-quality white-light LED sources," *Phys. Status Solidi*, vol. 212, no. 5, pp. 914–919, 2015.

[24] Electro-Matériel, "LED – expliquée simplement. La technologie LED - le savoir-faire théorique et pratique," 2015.

[25] Ademe, "L'éclairage à diodes électroluminescentes (LED)," 2014.

[26] S. Fabrégat, "Lampes LED : meilleures pour l'environnement, mais pas pour la santé ?," *Actu environnement*, 2014. [Online]. Available: http://www.actu-environnement.com/ae/news/lampes-led-environnement-sante-consommation-energie-fluo-compactes-22748.php4.

[27] O. Comstock and K. Jarzomski, "LEB bulb efficiency expected to continue improving as cost declines," *U.S. Energy Information Administration*, 2014. [Online]. Available: https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.cfm?id=15471.

[28] C. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, "Zinc-blende - wurtzite polytypism in semiconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 16, pp. 10086–10097, 1992.

[29] C. Stampfl and C. G. Van De Walle, "Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 8, pp. 5521–5535, 1999.

[30] A. D. Hanser, E. A. Preble, L. Liu, T. L. Clites, and K. R. Evans, "Non-polar and semi-polar GaN substrates, devices, and methods for making them, US0077727874B2," US0077727874B2, 2010.

[31] A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, M. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer, and J. E. Northrup, "Determination of Wurtzite GaN Lattice Polarity Based on Surface Reconstruction," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 17, pp. 2114–2116, 1998.

[32] P. Alpay, O. Ambacher, P. M. Asbeck, J. Bernhole, P. Boguslawski, R. Butté, M. V. S. Chandrashekhar, V. Cimalla, N. Grandjean, D. Jena, G. Koley, J. Leach, J. Mantese, H. Morkoc, J. Singh, M. Singh, M. G. Spencer, C. I. Thomas, Y.-R. Wu, and E. T. Yu,

"Polarization Effects in Semiconductors: From Ab Initio Theory to Device Applications," C. Wood and D. Jena, Eds. New-York: Springer, 2008, pp. 1–515.

[33] N. Grandjean and J. Massies, "Les nitrures d'éléments III: des semiconducteurs III-V singuliers?," *Image la Phys. CNRS*, pp. 28–35, 2001.

[34] D. W. Palmer, "Electronic Energy Levels in Group-III Nitrides," in *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, P. Bhattacharya, R. Fornari, and H. Kamimuran, Eds. Amsterdam: Elsevier, 2011, pp. 390–447.

[35] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, "Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides," *Phys. Rev. B*, vol. 56, no. 16, pp. R10024–10027, 1997.

[36] A. Polian, M. Grimsditch, and I. Grzegory, "Elastic constants of gallium nitride," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, p. 3343, 1996.

[37] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, "Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN," *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 24, pp. 310–326, 1996.

[38] H. Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices: Materials, Properties, Physics and Growth, Volume 1*. WILEY-VCH, 2008, pp. 1–1152.

[39] S. Aldridge and A. J. Downs, *The group 13 Metals Aluminium, Gallium, Indium and Thallium. Chemical Patterns and Peculiarities*. Wiley, 2011, pp. 1–726.

[40] J. J. Hopfield, "Fine Structure in the Optical Absorption Edge of Anisotropic Crystals," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 15, pp. 97–107, 1960.

[41] M. Leroux, B. Beaumont, N. Grandjean, P. Lorenzini, S. Haffouz, P. Vennegues, J. Massies, and P. Gibart, "Luminescence and reflectivity studies of undoped , n- and p-doped GaN on (0001) sapphire," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 50, pp. 97–104, 1997.

[42] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies, and P. Gibart, "Temperature quenching of photoluminescence intensities in undoped and doped GaN," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 7, pp. 3721–3728, 1999.

[43] S. L. Chuang and C. S. Chang, "k – p method for strained wurtzite semiconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 4, pp. 2491–2504, 1996.

[44] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, "Band parameters for nitrogen-containing semiconductors," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, pp. 3675–3696, 2003.

[45] S. Strite and H. Morkoc, "GaN, AIN, and InN: A review," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 10, no. 4, pp. 1237–1266, 1992.

[46] M. R. Krames, O. B. Shchekin, R. Mueller-mach, G. O. Mueller, L. Zhou, G. Harbers, and M. G. Craford, "Status and Future of High-Power Light-Emitting Diodes for Solid-State Lighting," *J. Disp. Technol.*, vol. 3, no. 2, pp. 160–175, 2007.

[47] K. Kornitzer, T. Ebner, M. Grehl, K. Thonke, R. Sauer, C. Kirchner, V. Schwegler, M. Kamp, M. Leszczynski, I. Grzegory, and S. Porowski, "High-Resolution Photoluminescence and Reflectance Spectra of Homoepitaxial GaN Layers," *Phys. Status Solidi*, vol. 216, pp. 5–10, 1999.

[48] C. F. Klingshirn, *Semiconductor Optics*, 3rd Editio. Springer, 2007, p. 809.

[49] N. Antoine-Vincent, F. Natali, M. Mihailovic, A. Vasson, J. Leymarie, P. Disseix, D. Byrne, F. Semond, and J. Massies, “Determination of the refractive indices of AlN, GaN, and AlxGa1-xN grown on (111)Si substrates,” *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 9, pp. 5222–5226, 2003.

[50] J. O. Akinlami and F. M. Bolaji, “Complex index of refraction of indium nitride InN,” *Semicond. Physics, Quantum Electron. Optoelectron.*, vol. 15, no. 3, pp. 276–280, 2012.

[51] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors Fourth Edition*, 4th editio. Berkeley: Springer, 2010, p. 775.

[52] E. F. Schubert, *Light-Emitting Diodes*, 2nd Editio. New-York: Cambridge University Press, 2006, pp. 1–434.

[53] B. Damilano, P. Demolon, J. Brault, T. Huault, F. Natali, and J. Massies, “Blue-green and white color tuning of monolithic light emitting diodes,” *J. Appl. Phys.*, vol. 180, p. 073115, 2010.

[54] R. Wang, H. P. T. Nguyen, A. T. Connie, J. Lee, I. Shih, and Z. Mi, “Color-tunable, phosphor-free InGaN nanowire light-emitting diode arrays monolithically integrated on silicon,” *Opt. Express*, vol. 22, no. 7, pp. 1768–1775, 2014.

[55] M. Auf Der Maur, A. Pecchia, G. Penazzi, W. Rodrigues, and A. Di Carlo, “Efficiency Drop in Green InGaN/GaN Light Emitting Diodes: The Role of Random Alloy Fluctuations,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 116, p. 027401, 2016.

[56] J. Hwang, R. Hashimoto, S. Saito, and S. Nunoue, “Development of InGaN-based red LED grown on (0001) polar surface,” *Appl. Phys. Express*, vol. 7, p. 071003, 2014.

[57] N. F. Gardner, G. O. Müller, Y. C. Shen, G. Chen, S. Watanabe, W. Götz, and M. R. Krames, “Blue-emitting InGaN – GaN double-heterostructure light-emitting diodes reaching maximum quantum efficiency above 200 A / cm 2,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, p. 243506, 2007.

[58] E. Matioli and C. Weisbuch, “Direct measurement of internal quantum efficiency in light emitting diodes under electrical injection,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, p. 073114, 2011.

[59] B. S. Eller, J. Yang, and R. J. Nemanich, “Electronic surface and dielectric interface states on GaN and AlGaN,” *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 5, p. 050807, 2013.

[60] D. Fuhrmann, C. Netzel, U. Rossow, A. Hangleiter, G. Ade, and P. Hinze, “Optimization scheme for the quantum efficiency of GaInN-based green-light-emitting diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, p. 071105, 2006.

[61] N. Grandjean, B. Damilano, and J. Massies, “Group-III nitride quantum heterostructures grown by molecular beam epitaxy,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 13, no. 1, pp. 6945 – 6960, 2001.

[62] F. K. Yam, L. L. Low, S. A. Oh, and Z. Hassan, “Gallium Nitride: An Overview of Structural Defects,” in *Optoelectronics - Materials and Tachniques*, P. Preddep, Ed. InTech, 2011, pp. 99–136.

[63] C. Stampfl and C. G. Van De Walle, “Energetics and electronic structure of stacking faults in AlN , GaN , and InN,” *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 24, pp. 52–55, 1998.

[64] C. Bazioti, E. Papadomanolaki, T. Kehagias, T. Walther, J. Smalc-Kozioowska, E. Pavlidou, P. Komninou, T. Karakostas, E. Iliopoulos, and G. P. Dimitrakopulos, “Defects, strain relaxation, and compositional grading in high indium content InGaN epilayers grown by molecular beam epitaxy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 118, p. 155301, 2015.

[65] C. Iwamoto, X. Shen, H. Okumura, H. Matsuhata, and Y. Ikuhara, “Structure Analysis of GaN Thin Film with Inversion Domains by High Voltage Atomic Resolution Microscopy,” *Mater. Trans.*, vol. 43, no. 7, pp. 1542–1546, 2002.

[66] Z. Liliental-Weber, M. Benamara, J. Washburn, J. Z. Domagala, J. Bak-Misiuk, E. L. Piner, J. C. Roberts, and S. M. Bedair, “Relaxation of InGaN Thin Layers Observed by X-ray and Transmission Electron Microscopy Studies,” *J. Electron. Mater.*, vol. 30, no. 4, pp. 439–444, 2001.

[67] M. Takeya, T. Mizuno, T. Sasaki, S. Ikeda, T. Fujimoto, Y. Ohfuji, K. Oikawa, Y. Yabuki, S. Uchida, and M. Ikeda, “Degradation in AlGaInN lasers,” *Phys. Status Solidi*, vol. 0, no. 7, pp. 2292–2295, 2003.

[68] T. Langer, H. Jönen, A. Kruse, H. Bremers, U. Rossow, and A. Hangleiter, “Strain-induced defects as nonradiative recombination centers in green-emitting GaInN/GaN quantum well structures,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, p. 022108, 2013.

[69] A. Laubsch, M. Sabathil, J. Baut, M. Peter, and B. Hahn, “High-Power and High-Efficiency InGaN-Based Light Emitters,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 57, no. 1, pp. 79–87, 2010.

[70] B. Damilano and B. Gil, “Yellow–red emission from (Ga,In)N heterostructures,” *J. Appl. Phys. D*, vol. 48, p. 403001, 2015.

[71] M. Pristovsek, “Wavelength limits for InGaN quantum wells on GaN,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, p. 242105, 2013.

[72] W. Zhao, L. Wang, J. Wang, Z. Hao, and Y. Luo, “Theoretical study on critical thicknesses of InGaN grown on (0001) GaN,” *J. Cryst. Growth*, vol. 327, pp. 202–204, 2011.

[73] Z. Liliental-weber, D. N. Zakharov, K. M. Yu, J. W. Ager III, W. Walukiewicz, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff, “Compositional modulation in InGaN,” *Phys. B*, vol. 376–377, pp. 468–472, 2006.

[74] G. B. Stringfellow, “Microstructures produced during the epitaxial growth of InGaN alloys,” *J. Cryst. Growth*, vol. 312, pp. 735–749, Mar. 2010.

[75] S. Y. Karpov, “Suppression of phase separation in InGaN due to elastic strain,” *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, vol. 3, no. 16, 1998.

[76] J.-Y. Duboz, “Matériaux semi-conducteurs à grand gap III-V à base de GaN,” *Tech. l’ingénieur*, p. 1995, 1999.

[77] T. Sugahara, M. Hao, T. Wang, D. Nakagawa, Y. Naoi, K. Nishino, and S. Sakai, “Role of Dislocation in InGaN Phase Separation,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 2, pp. 1195–1198, 1998.

[78] F. K. Yam and Z. Hassan, “InGaN An overview of the growth kinetics, physical properties and emission mechanisms,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 43, pp. 1–23, Jan. 2008.

[79] N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki, and A. Katsui, “Photoluminescence of InGaN films grown at high temperature by metalorganic vapor phase epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, p. 2251, 1991.

[80] A. I. Duff, L. Lymperakis, and J. Neugebauer, “Understanding and controlling indium incorporation and surface segregation on InGaN surfaces: An ab initio approach,” *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 085307, Feb. 2014.

[81] H. Zhao, G. Liu, J. Zhang, J. D. Poplawsky, V. Dierolf, and N. Tansu, “Approaches for high internal quantum efficiency green InGaN light-emitting diodes with large overlap quantum wells,” *Opt. Express*, vol. 19, no. S4, pp. 1179–1181, 2011.

[82] C. Adelmann, R. Langer, G. Feuillet, and B. Daudin, “Indium incorporation during the growth of InGaN by molecular-beam epitaxy studied by reflection high-energy electron diffraction intensity oscillations,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 22, pp. 3518–3520, 1999.

[83] A. C. Jones and M. L. Hitchman, *Chemical vapour deposition Precursors, Processes and Applications*. RCS Publishing, 2009, pp. 1–582.

[84] F. Jabeen, V. Grillo, S. Rubini, and M. Faustino, “Self-catalyzed growth of GaAs nanowires on cleaved Si by molecular beam epitaxy,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 275711, pp. 1–7, 2008.

[85] A. F. Morral, C. Colombo, G. Abstreiter, J. Arbiol, and J. R. Morante, “Nucleation mechanism of gallium-assisted molecular beam epitaxy growth of gallium arsenide nanowires,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, p. 063112, 2008.

[86] M. C. Plante and R. R. Ã. Lapierre, “Growth mechanisms of GaAs nanowires by gas source molecular beam epitaxy,” *2Journal Cryst. Growth*, vol. 286, pp. 394–399, 2005.

[87] S. Bhunia, T. Kawamura, S. Fujikawa, and Y. Watanabe, “Systematic investigation of growth of InP nanowires by metalorganic vapor-phase epitaxy,” *Phys. E*, vol. 24, pp. 138–142, 2004.

[88] R. K. Debnath, R. Meijers, T. Richter, T. Stoica, R. Calarco, and H. Lüth, “Mechanism of molecular beam epitaxy growth of GaN nanowires on Si (111),” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, p. 123117, 2007.

[89] K. A. Ã. Bertness, A. Roshko, L. M. Mansfield, T. E. Harvey, and N. A. Sanford, “Nucleation conditions for catalyst-free GaN nanowires,” *J. Cryst. Growth*, vol. 300, no. 1, pp. 94–99, 2007.

[90] Y. Lin, T. Yeh, and P. D. Dapkus, “Mechanism of selective area growth of GaN nanorods by pulsed mode metalorganic chemical vapor deposition,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 465601, pp. 1–6, 2012.

[91] K. Kishino, H. Sekiguchi, and A. Kikuchi, “Improved Ti-mask selective-area growth (SAG) by rf-plasma-assisted molecular beam epitaxy demonstrating extremely uniform GaN nanocolumn arrays,” *J. Cryst. Growth*, vol. 311, pp. 2063–2068, 2009.

[92] T. Gotschke, T. Schumann, F. Limbach, T. Stoica, and R. Calarco, “Influence of the adatom diffusion on selective growth of GaN nanowire regular arrays,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, p. 103102, 2011.

[93] E. Gil, Y. André, R. Cadoret, and A. Trassoudaine, “Hydride Vapor Phase Epitaxy for Current III/V and Nitride Semiconductor Compound Issues,” in *Thin Films and Epitaxy: Basic Techniques, And Materials, Processes, And Technology*, vol. III, 2015, pp. 51–93.

[94] B. O. Jung, S.-Y. Bae, Y. Kato, M. Imura, D.-S. Lee, Y. Honda, and H. Amano, “Morphology development of GaN nanowires using a pulsed-mode MOCVD growth technique,” *CrystEngComm*, vol. 16, no. 11, pp. 2273–2282, 2014.

[95] A. Kikuchi, M. Kawai, M. Tada, and K. Kishino, “InGaN/GaN Multiple Quantum Disk Nanocolumn Light-Emitting Diodes Grown on (111) Si Substrate,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 12A, p. 1524, 2004.

[96] K. Kishino, A. Kikuchi, H. Sekiguchi, and S. Ishizawa, “InGaN/GaN nanocolumn LEDs emitting from blue to red,” *Proc. SPIE*, vol. 6473, p. 64730T, 2007.

[97] C. Lee, J. Yoo, Y. J. Hong, J. Cho, Y. Kim, S. Jeon, J. H. Baek, and G.-C. Yi, “GaN / InGaN / GaN / ZnO nanoarchitecture light emitting diode microarrays,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, p. 213101, 2009.

[98] A. Bavencove, D. Salomon, M. Lafossas, B. Martin, A. Dussaigne, F. Levy, B. Andre, P. Ferret, C. Durand, J. Eymery, L. S. Dang, and P. Gilet, “Light emitting diodes based on GaN core / shell wires grown by MOVPE on n-type Si substrate,” *Electron. Lett.*, vol. 47, no. 13, 2011.

[99] C. Tu, Y. Yao, C. Liao, C. Su, C. Hsieh, C.-M. Weng, C.-H. Lin, H.-T. Chen, Y.-W. Kiang, and C. C. Yang, “Multi-section core-shell InGaN/GaN quantum well nanorod light-emitting diode array,” *Opt. Express*, vol. 23, no. 17, pp. 21919–21930, 2015.

[100] M. Lee, J.-H. Cheng, Y. C. Lee, D. Seghete, S. M. George, J. B. Schlager, K. Bertness, and N. A. Sanford, “Packaging and interconnect technologies for the development of GaN nanowire-based light emitting diodes,” in *59th Electronic Components and Technology Conference, San Diego*, 2009, pp. 843–847.

[101] A. Henneghien, G. Tourbot, B. Daudin, O. Lartigue, Y. Désières, and J.-M. Gérard, “Optical anisotropy and light extraction efficiency of MBE grown GaN nanowires epilayers,” *Opt. Express*, vol. 19, no. 2, pp. 527–539, 2011.

[102] A. Henneghien, “Etude et optimisation de l’émission et de l'extraction de lumière des nanofils semiconducteurs grand gap : application à des dispositifs électroluminescents,” Thèse de doctorat en Physique appliquée, Université de Grenoble, 2010.

[103] J. C. Johnson, H. Choi, K. P. Knutsen, R. D. Schaller, P. Yang, and R. J. Saykally, “Single gallium nitride nanowire lasers,” *Nat. Mater.*, vol. 1, pp. 106–110, 2002.

[104] S. Gradečak, F. Qian, Y. Li, H. Park, and C. M. Lieber, “GaN nanowire lasers with low lasing thresholds,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, p. 173111, 2005.

[105] P.-M. Coulon, “Croissance et caractérisation de Nanofils / Microfils de GaN,” Thèse de Doctorat en Physique, Université de Nice-Sophia Antipolis, 2014.

[106] H. Baek, J. K. Hyun, K. Chung, H. Oh, and G. Yi, “Selective excitation of Fabry-Perot or whispering-gallery mode-type lasing in GaN microrods,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, p. 201108, 2014.

[107] M. Hugues, P. A. Shields, F. Sacconi, M. Mexis, M. Auf der Maur, M. Cooke, M. Dineen, A. Di Carlo, D. W. E. Allsopp, and Z.-P. J., “Strain evolution in GaN nanowires : From free-surface objects to coalesced templates,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, p. 084307, 2013.

[108] W. Bergbauer, M. Strassburg, K. Ch, N. Linder, C. Roder, J. Lähnemann, A. Trampert, S. Fündling, S. F. Li, H.-H. Wehmann, and A. Waag, “Continuous-flux MOVPE growth of position-controlled N-face GaN nanorods and embedded InGaN quantum wells,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 305201, pp. 1–5, 2010.

[109] W. Guo, M. Zhang, A. Banerjee, and P. Bhattacharya, “Catalyst-Free InGaN/GaN Nanowire Light Emitting Diodes Grown on (001) Silicon by Molecular Beam Epitaxy,” *Nanoletters*, vol. 10, pp. 3355–3359, 2010.

[110] F. Glas, “Critical dimensions for the plastic relaxation of strained axial heterostructures in free-standing nanowires,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 121302, 2006.

[111] S. Raychaudhuri and E. T. Yu, “Critical dimensions in coherently strained coaxial nanowire heterostructures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 99, p. 114308, 2006.

[112] W. Guo, M. Zhang, P. Bhattacharya, and J. Heo, “Auger Recombination in III-Nitride Nanowires and Its Effect on Nanowire Light-Emitting Diode Characteristics,” *Nanoletters*, pp. 1434–1438, 2011.

[113] T. Kuykendall, P. Ulrich, S. Aloni, and P. Yang, “Complete composition tunability of InGaN nanowires using a combinatorial approach.,” *Nat. Mater.*, vol. 6, pp. 951–956, Dec. 2007.

[114] J. Renard, R. Songmuang, G. Tourbot, C. Bougerol, B. Daudin, and B. Gayral, “Evidence for quantum-confined Stark effect in GaN / AlN quantum dots in nanowires,” *Phys. Status Solidi*, vol. 80, p. 121305, 2009.

[115] P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche, and K. H. Ploog, “Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes,” *Lett. to Nat.*, vol. 406, pp. 865–868, 2000.

[116] U. T. Schwarz and M. Kneissl, “Nitride emitters go nonpolar,” *Phys. Status Solidi*, vol. 1, no. 3, pp. 44–46, 2007.

[117] R. Koester, J. Hwang, D. Salomon, X. Chen, C. Bougerol, J. Barnes, D. Le Si Dang, L. Rigutti, A. D. L. Bugallo, G. Jacopin, M. Tchernycheva, C. Durand, and J. Eymey, “M-Plane Core-Shell InGaN/GaN Multiple-Quantum-Wells on GaN Wires for Electroluminescent Devices,” *Nanoletters*, vol. 11, pp. 4839–4845, 2011.

[118] X. Dai, A. Messanvi, H. Zhnag, C. Durand, J. Eymey, C. Bougerol, F. H. Julien, and M. Tchernycheva, “Flexible Light-Emitting Diodes Based on Vertical Nitride Nanowires,” *Nanoletters*, vol. 15, pp. 6958–6964, 2015.

2

Etude optique de microfils de GaN, substrats potentiels pour l'hétéroépitaxie

2.1 Présentation des échantillons 58
2.1.1 Substrat masqué 58
2.1.2 Croissance sélective de microfils par HVPE 59
2.1.3 Caractérisation structurale 63
2.2 Outils expérimentaux pour la spectroscopie optique 68
2.2.1 Principe de la spectroscopie optique 68
2.2.2 Photoluminescence 69
2.2.3 Réflectivité continue 74
2.2.4 Application au cas du GaN massif 81
2.3 Etude de microfils de GaN à terminaison irrégulière 85
2.3.1 Mise en évidence de la disparité de l'échantillon 85
2.3.2 Etude du bord de bande par µPL et µR 86
2.3.3 Etude de l'ensemble des transitions optiques par µPL 89
2.3.4 Etude des différences de polarités par µPL 92
2.3.5 Observation de la présence de fautes d'empilement par µPL 94
2.3.6 Récapitulatif des valeurs obtenues pour l'échantillon 1 95
2.4 Etude de microfils de GaN à terminaison plate 96
2.4.1 Etude des transitions optiques par µPL 96
2.4.2 Etude et modélisation des transitions excitoniques par µR 97
2.4.3 Mise en évidence d'une émission stimulée (LASER) 100
2.5 Reprises de croissance 105
2.5.1 Etude structurale 105
2.5.2 Etude optique 107
2.6 Conclusion du Chapitre 2 108

Résumé

Grâce à des outils de spectroscopie optique (photoluminescence et réflectivité), ce chapitre propose de mettre en évidence l'excellente qualité optique de microfils de GaN réalisés par croissance sélective en HVPE. Deux types d'échantillons seront analysés ; leurs différentes transitions optiques seront discutées et des études en puissance et en température seront réalisées. Afin d'intégrer les fils dans des dispositifs à base de DELs, des reprises de croissance de puits quantiques par MOCVD seront finalement présentées.

De par leurs propriétés, les microfils de GaN sont considérés comme des substrats à fort potentiel pour l'hétéroépitaxie dans le cas des DELs. Geoffrey Avit, doctorant dans l'équipe de croissance cristalline à l'Institut Pascal entre 2012 et 2015, a étudié la croissance sélective de microfils de GaN par HVPE [1] ; les échantillons issus de ses travaux de thèse seront tout d'abord présentés. Par la suite, après avoir décrit les dispositifs expérimentaux utilisés, une étude des propriétés optiques des microfils sera réalisée. Enfin, pour la réalisation de DELs, des résultats de reprises de croissance par MOCVD seront reportés.

2.1 Présentation des échantillons

Les microfils de GaN ont été épitaxiés par croissance sélective ou *Selective Area Growth* (SAG) en HVPE sur des substrats masqués. Dans un premier temps, les échantillons étudiés seront présentés. Dans un second temps, les conditions de croissance ainsi que les caractérisations structurales des microfils seront exposées.

2.1.1 Substrat masqué

Pour la réalisation de dispositifs à base de DELs, la SAG présente des avantages. Tout d'abord, par rapport à la croissance assistée par catalyseur, l'absence de métal améliore les propriétés optiques et structurales des fils [2]. De plus, par rapport à la croissance auto-organisée, la SAG évite les fluctuations de longueur et de diamètre des fils qui peuvent nuire aux propriétés optiques [3] et électriques [4] des dispositifs. Comme nous le verrons au Chapitre 3, il est également possible de fabriquer des DELs de différentes couleurs sur un même et unique substrat et en une seule étape de croissance. En effet, en contrôlant le diamètre des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$, la composition en indium peut être modulée [5], [6].

Pour réaliser la SAG, des substrats masqués, comme présentés sur la Figure 2.1, ont donc été utilisés. Ils sont formés d'une couche d'AlN de 100 nm réalisée par dépôt physique en phase vapeur sur substrat silicium et d'un masque de 50 nm en SiO_2 obtenu par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Ils présentent quatre motifs différents annotés "DaXb" : il s'agit d'ouvertures de diamètre a µm espacés de (a x b) µm. Ces substrats ont été réalisés par le CEA-LETI dans le cadre du projet ANR FIDEL dont le groupe de croissance cristalline a été membre entre 2012 et 2015 ; les détails des différentes étapes technologiques ne sont pas connus.

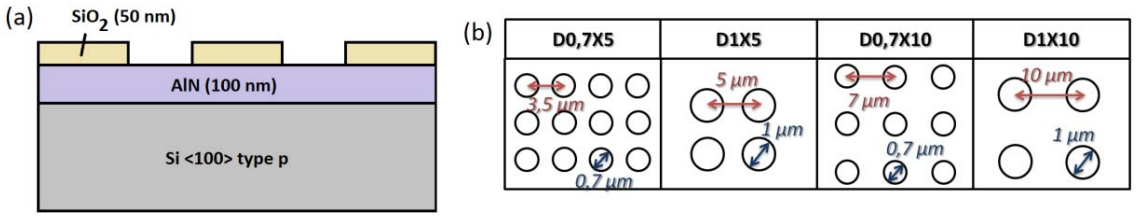


Figure 2.1 - Représentation schématique des substrats masqués (a) et de leurs motifs (b).
Les motifs "DaXb" sont constitués d'ouvertures d'un diamètre de a µm espacées tous les (a x b) µm.

Le faible coût d'un substrat silicium (cf. Chapitre 1) rend son utilisation très attractive. Cependant la croissance directe de couches de GaN sur ce substrat est très difficile, quelle que soit la technique mise en œuvre, de par une différence importante entre les paramètres de maille du silicium (111) et du GaN (17 %), un écart entre leurs coefficients d'expansion thermique (116 %), une haute réactivité entre le gallium et le silicium [7]-[9] ainsi qu'une nucléation difficile du GaN sur silicium aux températures de croissance habituelles [1]. Pour pallier cette problématique, une couche tampon d'AlN peut être déposée sur le substrat de silicium avant l'épitaxie de GaN [10]-[12].

2.1.2 Croissance sélective de microfils par HVPE

La HVPE utilise des précurseurs en éléments III chlorés très réactifs. Les cinétiques d'adsorption, de décomposition, de diffusion et de désorption sont alors très rapides et la réaction de dépôt peut être considérée comme proche de l'équilibre thermodynamique. Toute modification de la composition de la phase vapeur au dessus du substrat conduit immédiatement à une production ou une consommation du dépôt solide. Cette méthode présente comme principaux avantages des vitesses de croissance élevées [13] (> 100 $\mu m.h^{-1}$) pour une consommation raisonnable en espèces hydrures (quelques centimètres cube par minute), une grande sélectivité en SAG ainsi qu'une parfaite maîtrise des morphologies de croissance [14]. Cependant, du fait de la difficulté à obtenir des structures à haut rapport de forme, la croissance sélective de microfils GaN par HVPE n'a été que très peu rapportée [15], [16]. Le savoir faire acquis à l'Institut Pascal sur la croissance sélective de structures GaN [14], [17] a ainsi permis à l'équipe HVPE d'obtenir des microfils à haut rapport de forme par croissance sélective. Dans cette partie, le dispositif expérimental ainsi que les conditions de croissance utilisés pour l'obtention de microfils GaN par SAG-HVPE sont décrits.

2.1.2.1 Dispositif expérimental utilisé pour le dépôt de microfils de GaN

Le dispositif utilisé à l'Institut Pascal est un dispositif *home-made* réalisé dans le cadre de la thèse de Julie Tourret [18] ; il est composé d'une enceinte de réaction en quartz, d'une structure chauffante ainsi que d'un système de distribution et de traitement des gaz. Chacune de ces parties va dès à présent être décrite.

- **Enceinte de réaction**

Comme l'indique la Figure 2.2, l'enceinte de réaction HVPE est composée de trois zones principales. Il y a tout d'abord la zone source où l'élément III, le chlorure de gallium gazeux ($GaCl_g$) est formé à haute température (T > 780°C) par la réaction de chlorure d'hydrogène gazeux (HCl_g) sur du gallium métallique liquide (Ga_l) de sorte que :

$$\mathbf{Ga_l + HCl_g \leftrightarrow GaCl_g + \frac{1}{2}\,H_{2g}} \qquad (2.1)$$

L'HCl est dilué avec de l'azote (N_2) afin que le débit total de la source soit maintenu à une valeur constante quel que soit le débit en HCl. Le tout est entrainé par un flux vecteur majoritairement de N_2 mais aussi de dihydrogène (H_2) et d'HCl additionnels. Un contre flux entrée est appliquée de manière à éviter les rétrodiffusions.

La deuxième zone est appelée la zone mélange dans laquelle l'élément V, l'ammoniac (NH_3), est introduit. Une ligne silane aujourd'hui balayée en azote rejoint la ligne d'ammoniac et offre la possibilité de réaliser un dopage n du GaN. Une ligne nommée rotation peut permettre de faire tourner le porte-substrats de manière à améliorer l'homogénéité des échantillons.
Les zones source et mélange sont séparées par une zone contenant une vanne tiroir. Lorsque cette vanne est tirée côté source, les gaz passent vers la zone mélange. Par contre, lorsqu'elle est poussée côté mélange, les précurseurs issus de la zone source ne sont plus évacués vers la zone mélange et partent à l'évent par la zone *by-pass*. Ainsi, si la vanne tiroir est poussée avant la croissance, les substrats sont isolés de la zone source afin de permettre la préparation des précurseurs GaCl jusqu'à atteindre le rendement maximal de la source (98 %). Nous noterons que la vanne n'est jamais poussée en fin de croissance car un dépôt parasite de GaN a lieu sur les parois du réacteur rendant difficile la fermeture de la vanne : un risque de casse existe. Un contre flux tiroir est appliqué pour évacuer les espèces en zone *by-pass* lorsque le tiroir est poussé.
Enfin, il y a la zone dépôt où les substrats sont placés : il suffit d'enlever une partie en quartz appelée manchon pour les introduire dans l'enceinte. Dans le cas de la croissance du GaN, la réaction qui a lieu est :

$$\mathbf{GaCl_g + NH_{3g} \leftrightarrow GaN_s + H_{2g} + HCl_g} \qquad (2.2)$$

Les lignes *by-pass*, évent et contre flux manchon guident les gaz vers l'évacuation. Tous les flux sont ajustés de manière à ce que le débit total soit maintenu constant.

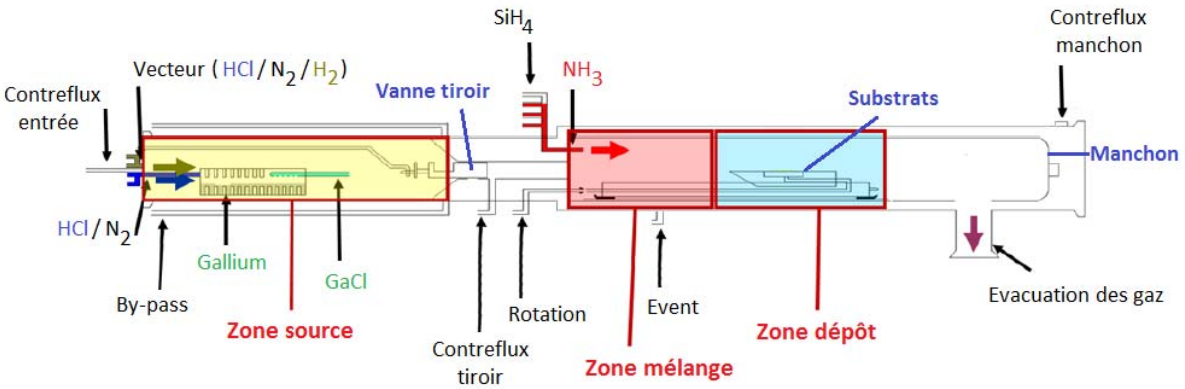


Figure 2.2 - Schéma du bâti HVPE utilisé à l'Institut Pascal pour la croissance de GaN.
Trois principales zones existent : la zone source où le précurseur en élément III GaCl est formé, la zone mélange dans laquelle l'ammoniac est introduit et la zone dépôt où les substrats sont déposés et où la réaction d'épitaxie a lieu.

L'enceinte est à pression atmosphérique et est composée entièrement de quartz de haute pureté (teneur en impuretés inférieure à 8 parties par millions (ppm)). Ce matériau résiste aux hautes températures de croissance puisqu'il possède une température de fusion de 1 750°C et un coefficient de dilatation thermique très faible à cette température. Toute l'enceinte mesure 1 500 millimètres de long pour un diamètre externe de 100 millimètres.

❖ **Structure chauffante**

Afin d'assurer les réactions et la stabilité des espèces en phase gazeuse, l'enceinte de réaction est chauffée sur une longueur de 1 000 millimètres. Un four cylindrique horizontal constitué de fils métalliques nickel-chrome permet le contrôle de six zones de manière indépendante et permet l'obtention d'un profil de température de sorte que la température de la zone de dépôt soit inférieure à celle de la zone mélange : la réaction de GaN étant exothermique, elle sera favorisée dans les zones plus froides. Un profil typique pour la croissance de GaN est présenté sur la Figure 2.3. La température maximale applicable en consigne est de 1 100°C. Trois thermocouples sont placés dans chaque zone pour vérifier la reproductibilité lors des manipulations. Il s'agit d'un four ouvrant qui permet d'assurer les opérations de maintenance.

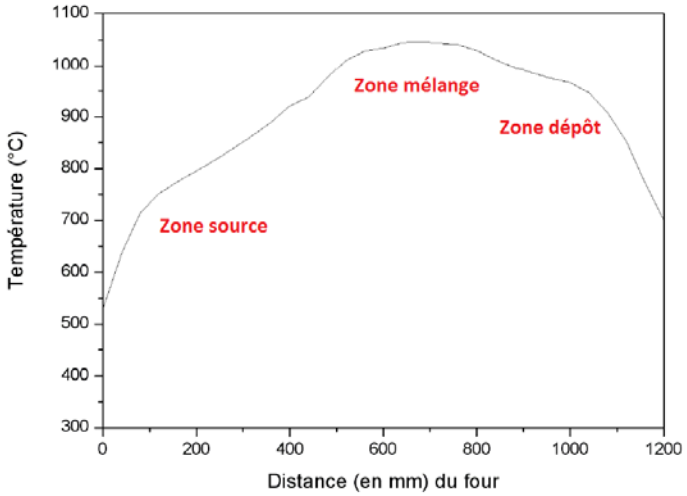


Figure 2.3 - Profil en température typique pour la croissance de GaN.
La zone mélange est plus chaude que la zone dépôt de manière à favoriser la croissance sur les substrats.

❖ **Système de distribution et de traitement des gaz**

Les gaz réactifs utilisés lors des croissances (H_2, HCl, NH_3) sont stockés dans des bouteilles. Ces dernières sont elles-mêmes placées dans des armoires hermétiques, ventilées et sécurisées. L'azote provient quant à lui d'un générateur. Des purificateurs placés sur chacune des lignes permettent d'obtenir des taux en impuretés inférieurs à la partie par milliard (ppb). Tous les gaz sont acheminés par des tubes en acier inoxydable afin d'éviter les problèmes de corrosion. Un panneau de gaz distribue ces derniers à l'aide de vannes manuelles et pneumatiques ; il dirige notamment les flux de la zone source soit vers l'évent soit vers le réacteur par le biais de vannes 3 voies. Des débitmètres massiques placés sur chaque ligne régulent les flux de gaz afin de contrôler les quantités de matière souhaitées.

Tous les gaz n'ayant pas réagi au-dessus des substrats sont finalement évacués. En sortie de four, la température est abaissée et les précurseurs HCl et NH_3 se mélangent pour former une poudre NH_4Cl susceptible de boucher les lignes d'évacuation. Pour contrer ce problème, des anneaux de Raschig en pyrex sont utilisés : l'importante surface spécifique permet de retenir la plus grande partie des dépôts. Des erlenmeyers remplis d'huile et de coton permettent finalement de piéger les derniers résidus.

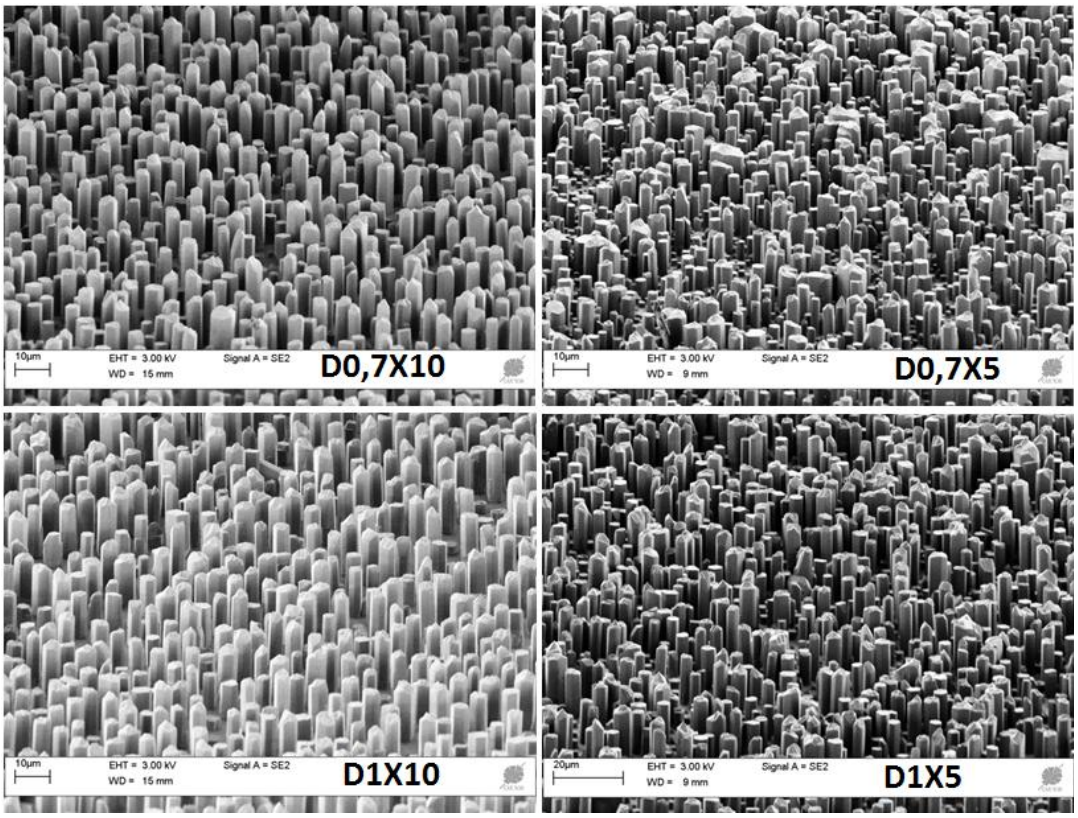


Figure 2.4 - Images MEB de microfils de GaN à terminaison irrégulière (échantillon 1).
La croissance a été réalisée avant optimisation des conditions de fin de croissance.

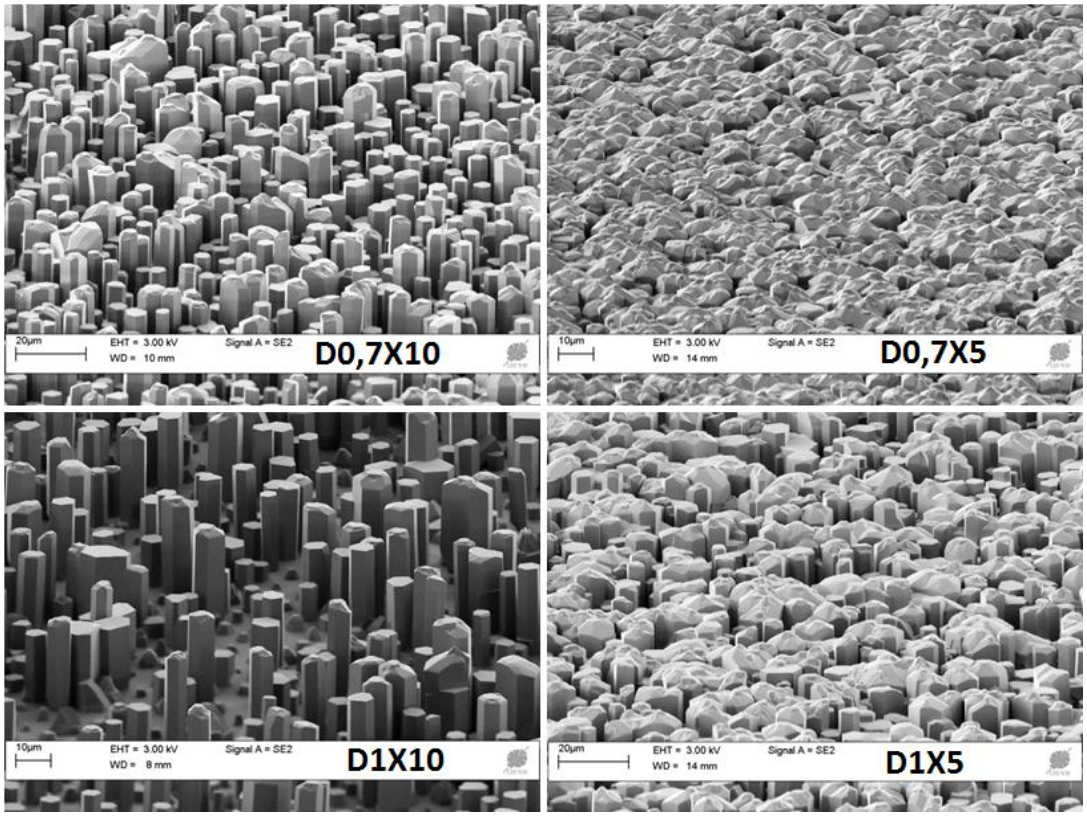


Figure 2.5 - Images MEB de microfils de GaN à terminaison plate (échantillon 2).
La croissance a été réalisée après optimisation des conditions de fin de croissance.

2.1.2.2 Conditions de croissance

Les conditions optimales de croissance des microfils de GaN ont été déterminées lors de la thèse de Geoffrey Avit [1]. Les pressions partielles des espèces réactives utilisées lors de la croissance sont présentées dans le Tableau 2.1. Le profil thermique appliqué correspond au profil thermique standard utilisé pendant la croissance du GaN (cf. Figure 2.3). Le temps de croissance est de 30 minutes.

P_{NH_3} (atm)	P_{H_2} (atm)	P_{GaCl} (atm)	P_{HCl} (atm)
$1{,}05.10^{-1}$	$1{,}94.10^{-1}$	$6{,}67.10^{-3}$	$1{,}41.10^{-2}$

Tableau 2.1 - Pressions partielles des espèces réactives utilisées pour la croissance de microfils de GaN.

Deux types d'échantillons vont être étudiés optiquement lors de ce chapitre. Leur principale différence réside dans la manière d'arrêter les précurseurs en fin de croissance. En effet, Geoffrey Avit a démontré que le contrôle de l'arrêt de l'HCl additionnel influençait fortement la qualité de la surface. Ainsi, après optimisation de la procédure de croissance de microfils présentant une surface délimitée par la face c (0001) irrégulière (cf. échantillon 1, images de microscopie électronique à balayage (MEB) de la Figure 2.4), des microfils à surface plus régulière (cf. échantillon 2, Figure 2.5) ont été obtenus. Ils seront appelés par la suite microfils à terminaison irrégulière et microfils à terminaison plate. La hauteur et le diamètre moyens des microfils de la zone D0,7X5 sont respectivement de 15 et 5 µm pour l'échantillon 1 et de 20 et 7 µm pour l'échantillon 2. L'optimisation de la fin de croissance a ainsi modifié la taille des fils amenant à une coalescence, dans le cas de l'échantillon 2, pour les zones d'ouvertures peu espacées D1X5 et D0,7X5.

2.1.3 Caractérisation structurale

Avant de discuter des propriétés optiques des microfils de GaN obtenus par SAG-HVPE, les analyses structurales réalisées sur des microfils de l'échantillon 1 par microscope électronique à transmission ou *Transmission Electron Microscopy* (TEM) et par attaque chimique vont être reportées.

2.1.3.1 Microscopie électronique à transmission

Les images MEB des échantillons étudiés (cf. Figure 2.4 et Figure 2.5) indiquent une forte dispersion des hauteurs et des largeurs des microfils. Pour comprendre l'origine de cette hétérogénéité, une étude par MEB et par TEM à haute résolution (HR-TEM) a été réalisée à l'Institut Néel par Catherine Bougerol pour observer l'interface entre un microfil et le substrat.
Comme l'indique la Figure 2.6, pour avoir une meilleure visibilité, l'analyse a été pratiquée dans une zone présentant une faible densité de microfils (cf. Figure 2.6 (a)).
Suivant la ligne rouge représentée sur la Figure 2.6 (a), une coupe par faisceau d'ions focalisé (FIB) a été réalisée : une pyramide amincie (légendée pyramide), une pyramide non amincie (pyramide non légendée) une zone vierge ainsi qu'un pilier sont observables sur la tranche sur la Figure 2.6 (b).

Si l'on considère uniquement le pilier, il est possible d'observer par HR-TEM son interface avec l'AlN (cf. Figure 2.6 (c)) : la croissance du microfil de GaN a lieu dans les ouvertures du masque mais aussi au delà, sur le SiO_2. On constate aussi que l'AlN est plus fin dans les ouvertures qu'en dehors, là où il est recouvert de SiO_2.

Enfin, en considérant uniquement la partie représentée en pointillés sur la Figure 2.6 (c), on peut voir que l'AlN présente une structure colonnaire avec des désorientations par rapport à la direction de croissance (cf. Figure 2.6 (d)). La couche est très rugueuse et laisse apparaître des creux pouvant atteindre une profondeur de 20 nanomètres. Sur les premiers nanomètres du GaN épitaxié, on remarque la présence de nombreux défauts type dislocations et fautes d'empilement.

Les irrégularités de l'AlN pourraient être responsables des inhomogénéités en termes de formes synthétisées par HVPE (pyramide, pilier) et en termes de tailles des microfils si l'on ne considère que les piliers. [1]

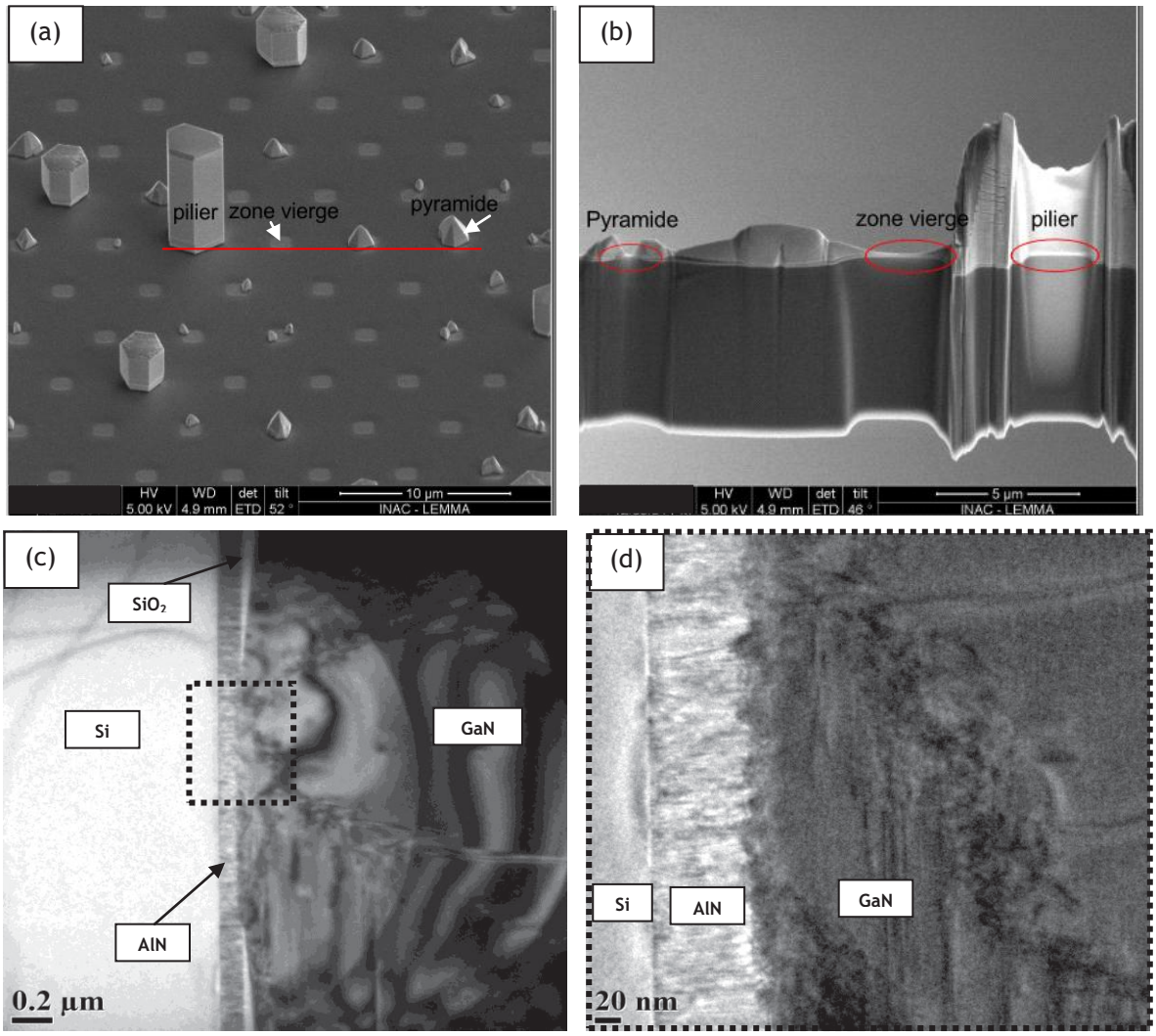


Figure 2.6 - Analyse structurale d'un échantillon de microfils de GaN / AlN / Si.
Une zone très hétérogène de l'échantillon observée par MEB sur le dessus (a) et sur la tranche après une préparation selon la ligne rouge par coupe FIB (b). Des images réalisées par HR-TEM au niveau de l'interface entre un microfil de GaN et le substrat (c) et (d) indiquent une couche d'AlN avec une structure colonnaire, rugueuse et inhomogène en terme d'épaisseur.

Nous noterons que l'étude n'a été réalisée qu'à l'interface entre le pilier et le substrat. Une étude des dislocations et des fautes d'empilement le long du microfil est toujours en cours. Néanmoins, d'après Vennéguès *et al.* [19], si une dislocation se rapproche d'une facette inclinée, elle tend à se courber au niveau des surfaces libres du matériau et ne se propage pas le long de l'axe de croissance. Ce mécanisme a été schématisé dans le cas de microfils épitaxiés par MOCVD par Pierre-Marie Coulon [20]. Comme observé sur la Figure 2.7, il y a tout d'abord une nucléation des grains de GaN à la surface du substrat (cf. (a)) qui vont par la suite coalescer et engendrer une formation de dislocations (cf. (b)). Ces dernières peuvent se propager et devenir traversantes (cf. (c)). En arrivant vers une facette inclinée, certaines d'entres elles vont se courber vers les surfaces libres du microfil (cf. (d)). Nous noterons que lors de cette étape, de grands îlots peuvent se former par la coalescence de plus petits îlots ; des dislocations traversantes supplémentaires apparaissent alors. Aussi, certaines dislocations peuvent s'annihiler avec d'autres dislocations en formant des boucles de dislocations (cf. (e)). Enfin, les dislocations finissent par se propager sur les surfaces latérales du microfil (cf. (f)) après 100 - 200 nm. Il semblerait alors que, dans les microfils épitaxiés par MOCVD, les dislocations soient surtout présentes dans les premières centaines de nanomètres ; on peut s'attendre au même résultat par HVPE.

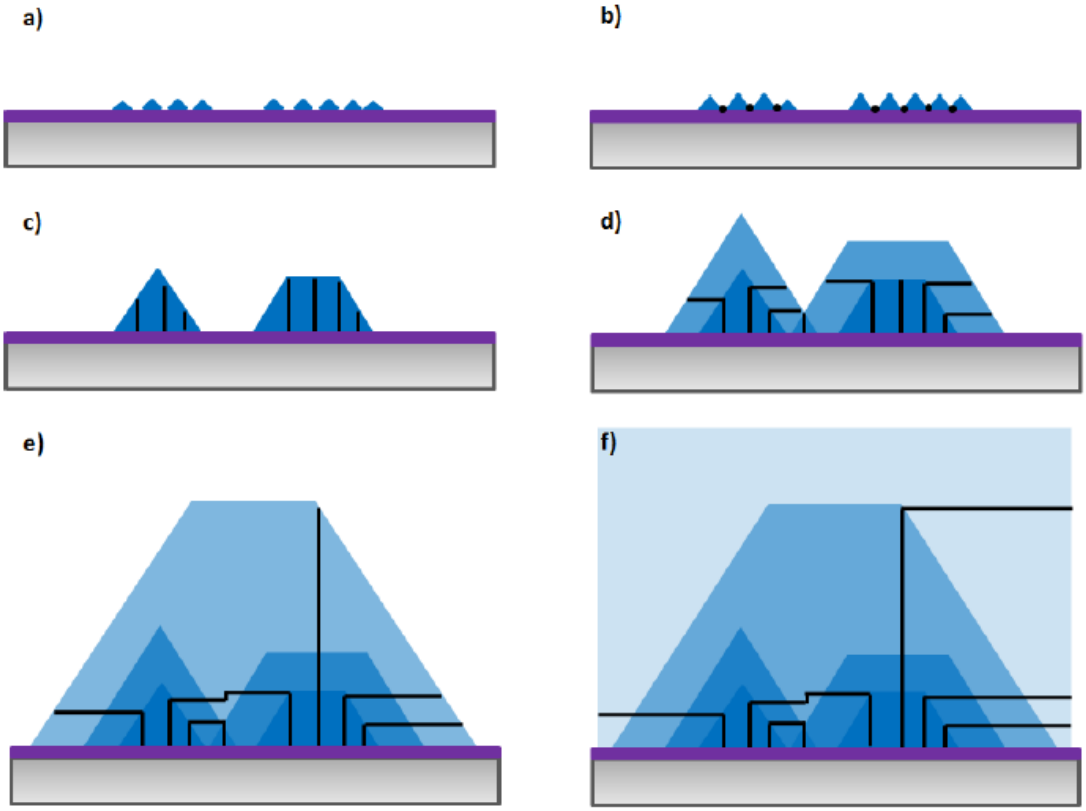


Figure 2.7 - Représentation schématique de la création, propagation et courbure de dislocations traversantes par MOCVD. Issue de [20]

La nucléation des grains de GaN à la surface du substrat (a) génère des dislocations aux joints de grains (b). Ces dernières se propagent (c) pour venir se courber au niveau des facettes inclinées (d). Certaines d'entres elles peuvent s'annihiler par formation de boucles de dislocations (e). Finalement, après quelques centaines de nanomètres, la totalité des dislocations va se propager vers la surface libre des microfils.

Concernant les fautes d'empilement basales, cette même étude a montré qu'elles sont présentes soit à la base du microfil soit à l'interface séparant une région dopée d'une région non intentionnellement dopée. Il est aussi mentionné que ces défauts pourraient être liés aux inversions de domaines de polarité. Il en serait de même pour les microfils de GaN épitaxiés par HVPE mais une analyse plus approfondie doit être réalisée.

2.1.3.2 Attaque chimique

L'existence de deux polarités différentes dans les nitrures (cf. paragraphe 1.2.1.1) influe fortement sur la morphologie du matériau [21]-[23]. Elle peut aussi impacter les densités de dislocations et le nombre d'impuretés chimiques [24]-[27]. Tout ceci va contribuer à une modification des propriétés optiques du matériau ; il est donc important de révéler les différents domaines.

Une attaque chimique a ainsi été réalisée : les échantillons ont été plongés deux minutes dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH) diluée à 35 % à une température de 40°C. Cette solution chimique est connue pour réagir de manière sélective avec les nitrures d'éléments III [28]. Si les facettes sont de polarité gallium, elles restent intactes puisqu'elles sont inertes chimiquement. Par contre, si elles sont de polarité azote, elles seront gravées chimiquement.

D'après la Figure 2.8, on constate que les microfils réalisés par SAG-HVPE présentent une double polarité. Il semblerait que les domaines de polarité métal se situent au centre des microfils tandis que les domaines de polarité azote se situent sur le pourtour. C'est tout le contraire de ce qui est habituellement observé en SAG-MOCVD : globalement c'est le cœur qui est de polarité N et le pourtour de polarité Ga [29], [30]. Des études montrent que la polarité du GaN est fortement dépendante de l'AlN : selon l'épaisseur et les conditions de croissance utilisées pour réaliser cette couche tampon, il est possible de contrôler les polarités [31], [32]. Dans notre cas, l'AlN est de polarité azote alors que le GaN au niveau des ouvertures semble être de polarité métal ; aucun microfil de polarité unique azote n'a en effet été observé. En fonction des particularités de chaque technique, la nucléation sur la couche d'AlN serait de polarité N en SAG-MOCVD et de polarité Ga en SAG-HVPE.

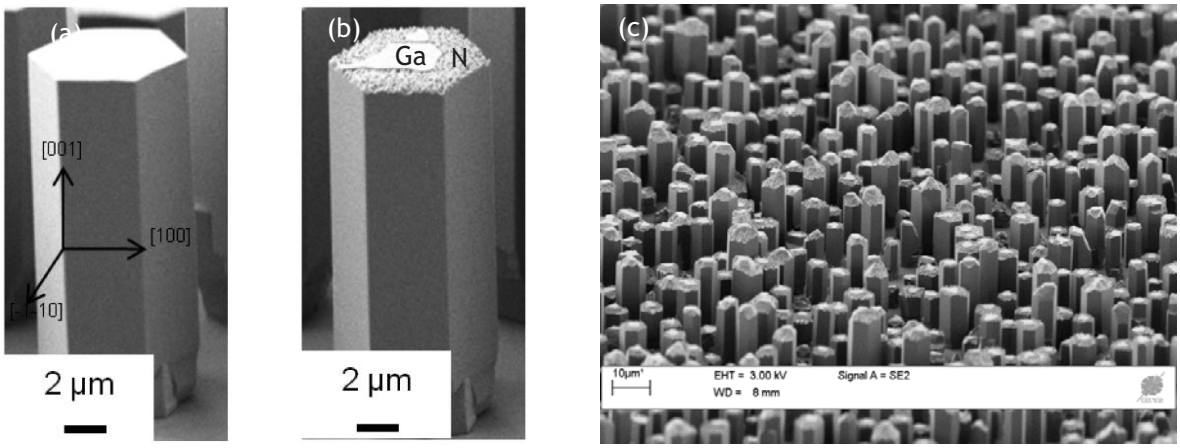


Figure 2.8 - Détermination des domaines de polarité de microfils GaN épitaxiés sur AlN /Si par SAG-HVPE. Les microfils de GaN ont été observés au MEB avant attaque chimique au KOH (a) puis après (b) et (c). Il semble que la polarité Ga (partie chimiquement stable et inerte) se trouve au centre des microfils tandis que la polarité N (partie gravée chimiquement) se situe sur leur pourtour.

Une inversion de domaine se produirait par la suite : dans notre cas, une inversion de la polarité Ga en polarité N est observable. Une étude systématique de la nucléation des microfils de GaN réalisés par SAG-HVPE, que ce soit au niveau de l'AlN ou du masque SiO_2, serait alors intéressante et permettrait de conclure quant aux différences de polarité observées. Toutefois, des éléments de réponse peuvent être apportés, ici encore, par l'étude de Pierre-Marie Coulon [20]. Les inversions de domaine présentes dans ses microfils trouvent leur origine durant les premiers stades de croissance et plus précisément durant les étapes de préparation de surface transformant le saphir en (Al,O)N. Elles se trouvent donc à l'interface entre le substrat et le microfil de GaN. Dans cette thèse [20], un modèle de formation d'inversion de polarité est présenté (cf. Figure 2.9). Durant les premiers stades de nucléation, il y a une nucléation de grains de différentes polarités à la surface du substrat saphir nitruré (cf. (a)). Par la suite, la coalescence de ces grains entraîne l'apparition d'un joint de grain et donc d'une frontière d'inversion de domaines appelée IDB (cf. (b)). Leur orientation dépendent de l'orientation du joint de coalescence ; elles se propageront donc suivant plusieurs directions (cf. (c)). Après 200 à 300 nm, les frontières se stabilisent dans le plan de croissance (10-10) (cf. (d)). Dans notre cas, on pourrait imaginer la croissance d'îlots de polarité gallium au niveau de certaines ouvertures de masque. Aux bords des ouvertures, une inversion de domaines pourrait s'opérer ou non : une frontière entre les domaines apparaitrait suivant différentes courbures et finirait par se propager verticalement. Cela expliquerait le fait que la croissance d'un microfil de polarité N n'a jamais été observée tandis que la présence d'un pourtour de polarité N des microfils de GaN est très souvent retrouvée.

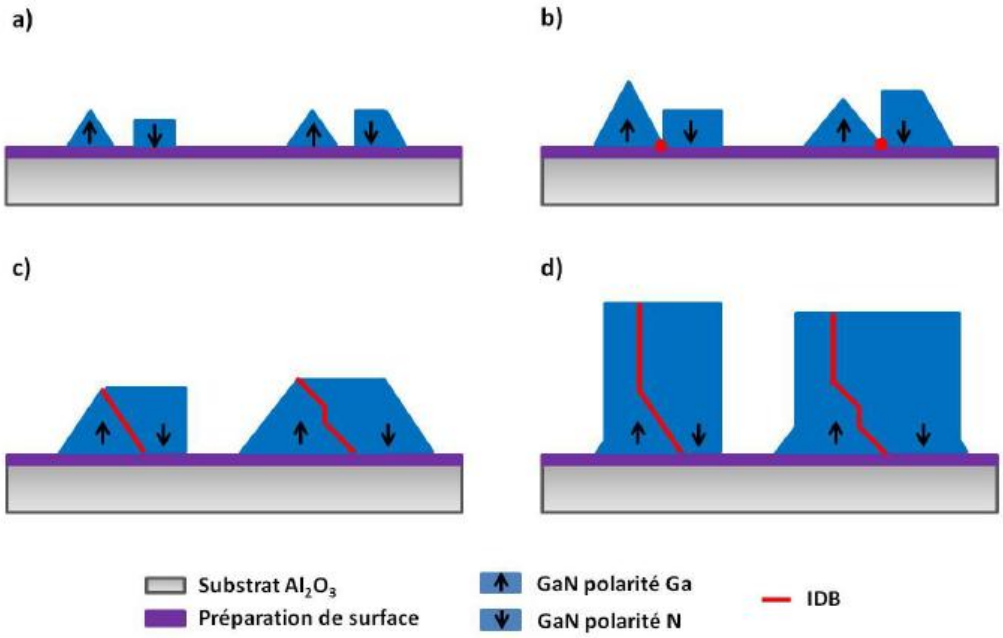


Figure 2.9 - Représentation schématique de l'inversion de domaines de polarité dans des microfils de GaN obtenu par MOVPE sur substrat saphir. Issue de [20]
La nucléation des grains de GaN à la surface du substrat se fait selon les deux domaines de polarités (a). Leurs coalescences forment ensuite des frontières d'inversion de domaines notées IDB (b) qui se propagent suivant différentes configurations (c). Lorsque la croissance verticale est favorisée, ces frontières se courbent après quelques centaines de nanomètres pour se propager verticalement (d).

2.2 Outils expérimentaux pour la spectroscopie optique

La connaissance des propriétés optiques et électroniques des matériaux nitrures est indispensable pour la conception de composants fiables et performants ; la spectroscopie optique peut alors être utilisée en tant qu'outil de compréhension des phénomènes physiques. Après avoir rappelé le principe de la spectroscopie optique, les techniques d'analyse de réflectivité et de photoluminescence seront décrites. Nous verrons ensuite l'importance de corréler ces deux méthodes pour les appliquer au cas particulier du GaN.

2.2.1 Principe de la spectroscopie optique

Lorsqu'un matériau semi-conducteur est excité, par un rayonnement (photons), des électrons peuvent passer d'un état d'énergie initiale E_i à un état final d'énergie supérieure E_f. Leurs désexcitations vers des états de plus basses énergies sont susceptible de donner lieu à l'émission de photons d'énergie E telle que :

$$\mathbf{E = h\nu \leq E_f - E_i} \qquad (2.3)$$

avec h la constante de Planck et ν la fréquence du photon émis.

La spectroscopie optique concerne l'étude des photons émis, transmis ou réfléchis par un matériau lorsqu'il est soumis à une excitation lumineuse (cf. Figure 2.10). Elle permet d'obtenir des renseignements sur les propriétés structurales (épaisseur, composition d'alliage, contrainte...), intrinsèques (indice de réfraction, constante diélectrique, force d'oscillateur des transitions optiques...) et extrinsèques (dopage résiduel, défauts...) du matériau.

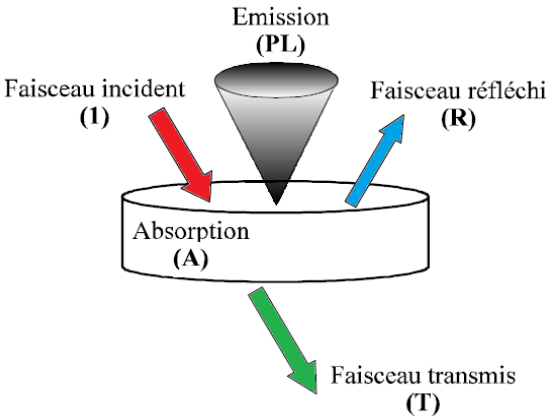


Figure 2.10 - Phénomènes observés lors de l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur.
Le matériau semi-conducteur peut réfléchir (R), transmettre (T) ou absorber (A) le faisceau incident pour éventuellement réémettre (PL) par la suite de la lumière.

Durant ma thèse, les propriétés optiques ont été appréhendées par deux techniques : la réflectivité (R) représentant l'étude des photons réfléchis et la photoluminescence (PL) constituant l'étude de l'émission lumineuse consécutive à une absorption optique.

2.2.2 Photoluminescence

La photoluminescence (PL) consiste en une émission de photons qui succède à l'absorption d'un rayonnement optique. Nous allons comprendre dans cette partie les différents mécanismes de recombinaison radiatifs existants dans les semi-conducteurs. Puis, le principe d'un tel processus et le dispositif expérimental qui lui est nécessaire pour réaliser les spectres seront décrits.

2.2.2.1 Mécanismes de recombinaison

Si l'énergie de l'excitation lumineuse est plus importante que l'énergie de la bande interdite du matériau, des phénomènes d'absorption, de thermalisation et de réémission par recombinaison de porteurs seront à considérer (cf. paragraphe 1.1.2). Ces recombinaisons peuvent s'effectuer de façon radiative selon différents processus (cf. Figure 2.11) qui vont maintenant être énumérées.

- **Recombinaison bande à bande (a)**

Pour un matériau à bande interdite directe, il s'agit d'une recombinaison entre un électron proche du bas de la bande de conduction et un trou proche du haut de la bande de valence. A 0 K, l'énergie du photon émis est égale à l'énergie de la bande interdite du matériau. A T ≠ 0 K, l'occupation de la bande de conduction est modifiée par la distribution de Fermi des électrons et l'énergie du maximum d'émission est tel que :

$$\mathbf{E_{ph} = E_g + \frac{1}{2} k_B T} \qquad (2.4)$$

avec E_{ph} l'énergie du photon, E_g l'énergie de bande interdite du matériau, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

- **Recombinaison excitonique : X (b)**

Les électrons et les trous liés par interaction coulombienne constituent des excitons libres qui peuvent être à l'origine de l'émission de photons possédant une énergie :

$$\mathbf{E_{ph} = E_g - \frac{E_B^X}{n^2}} \qquad (2.5)$$

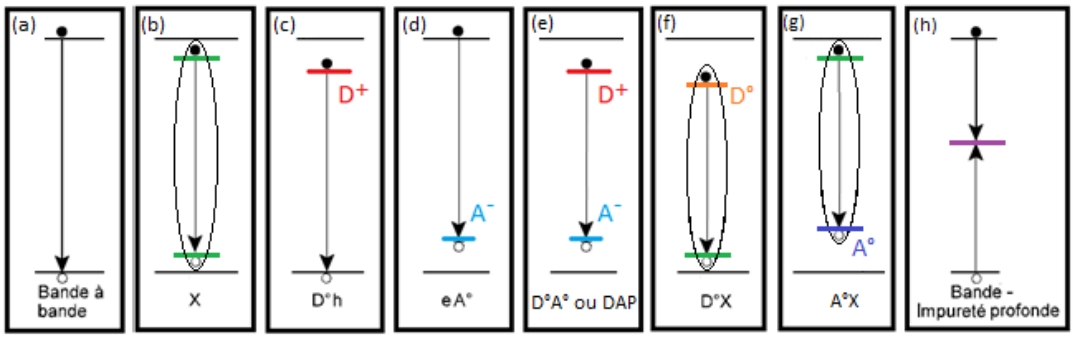


Figure 2.11 - Illustration des processus de recombinaisons radiatives dans un semi-conducteur.
Les recombinaisons radiatives électrons - trous s'effectuent selon différents processus : la transition bande à bande (a), excitonique (b), trou - donneur neutre (c), électron - accepteur neutre (d), donneur - accepteur (e), exciton - donneur neutre (f) ou accepteur neutre (g) et bande - impuretés (h).

- **Recombinaison trou - donneur neutre : D°h (c)**

Si l'on considère un électron lié (e^-) à un donneur ionisé D^+, on parlera de donneur neutre D°. La recombinaison d'un trou (h^+) avec l'électron lié au donneur est à l'origine d'un maximum d'émission à l'énergie :

$$\mathbf{E_{ph} \approx E_g - E_D + \frac{1}{2} k_B T} \qquad (2.6)$$

avec E_D l'énergie d'ionisation du donneur.

- **Recombinaison électron - accepteur neutre : eA° (d)**

De la même manière, la recombinaison d'un électron avec un trou (h^+) lié à un accepteur ionisé A^- (accepteur neutre A°) produit un photon un maximum d'émission pour une énergie :

$$\mathbf{E_{ph} \approx E_g - E_A + \frac{1}{2} k_B T} \qquad (2.7)$$

avec E_A l'énergie d'ionisation de l'accepteur.

- **Recombinaison donneur - accepteur : D°A° ou DAP (e)**

La recombinaison d'un électron lié à un donneur ionisé (D°) avec un trou lié à un accepteur ionisé (A°) éloignés spatialement d'une distance R permet l'émission d'un photon d'énergie :

$$\mathbf{E_{ph} = E_g - E_D - E_A + \frac{e^2}{4\,\pi\,\varepsilon_0\,\varepsilon_r\,R}} \qquad (2.8)$$

Le dernier terme correspondant à l'interaction coulombienne entre le donneur et l'accepteur ionisés après la recombinaison.

- **Recombinaison exciton lié à un donneur neutre : D°X (f)**

La recombinaison d'un exciton libre (e^-, h^+) piégé sur un donneur neutre (D^+, h^-) donne lieu à l'émission d'un photon d'énergie :

$$\mathbf{E_{ph} = E_g - \frac{E_B^X}{n^2} - E_D^X} \qquad (2.9)$$

avec E_D^X l'énergie de localisation de l'exciton sur le donneur.

Nous noterons que la désexcitation du complexe (D^+, e^-, e^-, h^+) peut se faire selon trois processus :

- (i) la recombinaison classique du complexe (D^+, e^-, e^-, h^+) laissant le donneur neutre dans son état fondamental 1s. Il s'agit de la transition standard D°X avec émission du photon d'énergie E_{ph} ;
- (ii) la recombinaison du complexe (D^+, e^-, e^-, h^+) laissant le donneur neutre dans l'état excité 2s. Le photon émis sera moins énergétique d'une énergie ΔE_{2s} (1s - 2s) ;
- (iii) la recombinaison du complexe (D^+, e^-, e^-, h^+) laissant le donneur neutre dans l'état excité 2p. Le photon émis sera moins énergétique d'une énergie ΔE_{2p} (1s - 2p) ;

Ces deux dernières désexcitations sont appelées répliques à deux électrons ou *two-electron satellite* (TES) et sont comparables à un effet Auger. Elles sont représentées sur la Figure 2.12.

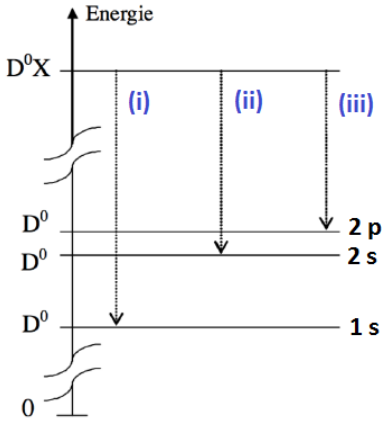


Figure 2.12 - Représentation schématique des répliques à deux électrons.
La désexcitation du complexe (D^+, e^-, e^-, h^+) s'effectue selon trois transitions possibles : transition vers l'état fondamental, l'état 2s ou l'état 2p du donneur neutre.

- **Recombinaison exciton lié à un accepteur neutre : A°X (g)**

De la même manière, la recombinaison d'un exciton libre (e^-, h^+) piégé sur un accepteur neutre (A^-, h^+) donne lieu à l'émission d'un photon d'énergie :

$$E_{ph} = E_g - \frac{E_B^X}{n^2} - E_A^X \qquad (2.10)$$

avec E_A^X l'énergie de localisation de l'exciton sur l'accepteur.

- **Recombinaison bande - impureté profonde (h)**

La présence de centres profonds induit des recombinaisons entre des électrons et des trous à très basse énergie de telle sorte que le photon possède une énergie :

$$E_{ph} = E_g - E_I \qquad (2.11)$$

avec E_I l'énergie de localisation de l'impureté.

- **Répliques phonons**

Les recombinaisons citées précédemment peuvent s'accompagner d'une recombinaison assistée par des vibrations de réseaux (phonons longitudinaux optiques LO). Une réplique de la raie principale est alors présente et son maximum est translatée de l'énergie du phonon telle que [33] :

$$E_{ph} = E_0 - mE_{L0} + \left(\frac{5}{2} - m\right) k_B T \quad \text{pour } m = 1, 2 \qquad (2.12)$$

avec E_0 l'énergie de la transition à zéro phonon, E_{L0} l'énergie d'un phonon et m le nombre de photons émis.

2.2.2.2 Principe d'une mesure en photoluminescence

Un spectre de photoluminescence (PL) représente le nombre de photons émis selon les différentes recombinaisons en fonction de la longueur d'onde. Pour obtenir des informations sur les propriétés structurales, extrinsèques et intrinsèques du matériau, une exploitation des spectres est

nécessaire. La position en énergie, la largeur à mi-hauteur ainsi que l'intensité relative des différents pics d'émission va alors permettre d'étudier la qualité et la contrainte d'un matériau, les niveaux d'impuretés et les défauts et de comprendre les mécanismes de recombinaison radiatifs et non radiatifs.

Les expériences de PL sont généralement effectuées à basse température (4 K ou 77 K) car le rendement radiatif est meilleur et les élargissements de raies liés aux interactions avec les phonons sont réduits. Aussi, une faible puissance d'excitation ($P \approx 1$ W. cm^{-2}) permet de limiter l'élargissement dû aux chocs élastiques. Afin de déterminer l'origine des raies d'émission, des études en température et en puissance s'avèrent parfois nécessaires. Par exemple, dans le cas du GaN :

- l'énergie de localisation des excitons sur les impuretés est plus faible que l'énergie de liaison des excitons libres. En augmentant la température, donc l'agitation thermique, les signaux dus aux excitons liés aux donneurs et aux accepteurs neutres vont disparaître pour ne laisser ressortir que ceux dus aux excitons libres ;
- en augmentant la puissance d'excitation, il sera possible de différencier les signaux dus aux excitons des autres signaux. [34], [35] En effet, pour une recombinaison excitonique une croissance sur-linéaire de l'intensité en fonction de la puissance d'excitation sera observée (pente supérieure à 1). Par contre, pour les recombinaisons uniquement dues aux impuretés, il y aura une saturation de l'intensité (pente inférieure à 1).

Nous noterons que cette technique fait intervenir deux phénomènes optiques : l'absorption et la réémission de photons. Une première conséquence est que la photoluminescence tient compte du rendement quantique interne du matériau et du rendement d'extraction de la lumière ; le signal sera généralement très faible. Une deuxième conséquence est qu'il s'agit d'un processus qui ne reflète pas la densité d'états : on observera facilement les transitions liées aux impuretés même en nombre très limité.

2.2.2.3 Dispositif expérimental de photoluminescence

Le dispositif expérimental de PL utilisé à l'Institut Pascal est schématisé sur la Figure 2.13. En suivant le trajet optique, le montage est constitué principalement :

- d'un laser (excitation lumineuse) ayant une énergie supérieure à celle de la bande interdite du matériau à analyser. Deux types de laser seront utilisés durant cette étude : un laser continu He-Cd émettant à 325 nm (3,81 eV) et un laser présentant des impulsions de 400 ps avec un taux de répétition de 20 kHz et émettant à 266 nm (4,66 eV) ;
- d'une densité linéaire permettant d'atténuer la puissance du laser et de réaliser des études en puissance. Les puissances utilisées dans le cadre de cette thèse (avec le laser He-Cd) sont de quelques $W.cm^{-2}$ à quelques centaines de $W.cm^{-2}$;
- d'un objectif (Mitutoyo) qui focalise le faisceau en un spot d'un diamètre d'environ 2 µm (d'où micro-photoluminescence). Sa distance focale est de 2 mm et sa distance de travail de 1 cm. Il permet de collecter la lumière émise selon un cône de 30° ;

- d'une lentille de collecte qui focalise la luminescence de l'échantillon dans le plan de la fente d'entrée du spectromètre. Combinée à l'objectif, cette lentille dont la distance focale est de 30 cm, permet d'obtenir un grandissement x 150 ;
- d'un spectromètre de 1 m de focale et équipé d'un réseau 2400 traits / mm blasé à 330 nm ;
- d'une caméra CCD renforcée dans l'UV. Elle comporte 1024*256 pixels et chacun représente un carré de 26 µm de côté : un pixel correspond donc à environ 0,2 µm sur l'échantillon.

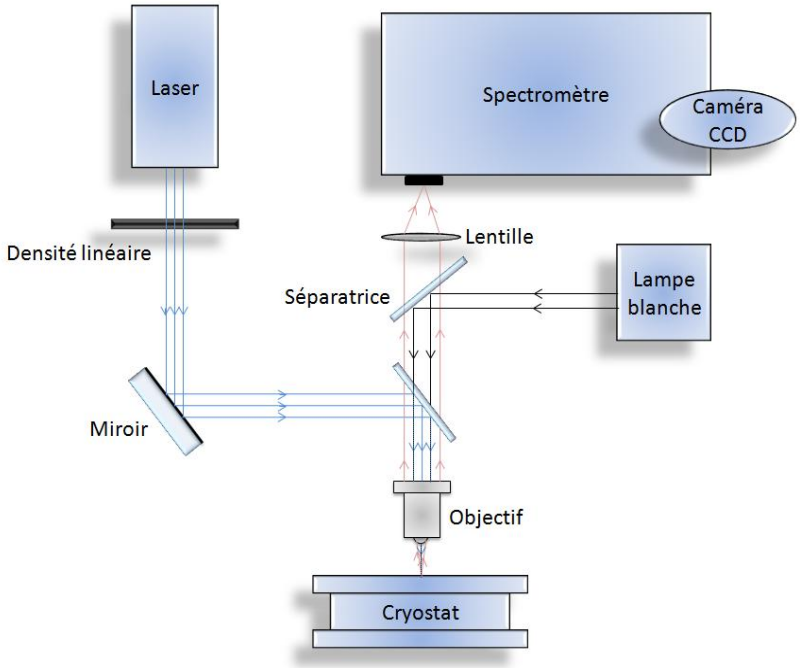


Figure 2.13 - Schéma du dispositif expérimental de micro-photoluminescence utilisé à l'Institut Pascal. L'excitation (bleu) se fait à l'aide d'un laser et d'un objectif tandis que la collecte (rouge) est réalisée grâce à ce même objectif et une lentille. Une lampe blanche est utilisée pour observer l'échantillon (noir).

A ce montage, s'ajoute une lampe blanche de manière à pouvoir observer une image de l'échantillon sur la caméra CCD. En effet, le spectromètre fonctionnant en mode image, c'est comme s'il s'agissait d'un microscope.

Enfin, les échantillons peuvent être placés dans un cryostat pour réaliser des manipulations à basse température. Le refroidissement est assuré par la circulation d'hélium liquide (pour les manipulations effectuées à 4 K) ou d'azote liquide (pour les manipulations effectuées à 77 K). Le contact avec le porte-échantillon est assuré par le biais d'un très bon conducteur thermique. Deux systèmes de refroidissement ont été utilisés au cours de ma thèse. Le premier utilise des vases déportés ; dans le cas de l'hélium, après avoir été transporté vers le cryostat, le gaz chaud est récupéré puis reliquéfié par un organisme extérieur. Pour régler le débit de liquide ainsi que pour assurer l'isolation thermique, deux pompes à vide sont nécessaires. Etant donné qu'elles produisent des vibrations rendant difficile l'étude de micro-objets, un système de vanne a été mis en place au niveau du cryostat. Il permet aujourd'hui d'arrêter l'une des pompes pendant les mesures ; l'autre pompe transmet toujours quant à elle des vibrations par l'intermédiaire de la canne de transfert mais leur effet est négligeable pour l'étude des microfils. Le deuxième système de refroidissement,

mis en place à la fin de ma thèse, est un cryostat à circuit d'hélium fermé : le système est conçu afin de limiter drastiquement les vibrations du porte-échantillon. De plus, des déplacements piézoélectriques permettent de déplacer l'échantillon et donc la position du spot d'excitation avec une précision de 10 nm à 300 K et de 50 nm à 4 K.

2.2.3 Réflectivité continue

La réflectivité continue (simplement appelée réflectivité ou R par la suite) permet l'étude de la lumière qui n'a pas été absorbée ou transmise par le matériau et qui est donc réfléchie par l'échantillon. En première partie de ce paragraphe, le principe d'une mesure en réflectivité sera donné. Le dispositif expérimental nécessaire à cette étude sera par la suite décrit. L'exploitation et la modélisation de spectres seront finalement détaillés.

2.2.3.1 Principe d'une mesure en réflectivité

En réflectivité, il est important de comprendre que l'on considère l'interaction entre la lumière et la matière. Au voisinage des transitions excitoniques, cette interaction se traduit par une forte variation de la fonction diélectrique (cf. paragraphe 1.2.1.6). Comme elle est reliée à l'indice du matériau, il va aussi y avoir une variation de signal sur les spectres de réflectivité. Ces derniers représenteront alors l'intensité réfléchie par le matériau en fonction de la longueur d'onde.
Contrairement à la photoluminescence qui tient compte de l'absorption, la réflectivité reflète la densité d'états. Pour un matériau peu dopé, il y a plus de possibilités de créer des excitons libres dans le matériau que de donneurs et d'accepteurs ; on ne détecte donc en réflectivité que les transitions excitoniques. Néanmoins, dans des matériaux très dopés, nous noterons qu'il sera possible d'observer les impuretés. La réflectivité va donc permettre d'étudier les propriétés intrinsèques et extrinsèques du matériau.
L'exploitation des spectres en réflectivité, comme nous le verrons en détail au paragraphe 2.2.3.3, permet d'estimer les paramètres excitoniques du matériau. Il sera possible d'avoir accès à :

- l'énergie des excitons (E_0) ;
- la force d'oscillateur (A) qui quantifie le couplage d'un exciton avec le champ électrique de l'excitation lumineuse ;
- l'élargissement homogène (γ) qui est causé par les interactions des excitons avec d'autres particules tels les phonons (vibrations de réseau), les impuretés du matériau ou d'autres excitons ;
- l'élargissement inhomogène (σ) qui est lié aux inhomogénéités de contraintes et de compositions dans le cas d'un ternaire ;
- l'épaisseur de la couche morte (d_{CM}) qui représente une épaisseur de matériau à la surface ne contenant pas d'exciton.

Il sera ainsi possible de détecter la densité d'impuretés et de défauts ou encore de déterminer la qualité et la contrainte d'un matériau.
Les mesures en réflectivité s'effectuent préférentiellement à basse température, tout comme en PL, et à une intensité donnée. L'élargissement des raies des transitions excitoniques liées aux

interactions avec les phonons sera alors plus faible. En réflectivité, une étude en température peut s'avérer intéressante pour comprendre l'évolution de ces interactions.

2.2.3.2 Dispositif expérimental de réflectivité

Le dispositif expérimental de réflectivité mis en place à l'Institut Pascal est donné en Figure 2.14. En suivant le trajet optique, le montage est constitué :

- d'une lampe xénon (excitation lumineuse) qui émet entre 200 et 800 nm ;
- d'un diaphragme qui réduit la taille du faisceau de lumière blanche ;
- d'un atténuateur qui diminue l'intensité lumineuse de l'excitation ;
- d'un objectif (Mitutoyo) qui focalise le faisceau en un spot d'un diamètre d'environ 2 µm (d'où micro-réflectivité). Sa distance focale est de 2 mm et sa distance de travail de 1 cm. Il permet de collecter la lumière émise selon un cône de 30° ;
- d'une lentille de collecte qui focalise la luminescence de l'échantillon dans le plan de la fente d'entrée du spectromètre. Combinée à l'objectif, cette lentille dont la distance focale est de 30 cm, permet d'obtenir un grandissement x 150 ;
- d'un spectromètre de 1 m de focale et équipé d'un réseau 2400 traits / mm blasé à 330 nm ;
- d'une caméra CCD renforcée dans l'UV. Elle comporte 1024*256 pixels et chacun représente un carré de 26 µm de côté : un pixel correspond donc à environ 0,2 µm sur l'échantillon.

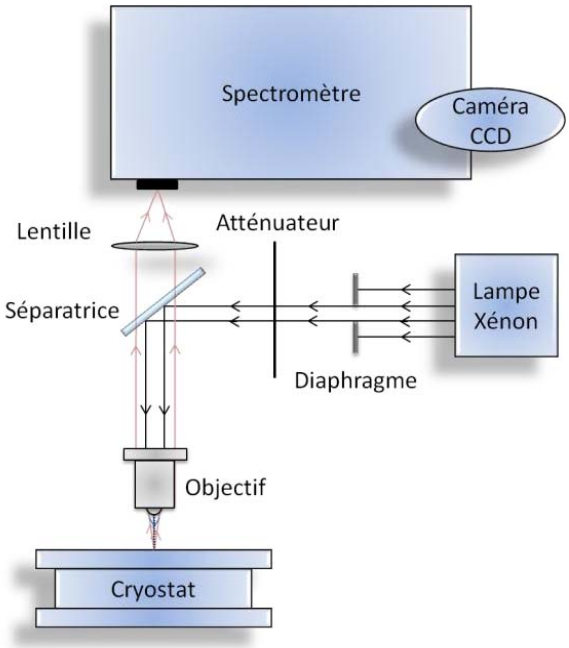


Figure 2.14 - Schéma du dispositif expérimental de micro-réflectivité utilisé à l'Institut Pascal. L'excitation (noir) se fait à l'aide d'une lampe xénon et d'un objectif tandis que la collecte (rouge) est réalisée grâce à ce même objectif et une lentille.

Les spectres obtenus doivent être divisés par le profil spectral de la lampe. Pour ce faire, un spectre de la lumière blanche réfléchie par un miroir (dont le coefficient de réflexion est connu) doit être effectué. Il est ainsi possible de s'affranchir de la variation spectrale de l'émission de la source de lumière.

2.2.3.3 Simulation des spectres de réflectivité

Pour interpréter les signaux de réflectivité et déterminer les paramètres excitoniques, il est nécessaire de modéliser les spectres obtenus expérimentalement. Différents formalismes ont été développés mais celui utilisé dans le cadre de cette thèse repose sur le modèle des matrices de transfert de Azzam et Bashara [36]. En effet, un matériau multicouches déposé sur un substrat et placé dans l'air peut être considéré comme un empilement de milieux séparés par des interfaces. Il est alors nécessaire de calculer pour chacun les coefficients de réflexion et de transmission et de les insérer dans les matrices représentant la structure. Ce calcul nécessitera une modélisation des indices de réfraction des semi-conducteurs. Chaque étape va dès à présent être détaillée.

- **Calcul des coefficients de Fresnel de réflexion et de transmission d'un milieu**

On considère l'interface de deux milieux d'indices différents n_1 et n_2 sur laquelle arrive une onde électromagnétique plane dont les champs électrique et magnétique associés s'expriment par :

$$\vec{E} = \overrightarrow{E_0}\, e^{\,i(\omega t - \varphi)} \qquad (2.13)$$

$$\vec{B} = \overrightarrow{B_0}\, e^{\,i(\omega t - \varphi)} \qquad (2.14)$$

avec $\overrightarrow{E_0}$ et $\overrightarrow{B_0}$ les amplitudes des champs, ω leur pulsation et φ leur phase.
Dans le cas où le champ électrique est parallèle au plan d'incidence (cf. Figure 2.15 (a)), plan défini par la normale à la surface et le vecteur d'onde incident, la polarisation de l'onde sera dite transverse magnétique (TM). A l'inverse, dans le cas où le champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence du matériau (cf. Figure 2.15 (b)), la polarisation de l'onde sera dite transverse électrique (TE). Selon ces deux polarisations, les expressions finales des coefficients de réflexion (r) et de transmission (t) en amplitude dérivant des équations de Maxwell et de la continuité des champs à l'interface sont données par les relations :

$$r_{TE} = \frac{E_r}{E_i} = \frac{n_1 \cos\theta_1 - n_2 \cos\theta_2}{n_1 \cos\theta_1 + n_2 \cos\theta_2} \qquad (2.15)$$

$$r_{TM} = \frac{E_r}{E_i} = \frac{n_1 \cos\theta_2 - n_2 \cos\theta_1}{n_2 \cos\theta_1 + n_1 \cos\theta_2} \qquad (2.16)$$

$$t_{TE} = \frac{E_t}{E_i} = \frac{2\, n_1 \cos\theta_1}{n_1 \cos\theta_1 + n_2 \cos\theta_2} \qquad (2.17)$$

$$t_{TM} = \frac{E_t}{E_i} = \frac{2\, n_1 \cos\theta_1}{n_2 \cos\theta_1 + n_1 \cos\theta_2} \qquad (2.18)$$

avec E_i l'amplitude du champ électrique incident, E_r la composante de l'onde réfléchie, E_t la composante de l'onde transmise, θ_1 l'angle d'incidence de l'onde électromagnétique dans le milieu 1 et θ_2 l'angle de l'onde électromagnétique transmise dans le milieu 2. Notons que les matériaux sont non magnétiques, linéaires, homogènes, isotropes et sans charge ni courant libre.
Nous remarquerons que dans le cas d'une incidence normale (angle d'incidence nul), les coefficients de réflexion et de transmission seront identiques quelle que soit la polarisation.

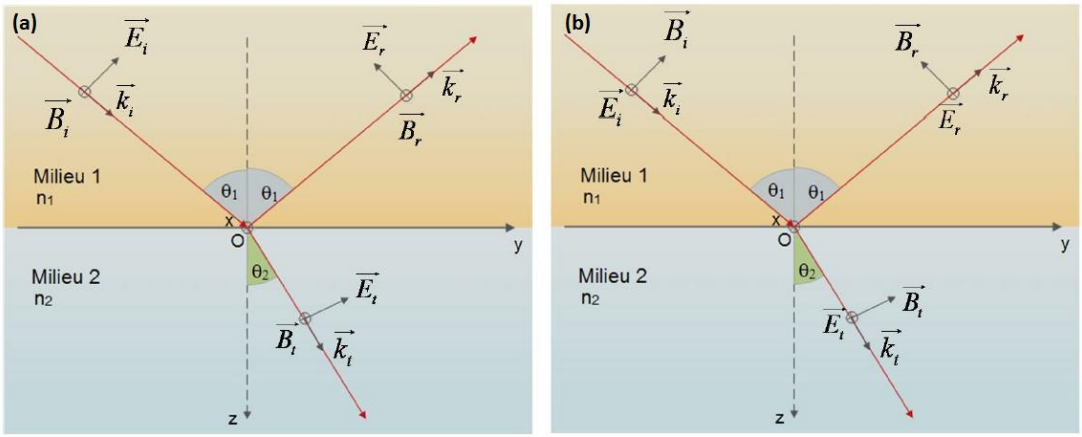


Figure 2.15 - Représentation schématique d'une onde électromagnétique arrivant sur une interface séparant deux milieux d'indices différents.
Si le champ magnétique est perpendiculaire au plan d'incidence (a), la polarisation de l'onde sera dite transverse magnétique (TM). A l'inverse, si le champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence (b), la polarisation de l'onde sera dite transverse électrique (TE).

- **Application à une structure multicouches**

Il est possible de décomposer une structure multicouches en un empilement de couches et d'interfaces comme l'indique la Figure 2.16. Soit une structure de m couches parallèles insérées entre deux milieux semi-infinis que sont le milieu ambiant (milieu numéroté 0) et le substrat (milieu numéroté m+1), la couche i possédera un indice n_i et une épaisseur d_i. L'axe z est orienté suivant l'axe de propagation de la lumière incidente soit l'axe inverse de croissance.

Etant donné que les équations gouvernant la propagation de la lumière sont linéaires, le champ électrique présent dans chaque couche i peut être décomposé suivant deux termes :

$$\mathbf{E_i} = \begin{bmatrix} \mathbf{E_i^+} \\ \mathbf{E_i^-} \end{bmatrix} \qquad (2.19)$$

avec E_i^+ et E_i^- les ondes se propageant respectivement selon l'axe z et -z.

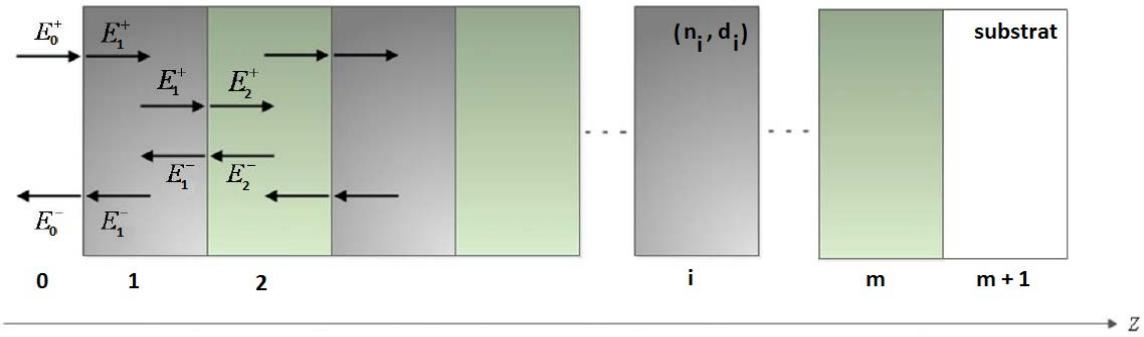


Figure 2.16 - Représentation schématique d'une structure multicouches.
La structure est constituée de m couches parallèles insérées entre deux milieux semi-infinis : le milieu ambiant 0 et le substrat m + 1 . La couche i aura pour indice n_i et sera d'une épaisseur d_i.

D'après le formalisme multicouches, les champs électriques dans l'air (i = 0) sont reliés à ceux du substrat (i = m + 1) par la relation matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} . \begin{bmatrix} E_{m+1}^+ \\ E_{m+1}^- \end{bmatrix} \qquad (2.20)$$

La matrice S définie par les coefficients S_{11}, S_{12}, S_{21} et S_{22} représente le produit des matrices interfaces I et des matrices couches L telle que :

$$S = I_0 . L_1 . I_1 \ldots . L_m . I_m \qquad (2.21)$$

Il faut dès lors construire chaque matrice interface et chaque matrice couche.

La matrice interface traduit le cas classique d'une onde arrivant sur une surface. Si l'on considère l'interface entre la couche 1 et la couche 2 (cf. Figure 2.16), il faudra tenir compte de l'onde $E_1^+(z)$ qui arrive de la couche 1 et l'onde $E_2^-(z)$ qui revient de la couche 2. Ainsi, à l'interface de la couche i et i + 1, on considèrera les parties transmises et réfléchies de la couche i (Figure 2.17 (a)) et de la couche i + 1 (Figure 2.17 (b)). Il est alors possible d'écrire les deux systèmes d'équations suivant :

$$\text{(a)} \begin{cases} E_i^- = r_{i\,;\,i+1}\, E_i^+ \\ E_{i+1}^+ = t_{i\,;\,i+1}\, E_i^+ \\ E_{i+1}^- = 0 \end{cases} \qquad \text{(b)} \begin{cases} E_{i+1}^+ = r_{i+1\,;\,i}\, E_{i+1}^- \\ E_i^- = t_{i+1\,;\,i}\, E_{i+1}^- \\ E_i^+ = 0 \end{cases}$$

avec $r_{i+1\,;\,i} = -\,r_{i\,;\,i+1}$ et $t_{i+1\,;\,i} = (1 - r_{i\,;\,i+1}^2)\ /\ t_{i\,;\,i+1}$ les coefficients respectifs de réflexion et de transmission de l'interface séparant les couches i et i + 1. Soit, en écriture matricielle :

$$\begin{bmatrix} E_i^+ \\ E_i^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dfrac{1}{t_{i\,;\,i+1}} & \dfrac{r_{i\,;\,i+1}}{t_{i\,;\,i+1}} \\ \dfrac{r_{i\,;\,i+1}}{t_{i\,;\,i+1}} & \dfrac{1}{t_{i\,;\,i+1}} \end{bmatrix} . \begin{bmatrix} E_{i+1}^+ \\ E_{i+1}^- \end{bmatrix} \qquad (2.22)$$

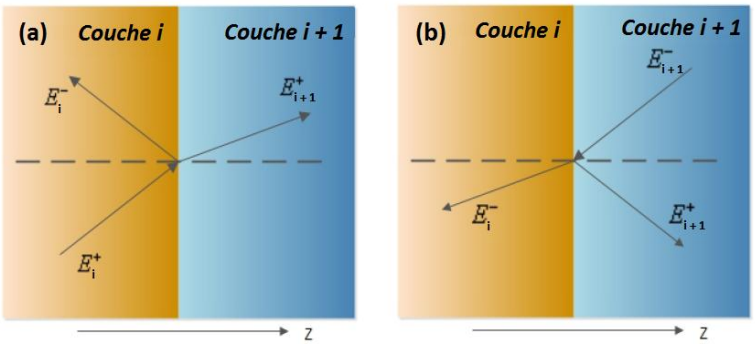


Figure 2.17 - Représentation schématique de l'interface entre la couche i et i + 1.
Dans une structure multicouches, il faudra considérer l'onde arrivant de la couche i (a) et l'onde arrivant de la couche i + 1 (b).

Les coefficients de réflexion et de transmission sont calculés à partir des indices complexes des deux milieux et de l'angle d'incidence. On pourra alors utiliser la loi de Snell-Descartes :

$$\mathbf{n_0 \sin \theta_0 = \ldots = n_i \sin \theta_i = \ldots = n_{m+1} \sin \theta_{m+1}} \qquad (2.23)$$

En connaissant l'angle θ_0 selon lequel la lumière de la source arrive sur la première interface et les indices de chaque matériau, il sera possible d'en déduire les angles d'incidence sur chaque couche.

La matrice couche va quant à elle tenir compte de la propagation d'une onde à travers une couche d'indice différent du milieu dont elle est issue. Comme l'indique la Figure 2.18, elle tiendra donc compte du déphasage φ introduit par la couche tel que :

$$\boldsymbol{\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot n_{i+1} \cdot d_{i+1} \cdot \cos \theta_{i+1}} \qquad (2.24)$$

Le champ de la couche i + 1 qui se propage suivant l'axe z sera retardé par rapport au champ de couche i et inversement le champ de la couche i + 1 qui se propage suivant l'axe -z sera en avance par rapport au champ de la couche i. On peut ainsi écrire :

$$\mathbf{E_{i+1}^{+} = e^{-i\varphi} E_i^{+}} \qquad (2.25)$$

$$\mathbf{E_{i+1}^{-} = e^{i\varphi} E_i^{-}} \qquad (2.26)$$

Soit, en écriture matricielle :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{E_i^{+}} \\ \mathbf{E_i^{-}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{e^{i\varphi}} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{e^{-i\varphi}} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{E_{i+1}^{+}} \\ \mathbf{E_{i+1}^{-}} \end{bmatrix} \qquad (2.27)$$

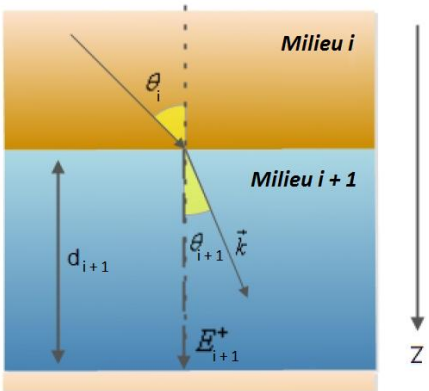


Figure 2.18 - Représentation schématique d'une couche.
Lorsqu'une onde traverse une couche, un déphasage est introduit.

Finalement, en considérant le substrat comme semi-infini, E_{m+1}^{-} sera nul et d'après l'équation (2.20), on aura le système :

$$\begin{cases} \mathbf{E_0^{+} = S_{11} E_{m+1}^{+}} & (2.28) \\ \mathbf{E_0^{-} = S_{21} E_{m+1}^{+}} & (2.29) \end{cases}$$

On déduit les coefficients de réflexion et de transmission de la structure globale comme étant :

$$\mathbf{r} = \frac{\mathbf{E_0^-}}{\mathbf{E_0^+}} = \frac{\mathbf{S_{21}}}{\mathbf{S_{11}}} \qquad (2.30)$$

$$\mathbf{t} = \frac{\mathbf{E_{m+1}^+}}{\mathbf{E_0^+}} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{S_{11}}} \qquad (2.31)$$

Ce qui donne, en intensité, les coefficients de réflexion et de transmission suivants :

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}.\mathbf{r}^* = \left|\frac{\mathbf{S_{21}}}{\mathbf{S_{11}}}\right|^2 \qquad (2.32)$$

$$\mathbf{T} = \frac{\mathbf{n_{m+1}}}{\mathbf{n_0}}\mathbf{t}.\mathbf{t}^* = \frac{\mathbf{n_{m+1}}}{\mathbf{n_0}}\left|\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{S_{11}}}\right|^2 \qquad (2.33)$$

- **Modélisation de l'indice de réfraction des couches**

Pour avoir les coefficients de réflexion et de transmission de la structure, il est nécessaire de connaître l'indice de réfraction de chaque couche. Dans le cas du GaN, les mesures d'ellipsométrie donnent accès à l'indice complexe à température ambiante. La résolution n'est cependant pas suffisante pour déterminer la contribution des excitons ; il sera donc nécessaire de la modéliser indépendamment. Les indices de réfraction n'étant pas additifs, il faudra considérer la constante diélectrique de l'équation 1.10 telle que, pour N transitions excitoniques [37] :

$$\boldsymbol{\varepsilon}_\mathbf{r}(\mathbf{E}) = \boldsymbol{\varepsilon}_\mathbf{b} + \sum_{\mathbf{j=1}}^{\mathbf{N}} \frac{\mathbf{A_j}}{(\mathbf{E_{0j}^2} - \mathbf{E}^2 + \mathbf{i}\boldsymbol{\gamma}_\mathbf{j}\mathbf{E})} \qquad (2.34)$$

Dans le cas de GaN, N = 3 correspond aux excitons A, B et C. ε_b **est** la constante diélectrique issue des mesures ellipsométriques d'une couche de GaN. Il s'agit de l'approche la plus simple pour le calcul de la constante diélectrique. La comparaison théorie - expérience conduira à la détermination de l'énergie des excitons E_0, de leurs forces d'oscillateur A quantifiant le couplage entre l'exciton et le photon et de leurs élargissements homogènes γ causées par les interactions avec d'autres particules (phonons, impuretés et autres excitons). Dans cette approche, seul le modèle homogène est considéré.

Si l'on souhaite prendre en compte l'élargissement σ lié aux variations de contraintes et de compositions, il faudra considérer le modèle inhomogène qui sépare les deux types de contribution homogène et inhomogène. Pour chaque exciton, il s'agira alors de tenir compte d'une distribution gaussienne d'énergie moyenne E_0 et de largeur à mi-hauteur $2\sigma\sqrt{\ln 4}$ d'oscillateurs harmoniques décrits comme dans le modèle homogène (cf. Figure 2.19). Pour N transitions excitoniques et avec x l'énergie de résonance des excitons, on aura globalement :

$$\boldsymbol{\varepsilon}_\mathbf{r}(\mathbf{E}) = \boldsymbol{\varepsilon}_\mathbf{b} + \sum_{\mathbf{j=1}}^{\mathbf{N}} \int \frac{\mathbf{A_j}}{\left(\mathbf{x^2} - \mathbf{E}^2 + \mathbf{i}\boldsymbol{\gamma}_\mathbf{j}\mathbf{E}\right)} \frac{\mathbf{1}}{\sqrt{\mathbf{2}\,\boldsymbol{\pi}\,\boldsymbol{\sigma}_\mathbf{j}}} \mathbf{e}^{-\frac{(\mathbf{x} - \mathbf{E_{0j}})^2}{\mathbf{2}\,\boldsymbol{\sigma}_\mathbf{j}^2}} \mathbf{dx} \qquad (2.35)$$

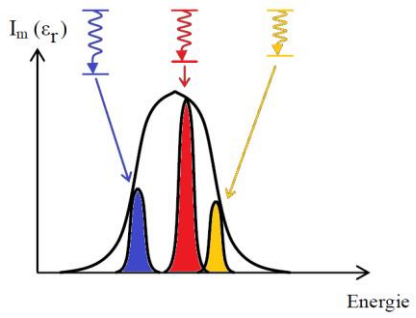


Figure 2.19 - Répartition gaussienne de la partie imaginaire de la constante diélectrique du matériau étudié en fonction de l'énergie du photon.
En considérant les inhomogénéités, chaque transition excitonique pourra être représenté par une collection d'oscillateurs harmoniques répartis en énergie suivant une distribution gaussienne.

Nous noterons qu'il existe un champ électrique plus ou moins intense à la surface du matériau lié à la reconstruction de surface (cf. paragraphe 1.2.3.4). De par la séparation des paires électrons / trous, une zone dans laquelle les excitons ne peuvent exister est présente. Cette zone est représentée par une couche, nommée couche morte, d'une épaisseur d_{CM} généralement de l'ordre de quelques rayons de Bohr de l'exciton et d'indice de réfraction $n_{CM} = \sqrt{\varepsilon_b}$. Elle a une influence sur la propagation des ondes électromagnétiques dans le matériau puisque le faisceau incident arrivant sur la couche morte se réfléchit sur ses deux interfaces. Le déphasage introduit par la couche est donné par :

$$\varphi = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot n_{CM} \cdot d_{CM} \cdot \cos\theta_{CM} \qquad (2.36)$$

La couche morte est donc un élément à prendre en compte lors de la modélisation.

2.2.4 Application au cas du GaN massif

Après avoir explicité les règles de sélection des transitions excitoniques dans le GaN, les outils expérimentaux de spectroscopie seront appliqués au cas particulier du GaN massif.

2.2.4.1 Règles de sélection des transitions excitoniques

En raison des symétries des bandes de conduction et de valence des semi-conducteurs, les transitions excitoniques seront observées selon la polarisation de l'onde électromagnétique incidente : on parle de règles de sélection. Le Tableau 2.2 indique la probabilité de transition des excitons de GaN si le champ électrique est perpendiculaire ($\vec{E} \perp \vec{c}$) ou parallèle ($\vec{E} \,//\, \vec{c}$) à l'axe c.

	Exciton A	Exciton B	Exciton C
$\vec{E} \perp \vec{c}$ (TE)	Importante	Importante	Très faible
$\vec{E} \,//\, \vec{c}$ (TM)	Interdite	Très faible	Très importante

Tableau 2.2 - Probabilité de transition excitonique pour du GaN non contraint. Issu de [38]
Selon la polarisation de l'onde d'excitation, les probabilités de transition des excitons diffèrent.

2.2.4.2 Analyse de spectres de GaN massif

Prenons l'exemple d'une couche de GaN homoépitaxiée sur une épaisseur de 1,5 µm et non-intentionnellement dopée n : une étude de photoluminescence et de réflectivité au niveau du bord de bande a été réalisée à T = 2 K par Kortnitzer et al. [39].

Le spectre de réflectivité (cf. Figure 2.20, courbe du bas) montre très nettement les résonnances liées aux excitons A, B et C. Une modélisation permet de déterminer, à l'état n = 1, les énergies respectives de 3,477, 3,482, et 3,499 eV. Par contre, l'exciton C est faiblement observé : les règles de sélection des transitions excitoniques données au paragraphe 2.2.4.1 sont donc bien respectées.

Le spectre de photoluminescence (cf. Figure 2.20, courbe du haut) permet quant à lui d'observer la présence de nombreux pics. Parmi eux, il est possible de retrouver les recombinaisons d'excitons liés à des impuretés neutres issus de la bande de valence A ; il s'agit des transitions $(D^0, X_A^{n=1})$ et $(A^0, X_A^{n=1})$. Du fait de la basse température, l'efficacité du processus de thermalisation implique que l'intensité relative des excitons liés aux impuretés soit plus importante que celle des excitons libres.

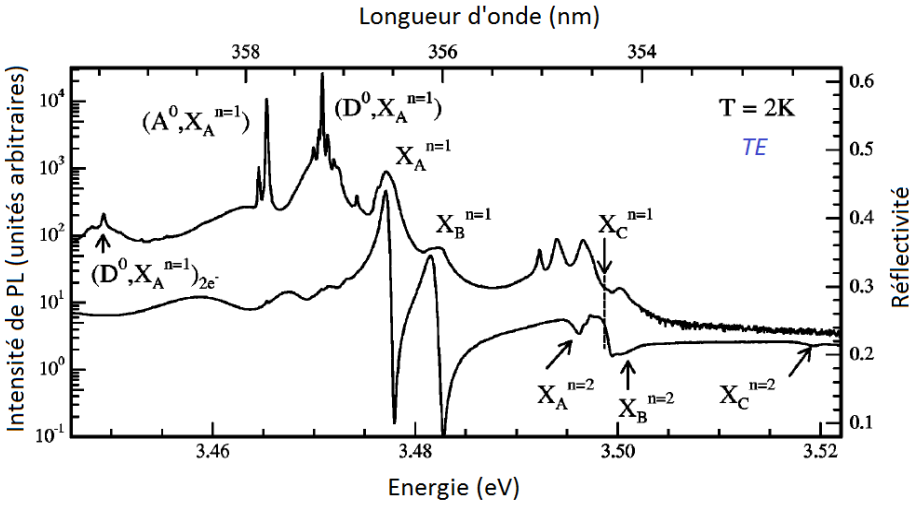


Figure 2.20 - Spectres de photoluminescence (courbe du haut) et de réflectivité (courbe du bas) réalisés à basse température et sur une couche de GaN homoépitaxiée par MOCVD de très bonne qualité. Issue de [39] Au niveau du bord de bande, l'étude permet d'observer très nettement les trois excitons (A, B et C) et de mettre en évidence la présence de donneurs et d'accepteurs.

Comme introduit au chapitre 1 (cf. paragraphe 1.2.1.5), le dopage [40], la température [41] et la contrainte appliquée au matériau [38] influent fortement sur les propriétés électroniques des matériaux semi-conducteurs. Il est dès lors intéressant d'observer l'évolution, en fonction de ces paramètres, des raies spectrales en photoluminescence et en réflectivité dans le cas du GaN massif.

- **Effet de la contrainte**

En ce qui concerne la contrainte, l'évolution des énergies des excitons A, B et C est donnée sur la Figure 2.21 en fonction de l'énergie de l'exciton A. Dans le cas de déformations suffisamment faibles appliquées lors d'une croissance selon l'axe c, en considérant une dépendance linéaire entre les déformations et en supposant une contrainte biaxiale, il est possible de relier linéairement l'énergie E_A de l'exciton A avec la déformation dans le plan des couches ε selon [20], [42] :

$$\mathbf{E_A = E_{A0} + P \cdot \varepsilon} \qquad (2.37)$$

avec E_{A0} l'énergie de l'exciton A non contraint et P le potentiel de déformation défini comme étant la variation de l'énergie de l'exciton A en fonction de la déformation biaxiale.

Pour une énergie de $X_A^{n=1}$ estimée entre 3,477 eV et 3,478 eV [39], [43], [44], le matériau est considéré comme non-contraint, on a alors $E_A = E_{A0}$ (cf. ligne rouge en pointillés). Pour des matériaux en compression (exemple d'une croissance de GaN sur saphir), la transition des excitons est décalée vers les hautes énergies. Inversement, pour un matériau en tension (exemple d'une croissance de GaN sur Si ou SiC), la transition des excitons est décalée vers les basses énergies. Lorsque le matériau subit une déformation, le comportement des excitons B et C est différent de celui de A : l'évolution n'est pas linéaire.

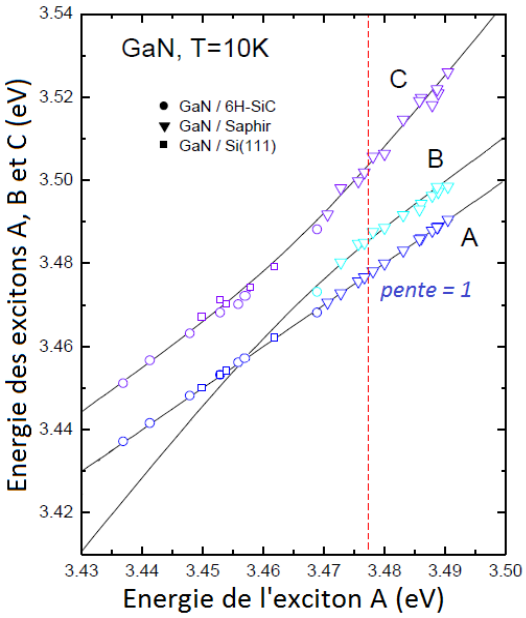


Figure 2.21 - Evolution des énergies des excitons A, B et C en fonction de l'énergie de l'exciton A, dans le cas du GaN. Issue de [45]

Lorsqu'aucune contrainte n'est appliquée, les énergies des excitons A, B et C sont données pour une énergie de l'exciton A estimée entre 3,477 eV et 3,478 eV (ligne pointillée) à 10 K. Au-delà, le matériau sera en compression (croissance sur saphir) ; en-deçà, il sera en tension (croissance sur SiC ou Si).

- **Effet du dopage**

Selon le nombre d'impuretés présentes dans le matériau, les propriétés optiques ne seront pas les mêmes. La Figure 2.22 reporte une étude de photoluminescence pour différentes couches minces de GaN hétéroépitaxiées sur saphir par MOCVD. Leur différence réside dans les niveaux de dopage n en silicium qui évolue de 4.10^{17} à 6.10^{19} cm^{-3} : lorsque le nombre d'impuretés augmente, le niveau des donneurs s'élargit puis les transitions bande à bande apparaissent lorsque le semi-conducteur devient dégénéré (c'est-à-dire lorsque la séparation en énergie des pseudos niveaux de Fermi devient supérieure à l'énergie de bande interdite). De ce fait, en augmentant le niveau de dopage, un décalage en énergie vers de plus fortes valeurs mais surtout une augmentation de la largeur à mi-hauteur du spectre d'émission est observable.

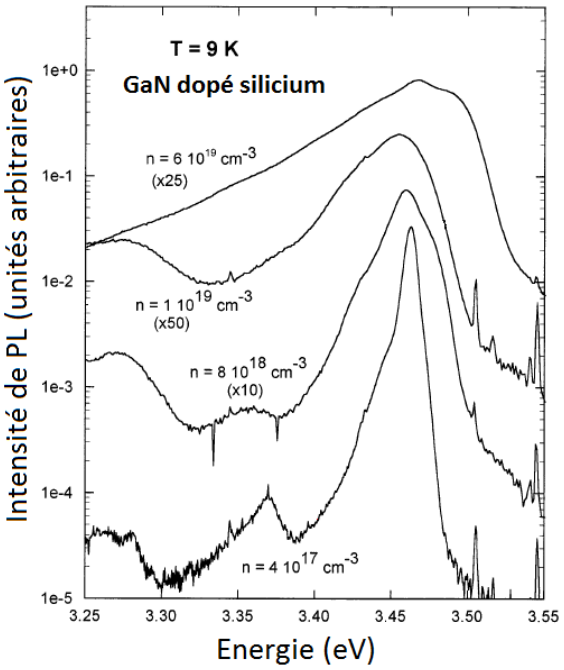


Figure 2.22 - Spectres de photoluminescence de couches de GaN hétéroépitaxié par MOCVD sur saphir pour différents dopages en silicium. Issue de [40]
L'augmentation du dopage implique un décalage en énergie et un élargissement du spectre d'émission.

- **Effet de la température**

Comme discuté dans le paragraphe 2.2.2.2 de manière générale, la température est un facteur qui influence les différentes transitions optiques. La variation de l'énergie de bande interdite peut-être décrite par le modèle semi-empirique de Varshni telle que [46] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \qquad (2.38)$$

avec $E_g(T)$ et $E_g(0)$ les énergies de bande interdite aux températures respectives de T K et de 0 K et α et β des constantes. Dans le cas du GaN, les valeurs sont indiquées dans le Tableau 2.3. Du fait de la modification de l'énergie de bande interdite, l'élévation de la température entraînera globalement un décalage vers les plus basses énergies de toutes les transitions optiques. [41] Nous noterons qu'un décalage supplémentaire en température sera à prendre en compte selon le support de croissance utilisé. En effet, le coefficient de dilatation thermique n'étant pas le même entre le GaN et son substrat, une déformation et donc un décalage en énergie sera à considérer lors d'une élévation de température. Par exemple, entre 10 K et 300 K, le gap diminuera de 72 meV dans le cas d'une croissance de GaN sur saphir, de 60 meV pour du GaN sur Si(111) ou de 62 meV pour du GaN sur SiC. [47]

$E_g(0)$ (eV)	α (meV / K)	β (K)
3,503	1,15	1230

Tableau 2.3 - Paramètres de Varshni pour le GaN. Issu de [48]

2.3 Etude de microfils de GaN à terminaison irrégulière

Des images MEB de l'échantillon 1 comportant des microfils à terminaison irrégulière sont, pour rappel, présentés sur la Figure 2.4. Après avoir mis en évidence la disparité des microfils présents au sein même de l'échantillon, les études des différentes transitions par micro-photoluminescence (µ-PL) et par micro-réflectivité (µ-R) seront reportées. Un tableau récapitulatif présentera finalement les différentes transitions observées lors de cette étude.

2.3.1 Mise en évidence de la disparité de l'échantillon

Les caractérisations structurales du paragraphe 2.1.3 ont mis en évidence une dispersion des microfils pour un même échantillon du point de vue des formes (pyramide, pilier) et des tailles (rapport de formes de chaque microfil) observées. Cette disparité est retrouvée au niveau de l'étude optique. En effet, comme l'indique la Figure 2.23, des spectres de micro-photoluminescence ont été réalisés en incidence normale selon l'axe c ($\vec{E} \perp \vec{c}$) sur des microfils uniques provenant de différentes zones : les microfils 1.1 et 1.2 proviennent de la zone D0,7X5 tandis que le microfil 1.3 provient de la zone D0,7X10. On constate que l'allure des spectres dépend de l'emplacement des microfils sur l'échantillon. En effet, l'intensité relative des transitions du bord de bande (zone rouge tracée sur la Figure 2.23) n'est pas la même. De plus, des contributions sont observables ou non à haute énergie. Chaque partie des spectres va maintenant être étudiée et détaillée.

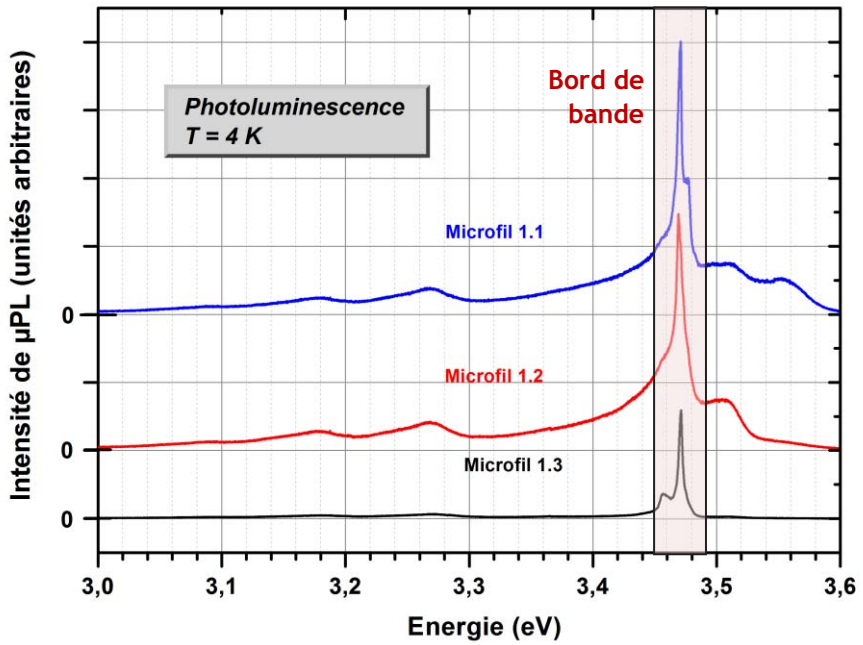


Figure 2.23 - Spectres de micro-photoluminescence de plusieurs microfils de GaN de l'échantillon 1 à 4 K. L'allure des spectres diffère au niveau du bord de bande (zone rouge) et à haute énergie selon le microfil étudié ; la disparité observée par caractérisation structurale est confirmée par l'étude optique.

2.3.2 Etude du bord de bande par µPL et µR

Pour l'étude et la détermination des transitions du bord de bande, une corrélation entre les spectres de µPL et de µR a été réalisée. Leur évolution a également été étudiée en température.

La superposition des spectres de µPL et de µR est donnée pour deux microfils distincts étudiés à deux températures de manipulation différentes. Autrement dit, un premier microfil a été étudié par le biais des deux méthodes à 77 K comme l'indique la Figure 2.24 et un second microfil a été étudié par le biais des deux méthodes à 4 K comme l'indique la Figure 2.25.
Le signal de réflectivité est relativement faible et bruité ; c'est probablement dû au fait que les microfils possèdent une terminaison irrégulière qui diffuse la lumière. Néanmoins, grâce aux signaux de PL, il est possible de pointer dans les deux cas les énergies des excitons A et B. Ces derniers sont situés aux énergies respectives, à l'état n = 1, de 3,478 et 3,484 eV à basse température (4 K). Le matériau n'est donc pas contraint si l'on se réfère aux études décrites précédemment (cf. paragraphe 2.2.4.2) : le microfil relaxerait efficacement les contraintes. Le fait que l'exciton C n'est pas visible respecte les règles de sélection et de thermalisation.
Les spectres de PL montrent les transitions des excitons liés aux donneurs neutres. A 4 K, deux types de transitions impliquant des excitons dont le trou provient de la bande de valence A et liés aux donneurs (D^0X_A), oxygène ou silicium, sont facilement reconnaissables [49], [50]. L'énergie de la transition due à l'oxygène est notée $D^0X_A(O)$ et se trouve à 3,470 eV tandis que celle due au silicium est notée $D^0X_A(Si)$ et se trouve à 3,472 eV. L'espacement en énergie des deux donneurs est cohérente avec leur écart en énergie d'ionisation (E_D). En effet, en appliquant le modèle hydrogénoïde sur les donneurs neutres, ces dernières sont déduites à partir de la transition 1s - 2s et sont de 32,1 meV pour l'oxygène ($E_D(O)$) et de 30 meV pour le silicium ($E_D(Si)$), soit un écart de 2 meV entre les deux énergies [48]. Une autre transition impliquant cette fois-ci des excitons dont le trou provient de la bande de valence B et liés aux donneurs (D^0X_B), est peut-être détectée à 3,476 eV. Enfin, à 77 K, la transition due aux excitons liés aux donneurs serait principalement due à la transition $D^0X_A(Si)$ du spectre à 4 K. En effet, il existe un décalage en énergie de 4 meV pour les excitons entre les deux températures qui est censé être le même pour les transitions des excitons liés aux donneurs étant donné que ces recombinaisons ne dépendent pas de l'énergie thermique.
Le spectre de PL réalisé à 4 K montre aussi les transitions des excitons liés aux accepteurs neutres (A^0X). En effet, en diminuant la température, l'agitation thermique est moindre et les excitons liés aux impuretés seront plus visibles qu'à 77 K, au détriment des excitons libres. Deux contributions d'excitons liés aux accepteurs ont alors été repérées [49], [51] : la transition $A^0X(1)$ qui se situent aux alentours de 3,457 eV et la transition $A^0X(2)$ qui se situe aux alentours de 3,466 eV. D'après Monemar *et al.* [51], l'accepteur $A^0X(2)$ serait associé à un dopage au magnésium. Nous noterons que dans notre cas, aucun dopage p n'a été réalisé mais il est possible que le silicium, considéré comme amphotère, puisse être à l'origine de cette raie. Ce même accepteur pourrait alors être perturbé par des défauts d'empilement selon l'axe c pour donner la transition $A^0X(1)$ [52].

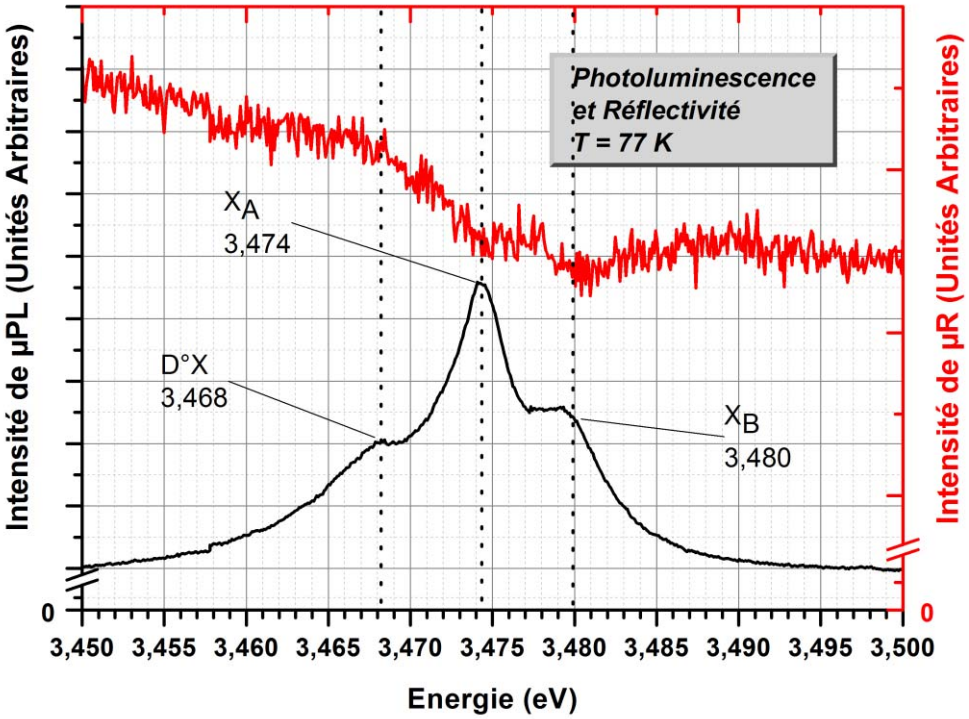


Figure 2.24 - Spectres de micro-photoluminescence et de micro-réflectivité d'un unique microfil de GaN de l'échantillon 1 réalisés à 77 K au niveau du bord de bande.
Les transitions excitoniques mises en évidence indiquent que le matériau est très peu contraint.

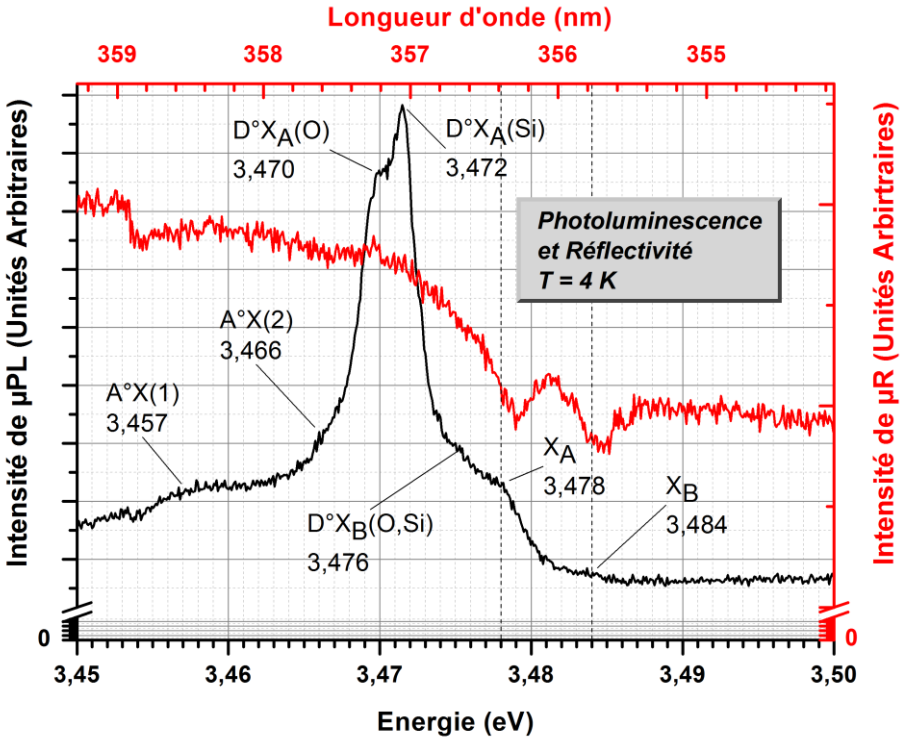


Figure 2.25 - Spectres de micro-photoluminescence et de micro-réflectivité d'un unique microfil de GaN de l'échantillon 1 réalisés à 4 K au niveau du bord de bande.
A basse température, les transitions liées aux impuretés sont mises en évidence.

D'après le spectre réalisé à 4 K, en considérant les écarts entre les excitons liés aux impuretés et les excitons libres, il est possible d'extraire les énergies de localisation des excitons sur les accepteurs (E_A^X) et sur les donneurs (E_D^X). L'énergie de D^0X_A est estimée entre 6 et 8 meV tandis que celle de A^0X est estimée à 12 meV si l'on considère que l'exciton est $X_A$et à 18 meV si l'on considère que l'exciton est X_B.

Comme l'indique la Figure 2.26, l'évolution en température des transitions du bord de bande a été observée. Les transitions liées aux impuretés prédominent fortement à basse température. Lorsque la température augmente, les transitions A^0X et D^0X_A sont moins visibles contrairement à la transition X_A. Ceci est tout à fait normal puisque l'énergie de localisation des excitons sur les impuretés est plus faible que l'énergie de liaison des excitons libres. Par exemple à 77 K, l'énergie de localisation de l'exciton sur le donneur neutre est de l'ordre de k_BT = 6,6 meV ; les excitons liés aux donneurs commencent à se délocaliser et la transition X_A sera alors plus visible.
Par contre, il semble que la transition A^0X disparaisse avant la transition D^0X_A. Sachant que l'énergie de localisation de l'exciton sur l'accepteur est plus forte que l'énergie de localisation de l'exciton sur le donneur comme nous venons de le voir, c'est le phénomène inverse qui devrait être observé. En réalité, il faut tenir compte du donneur neutre. Si l'on considère les équations 2.6 et 2.9, pour une énergie d'ionisation du donneur de 30 à 32 meV, un Rydberg de 25 meV et une énergie de localisation de l'exciton sur le donneur de 6 à 8 meV, la recombinaison D^0h se situe environ aux mêmes énergies que la transition D^0X_A à un facteur thermique prêt. C'est donc cette transition qui persisterait à la place de la transition associée D°X.

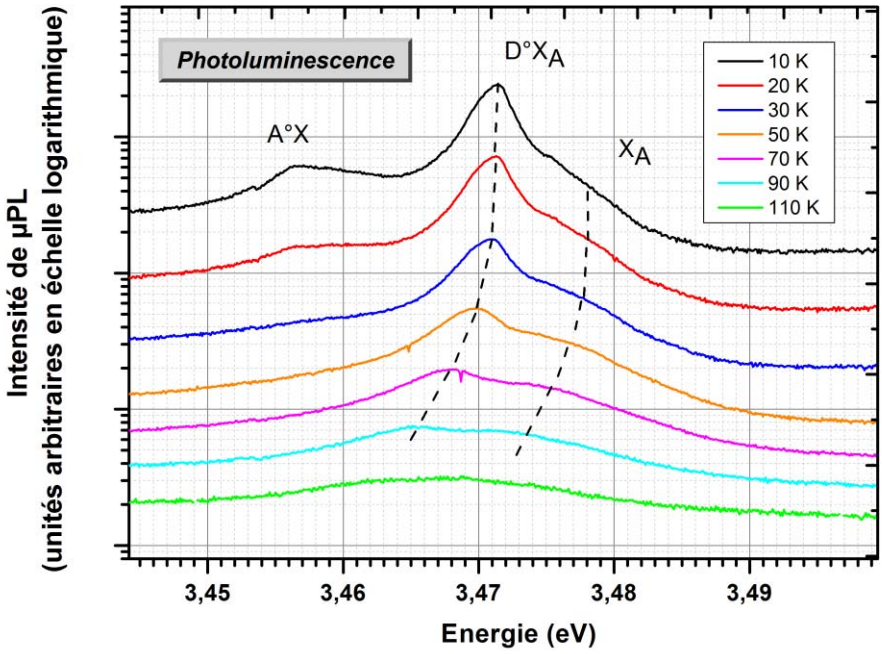


Figure 2.26 - Spectres de micro-photoluminescence d'un microfil de GaN de l'échantillon 1 enregistrés à différentes températures.
Lorsque la température augmente, les transitions excitoniques associées aux impuretés neutres disparaissent progressivement pour laisser dominer la recombinaison X_A et la recombinaison D°h.

2.3.3 Etude de l'ensemble des transitions optiques par µPL

Toutes les transitions du bord de bande des microfils ont bien été identifiées, mais qu'en est-il à plus basse et à plus haute énergie ? Une étude de l'ensemble des transitions va maintenant être réalisée.

Un spectre de photoluminescence effectué sur une large gamme d'énergie, entre 2,05 et 3,65 eV est reporté sur la Figure 2.27. On retrouve des contributions à hautes énergies (énergies supérieures à 2,8 eV) dont nous discuterons dans le prochain paragraphe ainsi qu'une transition à 2,2 eV d'une largeur à mi-hauteur relativement importante (400 meV environ). Cette dernière est connue dans la littérature comme étant la bande jaune ou *Yellow Band* (YB). Son origine est fortement débattue dans la littérature ; elle serait attribuée à des recombinaisons impliquant des centres profonds et proviendrait de complexes constitués d'impuretés (carbone et / ou oxygène) et de sites vacants de gallium. [53]-[55]
Les échantillons épitaxiés en HVPE présenteraient une bande jaune moins intense qu'en MOCVD par exemple [54]. Dans notre cas, le spectre de photoluminescence d'un microfil de GaN indique en effet une intensité très faible de bande jaune : elle est inférieure d'environ trois ordres de grandeur à l'intensité maximale de la transition du bord de bande.

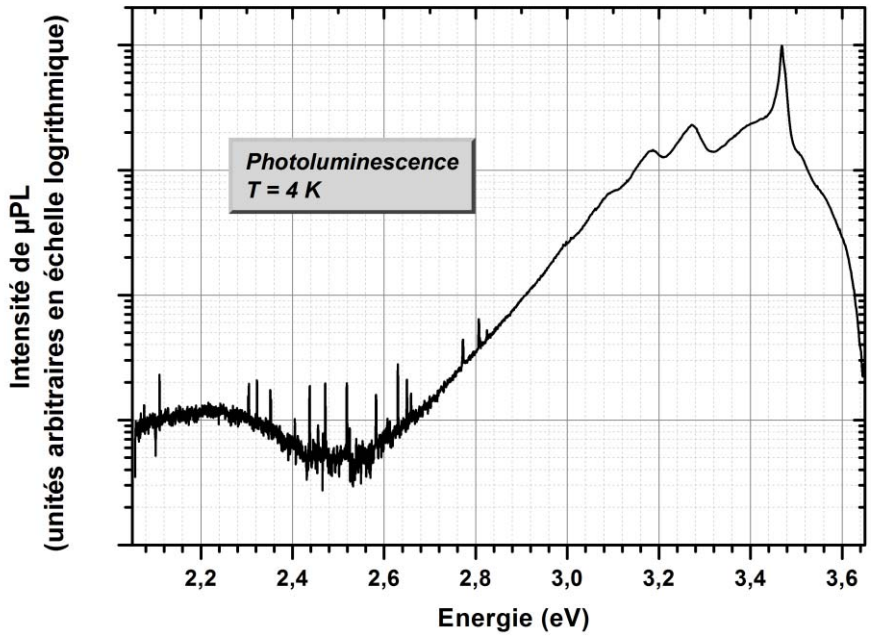


Figure 2.27 - Spectre de micro-photoluminescence d'un microfil de GaN de l'échantillon 1 réalisé à 4 K sur une large gamme d'énergie (entre 2,05 et 3,65 eV).
Le spectre présente une bande jaune dont l'intensité est inférieure de plus de trois ordres de grandeur à l'intensité maximale de la transition du bord de bande.

Dans l'intervalle d'énergies comprises entre 2,7 et 3,6 eV (cf. Figure 2.28), plusieurs transitions sont présentes : la plupart d'entres elles ont été identifiées est corrélées avec les données issues de la littérature [40], [41].

On retrouve tout d'abord les transitions du bord de bande (D^0X, X_A et X_B) comme obtenues sur la Figure 2.24 et leur réplique phonon (LO). La largeur à mi-hauteur de X_A est de 4,1 meV à 77 K soit 3,3 meV à 4 K d'après la loi de Segall [56]. Celle de D^0X est de 11,2 meV à 77 K et de 2 - 3 meV à 4 K si l'on décorrèle les différents donneurs (cf. Figure 2.25). L'état de l'art est donc rejoint à basse température [50], [57]-[61]. Cependant, cette étude témoigne de la non-relaxation totale des contraintes dans les microfils ; les valeurs sont plus importantes que dans le cas de nanofils totalement relaxés pour lesquels la largeur à mi-hauteur de D^0X n'est que de 0,5 meV [50], [57], [58].
De plus, les transitions liées aux impuretés et à leur réplique phonon ont été identifiées à plus basse énergie ; elles sont notées D^0A^0 ou eA^0. En effet, en augmentant la température, il y a ionisation du donneur neutre D^0. Vers 77 K, la luminescence des électrons liés avec les accepteurs neutres eA^0 apparaîtra alors sur le côté des hautes énergies de la transition D^0A^0.
Enfin, une bande liée aux recombinaisons d'électrons libres ou *Free Electron Recombinaison Band* (FERB) est enregistrée à haute énergie (E ≈ 3,54 eV), son origine sera discutée au paragraphe 2.3.4.

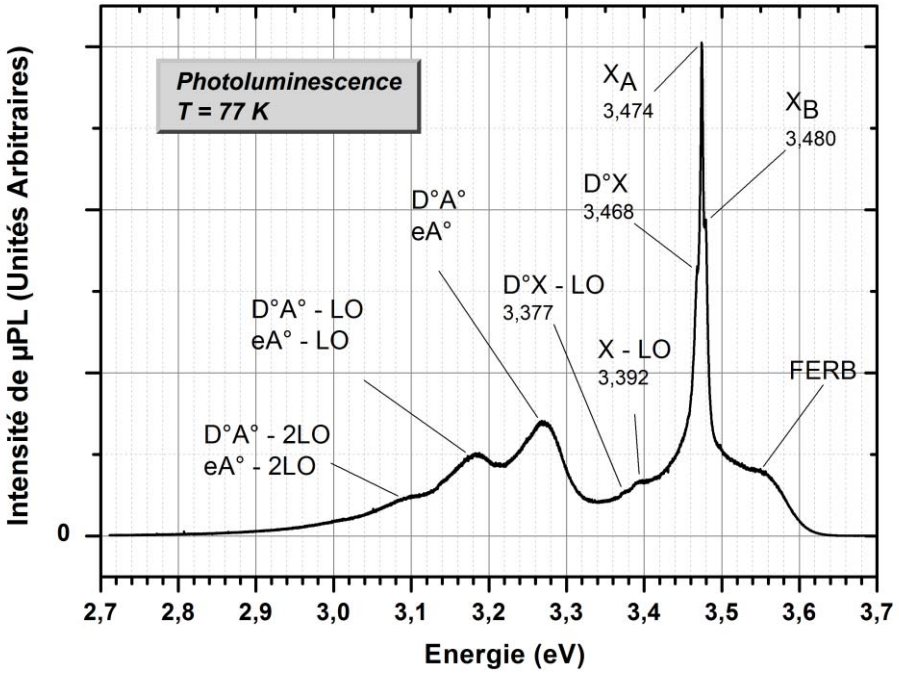


Figure 2.28 - Spectre de micro-photoluminescence d'un microfil de GaN de l'échantillon 1 à 4 K.
On observe les transitions associées aux impuretés (D°A° et eA° ainsi que leurs répliques phonons), les transitions du bord de bande (excitons libres et liés et leurs répliques phonons) et des transitions à haute énergie (FERB).

Une étude en température est reportée sur la Figure 2.29. On constate que le rapport d'intensités entre les transitions D^0A^0 / eA^0 et le bord de bande est modifié avec la température. En effet, comme l'énergie d'ionisation des accepteurs est très élevée, la localisation des porteurs des transitions D^0A^0 et eA^0 sera plus importante que dans le cas de D^0X. En augmentant la température, et donc l'énergie nécessaire pour délocaliser les porteurs, les transitions à faible énergie de localisation s'atténueront en premier.

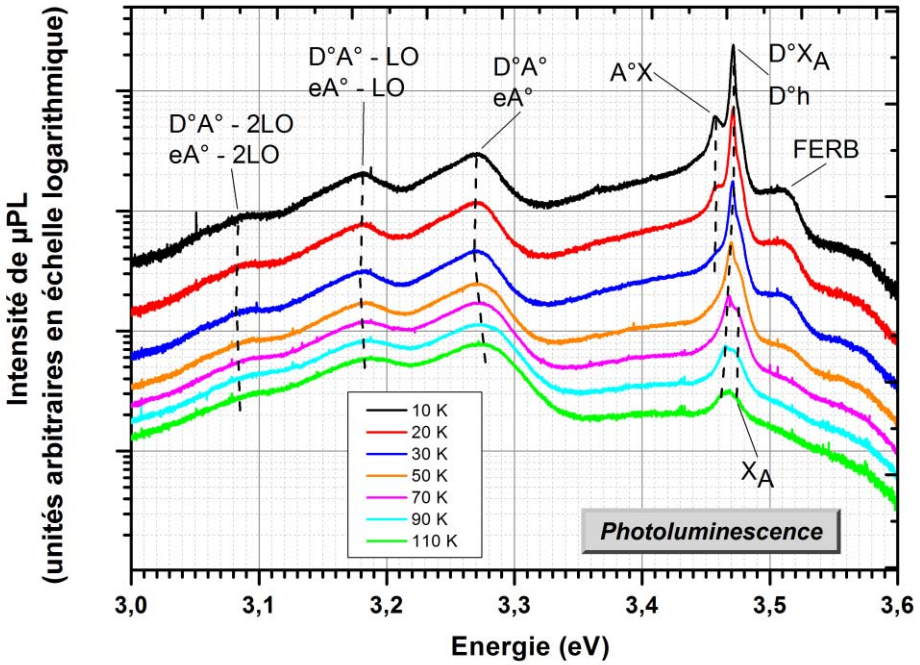


Figure 2.29 - Spectres de micro-photoluminescence en fonction de la température pour un microfil de GaN de l'échantillon 1.

En augmentant la température, les transitions à faible énergie de localisation (transitions excitoniques associées aux accepteurs) s'atténuent en premier.

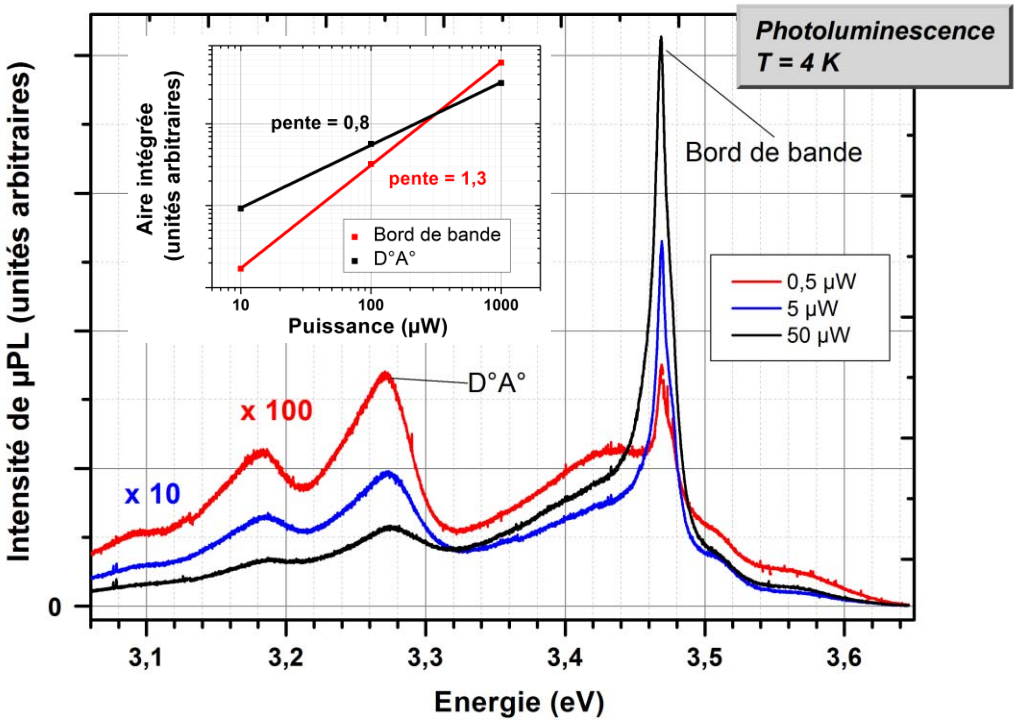


Figure 2.30 - Spectres de micro-photoluminescence pour différentes intensités d'excitation d'un microfil de GaN de l'échantillon 1.

En augmentant la puissance, les transitions liées aux excitons évoluent de manière sur-linéaire tandis que celles liées aux paires donneurs - accepteurs évoluent de manière sous-linéaire.

Enfin, une étude en puissance a été réalisée sur deux ordres de grandeurs sur les microfils de l'échantillon 1. Comme l'indique la Figure 2.30, le bord de bande n'évolue pas de la même manière que les impuretés. Comme prédit théoriquement (cf. paragraphe 2.2.2), une croissance sur-linéaire de l'intensité des transitions excitoniques ainsi qu'une croissance sous-linéaire de l'intensité des transitions D^0A^0 sont observées en fonction de la puissance d'excitation.

2.3.4 Etude des différences de polarités par µPL

Nous l'avons vu sur les spectres du paragraphe 2.3.3, les microfils de GaN présentent des transitions à des énergies supérieures à l'énergie de bande interdite. Et, comme le montre la Figure 2.23, elles varient très fortement en fonction des fils étudiés.

Arnaudov *et al.* [62] ont montré que, dans le cas de couches épaisses de GaN épitaxiées par HVPE, il peut exister des zones sur l'échantillon qui présentent des taux de dopages non intentionnels différents : les zones faiblement dopées seraient responsables d'une importante émission excitonique en PL tandis que les zones fortement dopées seraient responsables des recombinaisons des électrons libres. Pour un dopage n suffisamment important, le niveau de Fermi se trouve dans la bande de conduction qui est donc partiellement occupée par des électrons (effet Moss-Burstein) ; une bande à plus haute énergie que la bande interdite est ainsi observable en photoluminescence (cf. paragraphe 2.2.4.2 lorsqu'un matériau est dopé).

S'il l'on se réfère à une autre publication de Arnaudov *et al.* [63] et en considérant l'émission FERB de la Figure 2.28, nous noterons qu'il est possible de déterminer la densité de dopants de type n. Ainsi, pour une température électronique de 80 K et une énergie de bande de recombinaison des électrons libres de 3,54 eV, les microfils de l'échantillon 1 présenteraient un dopage de l'ordre de 5.10^{19} cm^{-3}.

Cette différence non négligeable de dopage pourrait provenir, dans notre cas, des différences de polarités (cf. Figure 2.31). [64]

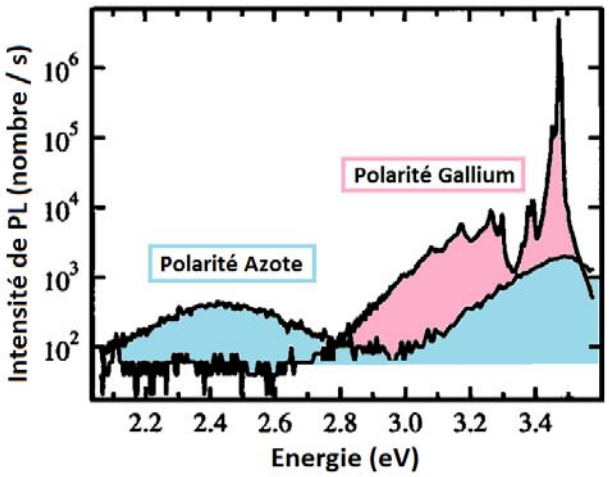


Figure 2.31 - Effet de la polarité d'une couche de GaN massive épitaxiée par HVPE sur les spectres de photoluminescence. Issue de [64]

La polarité N, contrairement à la polarité Ga, présente une mauvaise qualité optique induite par une incorporation plus importante en impuretés.

En effet, une étude de PL réalisée sur du GaN massif épitaxié par HVPE a montré que la croissance de polarité azote (N) incorpore plus d'impuretés que dans le cas d'une polarité gallium (Ga). La présence d'une bande jaune et d'une bande à haute énergie dans le cas de la polarité N est alors notable. Dans la polarité Ga, le matériau présente une excellente qualité optique ; le bord de bande et les paires donneurs - accepteurs montrent des raies de PL fines et bien distinctes. [64]
Si la largeur du spot est suffisante, étant donné que les microfils présentent localement des zones de polarités différentes, on pourrait imaginer une sommation des deux signaux de PL impliquant une bande à haute énergie plus ou moins visible. Comme l'indique la Figure 2.32, pour les microfils de l'échantillon 1, trois principales configurations de polarités sont envisageables, il y a :

- les microfils présentant une double polarité avec une polarité Ga majoritaire (cas A) ;
- les microfils présentant une unique polarité Ga (cas B) ;
- les microfils présentant une double polarité avec un polarité N majoritaire (cas C).

Aucun microfil avec une unique polarité N n'a été observé au MEB et la plupart possède une double polarité : les spectres de PL indiquent donc préférentiellement une double contribution FERB et excitons - impuretés et, plus rarement, une unique contribution excitons - impuretés. De plus, s'il existe différentes zones de polarité azote, il y aurait plusieurs zones dopées et donc plusieurs bandes à haute énergie peuvent être obtenues (cf. Figure 2.23).
Nous noterons que les impuretés pourraient provenir quant à elles des précurseurs, du bâti en quartz ou du masque SiO_2.

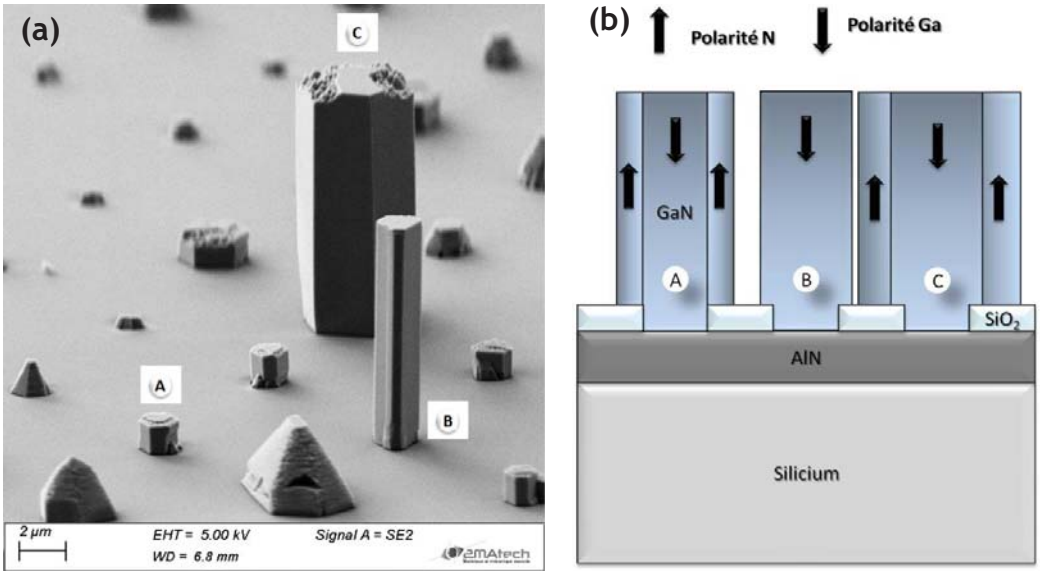


Figure 2.32 - Image MEB (a) et représentation schématique (b) des 3 principales possibilités de différences de polarités observées dans les microfils de GaN obtenus par SAG-HVPE (échantillon 1).
Selon la forme des microfils, on pourra retrouver une double polarité avec la polarité Ga prépondérante (A), une unique polarité gallium (B) ou une double polarité avec la polarité N prépondérante (C).

Aucune étude systématique en PL sur les différences de polarités n'a pour le moment été entreprise mais un repérage des positions de microfils présentant différentes configurations a été accompli.

Néanmoins, grâce aux déplacements piézoélectriques du cryostat à circuit fermé (résolution de 50 nm à 4 K), des mesures sur un unique microfil confirmeraient l'hypothèse développée précédemment. Comme l'indique la Figure 2.33, la micro-photoluminescence obtenue en plusieurs points d'un unique microfil montrent des allures différentes. Le rapport d'intensité entre les recombinaisons excitoniques et FERB est de 6 environ pour le point 1 et de 15 environ pour le point 2. Au vu de la taille du spot laser, il est possible que des zones à prédominance azote ou à prédominance gallium soient excitées préférentiellement selon l'endroit où l'on se situe sur le microfil. Ceci correspondrait aux différences de polarités observées au sein d'un fil.

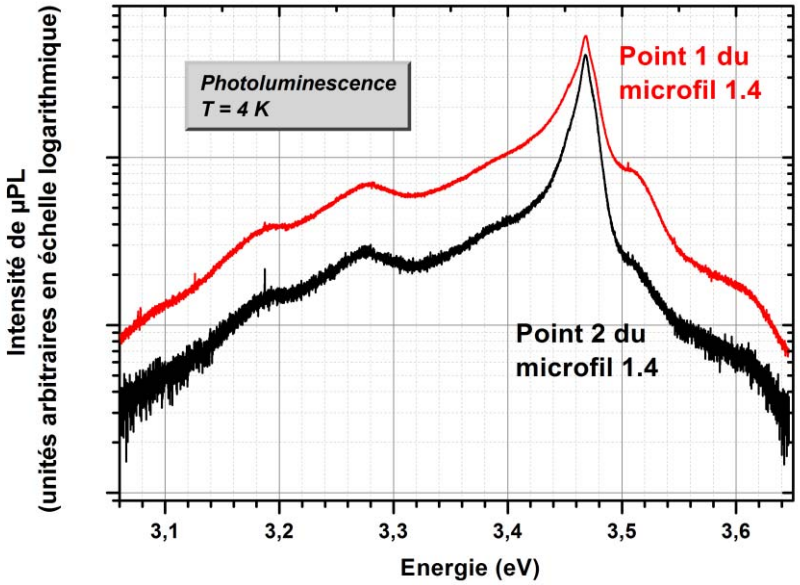


Figure 2.33 - Micro-photoluminescence pour deux points sur un unique microfil de GaN de l'échantillon 1. Des zones à prédominance gallium ou azote seraient observées lors des déplacements sur un fil.

2.3.5 Observation de la présence de fautes d'empilement par µPL

Les microfils de l'échantillon 1 ont été mécaniquement enlevés et dispersés sur un substrat de SiO_2. Ce dernier comporte une grille numérotée afin de pouvoir repérer au microscope optique les zones dans lesquelles les fils se situent (cf. Figure 2.34).

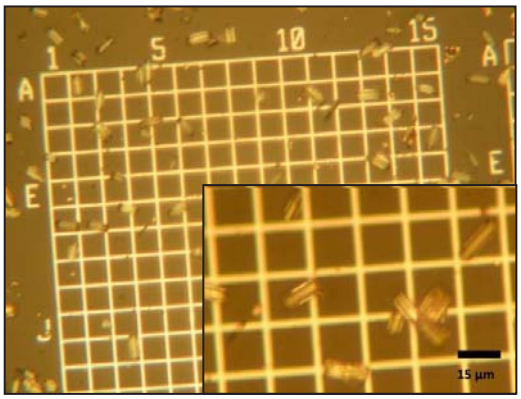


Figure 2.34 - Images par microscopie optique de microfils GaN de l'échantillon 1 enlevés mécaniquement de leur substrat et dispersés sur une grille de SiO_2.

D'après un spectre de µPL réalisé sur un unique microfil dispersé (cf. Figure 2.35), on retrouve les transitions liées aux impuretés (D^0A^0 à 4 K) et à leur répliques phonons (LO) à basse énergie. A haute énergie (E > 3,50 eV), il s'agirait de recombinaisons FERB. Au niveau du bord de bande, une nouvelle transition à 3,491 eV apparaît ; il pourrait s'agir de donneurs piégeant des excitons libres $X_A^{n=2}$ ou $X_C^{n=1}$ [48]. On retrouve aussi les transitions A^0X et D^0X mais il semble qu'au niveau de l'accepteur neutre plusieurs contributions soient observables. Autour de 3,45 eV, l'attribution de l'émission lumineuse est très discutée dans la littérature [39], [58], [65] mais une étude récente indique qu'il s'agirait de transitions liées aux inversions de domaines [66], ce qui serait cohérent dans notre cas. Enfin, vers 3,43 eV, de nouvelles transitions attribuées à des fautes d'empilement [67], [68] ou *Stacking Faults* (SF) apparaissent : ce type de défaut ne serait alors présent qu'à la base du fil puisqu'elles n'ont jamais été détectées lors des mesures sur les fils non-dispersés.

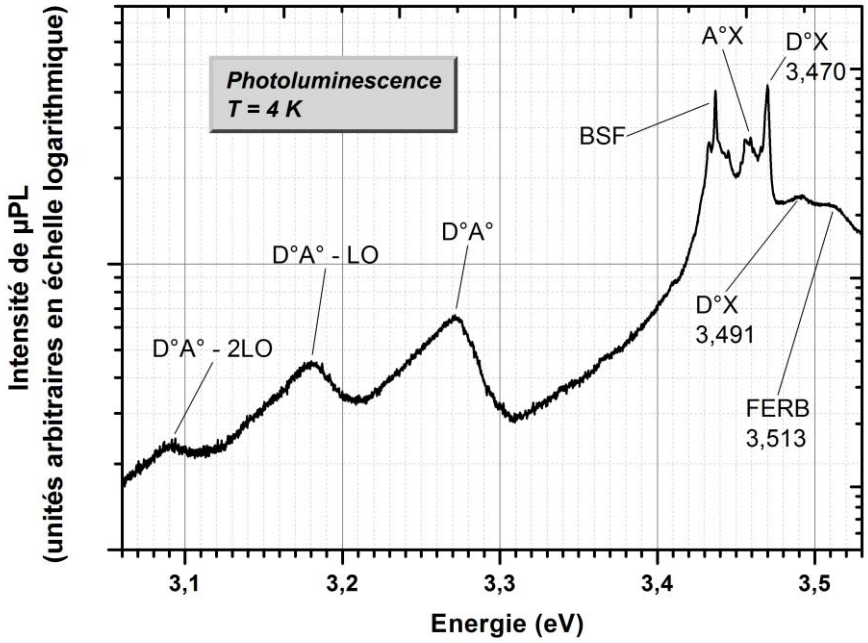


Figure 2.35 - Spectres de micro-photoluminescence réalisés sur unique microfil de GaN couché. Une transition qui pourrait être liée aux fautes d'empilement dans le plan basal est observée.

2.3.6 Récapitulatif des valeurs obtenues pour l'échantillon 1

Les études par µPL et µR ont permis de déterminer les principales transitions optiques que présentent les microfils de GaN de l'échantillon 1. Le Tableau 2.4 récapitule les valeurs issues de ce manuscrit et les compare aux principales valeurs issues de la littérature.

	E_g (0 K)	E_D (Si)	E_D (O)	E_D^X	E_A^X	X_A (4 K)	X_B (4 K)
Ce travail				6 - 8	12	3 478	3 484
Bibliographie	3,503 [69]	30 [70]	32,1 [70]	6,2 [39]	11,6 [39]	3 478 [39]	3 482 [39]

Tableau 2.4 - Valeurs en meV des principaux paramètres optiques du GaN.

2.4 Etude de microfils de GaN à terminaison plate

L'échantillon 2 comporte des microfils à terminaison plate comme présentés sur la Figure 2.4 et ici aussi, la morphologie des microfils est disparate au sein même de l'échantillon. Dans cette partie, après avoir étudié brièvement les transitions optiques par micro-photoluminescence (µPL), nous allons voir que leur terminaison régulière permet d'obtenir des résultats en micro-réflectivité (µR) et autorise l'existence de modes optiques.

2.4.1 Etude des transitions optiques par µPL

Afin de connaître l'effet de la modification des conditions de fin de croissance sur les propriétés des microfils, une étude en µPL a été réalisée à 4 K. Plusieurs fils ont été observés au niveau des zones non coalescées c'est-à-dire les zones D0,7X10 et D1X10.

Comme l'indique la Figure 2.36, les propriétés optiques des microfils de l'échantillon 2 sont très similaires à celles des microfils de l'échantillon 1. Néanmoins, contrairement aux microfils à terminaison irrégulière, les transitions à plus haute énergie que l'énergie de bande interdite ont toujours été observées. Le nombre d'impuretés entre les deux expérimentations a pu augmenter étant donné qu'une panne du générateur d'azote a eu lieu après la croissance de l'échantillon 1. Ou alors, il pourrait s'agir de la différence de diamètre observée entre les fils des deux échantillons. En augmentant le diamètre du fil, il y aurait alors plus de probabilité d'obtenir au moins une zone de polarité azote étant donné qu'elle est présente sur les pourtours du microfil.

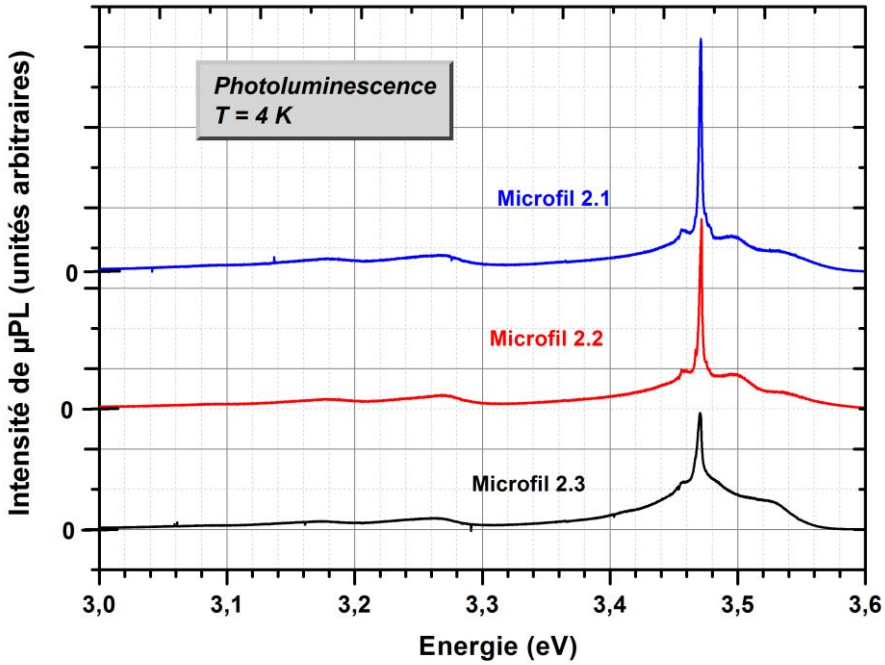


Figure 2.36 - Spectres de micro-photoluminescence à 4 K de plusieurs microfils de GaN de l'échantillon 2. L'allure des spectres diffère notamment à haute énergie selon le microfil étudié ; la disparité observée lors de la caractérisation structurale est confirmée par l'étude optique.

2.4.2 Etude et modélisation des transitions excitoniques par μR

Grâce à leur terminaison plate, les microfils de GaN présentent des mesures de μR à 4 K dont le rapport signal sur bruit est bien meilleur que pour l'échantillon 1. Après avoir observé un effet de surface des microfils, les paramètres excitoniques seront déterminés par modélisation.

2.4.2.1 Observation d'un effet de surface

Comme l'indique la Figure 2.37, plusieurs microfils ont été étudiés et trois différentes formes de signal de réflectivité ont été observées. Cette modification du signal peut s'expliquer par la présence d'une couche morte plus ou moins épaisse et qui introduit un déphasage (cf. paragraphe 2.2.3.3). La périodicité de ce déphasage est donnée pour un multiple de 2π. Soit, d'après l'équation 2.40 et pour un faisceau arrivant sous incidence normale, pour une épaisseur de couche morte de :

$$\mathbf{d_{CM}(périodicité)} = \frac{\boldsymbol{\lambda}}{\mathbf{2\ n_{CM}}} \qquad (2.39)$$

Pour une longueur d'onde de 350 nm et un indice de réfraction de 2,6, la périodicité du signal est donc donnée pour une épaisseur de couche morte d'environ 68 nm. Pour différentes épaisseurs de couches mortes comprises entre 0 et 68 nm, l'évolution des signaux de réflectivité a été modélisée (cf. Figure 2.38). En comparant la théorie et les spectres expérimentaux de la Figure 2.37, l'épaisseur des couches mortes évolue entre 20 et 60 nm environ. Or, elle n'est en général que de l'ordre de quelques rayons de Bohr de l'exciton (soit environ 3 nm).

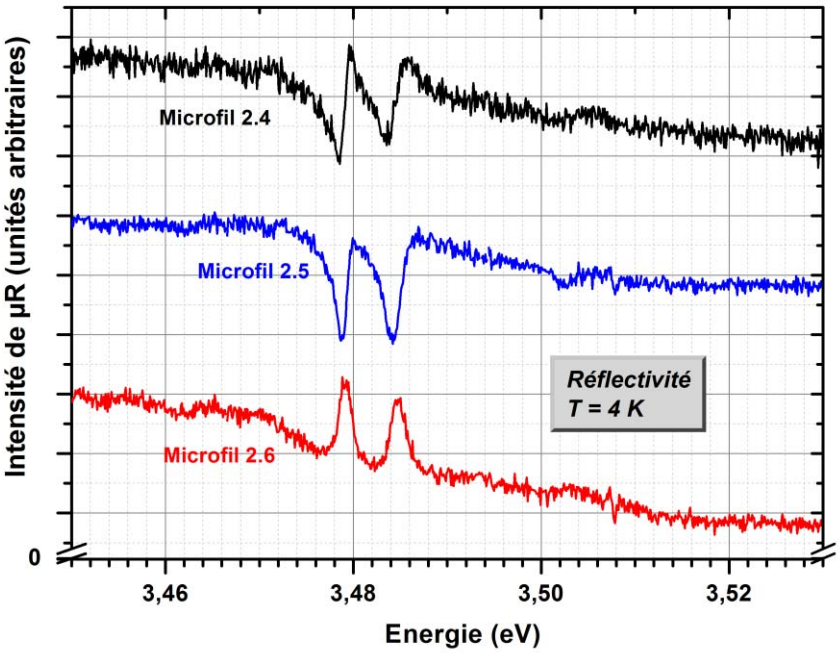


Figure 2.37 - Spectres de micro-réflectivité réalisés sur plusieurs microfils de GaN de l'échantillon 2 à 4 K. Il semblerait que le microfil présente une double polarité : une plutôt gallium (courbe noire) et une plutôt azote (courbe rouge).

Un champ électrique de surface important est donc à considérer dans notre cas. Il est difficile de déterminer l'origine exacte de ce champ mais plusieurs hypothèses sont plausibles. Il pourrait tout d'abord être lié aux différences de reconstruction de surface de chaque polarité ; la reconstruction de surface de la polarité azote étant plus importante que dans le cas de la polarité gallium [71], un champ serait créé et diffèrerait selon la proportion des deux polarités. Dans un second temps, contrairement aux couches, les microfils laissent apparaître des surfaces latérales. Les fils présentent donc un champ de surface parallèle à l'axe c mais aussi perpendicualire ; l'ajout de ces champs en haut des microfils augmenterait l'épaisseur de la couche morte. En fonction de leur taille, le rapport surface sur volume évoluerait et par conséquent la valeur du champ et donc de la couche morte serait impactée.

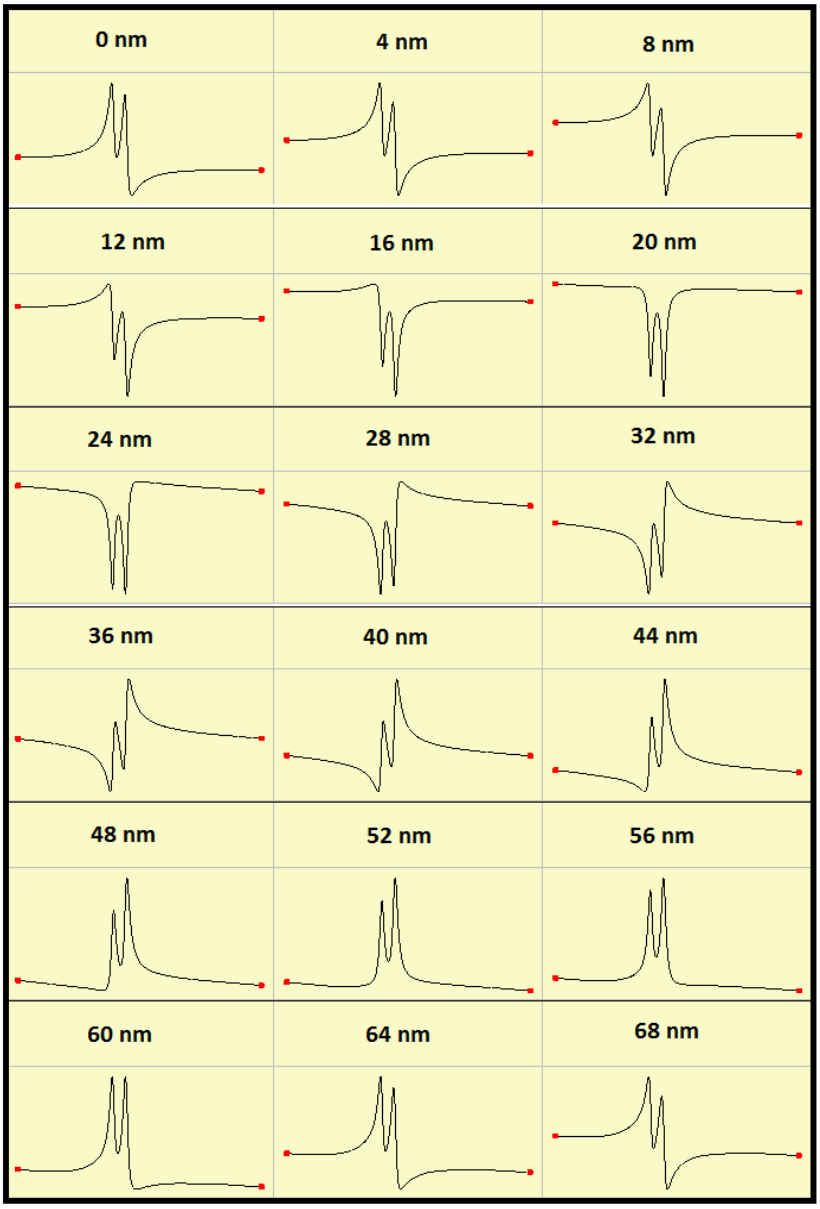


Figure 2.38 - Impact théorique de l'épaisseur de la couche morte sur la forme du signal de µR du GaN. Lorsque l'épaisseur de la couche morte augmente, un déphasage supplémentaire est à considérer : la forme du signal de réflectivité est modifiée.

2.4.2.2 Détermination des paramètres excitoniques

Afin de déterminer les paramètres excitoniques, une modélisation d'un spectre de réflectivité obtenu expérimentalement a été réalisé en utilisant le modèle des matrices de transfert et dans le cas du formalisme inhomogène (cf. paragraphe 2.2.3.3). Les résultats sont présentés sur la Figure 2.39 tandis que les valeurs des paramètres utilisés sont indiquées dans le Tableau 2.5. Les largeurs à mi-hauteur des excitons A et B sont proches de l'estimation obtenue en PL ; elles sont de l'ordre de 3 meV à 4 K. Nous constatons, que le matériau n'est pas contraint (énergie de l'exciton A à 3,478 eV). Mais, les forces d'oscillateur sont très faibles : ici encore, il est probable que leur intensité moyenne varie en fonction de la proportion de polarité N (sans exciton) et de la polarité Ga (avec excitons). De plus, l'échantillon est de bonne qualité optique étant données les valeurs de l'élargissement inhomogène des excitons : elles sont similaires à l'échantillon de GaN massif étudié par Mallet *et al.* [72] dont la densité de dislocations est inférieure à 10^8 cm^{-2}.

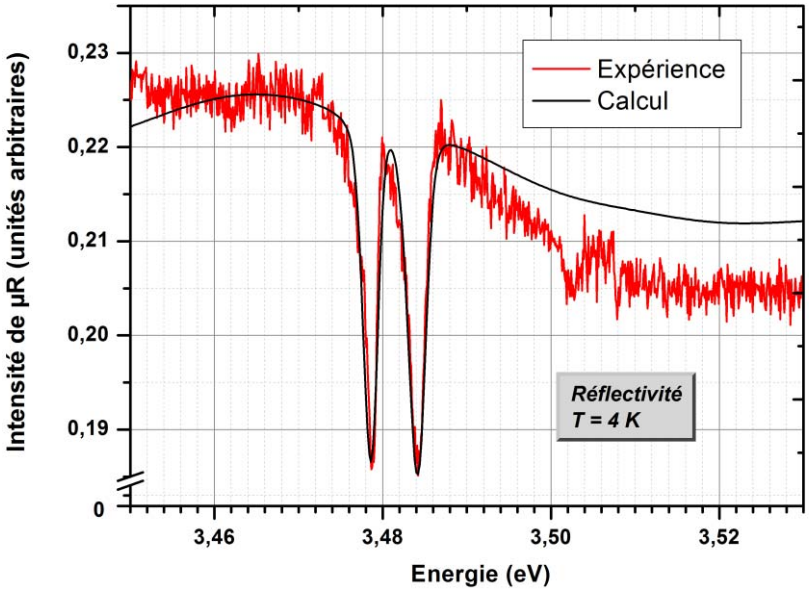


Figure 2.39 - Spectres de micro-réflectivité obtenus expérimentalement et par modélisation d'un unique microfil de GaN (microfil 2.5) de l'échantillon 2.
Les calculs montrent que le matériau n'est pas contraint mais qu'il présente une couche morte importante et de faibles forces d'oscillateur.

		A (meV²)	γ (meV)	σ (meV)	FWHM (meV)	E (eV)	d (nm)
Mallet et al. [72]	X_A	40 000	0,40	0,80		3,4781	6
	X_B	39 000	0,65	0,80		3,4835	
Ce travail	X_A	10 000	0,40	0,80	2,7	3,4785	19
	X_B	12 000	0,70	0,90	3,3	3,4840	

Tableau 2.5 - Valeurs des paramètres excitoniques des microfils de GaN déduits de la modélisation et comparés à la bibliographie.

2.4.3 Mise en évidence d'une émission stimulée de lumière (LASER)

Nous allons voir que l'étude optique par µPL des microfils de GaN de l'échantillon 2 a permis de mettre en évidence un phénomène physique bien connu : l'émission stimulée. Après avoir rappelé les conditions nécessaires pour obtenir l'effet laser, ces résultats seront discutés.

2.4.3.1 Conditions nécessaires pour l'effet laser

Dans le cas des semi-conducteurs, lorsqu'un photon est dirigé sur un milieu matériel, trois principaux processus d'interaction entre la lumière et la matière existent. Tout d'abord, il y a l'absorption. Comme décrit au Chapitre 1 (cf. paragraphe 1.1.2), si le photon possède une énergie supérieure à l'énergie de bande interdite du matériau, il est absorbé par le système et un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction. Ensuite, il y a l'émission spontanée : un électron de la bande de conduction peut spontanément revenir dans la bande de valence et se recombiner avec un trou pour émettre un photon. Enfin, il y a l'émission stimulée : comme nous allons le décrire au paragraphe suivant plus précisément, un photon pourra interagir avec le système pour induire l'émission d'un autre photon. Pour un photon envoyé, deux photons ayant les mêmes caractéristiques seront récupérés : le signal est amplifié. Pour obtenir l'effet laser, l'émission stimulée doit donc être privilégiée. Pour ce faire, deux conditions sont nécessaires : il faut un milieu avec du gain et un résonateur optique. [73], [74]

- **Gain**

La première condition pour qu'il y ait effet laser dans un semi-conducteur est que le gain du milieu soit positif, soit :

$$\mathbf{E_{F_c} - E_{F_v} > E_g} \qquad (2.40)$$

La séparation en énergie des pseudos niveaux de Fermi E_{F_c} et E_{F_v} doit être supérieure à l'énergie de bande interdite E_g : les régions de type n et p doivent alors être fortement dopées. Toutefois, cette condition n'est pas suffisante ; il faut aussi que le gain de la cavité soit supérieur aux pertes du système (pertes par effet Auger, absorption par des impuretés...). En résumé (cf. Figure 2.40) :

- lorsque $E < E_g'$ (bande interdite du matériau légèrement diminuée par le dopage) : l'énergie du rayonnement est inférieure à la bande interdite effective du matériau, il n'y a pas d'émission ;
- lorsque $E > E_0 = E_{F_c} - E_{F_v}$: les photons sont absorbés et le signal ne peut être amplifié ;
- lorsque $E_g' < E < E_0$: on se trouve dans la zone de gain mais l'émission d'un rayonnement stimulé ne pourra s'effectuer sur toute la gamme d'énergie car il faut tenir compte des pertes ; à partir d'un certain seuil, le gain compense les pertes soit $E_1 < E < E_2$.

Nous noterons que la condition sur le gain du milieu peut être remplie par d'autres particules que les électrons. En effet, si le milieu matériel possède suffisamment d'excitons, on traitera le cas d'un "laser" à excitons. Si les excitons se couplent fortement aux photons de cavité, on traitera le cas d'un "laser" à polaritons.

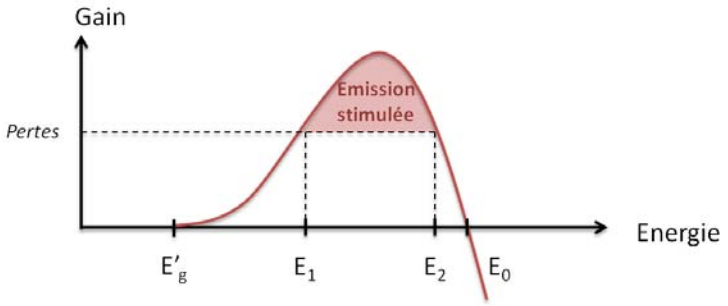


Figure 2.40 - Distribution spectrale du gain. Issue de [74]
De par la condition d'inversion de population et les pertes par absorption, l'énergie du rayonnement doit se situer dans un domaine restreint en énergie pour que l'émission laser ait lieu.

❖ **Résonateur optique (cavité optique)**

Soit le cas particulier d'un microfil, milieu matériel d'indice n_1 (GaN), de longueur L et limité par des plans formant une interface avec un milieu d'indice n_2 d'épaisseur idéalement infinie (air). Seules les ondes dont la phase est un multiple de 2π peuvent être présentes dans la cavité ; il existe alors une condition sur la longueur d'onde de ces ondes qui seront les seules susceptibles d'osciller dans la cavité. Ces ondes sont appelées modes de résonance. [75]

Dans le cas particulier où les photons arrivent et sont collectés par le dessus du microfil (excitation et collecte selon l'axe c), deux types de modes de résonance pourront être observés [76]-[83] :

- des modes Fabry-Pérot longitudinaux (cf. Figure 2.41 (a)) liés aux réflexions des photons sur les facettes de la base et du sommet des microfils dont l'énergie est telle que :

$$\mathbf{E = m \cdot \frac{h\,c}{2\,n_1\,L}} \qquad (2.41)$$

avec m le numéro de modes Fabry-Pérot ;

- des modes de galeries hexagonaux (cf. Figure 2.41 (b)) liés aux réflexions totales internes des photons dans la section du microfil sur ses facettes latérales et qui ont pour énergie :

$$\mathbf{E = \frac{h\,c}{3\sqrt{3}\,R} \cdot \left(\frac{m'}{n_1} + \frac{6}{\pi\,n_1} \cdot \arctan\left(\beta\sqrt{3\,n_1^2 - 1}\right)\right)} \qquad (2.42)$$

avec R le rayon du cercle passant par les sommets de l'hexagone du microfil, m' le numéro de modes de galerie hexagonaux et β un terme dépendant de la polarisation de l'onde incidente (β = n_1^{-1} pour une polarisation TM et β = $n_1$pour une polarisation TE).

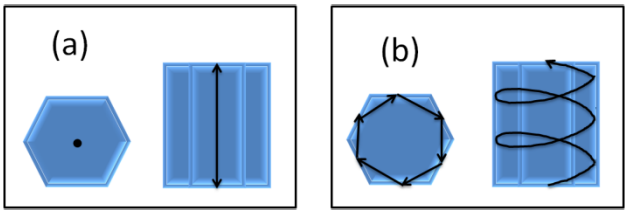


Figure 2.41 - Vues schématiques du dessus et du côté des principaux modes optiques de résonance observés dans les microfils.
Dans les microfils, on retrouvera les modes Fabry-Pérot longitudinaux (a) et les modes de galeries (b).

2.4.3.2 Observation de modes optiques

Les manipulations de micro-photoluminescence réalisées à 77 K ont permis d'observer, pour certains microfils de l'échantillon 2, la présence de modes optiques (cf. Figure 2.42).
Les modes sont principalement visibles à haute énergie, au niveau du bord de bande. Pour le microfil 2.7 par exemple, on constate qu'ils apparaissent à une énergie supérieure à celle des excitons (3,48 eV environ). Or, à ces énergies et dans un semi-conducteur non intentionnellement dopé, les photons sont absorbés : les modes ne se propagent pas. La zone de transparence est donc décalée vers les plus hautes énergies. Ici encore, les mesures montrent que le matériau étudié est fortement dopé. Dans un second temps, on peut voir que les spectres ne présentent pas de mode au niveau des impuretés (transition D°A° - eA°). Si l'on considère deux contributions au niveau des spectres (contribution liée à la polarité Ga et contribution liée à la polarité N), il serait possible que les oscillations ne proviennent que de la zone dopée, c'est-à-dire la zone de polarité N.

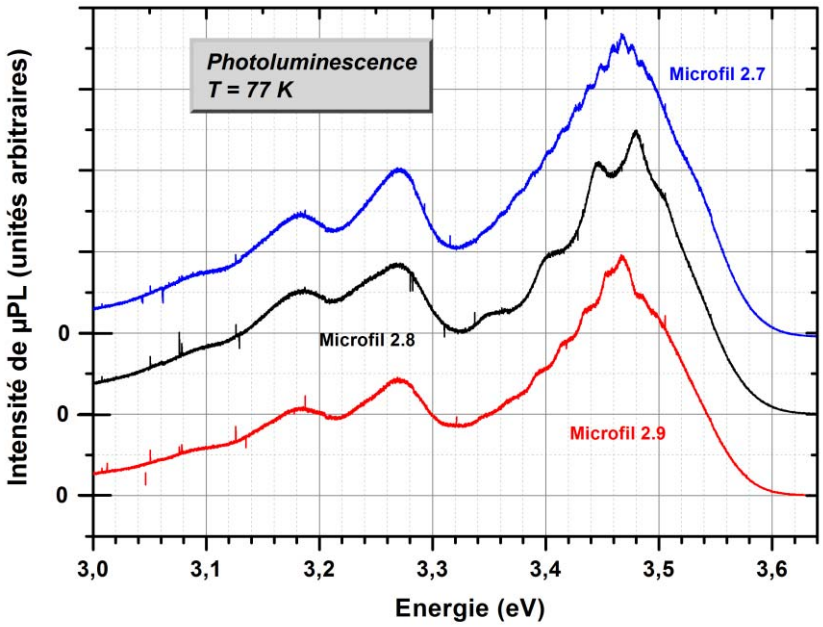


Figure 2.42 - Observation par µPL de modes optiques dans les microfils de GaN de l'échantillon 2 à une température de manipulation de 77 K.
L'espacement des modes diffèrent entre les microfils.

En étudiant le bord de bande, on constate qu'il existe des différences en termes d'espacement des modes entre plusieurs microfils. Etant donné que l'espacement dépend de la dimension du résonateur et du type de modes optiques considérés, les mesures indiquent ici encore une forte disparité des microfils au sein de l'échantillon. En effet, pour un microfil de GaN d'indice optique n, la longueur du trajet optique qu'effectuent les photons est telle que [84] :

$$\mathbf{l} = \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda\left(\mathbf{n_1} - \lambda\frac{\mathbf{dn_1}}{\mathbf{d\lambda}}\right)} \qquad (2.43)$$

avec $\Delta\lambda$ l'écart en longueur d'onde λ entre deux modes consécutifs.

Nous noterons que ce résultat est valable pour les modes de galeries dans la limite où le numéro du mode est suffisamment élevé. En effet, d'après l'équation (2.42), le déphasage lié aux réflexions totales internes devient négligeable devant celui lié au chemin optique.

D'après Siozade *et al.* [85], en-dessous de l'énergie de bande interdite du matériau, l'indice optique du GaN (non dopé) est donné suivant l'expression :

$$\mathbf{n_1} = \sqrt{\mathbf{a} + \frac{\mathbf{b} \,.\, \boldsymbol{\lambda}^2}{\left(\boldsymbol{\lambda}^2 - \mathbf{c}^2\right)}} \qquad (\,2.44\,)$$

avec a = 4,59 ± 0,01, b = 0,0775 ± 0,007 et c = 303,5 ± 0,4 nm.

En dérivant la fonction de l'expression (2.44) par rapport à la longueur d'onde et en tenant compte des espacements entre les différents modes (cf. Figure 2.42), la longueur du trajet optique des photons peut être déduite de l'expression (2.43) pour les trois microfils. Ainsi, si l'on considère qu'il s'agit de modes Fabry-Pérot, la longueur du fil est telle que L = l / 2 ; si l'on considère qu'il s'agit de modes de galeries, le rayon est tel que r = l / 5,2. [83] Les résultats de ces calculs sont reportés dans le Tableau 2.6.

On constate que plus l'espacement entre les modes est important, plus la longueur et le rayon des fils diminuent. Les valeurs des longueurs des microfils (estimées entre 2 et 6 µm environ) ainsi que leurs rayons (estimés entre 0,8 et 2,4 µm) sont cohérentes avec les observations du MEB (cf. Figure 2.5 et Figure 2.32). Néanmoins, si l'on considère que l'échantillon 2 présente des microfils de longueurs et de rayons moyens respectifs de 20 et 3,5 µm (cf. Figure 2.5), les modes ne seraient alors observés que pour des microfils de faibles dimensions.

Ces mesures ne permettent pas cependant de différencier le type de modes observés. De plus, comme indiqué au début de ce paragraphe, les modes ne seraient visibles que dans la zone dopée des fils. Si l'on considère que cette zone se situe sur le pourtour des microfils, les modes de galeries seraient plus probables. Seule une corrélation entre images MEB et µPL permettraient aujourd'hui de conclure.

	Microfil 2.7	**Microfil 2.8**	**Microfil 2.9**
Longueur du trajet optique(µm)	12,5	4,0	6,5
Longueur du fil (Fabry-Pérot)	6,25	2	3,25
Rayon du fil (Modes de Galeries)	2,4	0,8	1,25

Tableau 2.6 - Estimation de la longueur du trajet optique et des dimensions des microfils étudiés grâce à l'espacement des modes obtenus en micro-photoluminescence.

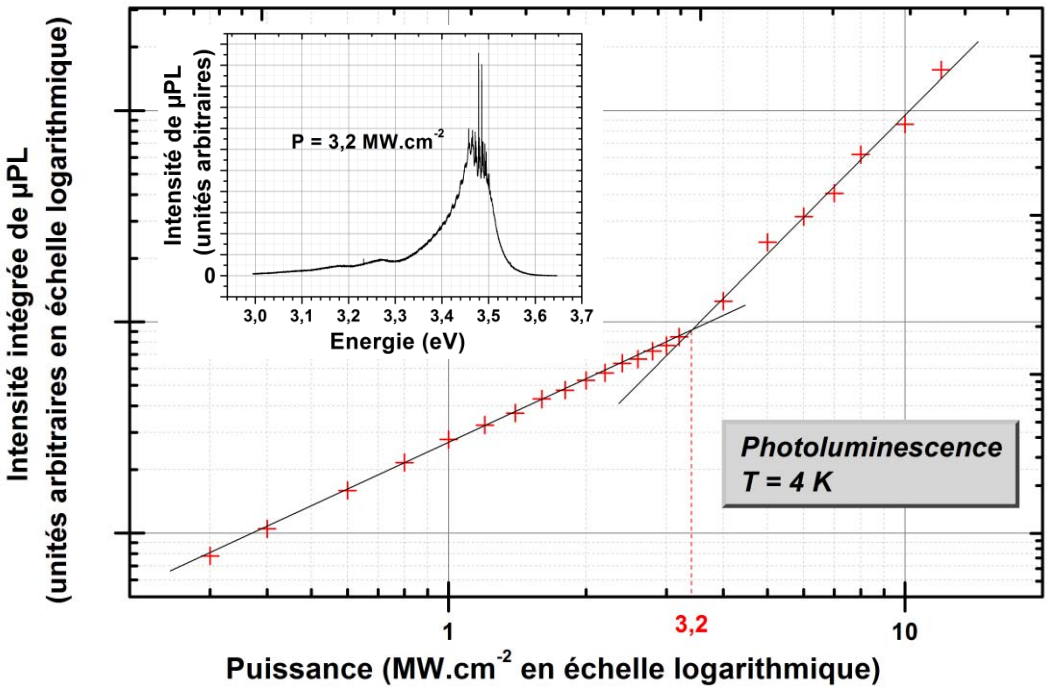


Figure 2.43 - Mise en évidence d'un effet laser dans un microfil de GaN de l'échantillon 2 par µPL pour une température de manipulation de 4 K.
En augmentant la puissance, un effet sur-linéaire est observé à partir de 3,2 MW.cm^{-2}.

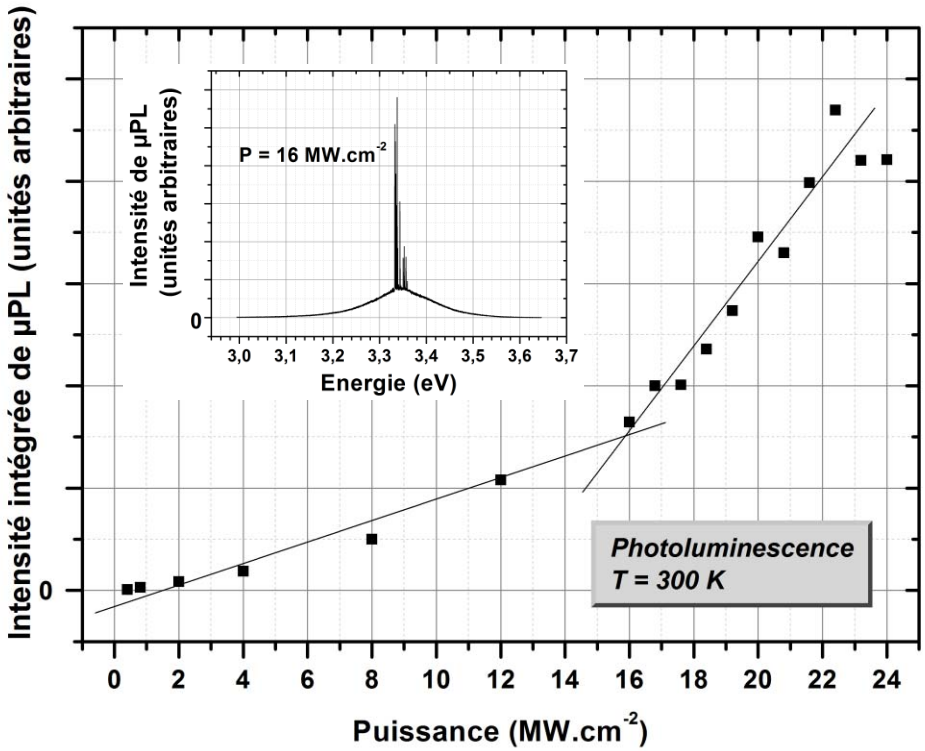


Figure 2.44 - Mise en évidence d'un effet laser dans un microfil de GaN de l'échantillon 2 par µPL pour une température de manipulation de 300 K.
En augmentant la puissance, un effet sur-linéaire est observé à partir de 16 MW.cm^{-2}.

2.4.3.3 Etude en puissance

Une étude en puissance a été réalisée pour mettre en évidence un effet laser. Pour obtenir une puissance suffisante, le laser impulsionnel émettant à 266 nm a été utilisé (cf. paragraphe 2.2.2.3). Dans le montage de micro-photoluminescence, l'objectif absorbe la longueur d'onde du laser, il est donc nécessaire d'exciter sur le côté : la source d'excitation a donc été décalée d'un angle d'environ 60° par rapport à l'axe optique. Une lentille a ensuite été utilisée pour focaliser le faisceau lumineux sur l'échantillon. La taille du spot est estimée à 20 x 40 µm.
Comme l'indiquent la Figure 2.43 et la Figure 2.44, en augmentant la puissance d'excitation, un effet non-linéaire rend compte, sur deux microfils différents, de l'effet laser à 4 K et à 300 K. A ma connaissance, seule une étude a démontré de tels résultats dans le cas de microfils de GaN [82] ; ce résultat montre aussi le potentiel de ces échantillons pour leur utilisation dans des diodes laser. Cependant, nous noterons que les valeurs des puissances seuils sont relativement élevées : elles sont respectivement de 3,2 $MW.cm^{-2}$ (1,6 $mJ.\ cm^{-2}$) à 4 K et de 16 $MW.\ cm^{-2}$ (8 $mJ.\ cm^{-2}$) à 300 K. A température ambiante, il existe alors un facteur 16 avec les valeurs de seuils des microfils [82] et un facteur 10^3 à 10^4 avec celles des nanofils [86][87].
Enfin, à basse température, cet effet est visible à plus haute énergie que les transitions excitoniques. Il s'agirait donc d'un laser basé sur du gain électronique qui se produit dans les zones fortement dopées (polarité N) du microfil.

2.5 Reprises de croissance

La croissance de structures cœur - coquille $In_xGa_{1-x}N$ / GaN à l'échelle micrométrique est au centre de toutes les attentions pour les applications DEL [88]-[91]. En effet, les fils apportent de nombreux avantages : croissance sur substrat à bas coût, diminution de la densité de fissures et de dislocations et possibilité de croissance selon le plan m (cf. Chapitre 1). Mais, quel est l'intérêt de combiner la HVPE avec la MOCVD ? Nous l'avons vu lors de l'étude des échantillons 1 et 2 (cf. paragraphes 2.3 et 2.4), les microfils de GaN épitaxiés par SAG-HVPE présentent un haut rapport de forme et une excellente qualité optique. La MOCVD permet quant à elle de réaliser parfaitement des hétérostructures puits / barrières très abruptes contrairement à la HVPE. L'idée est donc d'effectuer une reprise de croissance par MOCVD de multi-puits quantiques $In_xGa_{1-x}N$ / GaN autour d'un microfil de GaN réalisé par HVPE. Dans le cadre du projet ANR FIDEL, une collaboration a été mise en place entre le CEA-LETI pour la croissance MOCVD et l'Institut Pascal pour la croissance HVPE. Les résultats issus d'une étude structurale et d'une étude optique vont être présentés [92].

2.5.1 Etude structurale

Une étude structurale réalisée à l'Institut Néel par Catherine Bougerol démontre la faisabilité de la reprise de croissance par MOCVD sur les microfils de GaN réalisés par HVPE (cf. Figure 2.45 (a)). Les conditions de croissance utilisées pour la SAG-HVPE sont équivalentes à celle de l'échantillon 1. Celles utilisées pour la reprise MOCVD de puits quantiques sont comparables à une croissance de couches 2D [91]. La composition en indium du dépôt d'$In_xGa_{1-x}N$ est d'environ 15 %.

En termes d'analyse, on constate tout d'abord que la terminaison des fils est perturbée : cette inhomogénéité semble être liée aux différences de polarités existantes au sein des microfils épitaxiés par HVPE. Dans un second temps, on remarque que l'ensemble du microfil est recouvert par les puits quantiques y compris les plans m ; ce qui n'est habituellement pas observé lors de la réalisation d'une structure à haut rapport de forme entièrement élaborée par MOCVD [91], [93], [94]. En effet, afin d'obtenir un haut rapport de forme de microfil de GaN, cette technique utilise en début de croissance du silane additionnel dans la phase vapeur. Or, ce dopant s'incorpore très favorablement le long des plans m et arrive à former une couche de SiN. En passivant la surface, cette couche agit comme un masque et peut empêcher la croissance MOCVD. Son épaisseur est d'autant plus importante que la surface du microfil reste en contact avec le silane, elle est donc surtout observable en bas des microfils. Les structures réalisées entièrement par MOCVD présentent ainsi des structures dont l'émission des puits quantiques apparaît uniquement sur le haut du fil. Dans le cas d'une diode électroluminescente, nous comprendrons facilement que le fait d'avoir un microfil entièrement recouvert de puits quantiques maximise la surface active.

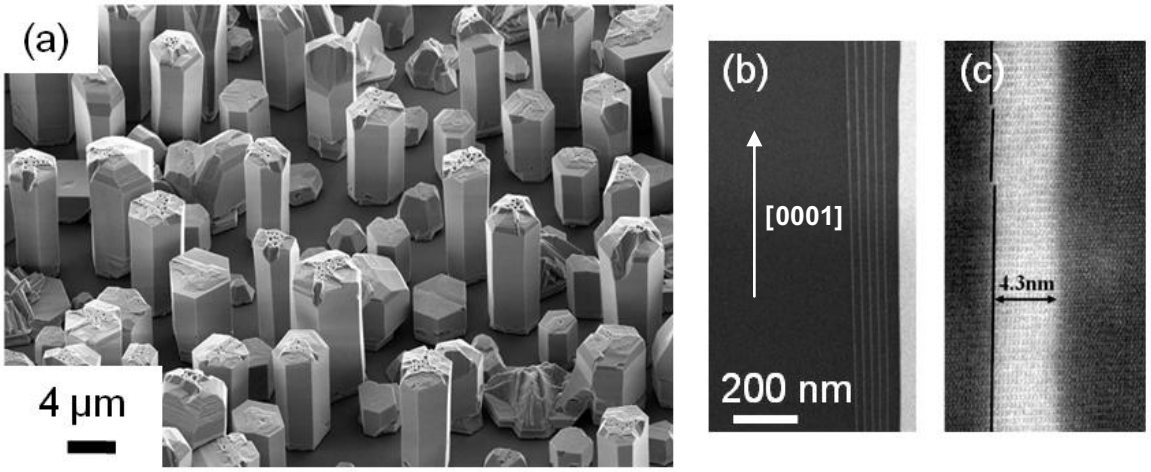


Figure 2.45 - Images MEB et HAADF-STEM de microfils épitaxiés en structure cœur - coquille de puits quantiques d'$In_xGa_{1-x}N$ épitaxiés par MOCVD sur du GaN épitaxié par HVPE.
La reprise de croissance s'effectue tout le long du fil (a), elle présente une superposition de 5 puits quantiques d'$In_xGa_{1-x}N$ / GaN (b) bien définis et d'une épaisseur d'environ 4,3 nm (c).

Les analyses par TEM en imagerie champ sombre en détection annulaire à grand angle ou *High Angle Annular Dark Field* (HAADF) permettent de contraster l'image par numéro atomique (cf. Figure 2.45 (b)). Le microfil a été sectionné en coupe longitudinale par sonde ionique focalisée (FIB).On observe ainsi aisément la reprise de croissance selon les plans m de cinq puits quantiques d'$In_xGa_{1-x}N$ (zones claires) recouverts de barrières de GaN (zones foncées). Nous noterons que le long de la direction de croissance (axe c), l'épaisseur des barrières augmente légèrement. A plus fort grossissement (cf. Figure 2.45 (c)), nous pouvons voir que les puits quantiques d'$In_xGa_{1-x}N$ sont bien définis et qu'ils présentent une largeur de 4,3 nm en moyenne. Enfin, nous constatons que la première interface entre l'$In_xGa_{1-x}N$ et le GaN (interface de gauche sur l'image) est abrupte : elle présente des marches atomiques entre les terrasses tandis que la seconde interface (interface de droite sur l'image) est plus diffuse.

2.5.2 Etude optique

En ce qui concerne les propriétés optiques, une comparaison entre la structure hybride HVPE - MOCVD et une structure uniquement épitaxiée par MOCVD a été réalisée. Les conditions de croissance de cette dernière sont indiquées dans la littérature [91].

Les spectres de photoluminescence des deux structures sont présentés sur la Figure 2.46. Ils ont été réalisés au CEA-LETI à une température de 300 K, à une longueur d'onde d'excitation de 325 nm et pour une puissance de 9,5 mW. Le spot laser possède un diamètre d'environ 200 µm.

Les résultats montrent, quelle que soit la structure, un large pic lié à l'émission d'$In_xGa_{1-x}N$ autour de 2,75 eV ; l'énergie maximale et exacte de ce pic est notée E_{PL} et confirme une composition d'indium de l'ordre de 15 %. Par contre, la comparaison atteste de la meilleure qualité optique de la structure hybride. En effet, dans le cas de cette dernière, le bord de bande du GaN est observable vers 3,39 eV et il n'y a pas de présence de bande jaune contrairement à la structure MOCVD. L'observation du bord de bande du GaN indique que les porteurs photo-créés qui n'ont pas diffusés vers les puits quantiques d'$In_xGa_{1-x}N$ se recombinent au niveau du bord de bande de GaN. Dans la structure entièrement réalisée par MOCVD, du fait de la moins bonne qualité optique du GaN, les porteurs photo-créés qui n'ont pas diffusé vers les puits d'$In_xGa_{1-x}N$ se recombinent radiativement avec les impuretés liées à la bande jaune. Enfin, nous noterons que les différences d'intensité entre les deux structures sont dues au facteur de remplissage des microfils. En effet, l'important diamètre du spot laser implique que plusieurs microfils sont observés. Comme le nombre de microfils pour une surface donnée entre les deux structures n'est pas constant, les intensités entre les échantillons ne peuvent être comparées.

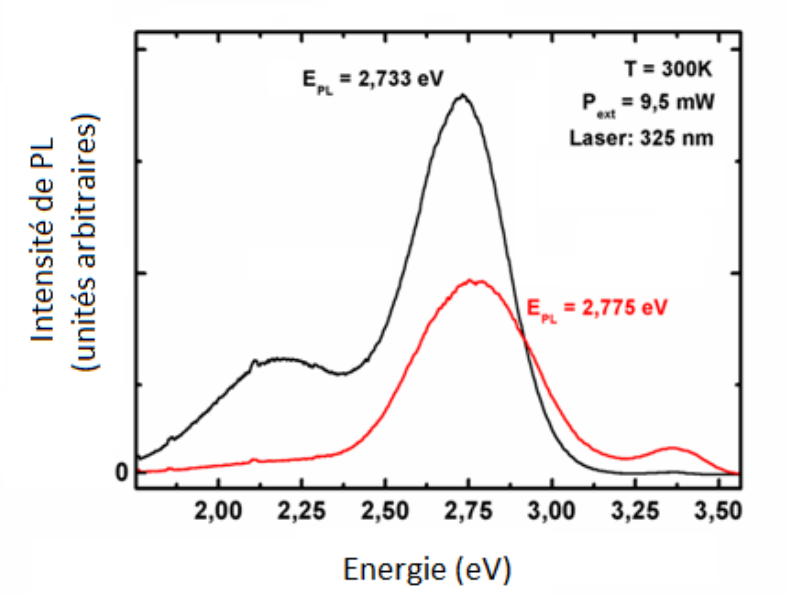


Figure 2.46 - Spectres de micro-photoluminescence réalisés sur des microfils en structure cœur - coquille de puits quantiques d'(In,Ga)N épitaxié par MOCVD sur du GaN épitaxié par HVPE (courbe rouge) ou par MOCVD (courbe noire).

La structure hybride HVPE - MOCVD permet de mettre en évidence le bord de bande du GaN et limite la présence de bande jaune contrairement à la structure réalisée entièrement par MOCVD.

2.6 Conclusion du Chapitre 2

La faisabilité de la SAG-HVPE de microfils de GaN à haut rapport de forme a été démontrée pour la première fois à l'Institut Pascal. Les échantillons réalisés dans le cadre de la thèse de Geoffrey Avit ont été décrits. Des études en spectroscopie optique ont dès lors été réalisées notamment par micro-photoluminescence et micro-réflectivité. Bien que les échantillons soient encore très disparates, l'excellente qualité optique du matériau a permis d'observer des raies de largeur à mi-hauteur rejoignant l'état de l'art des microfils. Des transitions à plus haute énergie (aux environs de 3,5 - 3,6 eV) ont été mises en évidence par PL et proviendraient de la différence de polarité observée au sein des microfils : un fort dopage serait amené par la polarité azote. Probablement pour la même raison, les signaux de réflectivité indiquent quant à eux la présence d'une importante couche morte (entre 20 et 60 nm) et de faibles forces d'oscillateur (10 000 meV^2 pour l'exciton A). De plus, il a été démontré que les microfils agissent comme des résonateurs optiques dans lesquels une émission stimulée de lumière a été observée probablement dans la région dopée. Finalement, des reprises de croissance par MOCVD ont permis de révéler le fort potentiel des microfils pour être appliqués aux diodes électroluminescentes.

Bibliographie du Chapitre 2

[1] G. Avit, “Micro- et nanofils de GaInN et GaAs par épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures (HVPE),” Thèse de doctorat en Matériaux et composants pour l’électronique, Université Blaise Pascal - Clermont II, 2015.

[2] C. Chèze, L. Geelhaar, O. Brandt, W. M. Weber, H. Riechert, S. Münch, R. Rothemund, S. Reitzenstein, A. Forchel, T. Kehagias, P. Komninou, G. P. Dimitrakopulos, and T. Karakostas, “Direct Comparison of Catalyst-Free and Catalyst-Induced GaN Nanowires,” *Nano Res.*, vol. 3, pp. 528–536, 2010.

[3] H. Lin, Y. Lu, H. Chen, H. Lee, and S. Gwo, “InGaN / GaN nanorod array white light-emitting diode,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, p. 073101, 2010.

[4] F. Limbach, C. Hauswald, J. Lähnemann, M. Wölz, O. Brandt, A. Trampert, M. Hanke, U. Jahn, R. Calarco, L. Geelhaar, and H. Riechert, “Current path in light emitting diodes based on nanowire ensembles,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 465301, pp. 1–10, 2012.

[5] H. Sekiguchi, K. Kishino, and A. Kikuchi, “Emission color control from blue to red with nanocolumn diameter of InGaN / GaN nanocolumn arrays grown on same substrate,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 231104, 2010.

[6] Y.-H. Ra, R. Wang, S. Y. Woo, M. Djavid, S. M. Sadaf, J. Lee, G. A. Botton, and Z. Mi, “Full-Color Single Nanowire Pixels for Projection Displays,” *Nano Lett.*, vol. 16, pp. 4608–4615, 2016.

[7] A. Krost and A. Dadgar, “GaN-Based Devices on Si,” *Phys. Status Solidi(A)*, vol. 194, no. 2, pp. 361–375, 2002.

[8] H. Ishikawa, K. Yamamoto, T. Egawa, T. Soga, T. Jimbo, and M. Umeno, “Thermal stability of GaN on (111) Si substrate,” *J. Cryst. Growth*, vol. 190, pp. 178–182, 1998.

[9] A. Dadgar, M. Poschenrieder, J. Bläsing, O. Contreras, F. Bertram, A. Diez, A. Kaluza, A. Modlich, M. Kamp, J. Chrsiten, F. A. Ponce, E. Kohn, and A. Krost, “MOVPE growth of GaN on Si (111) substrates,” *J. Cryst. Growth*, vol. 248, pp. 556–562, 2003.

[10] K. A. Bertness, A. W. Sanders, D. M. Rourke, T. E. Harvey, A. Roshko, J. B. Schlager, and N. A. Sanford, “Controlled Nucleation of GaN Nanowires Grown with Molecular Beam Epitaxy,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, pp. 2911–2915, 2010.

[11] T. Schumann, T. Gotschke, F. Limbach, T. Stoica, and R. Calarco, “Selective-area catalyst-free MBE growth of GaN nanowires using a patterned oxide,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 095603, pp. 1–6, 2011.

[12] M. Musolino, A. Tahraoui, S. Fernandez-Garrido, O. Brandt, A. Trampert, L. Geelhaar, and H. Riechert, “Compatibility of the selective area growth of GaN nanowires on AlN-buffered Si substrates with the operation of light emitting diodes,” *Nanotechnology*, vol. 26, no. 085605, pp. 1–8, 2015.

[13] G. Avit, K. Lekhal, Y. André, C. Bougerol, F. Réveret, J. Leymarie, E. Gil, G. Monier, D. Castelluci, and A. Trassoudaine, “Ultralong and Defect-Free GaN Nanowires Grown by the HVPE Process,” *Nanoletters*, vol. 14, pp. 555–562, 2014.

[14] J. Tourret, O. Gourmala, Y. Andre, A. Trassoudaine, E. Gil, D. Castelluci, and R. Cadoret, “A complete crystallographic study of GaN epitaxial morphologies in selective area growth by hydride vapour phase epitaxy (SAG-HVPE),” *J. Cryst. Growth*, vol. 311, pp. 1460–1465, 2009.

[15] H. Liu, J. Tsay, W. Liu, Y. Guo, J. T. Hsu, and I.-G. Chen, “The growth mechanism of GaN grown by hydride vapor phase epitaxy in N2 and H2 carrier gas,” *J. Cryst. Growth*, vol. 260, pp. 79–84, 2004.

[16] K. Lekhal, S. Bae, H. Lee, T. Mitsunari, A. Tamura, M. Deki, Y. Honda, and H. Amano, “Controlled morphology of regular GaN microrod arrays by selective area growth with HVPE,” *J. Cryst. Growth*, vol. 447, pp. 55–61, 2016.

[17] O. Chelda-Gourmala, “Optimisation de la croissance de GaN de bonne qualité par HVPE et ELO-HVPE. Application aux couches épaisses et aux structures de dimensions sub-microniques,” Thèse de doctorat en Matériaux et composants pour l’Electronique, Université Blaise Pascal - Clermont II, 2010.

[18] J. Tourret, “Étude de l’épitaxie sélective de GaN/Saphir et GaN/GaN-MOVPE par HVPE. Application à la croissance de structures périodiques de faible dimensionalité,” Thèse de doctorat en Matériaux et composants pour l’Electronique, Université Blaise Pascal - Clermont II, 2008.

[19] P. Vennéguès, B. Beaumont, V. Bousquet, M. Vaille, and P. Gibart, “Reduction mechanisms for defect densities in GaN using one- or two-step epitaxial lateral overgrowth methods,” *J. Appl. Phys.*, vol. 87, pp. 4175–4181, 2000.

[20] P.-M. Coulon, “Croissance et caractérisation de Nanofils / Microfils de GaN,” Thèse de Doctorat en Physique, Université de Nice-Sophia Antipolis, 2014.

[21] J. Jasinski, Z. Liliental-Weber, Q. S. Paduano, and D. W. Weyburne, “Inversion domains in AlN grown on (0001) sapphire,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 14, pp. 2811–2813, 2003.

[22] S. Li, X. Wang, S. Fündling, M. Erenburg, J. Ledig, J. Wei, H. H. Wehmann, A. Waag, W. Bergbauer, M. Mandl, M. Strassburg, A. Trampert, U. Jahn, H. Riechert, H. Jönen, and A. Hangleiter, “Nitrogen-polar core-shell GaN light-emitting diodes grown by selective area metalorganic vapor phase epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, p. 032103, 2012.

[23] M. Sumiya, K. Yoshimura, T. Ito, K. Ohtsuka, S. Fuke, K. Mizuno, M. Yoshimoto, H. Koinuma, A. Ohtomo, and M. Kawasaki, “Growth mode and surface morphology of a GaN film deposited along the N-face polar direction on c-plane sapphire substrate,” *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 2, pp. 1158–1165, 2000.

[24] F. Tuomisto, K. Saarinen, B. Lucznik, I. Grzegory, H. Teisseyre, T. Suski, S. Porowski, P. R. Hageman, and J. Likonen, “Effect of growth polarity on vacancy defect and impurity incorporation in dislocation-free GaN,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, p. 031915, 2005.

[25] A. R. Arehart, T. Homan, M. H. Wong, C. Poblenz, J. S. Speck, and S. A. Ringel, “Impact of N- and Ga-face polarity on the incorporation of deep levels in n -type GaN grown by molecular beam epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 242112, 2010.

[26] S. F. Chichibu, A. Setoguchi, A. Uedono, K. Yoshimura, and M. Sumiya, “Impact of growth polar direction on the optical properties of GaN grown by metalorganic vapor phase epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 1, pp. 28–30, 2001.

[27] F. Tuomisto, T. Suski, H. Teisseyre, M. Krysko, M. Leszczynski, B. Lucznik, I. Grzegory, S. Porowski, D. Wasik, A. Witowski, W. Gebicki, P. Hageman, and K. Saarinen, “Polarity dependent properties of GaN layers grown by hydride vapor phase epitaxy on GaN bulk crystals,” *Phys. Status Solidi*, vol. 240, no. 2, pp. 289–292, 2003.

[28] D. Zhuang and J. H. Edgar, “Wet etching of GaN, AlN, and SiC: a review,” *Mater. Sci. Eng.*, vol. 48, pp. 1–46, 2005.

[29] X. Wang, S. Li, J. Wei, M. Erenburg, H. Wehmann, A. Waag, W. Bergbauer, M. Strassburg, U. Jahn, and H. Riechert, “Polarity Control in 3D GaN Structures Grown by Selective Area MOVPE,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 12, pp. 2552–2556, 2012.

[30] S. F. Li, S. Fuendling, X. Wang, S. Merzsch, M. A. M. Al-Suleiman, J. D. Wei, H.-H. Wehmann, and A. Waag, “Polarity and Its Influence on Growth Mechanism during MOVPE Growth of GaN Sub-micrometer Rods,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 11, pp. 1573–1577, 2011.

[31] F. Liu, R. Collazo, S. Mita, Z. Sitar, G. Duscher, N. Carolina, and S. J. Pennycook, “The mechanism for polarity inversion of GaN via a thin AlN layer: Direct experimental evidence,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, p. 203115, 2007.

[32] K. Yamaguchi, H. Tomioka, T. Sato, R. Souda, T. Suemasu, and F. Hasegawa, “Influence of AlN Growth Conditions on the Polarity of GaN Grown on AlN/Si(111) by Metalorganic Molecular Beam Epitaxy,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 2, p. 151, 2004.

[33] B. Segall and G. D. Mahan, “Phonon-Assisted Recombination of Free Excitons in Compound Semiconductors,” *Phys. Rev.*, vol. 171, no. 3, pp. 935–948, 1968.

[34] I. Pelant and J. Valenta, *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*. Oxford, 2001, pp. 1–542.

[35] T. Schmidt and K. Lischka, “Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 16, pp. 8989–8994, 1992.

[36] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*. North-Holland, 1977, p. 558.

[37] C. F. Klingshirn, *Semiconductor Optics*, 3rd Editio. Springer, 2007, pp. 1–809.

[38] S. L. Chuang and C. S. Chang, “k – p method for strained wurtzite semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 4, pp. 2491–2504, 1996.

[39] K. Kornitzer, T. Ebner, K. Thonke, R. Sauer, C. Kirchner, V. Schwegler, M. Kamp, M. Leszczynski, I. Grzegory, and S. Porowski, “Photoluminescence and reflectance spectroscopy of excitonic transitions in high-quality homoepitaxial GaN films,” *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 3, pp. 1471–1473, 1999.

[40] M. Leroux, B. Beaumont, N. Grandjean, P. Lorenzini, S. Haffouz, P. Vennéguès, J. Massies, and P. Gibart, “Luminescence and reflectivity studies of undoped, n- and p-doped GaN on (0001) sapphire,” *Mater. Sci. Eng.*, vol. 50, pp. 97–104, 1997.

[41] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies, and P. Gibart, “Temperature quenching of photoluminescence intensities in undoped and doped GaN,” *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 7, pp. 3721 – 3728, 1999.

[42] B. Gil, O. Briot, and R. Aulombard, “Valence-band physics and the optical properties of GaN epilayers grown onto sapphire with wurtzite symmetry,” *Phys. Rev. B*, vol. 52, no. 24, p. 17028, 1995.

[43] K. P. Korona, A. Wysmolek, K. Pakula, R. Stepniewski, J. M. Baranowski, I. Grzegory, B. Lucznik, M. Wroblewski, and S. Porowski, “Exciton region reflectance of homoepitaxial GaN layers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 6, pp. 788–790, 1996.

[44] M. Mayer, A. Pelzmann, M. Kamp, K. J. Ebeling, H. Teisseyre, G. Nowak, M. Leszczynski, I. Grzegory, S. Porowski, and G. Karczewski, “High Quality Homoepitaxial GaN Grown by Molecular Beam Epitaxy with NH 3 on Surface Cracking,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 12B, p. 1634, 1997.

[45] M. Leroux, “Propriétés optiques des nitrures (I),” in *Ecole thématique GaNeX*, 2013, no. I, pp. 1–96.

[46] Y. P. Varshni, “Temperature dependence of the energy gap in semiconductors,” *Physica*, vol. 34, pp. 149 – 154, 1967.

[47] H. Larèche, “Croissance de nitrures d’éléments III par Epitaxie en Phase Vapeur d'Organo-Métalliques sur substrats 6H-SiC et Si(111): applications aux transistors à effet de champ,” Thèse de doctorat en Physique, INP GRENOBLE, 2000.

[48] O. Aoudé, “Étude des propriétés excitoniques de GaN par spectroscopies continue et résolue en temps à l’échelle de la femtoseconde,” Thèse de doctorat en Physique des matériaux, Université Blaise Pascal, 2006.

[49] C. Hauswald, T. Flissikowski, T. Gotschke, R. Calarco, L. Geelhaar, H. T. Grahn, and O. Brandt, “Coupling of exciton states as the origin of their biexponential decay dynamics in GaN nanowires,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 075312, 2013.

[50] P. Corfdir, J. K. Zettler, C. Hauswald, S. Fernandez-Garrido, O. Brandt, and P. Lefebvre, “Sub-meV linewidth in GaN nanowire ensembles : Absence of surface excitons due to the field ionization of donors,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 205301, 2014.

[51] B. Monemar, P. Paskov, G. Pozina, C. Hemmingsson, P. Bergman, D. Lindgren, L. Samuelson, X. Ni, H. Morkoc, T. Paskova, Z. Bi, and J. Ohlsson, “Photoluminescence of Mg-doped m-plane GaN grown by MOCVD on bulk GaN substrates,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 208, no. 7, pp. 1532–1534, 2011.

[52] B. Monemar, S. Khromov, G. Pozina, P. Paskov, P. Bergman, C. Hemmingsson, L. Hultman, H. Amano, V. Avrutin, X. Li, and H. Morkoc, “Luminescence of Acceptors in Mg-Doped GaN,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 52, p. 08JJ03, 2013.

[53] M. A. Reshchikov, D. O. Demchenko, A. Usikov, H. Helava, and Y. Makarov, “Carbon defects as sources of the green and yellow luminescence bands in undoped GaN,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 235203, 2014.

[54] M. A. Reshchikov and H. Morkoç, “Luminescence properties of defects in GaN,” *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 061301, pp. 1–95, 2005.

[55] T. Ogino and M. Aoki, “Mechanism of Yellow Luminescence in GaN,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 19, no. 12, p. 2395, 1980.

[56] S. Rudin, T. L. Reinecke, and B. Segall, “Temperature-dependant exciton linewidths in semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 42, no. 17, pp. 11218–11231, 1990.

[57] J. K. Zettler, C. Hauswald, P. Corfdir, M. Musolino, L. Geelhaar, H. Riechert, O. Brandt, and S. Fernandez-Garrido, “High-Temperature Growth of GaN Nanowires by Molecular Beam Epitaxy: Toward the Material Quality of Bulk GaN,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 15, pp. 4104–4109, 2015.

[58] O. Brandt, C. Pfüller, C. Chèze, L. Geelhaar, and H. Riechert, “Sub-meV linewidth of excitonic luminescence in single GaN nanowires : Direct evidence for surface excitons,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 045302, 2010.

[59] A. K. Viswanath, J. I. Lee, C. R. Lee, J. Y. Leem, and D. Kim, “Optical properties of residual shallow donors in GaN epitaxial layers grown by horizontal LP-MOCVD,” *Appl. Phys. A*, vol. 67, pp. 551–556, 1998.

[60] S. Albert, A. Bengoechea-Encabo, M. A. Sanchez-Garcia, X. Kong, A. Trampert, and E. Calleja, “Selective area growth of In(Ga)N / GaN nanocolumns by molecular beam epitaxy on GaN-buffered Si (111): from ultraviolet to infrared emission,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 175303, pp. 1–8, 2013.

[61] E. Calleja, J. Ristić, S. Fernandez-Garrido, L. Cerutti, M. A. Sanchez-Garcia, J. Grandal, A. Trampert, U. Jahn, G. Sanchez, A. Griol, and B. Sanchez, “Growth, morphology, and structural properties of group-III-nitride nanocolumns and nanodisks,” *Phys. Status Solidi B*, vol. 244, no. 8, pp. 2816–2837, 2007.

[62] B. Arnaudov, T. Paskova, E. M. Goldys, R. Yakimova, S. Evtimova, I. G. Ivanov, A. Henry, and B. Monemar, “Contribution of free-electron recombination to the luminescence spectra of thick GaN films grown by hydride vapor phase epitaxy Contribution of free-electron recombination to the luminescence spectra of thick GaN films grown by hydride vapor phase epitaxy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 11, pp. 7888–7892, 1999.

[63] B. Arnaudov, T. Paskova, E. M. Goldys, S. Evtimova, and B. Monemar, “Modeling of the free-electron recombination band in emission spectra of highly conducting n -GaN,” *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 045213, 2001.

[64] F. Tuomisto, K. Saarinen, B. Lucznik, I. Grzegory, H. Teisseyre, T. Suski, S. Porowski, P. R. Hageman, and J. Likonen, “Effect of growth polarity on vacancy defect and impurity incorporation in dislocation-free GaN,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 3, p. 031915, 2005.

[65] F. Furtmayr, M. Vielemeyer, M. Stutzmann, A. Laufer, B. K. Meyer, and M. Eickhoff, “Optical properties of Si- and Mg-doped gallium nitride nanowires grown by plasma- assisted molecular beam epitaxy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 104, p. 074309, 2008.

[66] T. Auzelle, B. Haas, M. Den Hertog, J. Rouvière, B. Daudin, and B. Gayral, “Attribution of the 3.45 eV GaN nanowires luminescence to inversion domain boundaries,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, p. 051904, 2015.

[67] J. Lähnemann, O. Brandt, U. Jahn, C. Pfüller, C. Roder, P. Dogan, F. Grosse, A. Belabbes, F. Bechstedt, A. Trampert, and L. Geelhaar, “Direct experimental determination of the spontaneous polarization of GaN,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 081302, 2012.

[68] T. Gühne, Z. Bougrioua, S. Laügt, M. Nemoz, P. Vennéguès, B. Vinter, and M. Leroux, "Band-edge photoluminescence and reflectivity of nonpolar (11-20) and semipolar (11-22) GaN formed by epitaxial lateral overgrowth on sapphire," *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 075308, 2008.

[69] S. Strite and H. Morkoc, "GaN, AlN, and InN: A review," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 10, no. 4, pp. 1237–1266, 1992.

[70] K. P. O'Donnell, G. Popovici, H. Morkoç, S. N. Mohammad, O. Briot, F. A. Ponce, F. H. Pollak, J. J. Song, W. Shan, B. K. Meyer, A. Hoffmann, P. Thurian, M. Suzuki, T. Uenoyama, J.-Y. Duboz, M. Asif Khan, S. Nakamura, and O. Brandt, *Group III nitride semiconductor compounds, physics and applications*. Oxford Science Publications, 1998, pp. 1–307.

[71] A. R. Smith, V. Ramachandran, R. M. Feenstra, D. W. Greve, J. Neugebauer, J. E. Northrup, M. Shin, and M. Skowronski, "Scanning tunneling microscopy observation of surface reconstruction of GaN on sapphire and 6H-SiC," in *MRS Proceedings, vol. 482*, 1997, p. 363.

[72] E. Mallet, P. Disseix, T. V Shubina, and J. Leymarie, "Influence of excitonic oscillator strengths on the optical properties of GaN and ZnO," *Phys. Rev.*, vol. 90, p. 045204, 2014.

[73] B. Mombelli, *Processus optiques dans les solides*. Masson, 1995, pp. 1 – 191.

[74] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, 5e Edition. Paris: Dunod, 2004, pp. 1–826.

[75] E. Rosencher and B. Vinter, *Optoélectronique*, 2nde Editi. Paris: DUNOD, 2002, pp. 1 – 621.

[76] P. Coulon, M. Hugues, B. Alloing, E. Beraudo, M. Leroux, and J. Zuniga-Perez, "GaN microwires as optical microcavities : whispering gallery modes Vs Fabry-Perot modes," *Opt. Express*, vol. 20, no. 17, pp. 18707–18716, 2012.

[77] H. Dong, Y. Liu, S. Sun, J. Li, J. Zhan, Z. Chen, and L. Zhang, "Geometry Dependent Evolution of the Resonant Mode in ZnO Elongated Hexagonal Microcavity," *Nat. Sci. Reports*, vol. 6, no. 19273, pp. 1–8, 2016.

[78] J. Dai, C. X. Xu, and X. W. Sun, "ZnO-Microrod / p-GaN Heterostructured Whispering-Gallery-Mode Microlaser Diodes," *Adv. Mater.*, vol. 23, pp. 4115–4119, 2011.

[79] J. Dai, C. X. Xu, K. Zheng, C. G. Lv, and Y. P. Cui, "Whispering gallery-mode lasing in ZnO microrods at room temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, p. 241110, 2009.

[80] T. Nobis, E. M. Kaidashev, A. Rahm, M. Lorenz, and M. Grundmann, "Whispering Gallery Modes in Nanosized Dielectric Resonators with Hexagonal Cross Section," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 10, p. 103903, 2004.

[81] H. Baek, J. K. Hyun, K. Chung, H. Oh, and G. Yi, "Selective excitation of Fabry-Perot or whispering-gallery mode-type lasing in GaN microrods," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, p. 201108, 2014.

[82] C. Tessarek, R. Roder, T. Michalsky, S. Geburt, H. Franke, R. Schmidt-grund, M. Heilmann, B. Hoffman, C. Ronning, M. Grundmann, and S. Christiansen, "Improving the Optical Properties of Self-Catalyzed GaN Microrods toward Whispering Gallery Mode Lasing," *ACS Photonics*, vol. 1, pp. 990–997, 2014.

[83] H. Dong, Y. Liu, J. Lu, Z. Chen, J. Wang, and L. Zhang, "Single-crystalline tower-like ZnO microrod UV lasers," *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, pp. 202–206, 2013.

[84] M. Law, D. J. Sirbuly, J. C. Johnson, J. Goldberger, R. J. Saykally, and P. Yang, “Nanoribbon Waveguides for Subwavelength Photonics,” *Sci. mag*, vol. 305, no. 27, pp. 1269–1273, 2004.

[85] L. Siozade, S. Colard, M. Mihailovic, J. Leymarie, A. Vasson, N. Grandjean, M. Leroux, and J. Massies, “Temperature dependance of Optical Properties of h-GaN Films Studied by Reflectivity and Ellipsometry,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 1, p. 20, 2000.

[86] J. C. Johnson, H. Choi, K. P. Knutsen, R. D. Schaller, P. Yang, and R. J. Saykally, “Single gallium nitride nanowire lasers,” *Nat. Mater.*, vol. 1, pp. 106–110, 2002.

[87] S. Gradečak, F. Qian, Y. Li, H. Park, and C. M. Lieber, “GaN nanowire lasers with low lasing thresholds,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, p. 173111, 2005.

[88] M. Tchernycheva, P. Lavenus, H. Zhang, A. V Babichev, G. Jacopin, M. Shahmohammadi, F. H. Julien, R. Ciechonski, V. G, and O. Kryliouk, “InGaN/GaN Core − Shell Single Nanowire Light Emitting Diodes with Graphene-Based P - Contact,” *Nano Lett.*, vol. 14, pp. 2456–2465, 2014.

[89] A. Bavencove, D. Salomon, M. Lafossas, B. Martin, A. Dussaigne, F. Levy, B. Andre, P. Ferret, C. Durand, J. Eymery, L. S. Dang, and P. Gilet, “Light emitting diodes based on GaN core / shell wires grown by MOVPE on n-type Si substrate,” *Electron. Lett.*, vol. 47, no. 13, 2011.

[90] S. Albert, A. Bengoechea-encabo, J. Ledig, T. Schimpke, M. A. Sanchez-Garcia, M. Strassburg, A. Waag, and E. Calleja, “Demonstration of (In,Ga)N/GaN Core − Shell Micro Light-Emitting Diodes Grown by Molecular Beam Epitaxy on Ordered MOVPE GaN Pillars,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 15, pp. 3661–3665, 2015.

[91] R. Koester, J. Hwang, D. Salomon, X. Chen, C. Bougerol, J. Barnes, D. Le Si Dang, L. Rigutti, A. D. L. Bugallo, G. Jacopin, M. Tchernycheva, C. Durand, and J. Eymey, “M-Plane Core-Shell InGaN/GaN Multiple-Quantum-Wells on GaN Wires for Electroluminescent Devices,” *Nanoletters*, vol. 11, pp. 4839–4845, 2011.

[92] G. Avit, Y. Andre, C. Bougerol, D. Castelluci, A. Dussaigne, P. Ferret, S. Gaugiran, B. Gayral, E. Gil, Y. Lee, M. R. Ramdani, E. Roche, and A. Trassoudaine, “GaN Rods Grown on Si by SAG-HVPE toward GaN HVPE/InGaN MOVPE Core/Shell Structures,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 16, pp. 2509–2513, 2016.

[93] C. Tessarek, M. Heilmann, E. Butzen, A. Haab, H. Hardtdegen, C. Dieker, E. Spiecker, and S. Christiansen, “The Role of Si during the Growth of GaN Micro- and Nanorods,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 14, pp. 1486–1492, 2014.

[94] G. Jacopin, D. L. Bugallo, P. Lavenus, L. Rigutti, F. H. Julien, L. F. Zagonel, M. Kociak, C. Durand, D. Salomon, X. J. Chen, J. Eymery, and M. Tchernycheva, “Single-Wire Light-Emitting Diodes Based on GaN Wires Containing Both Polar and Nonpolar InGaN/GaN Quantum Wells,” *Appl. Phys. Express*, vol. 5, p. 014101, 2012.

3

Croissance par HVPE et étude des propriétés optiques de nanofils $In_xGa_{1-x}N$

3.1 Croissance de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ 118

3.1.1 Par MBE 118

3.1.2 Par MOCVD 120

3.1.3 Par HVPE 123

3.1.4 Effet des paramètres de croissance sur l'incorporation d'indium 128

3.1.5 Résumé de la croissance de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ 131

3.2 Etude thermodynamique du procédé de dépôt par HVPE 132

3.2.1 Détermination des constantes d'équilibre 132

3.2.2 Détermination des pressions partielles d'équilibre 135

3.2.3 Résumé de l'étude thermodynamique 144

3.3 Mise en place et développement du procédé de dépôt par HVPE à l'Institut Pascal 146

3.3.1 Modification du bâti de croissance 146

3.3.2 Substrats utilisés 146

3.3.3 Détection d'indium dans les structures (source 1) 148

3.3.4 Obtention de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ (source 2) 150

3.3.5 Optimisation expérimentale (source 3) 157

3.3.6 Résumé du développement du procédé de dépôt par HVPE 165

3.4 Vers le contrôle de la composition et de la morphologie des fils 167

3.4.1 Impact de la température de croissance 167

3.4.2 Impact de l'ammoniac 170

3.4.3 Impact de l'HCl additionnel 171

3.4.4 Impact de l'HCl de la source de gallium 174

3.4.5 Impact du temps de croissance 185

3.4.6 Discussion - mécanisme de croissance des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ en HVPE 188

3.4.7 Résumé du contrôle de la composition et de la morphologie des fils 191

3.5 Application aux diodes électroluminescentes 191

3.6 Conclusion du Chapitre 3 192

Résumé

Les nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ pourraient apporter une solution au *green gap*. Ce chapitre propose, à travers une étude bibliographique, une modélisation thermodynamique ainsi que de nombreux résultats expérimentaux de démontrer deux principaux faits : premièrement, l'obtention de la composition complète en indium et, deuxièmement, la possibilité de contrôler la composition en indium et la morphologie des nanofils en modifiant les paramètres de croissance.

Bien que des études récentes semblent prouver le potentiel de la PA-MBE [1], [2] ou de la SAG-MOVPE [3] pour la réalisation de couches planaires d'$In_xGa_{1-x}N$ sur toute la gamme de composition, la densité de dislocations au sein du matériau reste élevée : pour une croissance sur du GaN et une composition en indium d'environ 30 %, elle est de l'ordre de 10^{10} cm^{-2} [4]. Les microfils de GaN utilisés en tant que substrat pour des hétérostructures de type $In_xGa_{1-x}N$ / GaN répondent quant à eux à plusieurs problématiques soulevées dans le Chapitre 1 mais la taille de ces objets ne permet pas de lever le verrou technologique du *green gap*. Comme nous allons le voir dans ce chapitre, l'idée est alors de réduire la taille des hétérostructures voire d'explorer directement le potentiel des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$. Après avoir décrit l'état de l'art sur les nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$, les études thermodynamiques et expérimentales réalisées à l'Institut Pascal seront développées. L'application de ces fils aux diodes électroluminescentes sera finalement discutée.

3.1 Croissance de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$

Les caractéristiques électroniques de l'$In_xGa_{1-x}N$ sont remarquables ; son énergie d'émission couvre un large spectre de longueurs d'onde et est liée à sa composition en indium. Elle peut en effet être décrite par la loi de Vegard modifiée comprenant, en plus de l'interpolation linéaire, un terme quadratique dépendant du paramètre de courbure ou *bowing* (b), telle que [5], [6] :

$$\mathbf{E_{BB}^{In_xGa_{1-x}N} = x\,.\,E_{BB}^{InN} + (1-x)\,.\,E_{BB}^{GaN} - b\,.\,x\,.\,(1-x)} \qquad (3.1)$$

avec $E_{BB}^{matériau}$ l'énergie du bord de bande déduite de mesures optiques. De plus, la structure nanofil permet en théorie une meilleure extraction de lumière, une relaxation efficace des contraintes et offre des facettes non polaires contrairement aux couches planaires épitaxiées selon l'axe c.
Depuis une dizaine d'années maintenant, de nombreuses hétérostructures d'$In_xGa_{1-x}N$ / GaN sous forme de nanofils épitaxiées axialement ou radialement ont montré leur potentiel pour la réalisation de DEL. Mais, très peu d'études rapportent la croissance directe de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$. Nous allons ainsi détailler les résultats obtenus pour les trois techniques principales de croissance que sont la MBE, la MOCVD et la HVPE. Nous étudierons ensuite l'impact des paramètres de croissance sur l'incorporation d'indium dans le matériau, notamment en HVPE.

3.1.1 Par MBE

Les résultats les plus rapportés et les plus prometteurs aujourd'hui sont probablement ceux obtenus en MBE avec des hétérostructures d'$In_xGa_{1-x}N$ / GaN épitaxiées axialement [7]-[28]. Toute la gamme de longueur d'onde du visible a en effet été obtenue [14], [21]. Cela confirme donc le potentiel des nanofils de GaN à être utilisés en tant que substrat pour la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$. De plus, dans le cas d'hétérostructures d'$In_xGa_{1-x}N$ / GaN réalisées sous forme de nanofils, seule la MBE a permis de démontrer la faisabilité des DELs blanches à base de nitrures [7], [15]. Bien qu'une structure hybride épitaxiée sous forme de microfil par MBE et MOCVD ait été obtenue récemment par Albert *et al.* [12], aucune structure radiale sous forme de nanofils n'a pour le moment été rapportée à ma connaissance en MBE.

Comme introduit précédemment, pour la réalisation de DELs blanches à base de nitrures, une autre approche repose sur la croissance directe de nanofil d'$In_xGa_{1-x}N$ sur un substrat ; dans ce cas précis, il semble que les résultats n'aient été rapportés que par trois principaux groupes. [29]-[31] La plupart des fils sont épitaxiés directement sur silicium et mesurent moins de 700 nm de longueur (cf. Figure 3.1). Les vitesses de croissance axiale maximales sont de l'ordre de 650 $nm.h^{-1}$. [29], [30]

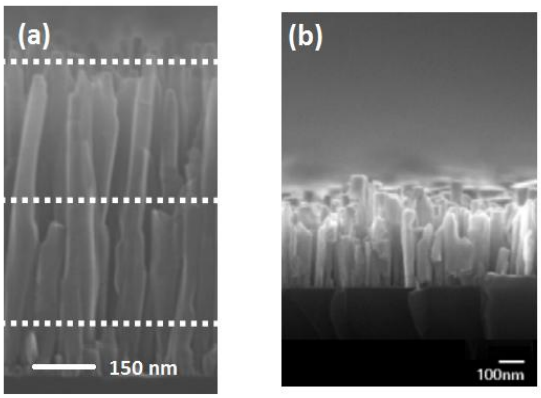


Figure 3.1 - Image MEB de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ épitaxiés par MBE. Issue de [29], [30].
Les fils sont de longueurs inférieures à 700 nm.

Les analyses par diffraction des rayons X [30], [31] ou par EDX [29], [30] indiquent des compositions en indium comprises entre 10 % et 30 %. Les profils EDX ont été réalisés selon l'axe ou la section des fils (cf. Figure 3.2). Bien que très peu de variation en composition entre différents fils soit observable, les résultats démontrent la présence de fluctuations en indium au sein même des nanofils : une composition plus importante en indium est obtenue dans le cœur et sur le sommet du fil. [29] En MBE, un tel mécanisme de croissance serait expliqué par une différence de diffusion entre les atomes d'indium et de gallium et / ou par une influence de la cinétique de croissance sur la ségrégation des espèces métalliques [19].

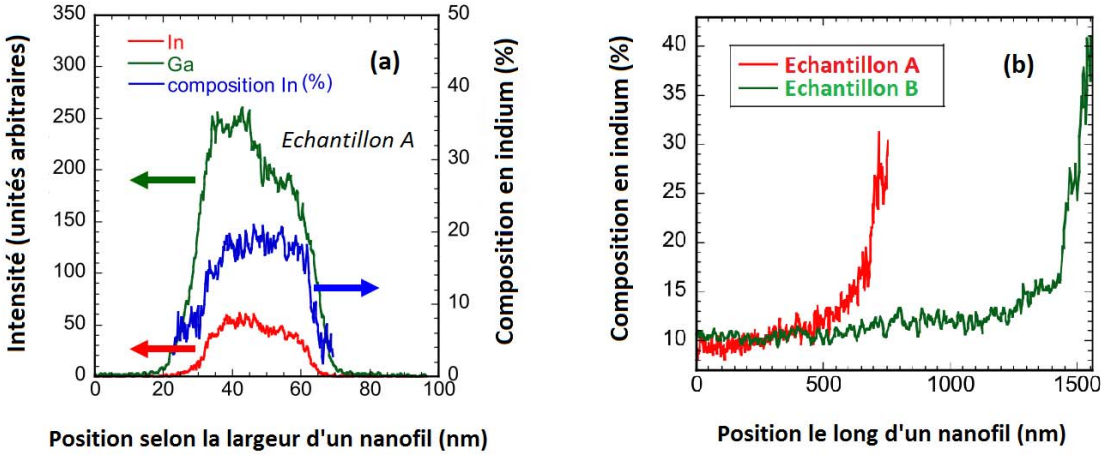


Figure 3.2 - Profils EDX de la composition en indium de nanofils. Issue de [29]
Un profil a été réalisé dans la largeur d'un nanofil pour un échantillon (a) et le long d'un nanofil pour deux échantillons épitaxiés à différents temps de croissance (b) ; ils indiquent de faibles fluctuations en indium sauf sur les bords et le sommet des fils.

Enfin, des études optiques réalisées par photoluminescence (PL) à température ambiante sur un ensemble de nanofils indiquent qu'une émission maximale dans le vert-jaune (environ 575 nm) est atteinte (cf. Figure 3.3). [31] On remarque que les pics sont larges (environ 100 nm de largeur à mi-hauteur) et caractéristiques d'un ternaire.

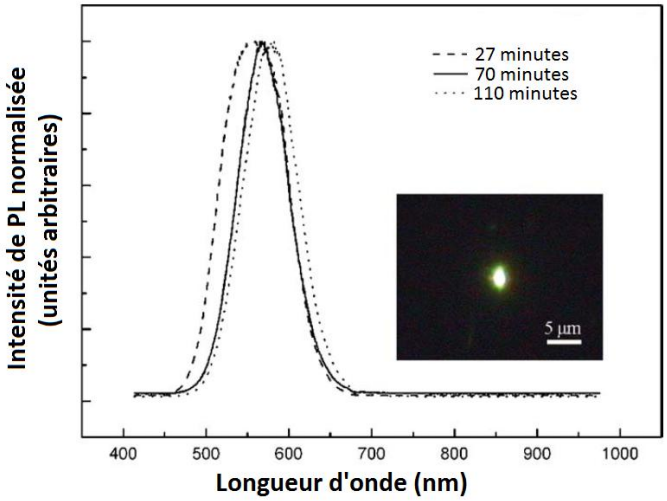


Figure 3.3 - Spectres de photoluminescence (PL) obtenus à température ambiante sur un ensemble de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ épitaxiés par MBE et pour différents temps de croissance. Issue de [31]
Au maximum une émission lumineuse dans le vert-jaune est atteinte.

3.1.2 Par MOCVD

En ne considérant que l'échelle nanométrique (cf. Chapitre 2 pour l'échelle micrométrique), les résultats concernant la croissance de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ par MOCVD sont moindres que par MBE. Cependant, la tendance observée reste globalement la même : on retrouve plus d'hétérostructures d'$In_xGa_{1-x}N$ / GaN [32]-[45] que de structures composées exclusivement d'$In_xGa_{1-x}N$ [46]-[50].
Dans le cas d'hétérostructures, il semblerait que l'émission lumineuse de photoluminescence ne dépasse pas 550 nm [35]. La quantité d'indium incorporée est donc faible ; cela est probablement dû à la haute température de croissance requise pour décomposer les organométalliques [51]. Par contre, cette méthode a démontré son potentiel pour la croissance d'hétérostructures radiales. En effet, tous les groupes cités précédemment hormis Ha *et al.* [37] et Song *et al.* [38] proposent des structures cœur - coquille épitaxiées avec ou sans catalyseur.
Nous discutons plus en détails ici du cas de la croissance directe de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ qui n'a lieu qu'avec des catalyseurs : soit grâce à de l'or déposé sur substrat silicium [46], [47], [50], soit grâce à du nickel déposé sur saphir [48], [49]. Comme l'indique la Figure 3.4, les morphologies sont très différentes selon les équipes. Dans le cas où le catalyseur est du nickel, Kuo *et al.* [49] (cf. Figure 3.4 (a)) et Ebaid *et al.* [48] (cf. Figure 3.4 (b)) ont obtenu des fils relativement orientés dans l'axe de croissance mais qui possèdent une structure fuselée. Dans le cas où le catalyseur utilisé est de l'or, le groupe de Cai [46], [47], [50] présente des nanofils dont la structure est hélicoïdale (cf. Figure 3.4 (c)). La longueur moyenne des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ réalisés par MOCVD évolue entre de 1 et 2 µm. Kuo *et al.* [49] présentent des vitesses de croissance axiales atteignant plus de 6 $\mu m.h^{-1}$.

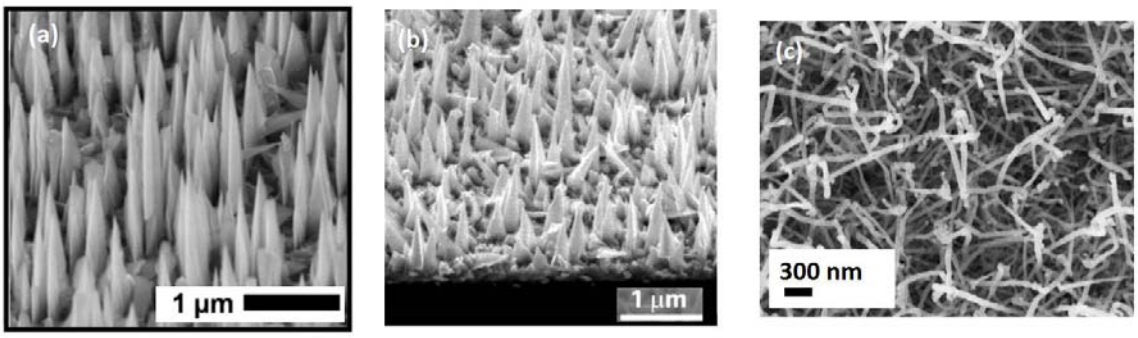


Figure 3.4 - Image MEB de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ épitaxiés par MOCVD. Issue de [46], [48], [49]
Les nanofils épitaxiés à l'aide d'un catalyseur nickel ((a) et (b)) sont plus orientés et plus fuselés que ceux catalysés or (c).

Les analyses structurales du groupe de Cai [46], [47], [50] mettent en évidence l'obtention d'une structure cœur - coquille cristalline (cf. Figure 3.5 (a)). Une étude EDX a été réalisée et montre que les coquilles ont généralement une faible teneur en indium (entre 2 et 10 %) contrairement aux cœurs qui ont généralement une teneur élevée en indium (environ 50 %). Les résultats semblent donc similaires à ceux obtenus par MBE (cf. paragraphe 3.1.1) mais peu d'explications sur l'origine de la coquille sont données par Cai et al. [46], [47], [50] : il s'agirait de ségrégations de phases.
De plus, deux types de nanofils ont été obtenus sur le même échantillon. Il est en effet possible d'observer des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ de structure cristalline cubique poussant le long de l'axe [100] (cf. Figure 3.5 (a)) ainsi que des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ de structure hexagonale poussant le long de l'axe [0001] (cf. Figure 3.5 (b)).

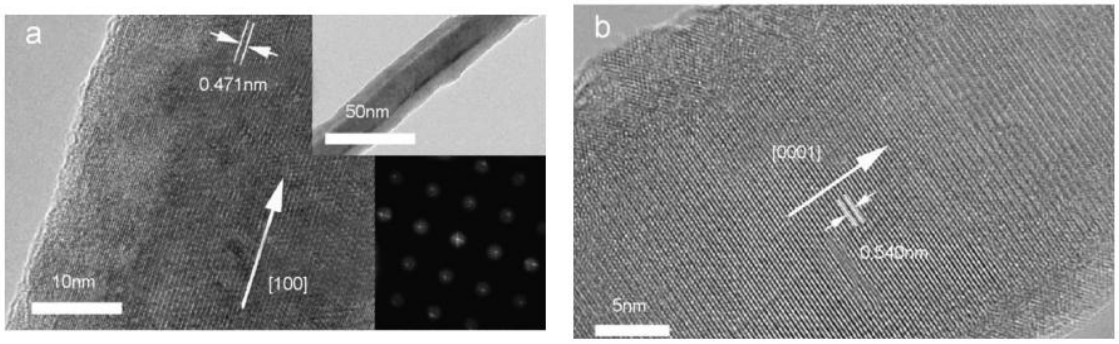


Figure 3.5 - Images HR-TEM de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ en structure cœur - coquille en maille cubique (a) et hexagonale (b). Issue de [50]
Une analyse EDX indique que la concentration de la coquille n'est pas la même que celle du cœur.

Les spectres de photoluminescence réalisées à température ambiante (cf. Figure 3.6), au sein du même groupe de recherche, présentent deux principaux pics aux alentours de 500 et de 700 nm. Ces mesures indiquent qu'il existe des variations en composition d'indium entre les nanofils et au sein même des nanofils. C'est ce que semble confirmer les études optiques de Kuo *et al.* [49] effectuées sur un ensemble de nanofils où trois pics principaux d'émission sont visibles à 375, 458 et 595 nm correspondant à une composition de 3, 19 et 38 %. Le groupe suppose que l'incorporation d'indium n'est pas uniforme sur les trois facettes d'un même fil.

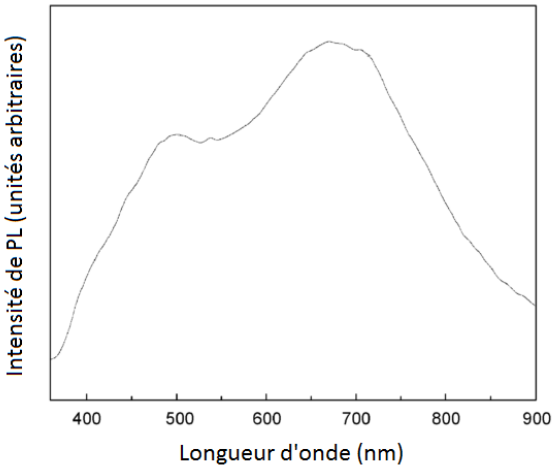


Figure 3.6 - Spectre de photoluminescence (PL) obtenu à température ambiante sur un ensemble de nanofils. Issue de [50]
La présence de deux pics très larges indique que l'échantillon est très inhomogène : des différences de composition en indium peuvent être notables entre les fils ou au sein même des fils.

Très récemment, Ebaid *et al.* [48] ont proposé une procédure avec une augmentation de flux d'indium en fin de croissance de nanofils pour améliorer leur qualité cristalline et leur efficacité radiative. Les images TEM (cf. Figure 3.7 (a)) indiquent une structure cœur - coquille dont les différences de composition ne sont ni indiquées ni discutées. De plus, une forte densité de défauts à la base du fil (cf. Figure 3.7 (a) et (c)) est observable. La modulation du flux d'indium ne fait en effet qu'améliorer la structure cristalline du sommet du fil (cf. Figure 3.7 (b)). Le groupe propose que l'augmentation de la concentration en élément III dans le catalyseur Ni favorise une phase liquide et donc la vitesse de croissance par VLS. Le catalyseur serait plus rapidement sursaturé, les adatomes absorbés en plus grand nombre participeraient davantage à la formation du nanofil ; ce qui réduirait le nombre de défauts.

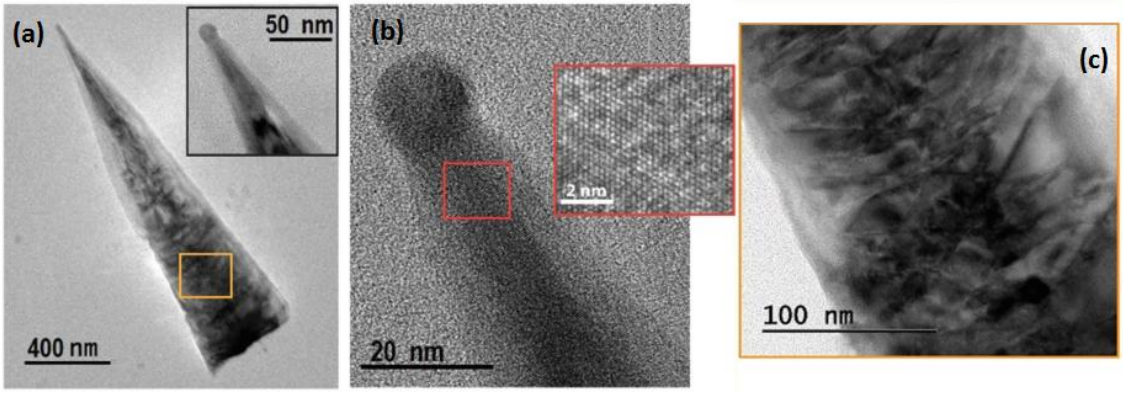


Figure 3.7 - Image TEM en champ clair (a) et HR-TEM de la pointe (b) et de la base (c) d'un nanofil unique d'$In_xGa_{1-x}N$. Issue de [48]
L'analyse indique une structure en cœur - coquille avec de nombreux défauts à la base du fil et une structure cristalline au sommet du fil.

Les études en cathodoluminescence semblent similaires à ce qui a été observé en photoluminescence pour le groupe de Cai [50]. En effet, comme l'indique la Figure 3.8, l'émission lumineuse n'est pas la même entre le point P1 (base du fil) et le point P4 (sommet du fil) ; une variation en composition d'indium est donc ici encore notable au sein d'un même fil. La présence de deux pics (cf. Figure 3.8 (b)) pourrait provenir des différences de contribution entre le cœur et la coquille.

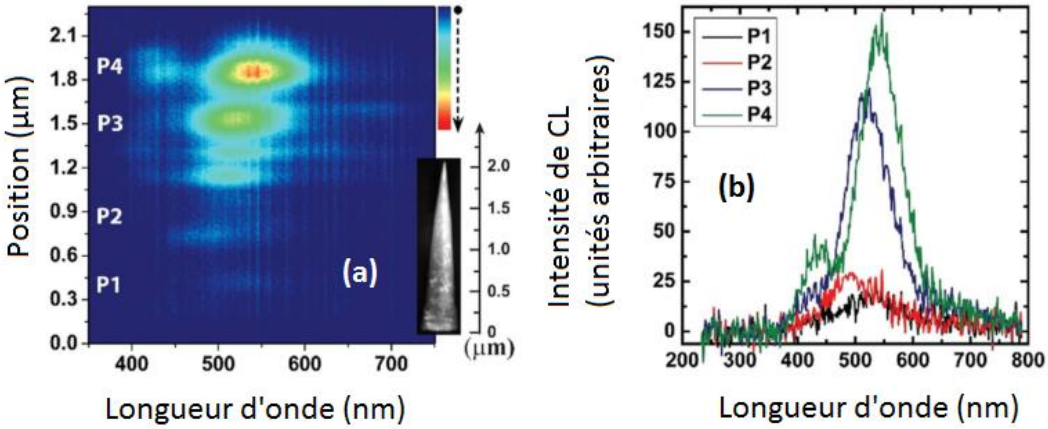


Figure 3.8 - Cartographie en position et spectres de cathodoluminescence obtenus pour une analyse le long d'un nanofil unique d'$In_xGa_{1-x}N$. Issue de [48]
La présence de deux pics larges et les différences entre les spectres montrent qu'ici encore la composition en indium au sein d'un fil est inhomogène.

3.1.3 Par HVPE

Selon les précurseurs en éléments III utilisés en HVPE, le nom attribué à cette technique sera différent. Etant donné qu'un bon nombre de possibilités existe, nous allons tout d'abord apporter quelques précisions sur ces différences de méthodes. Nous discuterons par la suite des résultats présentés dans la littérature.

3.1.3.1 Précurseurs en éléments III

Pour la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$ par HVPE, différents précurseurs en éléments III existent et donc différentes réactions en zone source sont possibles (cf. Tableau 3.1). Pour l'indium comme pour le gallium, deux types de matériaux sont utilisés. Tout d'abord, il y a les composés métalliques que l'on trouve à l'état solide à température ambiante et à pression atmosphérique ; ils seront notés respectivement Ga_s et In_s. Ensuite, il y a les composés trichlorés que l'on trouve sous forme de poudre solide à température ambiante et à pression atmosphérique ; ils seront notés respectivement $GaCl_{3s}$ et $InCl_{3s}$.
En considérant les composés métalliques, deux gaz différents peuvent être utilisés pour réagir avec l'indium et le gallium aux températures de croissance usuelles ; il s'agit de l'HCl et du Cl_2. Dans le cas de l'HCl, les produits réactifs formés sont les espèces mono-chlorées classiques de la HVPE (InCl et GaCl) et l'H_2. Dans le cas du Cl_2, un composé trichloré est formé ; on rejoint donc le cas de l'utilisation directe du composé trichloré ($InCl_3$ et $GaCl_3$) sublimé et entrainé par le diazote.

Elément III	Gaz réactif ou vecteur	Produits
Ga_s	HCl_g	$GaCl_g + ½ H_{2g}$
	Cl_{2g}	$GaCl_{3g}$
$GaCl_{3s}$	N_{2g}	$GaCl_{3g}$
In_s	HCl_g	$InCl_g + ½ H_{2g}$
	Cl_{2g}	$InCl_{3g}$
$InCl_{3s}$	N_{2g}	$InCl_{3g}$

Tableau 3.1 - Possibilités de processus de formation des précurseurs réactifs en éléments III pour la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$ en HVPE.
Les composés solides, liquides et gazeux possèdent respectivement un indice « s », « l » et « g ».

Quelles que soient les combinaisons en élément III gallium (III_{Ga}) ou en élément III indium (III_{In}), la technique utilisée reste la HVPE. Par contre, dans la littérature, la technique utilisant les deux éléments trichlorés $InCl_3$ et $GaCl_3$ est appelée, selon les groupes de recherche, HCVD (*Halide Chemical Vapor Deposition*) ou THVPE (*Tri-Halide Vapor Phase Epitaxy*). A l'Institut Pascal, le précurseur III_{Ga} est formé par la réaction de Ga_s avec HCl_g. Le précurseur III_{In} a quant à lui fait l'objet de deux études : celle de la réaction de In_s avec de l'HCl_g (cf. Thèse Geoffrey Avit [52]) et celle de la formation d'$InCl_{3s}$ sublimé, entrainé par le N_{2g} (cf. cette thèse).

3.1.3.2 Résultats obtenus dans la littérature

Contrairement à la MBE ou la MOCVD, une unique étude de croissance d'hétérostructures d'$In_xGa_{1-x}N$ / GaN est reportée dans la littérature avec une méthode hybride, la MO-HVPE [53] : les précurseurs en gallium et en élément V sont ceux de la HVPE (GaCl et NH_3) tandis que le précurseur en indium est celui de la MOCVD (TMIn). Elle démontre la réalisation d'une DEL avec 25 % d'indium. Comme l'indique le Tableau 2.1, seulement trois groupes au niveau mondial ont rapporté leurs travaux sur la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$ [54]-[63] dont deux seulement sur la croissance de nanofils.

Le premier groupe ayant démontré la croissance de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ par HVPE est le groupe Coréen de Kim. [56], [57] Il utilise les précurseurs III métalliques. Les fils sont épitaxiés suivant la direction [001] sur substrat silicium [56] et saphir [57] (cf. Figure 3.9). Dans le premier cas, les nanofils présentent un diamètre et une longueur moyens respectifs de 50 nm et 10 µm, ce qui représente un important rapport de forme et une vitesse de croissance axiale de 2 $\mu m.h^{-1}$.

En terme d'analyse optique (cf. Figure 3.10), l'émission lumineuse en cathodoluminescence à 300 K atteint au maximum 470 nm ; d'après une analyse EDX, cela correspond à une composition maximale en indium de 10 %. La largeur à mi-hauteur de ces pics n'est que de 25 nm, ce qui est très faible par rapport aux résultats rapportés sur les nanofils épitaxiés par MBE et MOCVD (cf. paragraphes 3.1.1 et 3.1.2).

Référence	Année	III_{Ga}	III_{In}	V/III	III_{In} /III	$T_{dépôt}$	Substrat	Structure	x_{max}
[54]	1998	$GaCl_3 + N_2$	$InCl_3 + N_2$	10	0 - 1	700°C - 825°C	GaN / Al_2O_3	Couche	1
[55]	2001	$GaCl_3 + N_2$	$InCl_3 + N_2$	10 - 150	0 - 1	750°C	GaN / Al_2O_3	Couche	1
[56]	2003	Métal + HCl	Métal + HCl	10 - 50	0 - 0,5	510°C	Si	Nanofil	0,2
[57]	2004	Métal + HCl	Métal + HCl	10 - 50	0 - 0,5	510°C	Al_2O_3	Nanofil	0,2
[58]	2007	$GaCl_3 + N_2$	$InCl_3 + N_2$	5	0,5	550°C	Si, Al_2O_3	Nanofil	1
[59]	2007	Métal mixé + HCl		50	-	990°C	Si, Al_2O_3	Couche	0,1
[60]	2009	Métal mixé + HCl		25	-	650°C - 750°C	Si, Al_2O_3	Fleur	0,45
[61]	2011	$GaCl_3 + N_2$	$InCl_3 + N_2$	7 - 10	0,5	500°C - 550°C	GaN, Al_2O_3	Nanofil	0,43
[62]	2014	Métal + Cl_2	Métal + Cl_2	4 - 40	0,8	750°C	GaN	Couche	0,15
[63]	2016	Métal + Cl_2	Métal + Cl_2	1,5 - 2	0,95	750°C	GaN	Couche	0,1

Tableau 3.2 - Récapitulatif des conditions de croissance et des principaux résultats obtenus dans l'état de l'art pour la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$ par HVPE. Issu de [54]-[63]
Les informations sont données pour l'élément III indium (III_{In}), III gallium (III_{Ga}), le rapport en éléments V(NH_3) sur III (III_{In} + III_{Ga}), le rapport en élément III indium (III_{In}) sur III (III_{In} + III_{Ga}), les températures de dépôt et la composition en indium maximale (x_{max}).
Trois principaux groupes ont publié sur la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$ par HVPE : un groupe en Corée, un groupe au Japon et un groupe aux Etats-Unis.

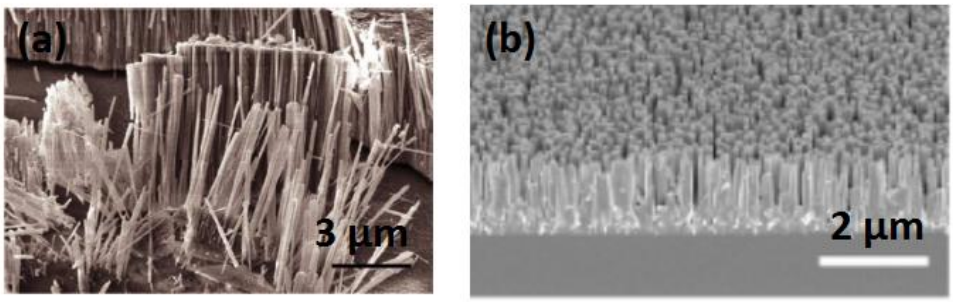


Figure 3.9 - Image MEB de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ épitaxiés par HVPE. Issue de [56], [57]
Les nanofils ont été épitaxiés sur silicium (a) et sur saphir (b).

Le second groupe, et sûrement le plus connu dans la communauté de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$, est le groupe américain de Peidong Yang. [58] Il a démontré, grâce à la sublimation des éléments III trichlorés, qu'il était possible d'obtenir des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ monocristallins pour toute la gamme de composition en indium. En effet, comme l'indique la Figure 3.11, selon la position du substrat par rapport aux flux d'indium et de gallium, la couleur du dépôt et la morphologie des fils évoluent. Cette dernière passe de fils en forme d'aiguille (10 - 50 nm de diamètre et 0,5 - 1 µm de longueur) à des fils dont le diamètre moyen est de plus en plus élevé pour finir sur des fils en forme de nanopilier (100 - 250 nm de diamètre et 1 - 2 µm de longueur). Des analyses par TEM-EDX démontrent que la composition en indium fluctue le long du même substrat silicium de 0 à 100 %. Comme cela avait été présenté au Chapitre 1, les études par HR-TEM indiquent une croissance selon l'axe [002] et une parfaite structure monocristalline. Ces résultats seraient attribués à une faible température de croissance (550°C) ainsi qu'à une forte vitesse de croissance (non indiquée dans leurs travaux) rendue possible grâce à une croissance autocatalysée par les éléments III.

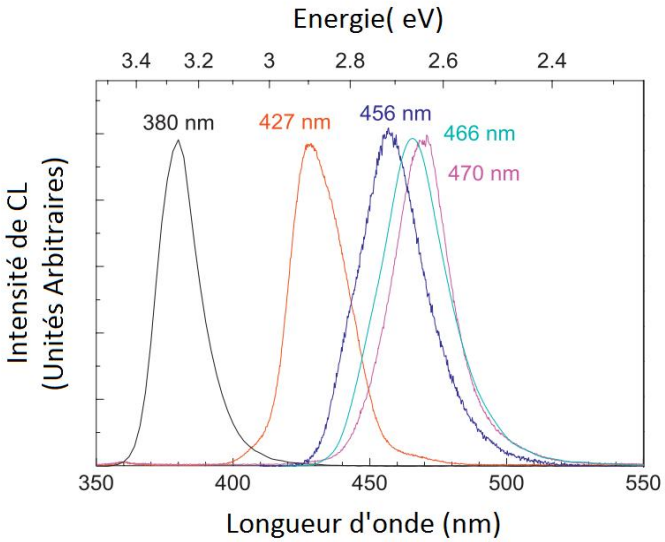


Figure 3.10 - Spectres de cathodoluminescence obtenus à température ambiante sur deux nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ individuels. Issue de [57]
La position en énergie du pic principal varie entre 380 nm et 470 nm.

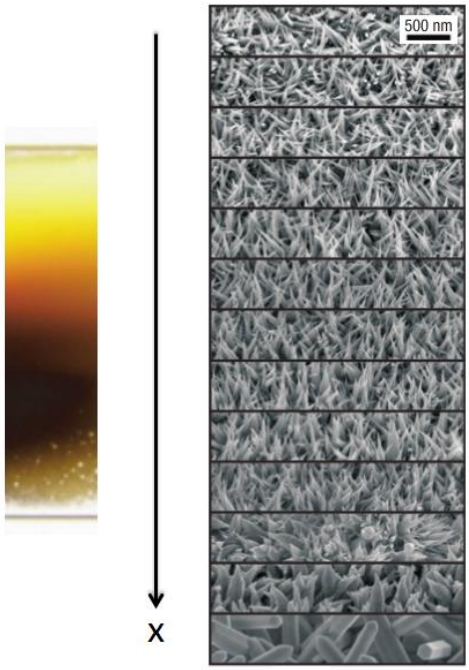


Figure 3.11 - Photographie du gradient d'indium observé sur un substrat en quartz et images MEB représentatives de ce même gradient sur un substrat silicium. Issue de [58]
Selon les flux d'indium et de gallium, la composition x en indium évolue entre 0 et 100 %.

Comme l'indique la Figure 3.12, le gradient en composition a été confirmé par une étude en photoluminescence (PL). Les mesures ont été réalisées à des intervalles réguliers le long du substrat. Les spectres indiquent un décalage en émission du bleu vers le rouge lorsque la composition en indium augmente (cf. Figure 3.12 (a)). Dans la gamme de longueur d'onde étudiée, pour une composition en indium comprise entre 0 et 60 %, un facteur de 1,7 entre les intensités maximale et minimale de PL est observé (cf. Figure 3.12 (b)). Il semblerait que, pour une raison encore inconnue, l'intensité maximale soit estimée aux alentours de 550 nm autrement dit dans le vert. Les nanofils pourraient alors permettre de combler le *green gap*.

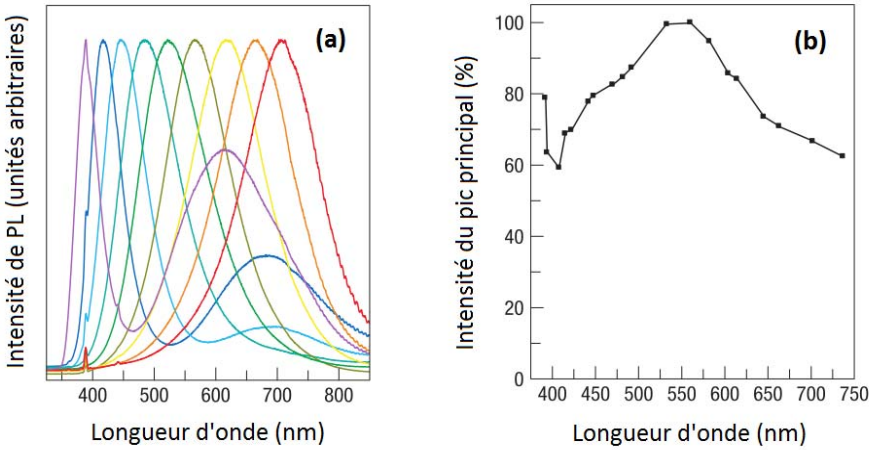


Figure 3.12 - Caractérisation optique de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ épitaxiés par HCVD. Issue de [58]
Une étude en PL montre clairement une évolution de l'émission sur toute la gamme de longueur d'onde (a) avec un maximum d'intensité vers 550 nm (b).

Afin d'améliorer l'homogénéité en composition dans la phase vapeur et sur le substrat, Hahn *et al.* [61] ont proposé des améliorations du bâti de croissance : les précurseurs en éléments III sont amenés au niveau du substrat par le même tube interne. Le gradient en indium sur substrat saphir est alors estimé à 4 % tous les 5 mm mais la composition maximale en indium atteinte est de 43 %. Comme le montre la Figure 3.13 (a), (b) et (c), les fils présentent une longueur plus ou moins estimée à 1 µm pour une vitesse maximale de croissance de 6 $\mu m.h^{-1}$. La Figure 3.13 (d) indique une émission lumineuse variant entre 435 nm et 575 nm selon les échantillons et donc selon la composition. La largeur à mi-hauteur des pics reste relativement importante pour x = 0,28 et 0,43 ; elle est de l'ordre de 125 nm. Nous noterons que la première DEL à base de nanofils composés exclusivement d'$In_xGa_{1-x}N$ a été obtenue par ce groupe. Les émissions lumineuses observées dans le bleu, le vert et le orange démontrent le potentiel de la HVPE pour la réalisation de tels dispositifs.

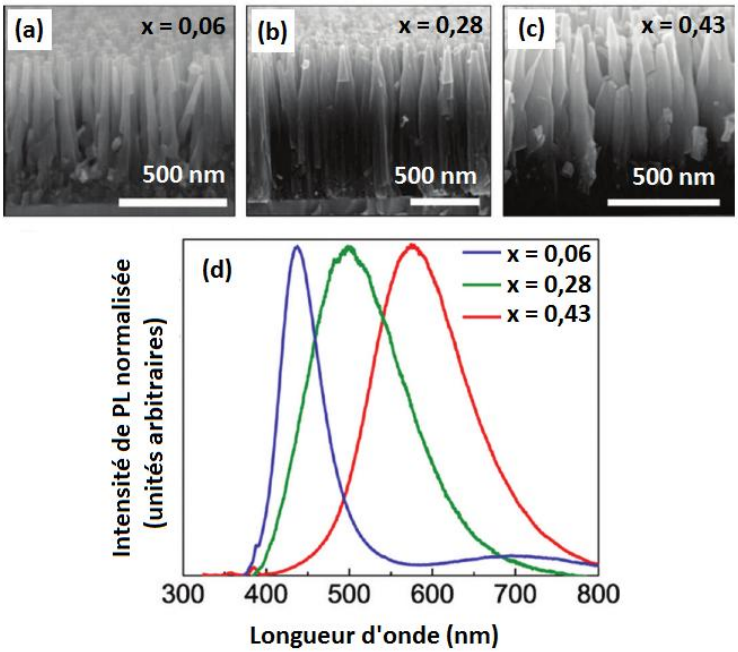


Figure 3.13 - Images MEB de nanofils composés d'indium à hauteur de 6 % (a), 28 % (b) et 43 % (c) et spectres de photoluminescence correspondants (d). Issue de [61]
La composition maximale obtenue par EDX est de 43 % ; la largeur à mi-hauteur de l'émission correspondante est importante, de l'ordre de 125 nm.

3.1.4 Effet des paramètres de croissance sur l'incorporation d'indium

Les résultats par HVPE et MBE indiquent qu'il est parfaitement envisageable d'incorporer un fort taux d'indium dans les nanofils de GaN. Pour ce faire, la connaissance théorique de l'impact des paramètres de croissance sur l'incorporation d'indium est indispensable. Aujourd'hui, les principales études systématiques rapportées dans la littérature concernent les couches planaires. Une discussion sur les températures de croissance, les rapports en éléments V / III et III_{In} / III ainsi que la composition en gaz vecteur est donc proposée dans le cas des couches. Nous noterons que les études reportées ici sont celles réalisées en HVPE et que les résultats seront brièvement corrélés avec ceux issus des autres techniques de croissance (MBE et MOCVD).

3.1.4.1 Températures de croissance

L'effet de la température en zone dépôt sur l'incorporation d'indium dans une couche planaire d'$In_xGa_{1-x}N$ a été étudiée par THVPE pour différentes pressions partielles en éléments III [54] (cf. Figure 3.14). Plus la température augmente, plus le matériau s'enrichit en gallium : cela confirme l'évaporation d'indium (cf. Chapitre 1) qui est observée pour toutes les techniques de croissance [13], [14], [21], [29], [30], [48]. La température en zone source (T_S) est également très importante en THVPE. Une autre étude réalisée sur un dépôt planaire d'InN [64] a en effet montré qu'une plage restreinte en température (400 °C < T_S < 500 °C) permettait la croissance.

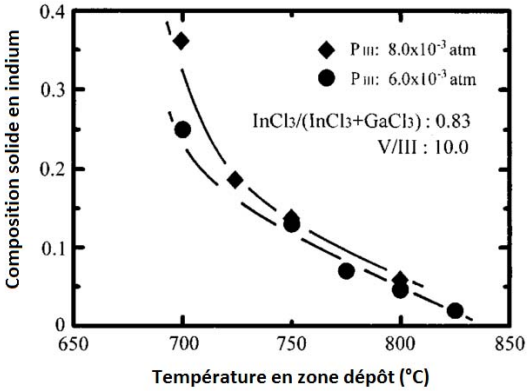


Figure 3.14 - Influence de la température de croissance en zone dépôt sur la composition en indium dans l'$In_xGa_{1-x}N$ pour différentes pressions partielles en éléments III. Issue de [54]
En diminuant la température de dépôt, l'incorporation en indium est favorisée.

3.1.4.2 Rapport en éléments III_{In} / III

Quelle que soit la température de croissance utilisée en THVPE, un fort rapport III_{In} / III est préférable pour incorporer l'indium (cf. Figure 3.15). [54], [55], [65] En effet, étant donné que la réaction d'$InCl_3$ avec NH_3 est moins favorable thermodynamiquement que celle de $GaCl_3$ avec NH_3 (cf. paragraphe 3.2.1.2), il est nécessaire d'augmenter l'élément III_{In}. Cette observation rejoint les résultats théoriques [66] et expérimentaux obtenus par MBE [9], [11], [21], [25] et par MOCVD [48], [49] : l'augmentation d'éléments III_{In} favorise l'incorporation d'indium dans le matériau.

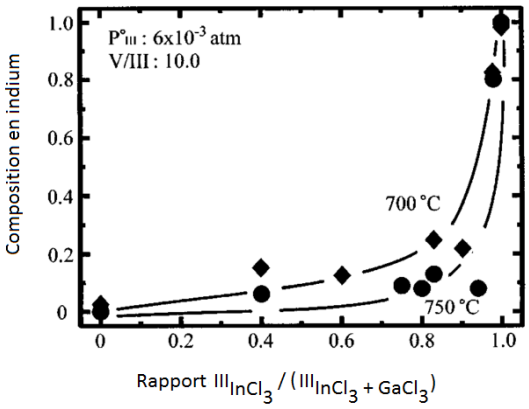


Figure 3.15 - Influence du rapport d'éléments III pour deux températures de croissance. Issue de [54]
Pour favoriser l'incorporation en indium, il faut travailler avec un rapport III_{In} / III très proche de 1.

3.1.4.3 Rapport en éléments V / III

Une étude théorique en THVPE indique que l'incorporation d'indium est favorisée à fort rapport V / III (cf. Figure 3.16) : la pression partielle de l'ammoniac doit être au minimum dix fois supérieure à celles des trichlorés ($GaCl_3$ et $InCl_3$) pour qu'il y ait incorporation d'indium. Il faut en effet suffisamment d'ammoniac pour que les réactions des trichlorés soient déplacées vers les produits (production d'$In_xGa_{1-x}N$) et, comme la constante d'équilibre de l'$InCl_3$ est plus faible que celle de $GaCl_3$ (cf. paragraphe 3.2.1.2), il faut incorporer davantage de NH_3 pour favoriser la réaction d'$InCl_3$ (donc favoriser l'incorporation d'indium). D'autres études théoriques [55], [66], [67] par HVPE, MBE et MOCVD et expérimentales par HVPE [63] et MBE [10], [11], [14] confirment ce résultat.

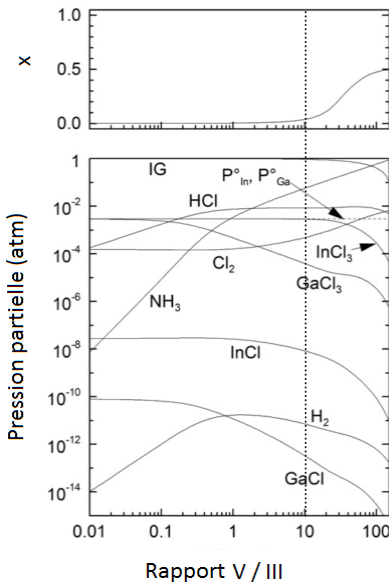


Figure 3.16 - Influence du rapport V / III sur la composition en indium et sur les pressions partielles d'équilibre des espèces gazeuses. Issue de [65]
Pour favoriser l'incorporation d'indium, le rapport V / III doit être le plus élevé possible.

3.1.4.4 Composition du gaz vecteur

Dans la plupart des techniques de croissance à partir d'une phase vapeur, des gaz vecteurs tel que le diazote, l'hélium ou l'argon sont utilisés pour transporter les espèces réactives vers le substrat. En HVPE, le dihydrogène et le chlorure d'hydrogène peuvent être ajoutés à ce vecteur.
A ma connaissance, aucune étude n'a été reportée sur l'effet du N_2 et de l'HCl sur la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$. Par contre, il a été démontré que le H_2 diminue considérablement l'incorporation d'indium dans le GaN [54], [65], [67], [68]. Comme l'indique la Figure 3.17, à partir d'une fraction molaire F° de H_2 dans le gaz vecteur d'environ 1 %, il n'est plus possible d'épitaxier de l'$In_xGa_{1-x}N$. Cette étude met en évidence la difficulté de faire croître l'$In_xGa_{1-x}N$ par HVPE avec des précurseurs métalliques et du chlorure d'hydrogène. En effet, la réaction du gallium ou de l'indium liquide avec de l'HCl entrainent la formation de H_2 (cf. Tableau 3.1). Ce dihydrogène est alors susceptible de réagir suivant deux réactions ; soit avec le dépôt d'InN (donc d'$In_xGa_{1-x}N$) en présence ou non d'HCl, soit avec l'$InCl_3$ tel que, pour x un nombre entier inférieur ou égal à 3 : [54], [65], [67], [69]

$$\mathbf{InN_s + x\,HCl_g + \frac{3-x}{2}\,H_{2g} \leftrightarrow InCl_{xg} + NH_{3g}} \qquad (3.2)$$

$$\mathbf{InCl_{3g} + H_{2g} \leftrightarrow InCl_g + 2\,HCl_g} \qquad (3.3)$$

L'attaque du dépôt d'InN (donc d'$In_xGa_{1-x}N$) réduit par conséquent l'incorporation d'indium dans le matériau tout comme la décomposition de l'$InCl_3$ en InCl, étant donné que le monochloré est beaucoup moins favorable thermodynamiquement à la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$ [67], [69]. Nous en discuterons plus en détails au paragraphe 3.2.2.2.

Nous noterons qu'en HVPE, le H_2 peut aussi provenir de la décomposition de l'ammoniac (cf. équation (3.16)) mais seulement à haute température (T > 700 °C) et en quantité négligeable. [70]

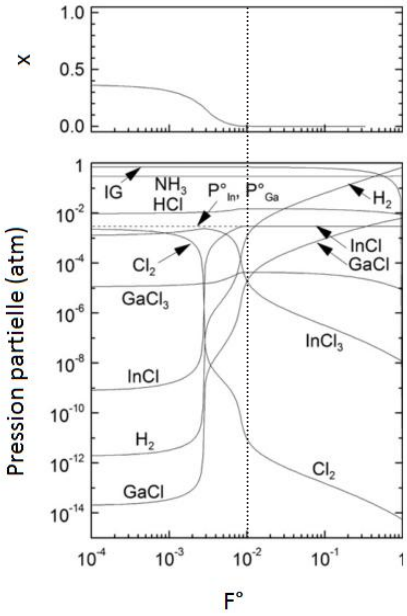


Figure 3.17 - Influence de la fraction molaire d'hydrogène dans le gaz vecteur (F°) sur la composition en indium et sur les pressions partielles d'équilibre des espèces gazeuses. Issue de [65]
Pour une fraction molaire d'hydrogène supérieure à 1 %, il n'est pas possible d'épitaxier de l'$In_xGa_{1-x}N$.

3.1.5 Résumé de la croissance de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$

De nombreuses hétérostructures d'$In_xGa_{1-x}N$ / GaN sous forme de nanofils sont rapportées dans la littérature mais, la croissance directe de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ n'a été démontrée que par très peu de groupes. Concernant la MBE, ces nanofils présentent une composition en indium maximale de 30 % réparti de manière non uniforme dans les fils. De plus, la faible vitesse de croissance et la nécessité de travailler sous vide représentent des inconvénients pour cette technique. Concernant la MOCVD, des compositions en indium de l'ordre de 50 % ont été atteintes mais seulement dans des fils présentant une coquille. De plus, aucune étude sans catalyseur n'est rapportée étant donné que la température de croissance requise pour l'$In_xGa_{1-x}N$ est bien plus faible que celle utilisée classiquement par cette méthode. La HVPE est quant à elle la seule technique a avoir démontré l'obtention de la composition complète en indium dans des structures uniquement composées d'$In_xGa_{1-x}N$. Aujourd'hui, un fort intérêt est donc porté à cette méthode.

3.2 Etude thermodynamique du procédé de dépôt par HVPE

Nous l'avons vu au paragraphe 3.1.3.1, la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$ a été étudiée à l'Institut Pascal en utilisant deux précurseurs différents pour l'indium : l'InCl (cf. Thèse Geoffrey Avit [52]) ou l'$InCl_3$ (cf. cette thèse). Grâce à des études thermodynamiques, les constantes et les pressions partielles d'équilibre vont être déterminées pour comprendre le choix de l'utilisation de l'$InCl_3$ et du GaCl et pour connaître l'impact des paramètres de dépôt sur la phase vapeur.

3.2.1 Détermination des constantes d'équilibre

Pour des raisons techniques, économiques et de faisabilité compte tenu de l'expertise de l'équipe, le choix des précurseurs en éléments III pour la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$ s'était porté dans un premier temps sur les espèces métalliques. Nous allons maintenant voir pourquoi les précurseurs GaCl et $InCl_3$ ont été privilégiés lors de cette thèse.

3.2.1.1 Méthode de calcul

La HVPE est un procédé proche de l'équilibre thermodynamique : toute modification de la composition de la phase vapeur entraine instantanément un déplacement de la réaction vers les réactifs ou les produits. Définissons une réaction chimique :

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots \leftrightarrow \beta_1 B_1 + \beta_2 B_2 + \dots \qquad (3.4)$$

avec α_i et β_j les coefficients stœchiométriques respectifs des réactifs A_i et des produits B_j.

Pour prédire le sens d'évolution d'une réaction et déterminer les pressions partielles de chacune des espèces, il est nécessaire de calculer la constante d'équilibre K. En considérant l'activité d'un solide ou d'un liquide pur égale à 1, il est possible d'écrire pour les espèces gazeuses :

$$K = \frac{[B_1]_{éq}^{\beta_1}\,[B_2]_{éq}^{\beta_2}\dots}{[A_1]_{éq}^{\alpha_1}\,[A_2]_{éq}^{\alpha_2}\dots} \qquad (3.5)$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G°(T)}{R\,T}} \qquad (3.6)$$

avec $[X]_{éq}$ les pressions partielles des espèces à l'équilibre thermodynamique, R la constante des gaz parfaits et $\Delta_r G°(T)$ l'enthalpie libre standard de réaction. Elle se calcule grâce à la relation :

$$\Delta_r G°(T) = \Delta_r H°(T) - T\,\Delta_r S°(T) \qquad (3.7)$$

avec $\Delta_r H°(T)$ et $\Delta_r S°(T)$ respectivement appelées l'enthalpie et l'entropie standard de réaction. D'après la loi de Kirchhoff, pour T exprimé en Kelvin, si aucun changement d'état n'a lieu :

$$\Delta_r H°(T) = \Delta_r H°(298) + \int_{298}^{T} \Delta_r C_p°(T)\,dT \qquad (3.8)$$

$$\Delta_r S°(T) = \Delta_r S°(298) + \int_{298}^{T} \frac{\Delta_r C_p°(T)}{T}\,dT \qquad (3.9)$$

avec $\Delta_r H°(298)$ et $\Delta_r S°(298)$ l'enthalpie et l'entropie standard de réaction à 298 K et $\Delta_r C_p°(T)$ la capacité calorifique molaire de réaction donnée à pression constante (P = 1 atm). Toutes trois se calculent suivant les relations :

$$\Delta_r \mathbf{H°(298)} = \sum_j \beta_j \Delta \mathbf{H_{fj}°(298)} - \sum_i \alpha_i \Delta \mathbf{H_{fi}°(298)} \qquad (3.10)$$

$$\Delta_r \mathbf{S°(298)} = \sum_j \beta_j \mathbf{S_j°(298)} - \sum_i \alpha_i \mathbf{S_i°(298)} \qquad (3.11)$$

$$\Delta_r \mathbf{C_p°(T)} = \sum_j \beta_j \mathbf{C_{pj}°(T)} - \sum_i \alpha_i \mathbf{C_{pi}°(T)} \qquad (3.12)$$

avec i un constituant des réactifs et j un constituant des produits. $\Delta H_f°(298)$ et $S°(298)$ représentent respectivement l'enthalpie standard de formation et l'entropie standard de chaque constituant à 298 K ; ils sont issus de tables de données. $C_p°(T)$ est un terme qui représente quant à lui la capacité calorifique molaire, à pression constante, de chaque constituant. Il est défini dans cette étude par la relation :

$$\mathbf{C_p°(T) = a + b.10^{-3}\,T + c.10^{-6}\,T^{-2} + d.10^{-6}\,T^2} \qquad (3.13)$$

exprimé en cal.mol^{-1}.K^{-1} avec a, b, c et d des constantes déductibles de tables de données.

Ainsi, après avoir calculé la constante d'équilibre, il sera possible de décrire le sens d'évolution des réactions. En effet, pour un système chimique donné, si :

- K est très grand devant 1, l'équilibre est déplacé vers les produits ;
- K est très petit par rapport à 1, l'équilibre est déplacé vers les réactifs.

3.2.1.2 Comparaison des constantes d'équilibre des précurseurs en éléments III

Les constantes d'équilibre des réactions de dépôt de l'InN et du GaN avec les différents précurseurs utilisés en HVPE ont été calculées suivant la méthode décrite au paragraphe 3.2.1.1. Les valeurs des constantes ont été extraites de Knacke *et al.* [71], [72], les données sont reportées dans le Tableau 3.3. Nous noterons que la valeur de l'enthalpie standard de formation de l'InN est très discutée dans la littérature [73]-[75] et que le choix s'est porté vers la valeur la plus faible [75] pour laquelle la réaction de dépôt de l'InN est la plus défavorable.

Sur la Figure 3.18, les valeurs des constantes d'équilibre ont été tracées en fonction de la température. On constate que la réaction de formation du GaN est plus favorable à basse température (T < 750 °C) avec le GaCl tandis qu'elle l'est à haute température (T > 800 °C) avec le $GaCl_3$. Pour l'InN, quel que soit le précurseur, les réactions ne sont pas favorables vers le dépôt et il est même préférable d'épitaxier le matériau à la plus haute température possible, là où la valeur de K est la plus élevée. Or, l'InN est un matériau très instable thermiquement (cf. Chapitre 1) et il est préférable de travailler à la plus basse température possible pour incorporer de l'indium. Ainsi, d'après la Figure 3.18, pour des températures inférieures à 750°C, les constantes d'équilibre les plus élevées sont celles liées aux précurseurs $InCl_3$ et GaCl ; ce seront donc les meilleurs candidats pour une croissance par HVPE.

	Domaine de température	$\Delta H_f°(298)$ (cal.mol^{-1})	S°(298) (cal.mol^{-1}.K^{-1})	a (cal.mol^{-1}.K^{-1})	b (cal.mol^{-1}.K^{-2})	c (cal.mol^{-1}.K)	d (cal.mol^{-1}.K^{-3})
InN_s	*[298 - 1473 K]*	- 4 084	10,39	9,09	$2,90.10^{-3}$	0	0
$InCl_{3g}$	*T ≥ 298 K*	- 89 867	81,53	19,74	$6,59.10^{-5}$	0	$-1,28.10^{+5}$
$InCl_g$	*T ≥ 298 K*	- 18 026	59,30	8,90	$1,66.10^{-4}$	0	$-2,79.10^{+4}$
H_{2g}	*T ≥ 298 K*	0	31,21	6,42	$8,57.10^{-4}$	0	$2,51.10^{+4}$
HCl_g	*T ≥ 298 K*	- 22 047	44,64	6,34	$1,10.10^{-3}$	0	$2,60.10^{+4}$
NH_{3g}	*T ≥ 298 K*	- 11 013	45,97	8,91	$4,46.10^{-3}$	0	$-1,55.10^{+5}$
GaN_s	*[298 - 1770 K]*	- 26 182	7,10	9,09	$2,15.10^{-3}$	0	0
$GaCl_g$	*T ≥ 298 K*	- 19 305	57,35	8,89	$1,58.10^{-4}$	0	$-3,61.10^{+4}$
$GaCl_{3g}$	*T ≥ 298 K*	- 101 003	77,66	19,69	$1,06.10^{-4}$	0	$-1,62.10^{+5}$

Tableau 3.3 - Données thermodynamiques utilisées dans ce manuscrit. Issu de [71], [72], [75]

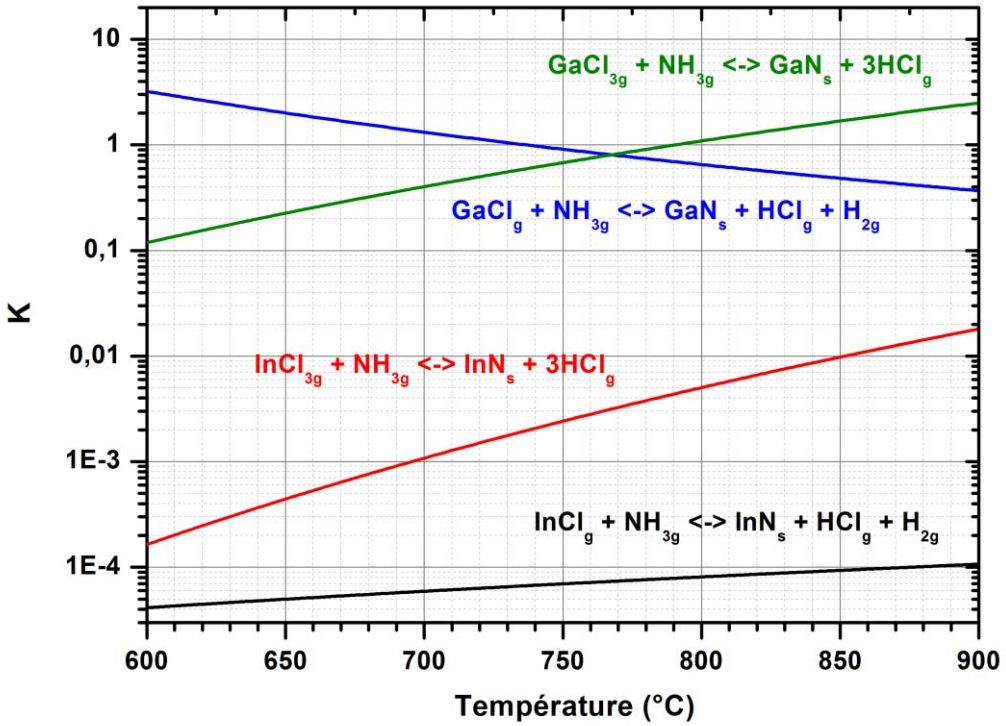


Figure 3.18 - Evolution de la constante d'équilibre en fonction de la température pour les différentes réactions possibles en HVPE.

L'étude thermodynamique indique qu'il vaut mieux travailler avec du GaCl et de l'$InCl_3$ pour T < 750 °C.

3.2.2 Détermination des pressions partielles d'équilibre

L'équation (3.5) permet de calculer les pressions partielles d'équilibre des différentes espèces gazeuses présentes au-dessus du substrat via la détermination des constantes d'équilibre. Après avoir expliqué le principe du calcul, les pressions minimales en éléments III d'indium seront calculées de sorte que la croissance ait lieu. Les effets des paramètres de croissance sur la composition de la phase vapeur seront ensuite analysés.

3.2.2.1 Principe de calcul de la composition de la phase vapeur

Nous en rediscuterons au paragraphe 3.3.1, dans le cas de la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$, un contenant d'$InCl_3$ balayé par une ligne de N_2 à été mis en place au sein de la zone source ; de nouvelles espèces dans la phase vapeur sont à répertorier.
Au niveau de la source de gallium, à la température usuelle de croissance, l'espèce gazeuse GaCl est produite par la réaction du chlorure d'hydrogène sur le gallium liquide telle que :

$$\mathbf{Ga_l + HCl_g \leftrightarrow GaCl_g + \frac{1}{2}\,H_{2g}} \qquad (3.14)$$

Ban et al. [76] ont montré que cette réaction n'entraîne la formation d'aucune autre espèce ; néanmoins, il faudra considérer l'HCl n'ayant pas réagi avec le gallium ($\mathrm{HCl_{g\ résiduel}}$).
La source d'indium est constituée dans notre cas de poudre d'$InCl_3$ solide qui, par élévation de la température se sublime ; la vapeur d'$InCl_3$ est alors entrainée par un flux de N_2 telle que :

$$\mathbf{InCl_{3s} \leftrightarrow InCl_{3g}} \qquad (3.15)$$

Or, l'$InCl_3$ est une espèce qui se décompose [77], [78]. En sortie de la source d'indium, il apparait alors le monomère (noté $InCl_3$) et le dimère (noté $(InCl_3)_2$). Si l'on suppose que l'on est en équilibre avec le solide et que la phase vapeur est saturée, pour des températures de la source d'indium comprises entre 620 et 820 K, le monomère représente 30 % environ des espèces en phase gazeuse. [77] Nous noterons que le dimère n'a jamais été considéré jusque là dans les calculs thermodynamiques étant donné que sa réaction avec l'ammoniac est très défavorable.
L'ammoniac peut également se décomposer à haute température (T > 700 °C). [70] En introduisant un coefficient de dissociation α, il est possible d'écrire :

$$\mathbf{NH_{3g} \leftrightarrow \frac{\alpha}{2}\,N_{2g} + \frac{3\alpha}{2}\,H_{2g} + (1-\alpha)\,NH_{3g}} \qquad (3.16)$$

Enfin, pour les autres lignes (HCl et H_2 additionnels et N_2), aucune réaction n'est à considérer.
La Figure 3.19 illustre le principe général du calcul utilisé pour déterminer la composition de la phase vapeur. Le calcul des pressions partielles d'équilibre $[X]_{éq}$ des espèces X en entrée (e) et en sortie (s) de la source de gallium (Ga), de la source d'indium (In), de la ligne d'ammoniac (NH_3) et des autres lignes (a) est nécessaire pour le calcul des pressions partielles en phase vapeur homogène de la zone dépôt (d). Les débits d'entrée, de sortie et total sont notés respectivement de, ds et det. La pression totale du réacteur est à pression atmosphérique et est notée P_a. Décomposons dès à présent chaque étape.

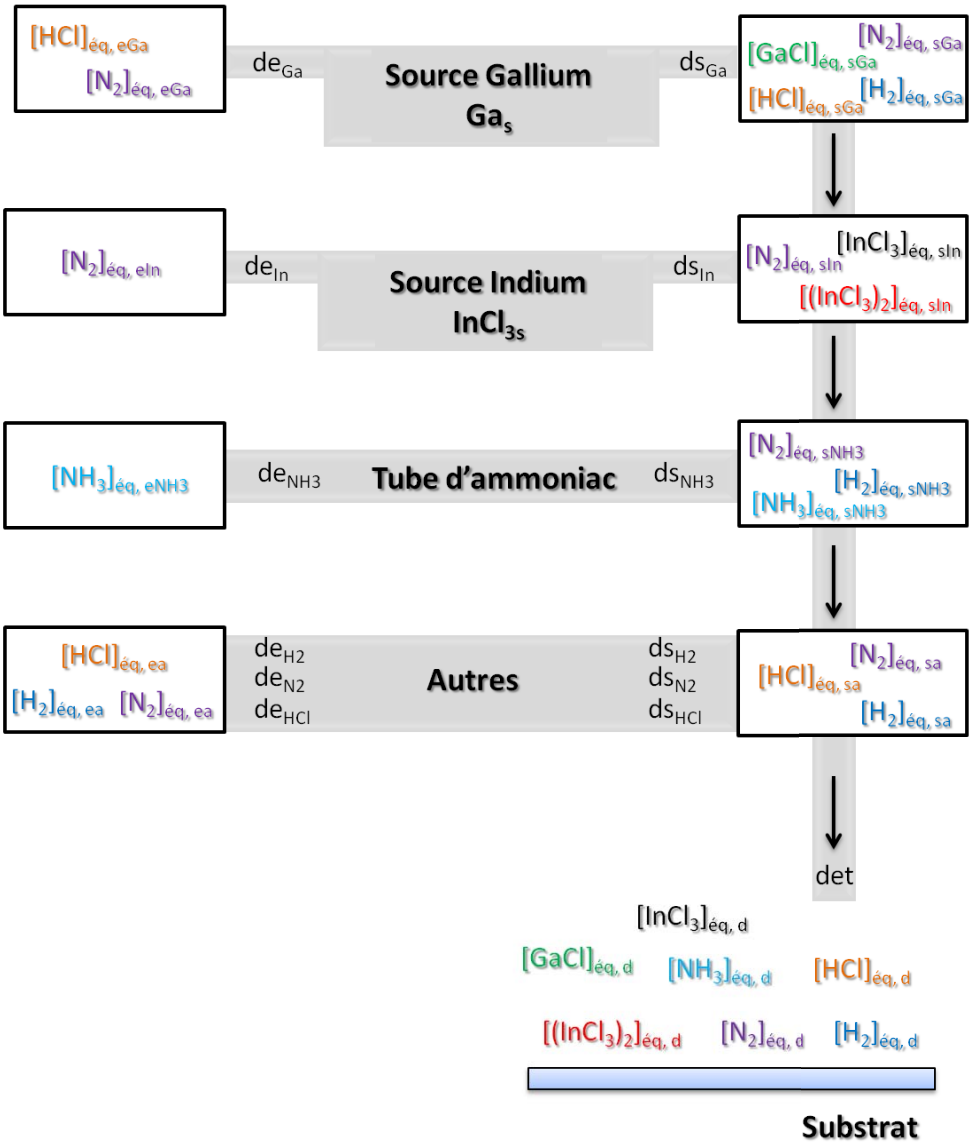


Figure 3.19 - Schéma de principe de calcul de la composition de la phase vapeur.
Le calcul des pressions partielles [X] des espèces X en entrée (e) et en sortie (s) de la source de gallium (Ga), de la source d'indium (In), de la ligne d'ammoniac (NH_3) et des autres lignes (a) est nécessaire pour le calcul des pressions partielles en zone dépôt (d). Les débits d'entrée, de sortie et total sont notés respectivement de, ds et det.

- **Source de gallium**

D'après la réaction, (3.14), la constante d'équilibre au niveau de la source de gallium, pour une température T_{sGa} donnée, s'écrit :

$$\mathbf{K(T_{sGa}) = \frac{[GaCl]_{éq,sGa} \cdot [H_2]_{éq,sGa}^{1/2}}{[HCl]_{éq,sGa}}} \qquad (3.17)$$

D'après la Figure 3.19, en tenant compte de la stœchiométrie du système, les équations de conservation des différentes espèces s'écrivent dans notre cas :

$$\mathbf{de_{Ga} \cdot [HCl]_{éq,eGa} = ds_{Ga} \cdot \left([HCl]_{éq,sGa} + 2[H_2]_{éq,sGa}\right) \text{ pour H}} \qquad (3.18)$$

$$\mathbf{de_{Ga} \cdot [HCl]_{éq,eGa} = ds_{Ga} \cdot \left([GaCl]_{éq,sGa} + [HCl]_{éq,sGa}\right) \text{ pour Cl}} \qquad (3.19)$$

$$\mathbf{de_{Ga} \cdot [N_2]_{éq,eGa} = ds_{Ga} \cdot [N_2]_{éq,sGa} \text{ pour N}} \qquad (3.20)$$

La somme des pressions partielles en entrée et en sortie de la source est quant à elle égale à une atmosphère puisque que l'on travaille à pression atmosphérique (P_a). Il est donc possible d'écrire :

$$\mathbf{P_a = [HCl]_{éq,eGa} + [N_2]_{éq,eGa}} \qquad (3.21)$$

$$\mathbf{P_a = [HCl]_{éq,sGa} + [H_2]_{éq,sGa} + [N_2]_{éq,sGa} + [GaCl]_{éq,sGa}} \qquad (3.22)$$

En résolvant un système constitué des équations (3.18) à (3.22), il est possible d'exprimer les pressions partielles d'HCl et de GaCl en sortie de source en fonction de la pression partielle de H_2 en sortie de source uniquement. En remplaçant dans l'équation (3.17), on peut alors écrire :

$$\mathbf{K(T_{sGa}) = \frac{2\,[H_2]_{éq,sGa}^{3/2}}{[HCl]_{éq,eGa} - 2\,[H_2]_{éq,sGa}\left(1 + \frac{[HCl]_{éq,eGa}}{2\,P_a}\right)}} \qquad (3.23)$$

La solution d'une telle équation peut être déterminée en utilisant la méthode itérative de Newton-Raphson. Les pressions partielles et le débit en sortie de la source de gallium sont alors connus.
Nous noterons que le rendement de la source de gallium peut également être déterminé grâce à la connaissance des débits d'entrée sur la source et grâce à la détermination de la pression partielle d'HCl en sortie de source. Geoffrey Avit [52] a démontré que dans les conditions de croissance usuelles, pour des températures de la source de gallium comprises entre 400 et 800 °C, ce rendement était très proche de 1 (0,9997).

- **Source d'indium**

Comme l'indique l'équation (3.15), dans le cas de la source d'indium, il ne s'agit pas à proprement parlé d'une réaction chimique. Il n'est alors pas nécessaire de calculer la constante d'équilibre de la réaction et un raisonnement légèrement différent est à prendre en compte.
D'après la Figure 3.19, les équations fixant toutes les pressions à une atmosphère et considérant la conservation des espèces s'écrivent :

$$\mathbf{de_{In} \cdot [N_2]_{éq,eIn} = ds_{In} \cdot [N_2]_{éq,sIn} \ \ pour\ N} \qquad (3.24)$$

$$\mathbf{P_a = [N_2]_{éq,eIn}} \qquad (3.25)$$

$$\mathbf{P_a = [N_2]_{éq,sIn} + [InCl_3]_{éq,sIn} + [(InCl_3)_2]_{éq,sIn}} \qquad (3.26)$$

Pour résoudre ce système d'équations, il faut donc tout d'abord connaître la pression de vapeur saturante de l'$InCl_3$: cette dernière est très discutée dans la littérature [77], [79], [80]. Le choix s'est porté sur la valeur la plus faible possible pour être dans le cas le plus défavorable. Autrement dit, nous considérons la plus faible pression partielle d'équilibre au-dessus de la source. Soit, pour des températures de la source d'indium (T_{sIn}) comprises entre 620 et 820 K, une pression partielle totale d'$InCl_3$, exprimée en kPa, de [81] :

$$\mathbf{\log\left([InCl_3]_{éq}\right) = 10,49 - \frac{6\,944}{T_{sIn}}} \qquad (3.27)$$

La pression partielle du monomère et du dimère en sortie de source d'indium (notée respectivement $[InCl_3]_{éq,sIn}$ et $[(InCl_3)_2]_{éq,sIn}$) à considérer correspondent alors à 30 et à 70 % de la valeur de la pression totale d'$InCl_3$ ($[InCl_3]_{éq}$). Finalement, grâce à l'équation (3.28), toutes les pressions partielles et le débit en sortie de source d'indium sont connus.

- **Ligne d'ammoniac**

D'après l'équation (3.16), au niveau de la ligne d'ammoniac, pour une pression totale d'une atmosphère, il est possible d'écrire :

$$\mathbf{[N_2]_{éq,sNH3} = \frac{\alpha}{2\,(1+\alpha)}\,P_a} \qquad (3.28)$$

$$\mathbf{[NH_3]_{éq,sNH3} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}\,P_a} \qquad (3.29)$$

$$\mathbf{[H_2]_{éq,sNH3} = \frac{3\,\alpha}{2\,(1+\alpha)}\,P_a} \qquad (3.30)$$

D'après la Figure 3.19, les équations fixant toutes les pressions à une atmosphère et considérant la conservation des espèces s'écrivent :

$$\mathbf{de_{NH3} \cdot [NH_3]_{éq,eNH3} = ds_{NH3} \cdot \left([NH_3]_{éq,sNH3} + 2\,[N_2]_{éq,sNH3}\right)\ \ pour\ N} \qquad (3.31)$$

$$\mathbf{P_a = [NH_3]_{éq,eNH3}} \qquad (3.32)$$

$$\mathbf{P_a = [NH_3]_{éq,sNH3} + [H_2]_{éq,sNH3} + [N_2]_{éq,sNH3}} \qquad (3.33)$$

En résolvant le système d'équations (3.28) à (3.33), il est alors possible d'obtenir toutes les pressions partielles et le débit en sortie de la ligne d'ammoniac.

Nous noterons que le coefficient de dissociation est pris en compte dans les calculs mais, pour la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$, les températures de croissance sont plus faibles que pour le GaN ; ce coefficient est donc nul. [70]

❖ **Autres lignes**

Pour les autres lignes, c'est-à-dire pour les lignes d'H_2 et d'HCl additionnels ainsi que la ligne de N_2, sachant qu'elles sont indépendantes les unes par rapport aux autres, il suffit d'écrire pour chacune d'entres elles :

$$\mathbf{de_{HCl} \cdot [HCl]_{éq,ea} = ds_{HCl} \cdot [HCl]_{éq,sa}} \qquad (3.34)$$

$$\mathbf{de_{N2} \cdot [N_2]_{éq,ea} = ds_{N2} \cdot [N_2]_{éq,sa}} \qquad (3.35)$$

$$\mathbf{de_{H2} \cdot [H_2]_{éq,ea} = ds_{H2} \cdot [H_2]_{éq,sa}} \qquad (3.36)$$

Dans ce cas, étant donné que les débits d'entrée de ligne sont les mêmes qu'en sortie de ligne, les pressions partielles des espèces à chaque sortie seront identiques aux pressions partielles à chaque entrée et seront égales à la pression atmosphérique Pa.

❖ **Détermination des pressions partielles au-dessus du substrat**

Maintenant que toutes les pressions partielles et que tous les débits sont connus, il est possible de déterminer les pressions partielles de chaque espèce au-dessus du substrat. Soit, le débit total det défini comme étant :

$$\mathbf{det = ds_{Ga} + ds_{In} + ds_{NH3} + ds_{H2} \cdot + ds_{N2} + ds_{HCl}} \qquad (3.37)$$

alors, la pression partielle de chaque espèce gazeuse arrivant au niveau du substrat sera modulée par ce débit total. Sachant que l'on travaille à pression atmosphérique, en considérant la conservation de chacune des espèces, il est possible d'écrire :

$$\mathbf{[GaCl]_{éq,d} = [GaCl]_{éq,sGa} \frac{ds_{Ga}}{det}} \qquad (3.38)$$

$$\mathbf{[H_2]_{éq,d} = [H_2]_{éq,sGa} \frac{ds_{Ga}}{det} + \frac{3\,\alpha}{2} P_a \frac{de_{NH3}}{det} + P_a \frac{de_{H2}}{det}} \qquad (3.39)$$

$$\mathbf{[HCl]_{éq,d} = [HCl]_{éq,sGa} \frac{ds_{Ga}}{det} + P_a \frac{de_{HCl}}{det}} \qquad (3.40)$$

$$\mathbf{[NH_3]_{éq,d} = (1 - \alpha)\, P_a \frac{de_{NH3}}{det}} \qquad (3.41)$$

$$\mathbf{[InCl_3]_{éq,d} = [InCl_3]_{éq,sIn} \frac{ds_{In}}{det}} \qquad (3.42)$$

$$\mathbf{[InCl_{32}]_{éq,d} = [InCl_{32}]_{éq,sIn} \frac{ds_{In}}{det}} \qquad (3.43)$$

$$\mathbf{[N_2]_{éq,d} = [N_2]_{éq,sGa} \frac{ds_{Ga}}{det} + [N_2]_{éq,sIn} \frac{ds_{In}}{det} + \frac{\alpha}{2} P_a \frac{de_{NH3}}{det} + P_a \frac{de_{N2}}{det}} \qquad (3.44)$$

La pression partielle d'équilibre de chaque espèce gazeuse en zone dépôt au-dessus du substrat est dès lors connue. Il est important de noter que les calculs ne sont valables que si les espèces en sortie de chaque tube ne réagissent pas entre elles : il s'agit donc d'une première approximation.

3.2.2.2 Pression minimale en élément III d'indium nécessaire à la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$

Par la détermination des pressions partielles d'équilibre des espèces gazeuses présentes au-dessus du substrat, il est possible de déduire la pression minimale en élément III d'indium pour qu'il y ait croissance du ternaire d'$In_xGa_{1-x}N$. Pour ce faire, il est tout d'abord nécessaire de définir un paramètre permettant de mesurer le degré d'avancement d'une quelconque réaction : la sursaturation de la phase vapeur notée γ. Pour une réaction chimique telle que décrite par l'équation (3.4), en considérant l'activité des corps purs égale à 1, il est possible d'écrire :

$$\gamma(T) = \frac{K(T)}{Q(T)} - 1 = K.\frac{[A_1]^{\alpha_1}\,[A_2]^{\alpha_2}\ldots}{[B_1]^{\beta_1}\,[B_2]^{\beta_2}\ldots} - 1 \qquad (3.45)$$

avec K(T) la constante d'équilibre définie comme étant le rapport des pressions partielles à l'équilibre (cf. l'équation (3.5)) et Q(T) la constante de réaction définie comme étant le rapport des pressions partielles hors équilibre. Ainsi, on considère que :

- γ(T) = 0 correspond à l'équilibre de la réaction ;
- γ(T) > 0 correspond à un dépôt ;
- γ(T) < 0 correspond à une attaque.

Pour un binaire, Q(T) et γ(T) sont des paramètres qui ne dépendent que de la température. Par contre, pour un ternaire, on ne considère plus un corps pur et il faut considérer la composition x. Avant de déterminer la pression minimale en élément III d'indium nécessaire à la croissance du ternaire $In_xGa_{1-x}N$, ces paramètres notés Q(x, T) et γ(x, T) vont être définis.

❖ **Calcul de la sursaturation de la phase vapeur dans le cas d'un ternaire**

Dans le cas où l'on considère l'$InCl_3$ et le GaCl en tant que précurseurs en éléments III, le dépôt du ternaire $In_xGa_{1-x}N$ peut être décrit à partir des réactions :

$$InCl_{3g} + NH_{3g} \leftrightarrow InN_{s\ \text{dans}\ In_xGa_{1-x}N} + 3HCl_g \qquad (3.46)$$

$$GaCl_g + NH_{3g} \leftrightarrow GaN_{s\ \text{dans}\ In_xGa_{1-x}N} + HCl_g + H_{2g} \qquad (3.47)$$

Hors équilibre, la variation du potentiel chimique de l'espèce i ($\Delta\mu_i$) pour les réactions (3.46) et (3.47) s'écrit :

$$\Delta\mu_{InN\ \text{dans}\ In_xGa_{1-x}N} = \mu_{InN_s} + 3\,\mu_{HCl_g} - \mu_{InCl_{3g}} - \mu_{NH_{3g}} \qquad (3.48)$$

$$\Delta\mu_{GaN\ \text{dans}\ In_xGa_{1-x}N} = \mu_{GaN_s} + \mu_{HCl_g} + \mu_{H_{2g}} - \mu_{GaCl_g} - \mu_{NH_{3g}} \qquad (3.49)$$

avec, par définition, pour les espèces gazeuses :

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT\ln\left(\frac{P_i}{P^{\circ}}\right) \qquad (3.50)$$

μ_i° représente le potentiel chimique standard de l'espèce i pur dans son état de référence, P_i sa pression partielle, R la constante des gaz parfaits et P° la pression standard.

Pour les espèces solides du ternaire, sachant qu'il ne s'agit pas d'une espèce pur, le raisonnement pour déterminer leur potentiel chimique est légèrement différent.
Soit un alliage A_xB_{1-x} (dans notre cas In_xGa_{1-x} dans $In_xGa_{1-x}N$). En considérant le modèle de la solution régulière, le potentiel chimique μ_A d'un atome de l'atome A peut-être défini comme étant (cf. thèse Evelyne Gil [82]) :

$$\mu_A = \frac{j}{2}\emptyset_{AA} + j\,\emptyset\,(1-x)^2 + RT\,\ln(x) \qquad (3.51)$$

avec x la composition en A dans l'alliage, j le nombre de premiers voisins des atomes, $\emptyset_{AA}$ l'énergie potentielle d'interaction entre deux atomes voisins du matériau A et $\emptyset$ un terme d'interaction entre les constituants A et B donné par l'égalité :

$$\emptyset = \emptyset_{AB} - \frac{\emptyset_{AA} + \emptyset_{BB}}{2} \qquad (3.52)$$

Ce même potentiel peut alors être décrit comme étant une somme de deux termes tel que :

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT\,\ln(x.\alpha_A) \qquad (3.53)$$

avec μ_A^0 le potentiel standard de A et α_A le coefficient d'activité de A dans l'alliage définis tous deux par analogie entre les équations (3.51) et (3.53) de manière à ce que :

$$\mu_A^0 = \frac{j}{2}\emptyset_{AA} \qquad (3.54)$$

$$\alpha_A = e^{\frac{j\,\emptyset\,(1-x)^2}{RT}} \qquad (3.55)$$

Pour l'atome B, le raisonnement sera similaire, son potentiel chimique μ_B sera tel que:

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT\,\ln((1-x).\alpha_B) \qquad (3.56)$$

avec μ_B^0 le potentiel standard de B et α_B le coefficient d'activité de B dans l'alliage. En considérant $\emptyset_{BB}$ comme étant l'énergie potentielle d'interaction entre deux atomes voisins du matériau B, μ_B^0 et α_B sont définis tous deux de manière à ce que :

$$\mu_B^0 = \frac{j}{2}\emptyset_{BB} \qquad (3.57)$$

$$\alpha_B = e^{\frac{j\,\emptyset\,x^2}{RT}} \qquad (3.58)$$

Avec ces considérations, d'après les équations (3.48)(3.50)(3.53), pour le ternaire $In_xGa_{1-x}N$, il est possible d'exprimer la variation du potentiel chimique de l'atome In tel que :

$$\Delta\mu_{InN\ \text{dans}\ In_xGa_{1-x}N} = \mu_{InN}^0 + 3\,\mu_{HCl_g}^0 - \mu_{InCl_{3g}}^0 - \mu_{NH_{3g}}^0 + RT\ln(Q_{InN}(x,T)) \qquad (3.59)$$

$$Q_{InN}(x,T) = \frac{x\,\alpha_{InN}\,[HCl]^3}{[InCl_3][NH_3]} \qquad (3.60)$$

De la même manière, d'après les équations (3.49)(3.50)(3.56), la variation du potentiel chimique de l'atome Ga est telle que :

$$\Delta\mu_{GaN\ dans\ In_xGa_{1-x}N} = \mu^0_{GaN} + \mu^0_{HCl_g} + \mu^0_{H_{2g}} - \mu^0_{GaCl_g} + \mu^0_{NH_{3g}} + RT\ln(Q_{GaN}(x,T)) \quad (3.61)$$

$$Q_{GaN}(x,T) = \frac{(1-x)\alpha_{GaN}\,[HCl][H_2]}{[GaCl][NH_3]} \quad (3.62)$$

En considérant les réactions (3.46) et (3.47), d'après (3.45), nous obtenons finalement :

$$\gamma_{InN}(x,T) = \frac{K_{InN}\,(T)\,[InCl_3][NH_3]}{[HCl]^3\ x\ \alpha_{InN}} - 1 \quad (3.63)$$

$$\gamma_{GaN}(x,T) = \frac{K_{GaN}\,(T)[GaCl][NH_3]}{[HCl]\,[H_2]\,(1-x)\,\alpha_{GaN}} - 1 \quad (3.64)$$

La sursaturation en phase vapeur d'un ternaire tient donc compte d'un facteur supplémentaire par rapport à celle d'un binaire puisqu'elle ne dépend pas que de la température mais aussi de la composition en indium x.

- **Détermination de la pression minimale en élément III d'indium**

Grâce à l'équation (3.63), il est possible de connaître la pression minimale en $InCl_{3g}$ pour que le dépôt d'$In_xGa_{1-x}N$ s'effectue. En effet, cette dernière est déterminable en fonction de la température T et de la composition x pour une sursaturation positive, une constante d'équilibre de la réaction d'$InCl_3$ avec NH_3 calculée comme au paragraphe 3.2.1, une phase vapeur homogène (correspondant à l'atmosphère typique d'une croissance de GaN réalisée sous gaz vecteur N_2) telle que $[NH_3]$ = 1,05.10^{-1} atm et [HCl] = 3,96.10^{-4} atm et un paramètre d'interaction issu de la littérature [65] tel que jØ = 7 000 cal.mol^{-1}.

La pression partielle minimale d'$InCl_{3g}$ (pression partielle d'équilibre) est tracée sur la Figure 3.20 en fonction de la température et pour différentes valeurs de composition en indium. On constate que, pour une température donnée (par exemple 600 °C), la pression partielle d'$InCl_3$ n'évolue quasiment pas avec la composition ; elle reste de l'ordre de 10^{-5} atm. En fonction de la température, elle se situe entre 10^{-5} et 10^{-7} atm. Si l'on compare avec la pression partielle minimale $InCl_g$ pour que le dépôt d'$In_xGa_{1-x}N$ s'effectue, cette valeur est très faible. En effet, soit la réaction :

$$InCl_g + NH_{3g} \leftrightarrow InN_{s\ dans\ In_xGa_{1-x}N} + HCl_g + H_{2g} \quad (3.65)$$

il est tout à fait possible d'appliquer le même traitement de calcul de la sursaturation de la phase vapeur que précédemment en considérant une sursaturation positive, une constante d'équilibre de la réaction d'InCl avec NH_3 calculée comme au paragraphe 3.2.1, une phase vapeur homogène (correspondant à l'atmosphère typique d'une croissance de GaN réalisée sous gaz vecteur N_2) telle que $[H_2]$ = 4,13,05.10^{-3} atm, $[NH_3]$ = 1,05.10^{-1} atm [HCl] = 3,96.10^{-4} atm et un paramètre d'interaction jØ de 7000 cal.mol^{-1}.

L'évolution des deux pressions partielles d'$InCl_3$ et d'InCl est donnée sur la Figure 3.21, en fonction de la température et pour une composition en indium x = 0,5.

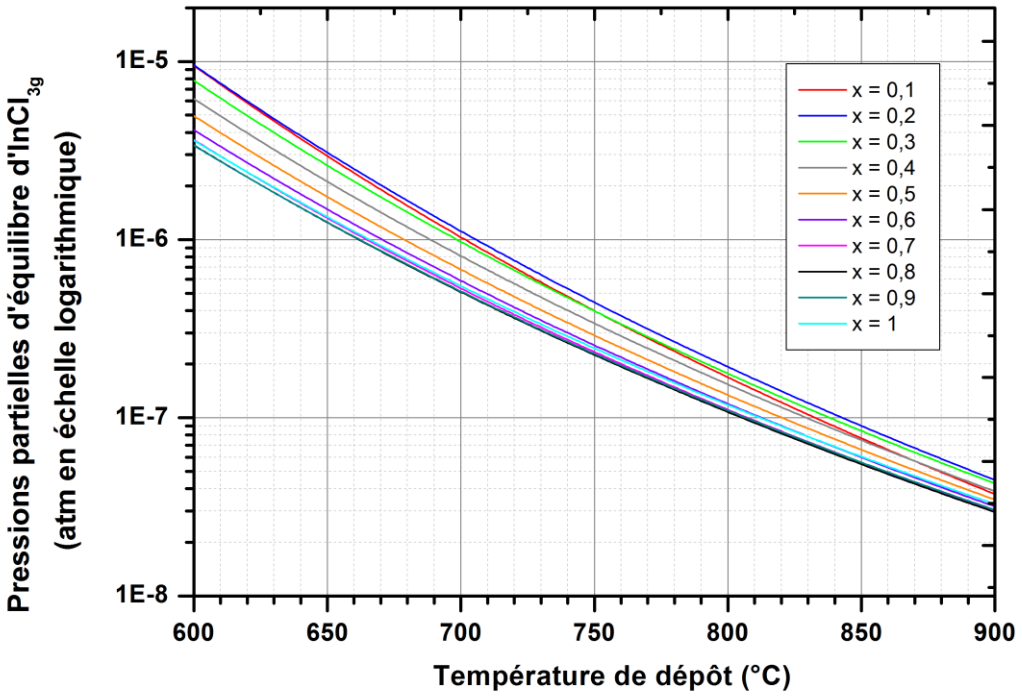


Figure 3.20 - Pressions partielles d'équilibre minimales d'$InCl_{3g}$ nécessaires à la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$ pour différentes températures de dépôt et pour différentes composition x.
Quelle que soit la composition en indium, la pression partielle d'équilibre se situe entre 10^{-5} et 10^{-7} atm .

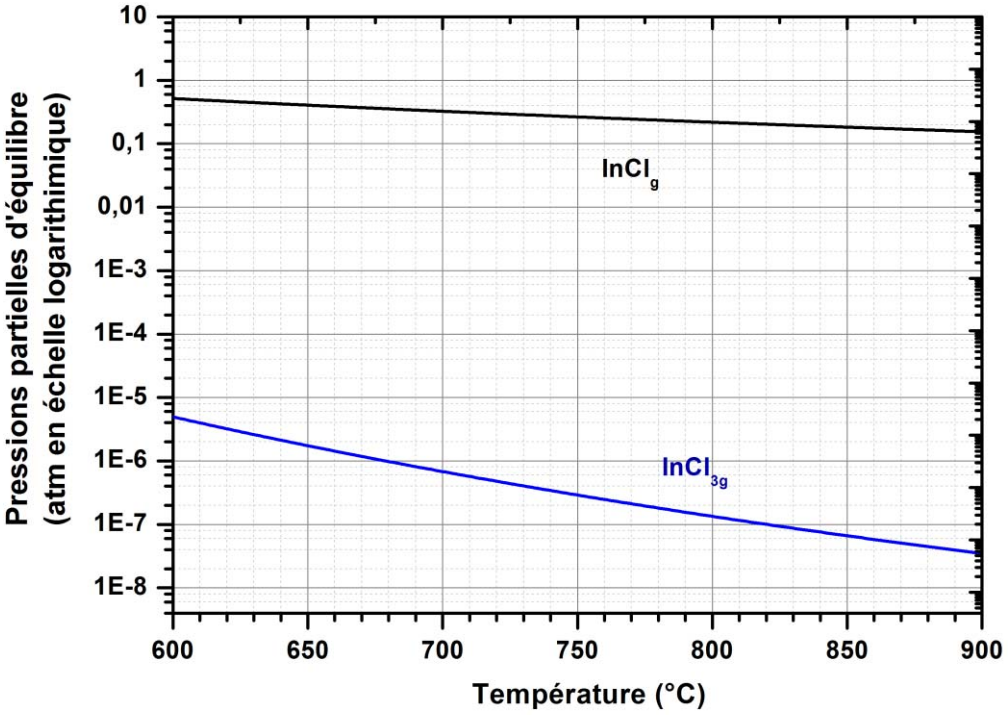


Figure 3.21 - Pressions partielles d'équilibre minimales en éléments III d'indium nécessaires à la croissance d'$In_{0,5}Ga_{0,5}N$ pour différentes températures de dépôt.
Plus de cinq ordres de grandeur existent entre la pression d'$InCl_3$ et d'InCl, il sera plus facile d'obtenir de l'$In_xGa_{1-x}N$ avec le précurseur $InCl_3$ qu'avec InCl.

Il faut en moyenne plus de 10^{-1} atm d'$InCl_g$ contre plus de 10^{-7} atm d'$InCl_{3g}$ pour qu'il y ait incorporation d'indium dans le GaN. Il est donc plus favorable d'obtenir de l'$In_xGa_{1-x}N$ avec le précurseur trichloré. Son choix est d'autant plus justifié par les résultats issus de la littérature où peu d'indium est obtenu avec l'$InCl_g$ (cf. Tableau 2.1) ; aussi, l'étude expérimentale de la thèse de Geoffrey Avit [52] avec l'$InCl_g$ a montré aucune incorporation d'indium. Avec ce précurseur, étant donné le domaine de fonctionnement du débitmètre d'HCl sur la source d'indium, il n'a pas été possible d'atteindre de telles valeurs de pression partielle en éléments III d'indium.

3.2.2.3 Effets des paramètres de dépôt sur la composition de la phase vapeur

Dans un second temps, la détermination des pressions partielles au-dessus du substrat permet d'observer l'effet des paramètres de dépôt sur la composition de la phase vapeur. Parmi eux, l'effet de la température de la source d'indium et du flux d'HCl sur la source de gallium est particulièrement intéressant. Les conditions de dépôt de référence utilisées pour cette modélisation sont celles de la croissance usuelle de GaN.

Concernant la température de la source d'indium (cf. Figure 3.22), il est logique de voir que plus elle augmente, plus la pression partielle en $InCl_3$ est élevée. Il est important de noter, qu'à partir de 490°C, l'$InCl_3$ est majoritaire par rapport au GaCl ; le rapport III_{In} / III sera donc plus grand et l'incorporation d'indium plus favorable (cf. paragraphe 3.1.4.2). De même, à partir de 470 °C, l'$InCl_3$ est majoritaire par rapport à l'H_2. Les réactions (3.2) et (3.3) sont donc moins favorables : on privilégie en effet le dépôt d'$In_xGa_{1-x}N$ en réduisant la décomposition de l'InN mais aussi celle de l'$InCl_3$ en InCl (cf. Figure 3.18 et Figure 3.21). Enfin, à partir de 350 °C, la pression partielle d'$InCl_3$ est supérieure à 10^{-5} atm ; le dépôt d'$In_xGa_{1-x}N$ doit donc avoir lieu (cf. Figure 3.21).

Concernant le flux d'HCl sur la source de gallium (cf. Figure 3.23), nous remarquons que plus il augmente, plus les pressions partielles en GaCl, en H_2 et en HCl sont importantes. Le raisonnement est donc similaire à l'augmentation de la température de la source d'$InCl_3$: il vaut mieux travailler en-dessous de 7 sccm pour que la pression partielle d'$InCl_3$ soit supérieure à celle de GaCl. Aussi, plus on travaille à fort HCl sur la source de gallium, plus il y a de risques de décomposer le dépôt d'$In_xGa_{1-x}N$ (cf. réaction (3.2)) et l'$InCl_3$ (cf. réaction (3.3)). En effet, à partir de 15 sccm d'HCl sur la source de gallium, H_2 devient majoritaire par rapport à $InCl_3$; on diminue fortement les chances d'obtenir de l'$In_xGa_{1-x}N$ en raison de la décomposition d'$InCl_3$ en InCl (cf. Figure 3.18 et Figure 3.21).

3.2.3 Résumé de l'étude thermodynamique

L'étude thermodynamique a permis dans un premier temps de déterminer les constantes d'équilibre ; les résultats ont montré qu'il est préférable de travailler en HVPE avec les précurseurs GaCl et $InCl_3$. Dans un second temps, elle a permis de calculer la composition de la phase vapeur. Le calcul de la pression partielle en élément III a alors confirmé l'intérêt d'utiliser le trichlorure d'indium : pour obtenir de l'$In_xGa_{1-x}N$, il faut au minimum 10^5 fois plus d'InCl que d'$InCl_3$. Enfin, l'impact des paramètres de croissance sur la composition en phase vapeur a mis en évidence le fait qu'il faille travailler à haute température de source d'$InCl_3$ (T > 490 °C dans les conditions de croissance considérées) et à un débit d'HCl sur la source de gallium le plus faible possible.

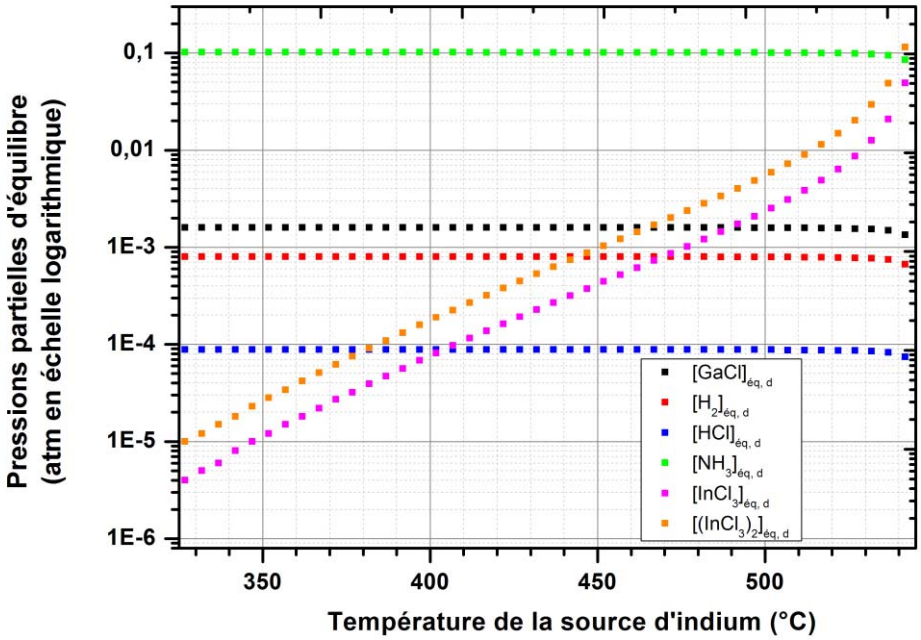


Figure 3.22 - Effet de la température de la source d'indium sur les pressions partielles d'équilibre en zone dépôt au-dessus du substrat.

Pour une température de la source de gallium de 680 °C et un débit total de 2 963 sccm, plus la température de la source d'indium augmente, plus la pression partielle en $InCl_3$ augmente jusqu'à dépasser celle de H_2 et de GaCl.

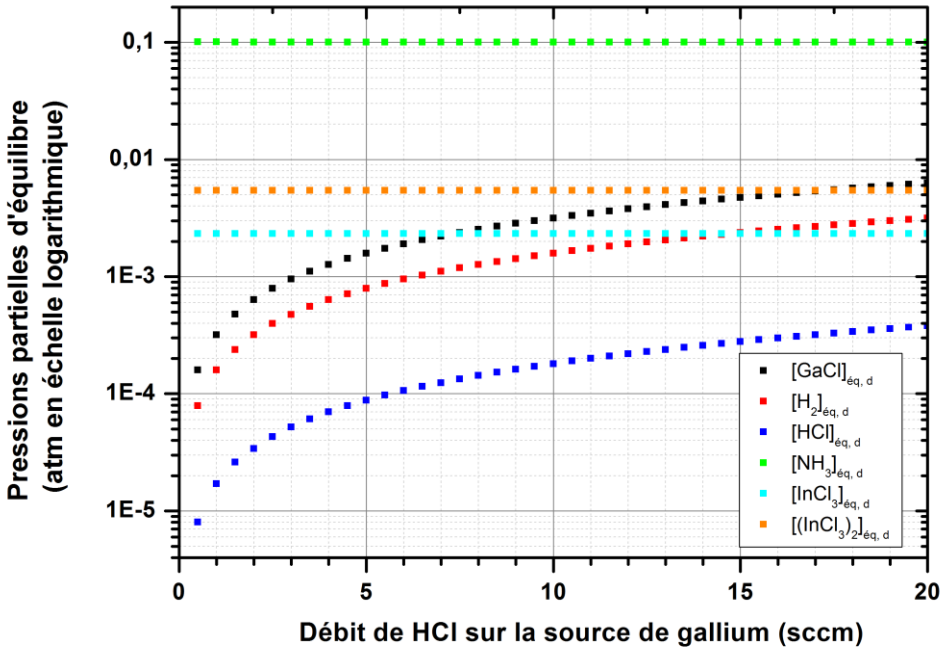


Figure 3.23 - Effet du débit de HCl sur la source de gallium sur les pressions partielles d'équilibre en zone dépôt au-dessus du substrat.

Pour une température de la source de gallium de 680 °C et de la source d'indium de 500 °C ainsi qu'un débit total de 2 963 sccm, plus le débit de la source de gallium augmente, plus les pressions partielles en GaCl et H_2 augmentent jusqu'à dépasser celle d'$InCl_3$.

3.3 Mise en place et développement du procédé de dépôt par HVPE à l'Institut Pascal

L'étude thermodynamique (cf. paragraphe 3.2) permet d'estimer les pressions partielles de chaque espèce produite mais, elle ne tient pas compte des réactions qui peuvent se produire entre chacune des espèces. Il est donc nécessaire d'explorer expérimentalement l'effet des paramètres de croissance sur l'incorporation d'indium dans le GaN. Les modifications apportées au bâti de croissance HVPE seront tout d'abord présentés puis, les différents substrats seront décrits. Enfin, des études avec différents types de sources d'indium seront rapportées.

3.3.1 Modification du bâti de croissance

Comme vu au Chapitre 2, le bâti HVPE utilisé à l'Institut Pascal pour la croissance de GaN présente trois principales zones : la zone source, la zone mélange et la zone dépôt. Dans le cas de la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$, la zone mélange et la zone dépôt restent inchangées. Par contre, au sein de la zone source, un contenant d'indium (poudre d'$InCl_3$) balayé continuellement par une ligne de N_2 a été mis en place.

Les profils de température ont par la suite été fixés au sein du bâti de croissance. Pour la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$, leur allure est la même que pour la croissance du GaN sauf que la température de chaque zone est abaissée (pour favoriser l'incorporation d'indium). Nous noterons que le four utilisé à l'Institut Pascal est un four à six zones indépendantes les unes des autres ; cependant, pour une diminution de consigne de température de la zone dépôt de plus de 50 °C, il est aussi nécessaire d'abaisser les consignes de températures de la zone mélange et de la zone source.

Les premières expériences de croissance ont finalement été effectuées. Deux difficultés techniques ont tout de suite été mises en évidence. Tout d'abord, la poudre d'$InCl_3$ s'évapore très rapidement : après seulement une expérimentation, les deux tiers de la source d'indium sont consommés. De plus, l'évaporation du précurseur n'est pas uniforme puisque la source se situe dans un fort gradient de température (cf. équation (3.27)). Plusieurs essais ont donc été réalisés pour ajuster les températures de chaque zone, le débit de N_2 et les temps de stabilisation en température. Il s'agissait de trouver le bon compromis entre le nombre d'expérimentations et le nombre de remplissage de la source.

3.3.2 Substrats utilisés

Ne connaissant pas les substrats sur lesquels l'épitaxie de l'$In_xGa_{1-x}N$ est réalisable, plusieurs types d'échantillons ont été utilisés. Leurs données sont retranscrites dans le Tableau 3.4. Tous ces substrats ont été fournis par le CEA-LETI à Grenoble dans le cadre du projet ANR FIDEL, excepté le substrat A pour lequel le GaN a été épitaxié par HVPE à l'Institut Pascal (cf. Chapitre 2).

Les conditions idéales d'épitaxie nécessitent une surface ne présentant pas d'impuretés (poussières, graisses, oxydes...). Sachant qu'ils ont été en contact avec l'air, les échantillons doivent être nettoyés avant d'être introduits dans le réacteur. Les substrats nitrures (substrats A et B) ont été

seulement soufflés à l'azote ultra-pur pour garantir l'élimination des poussières. Les substrats où le silicium est en contact direct avec les espèces réactives lors de la croissance (substrats C, D, E et F) ont quant à eux suivi un protocole particulier de nettoyage chimique. Pour les substrats nus (substrats E et F), le temps d'attaque chimique sous acide fluorhydrique (HF) dilué à 1 % est de 10 min. Pour les substrats masqués (substrats C et D), le temps d'attaque chimique sous HF dilué à 1 % n'est que de 1 min. Une fois nettoyés et séchés sous azote ultra-pur, les substrats sont directement introduits dans le réacteur. Pour les substrats silicium masqués SiN (substrat G), aucun protocole satisfaisant de désoxydation n'a pu être mis en place. Ils sont donc utilisés simplement pour étudier si la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$ sur le nitrure de silicium est favorable ou non.

Nom	Description	Motif du masque	Schéma	Nettoyage
A	GaN SiO_2 50 nm AlN 100 nm Si (100)	D0,7X5 / D1X5 D0,7X10 / D1X10	GaN, GaN, SiO_2, AlN, Silicium	Azote
B	SiO_2 50 nm AlN 100 nm Si (100)	D0,7X5 / D1X5 D0,7X10 / D1X10	SiO_2, AlN, Silicium	Azote
C	SiO2 50 nm Si (100)	D0,7X5 / D1X5 D0,7X10 / D1X10	SiO_2, Silicium	HF 1 % 1 minute
D	SiO2 50 nm Si (111)	D0,7X5 / D1X5 D0,7X10 / D1X10	SiO_2, Silicium	HF 1 % 1 minute
E	Si (100)		Silicium	HF 1 % 10 minutes
F	Si (111)		Silicium	HF 1 % 10 minutes
G	SiN Si (111)	D0,7X5 / D1X5 D0,7X10 / D1X10	SiN, Silicium	-

Tableau 3.4 - Substrats utilisés pour la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$.
Les motifs "DaXb" du masque sont constitués de trous d'un diamètre de a µm espacés tous les (a x b) µm.

3.3.3 Détection d'indium dans les structures (source 1)

Un premier prototype de la source d'indium, appelé source 1, a été imaginé et conçu (cf. Figure 3.24). Grâce à lui, l'impact des paramètres expérimentaux (éléments III_{In}, III_{Ga}, V, temps et température de croissance) sur l'obtention d'$In_xGa_{1-x}N$ a pu être étudié. Nous noterons que, lors de cette étude, un seul de ces paramètres est modifié à la fois, toutes conditions expérimentales identiques par ailleurs. Dans ce manuscrit, les conditions de croissance ne seront donc données que pour le paramètre étudié (pour plus de détails, se référer à l'Annexe 1).

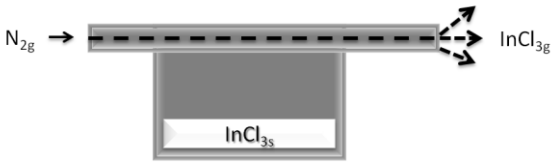


Figure 3.24 - Schéma de la source 1 d'indium mise en place à l'Institut Pascal.

L'étude de la température de croissance a démontré des résultats particulièrement intéressants. Pour garder la même allure du profil standard de température (cf. paragraphe 3.3.1), la modification de la température en zone dépôt implique une modification de la température en zones source et mélange. Ainsi, comme l'indique la Figure 3.25, trois paramètres ont été modifiés : la température de la source d'indium (T_{sIn}), la température de la source de gallium (T_{sGa}) et la température de la zone de dépôt (T_d). Entre 640°C et 740°C, le rendement de la source de gallium est de l'ordre de 0,998 (cf. Thèse Geoffrey Avit [52]) ; il n'est donc pas impacté par la modification de température et les pressions partielles des espèces issues de la source de gallium sont considérées comme identiques. Par contre, la modification de la pression partielle en $InCl_3$ (liée à T_{sIn}) et de la température en zone dépôt sont deux paramètres à considérer.

En termes de morphologie, des structures multi-branches sont favorisées à haute température (cf. Figure 3.25). De plus, à partir d'une température de source d'indium de 530 °C et d'une température de dépôt de 695°C, des grains nanométriques apparaissent en surface (flèches blanches).

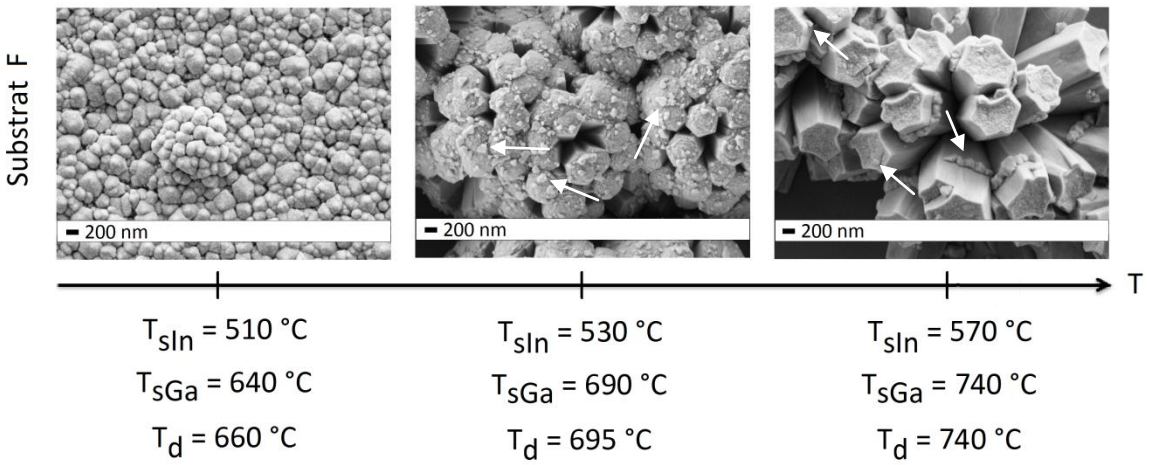


Figure 3.25 - Impact de l'augmentation des températures en zone source pour l'indium (T_{sIn}) et pour le gallium (T_{sGa}) et en zone dépôt (T_d) *(série d'expérimentations n° 1)*.
En augmentant les températures, des grains à contraste clair apparaissent en surface (flèches blanches).

Une analyse ponctuelle en EDX indique, pour la première fois et aussi faible soit-elle, la présence d'indium (cf. Figure 3.26 (a)). Une cartographie en composition par EDX a alors été réalisée par Catherine Bougerol à l'Institut Néel (cf. Figure 3.26 (b)) ; elle explique pourquoi la détection est si faible. En effet, l'indium n'est présent qu'en surface du GaN, son signal est donc peu détectable par rapport au reste du matériau. Quant à l'origine de ce dépôt de surface, plusieurs hypothèses sont plausibles. La première est que l'augmentation de la température en zone dépôt favoriserait les ségrégations d'indium en surface du matériau bien que la démarcation entre le gallium et l'indium semble très nette. La seconde hypothèse, sûrement plus probable, est que l'augmentation de la température en zone source, et donc de la pression partielle en $InCl_3$, favoriserait la formation d'$In_xGa_{1-x}N$ (ou d'InN) en fin de croissance, selon la manière dont les précurseurs sont arrêtés. En effet, comme nous le verrons au paragraphe 3.3.4.1, l'HCl sur la source de gallium est arrêté chronologiquement en premier. Les espèces $InCl_3$ et NH_3 seraient alors présentes en quantité plus importante en fin d'expérimentation que les espèces GaCl, HCl et H_2 ; cela favoriserait le dépôt d'$In_xGa_{1-x}N$. Autrement dit, la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$ n'aurait lieu que lorsque l'élément III_{Ga} est présent en faible quantité. L'expérience converge vers les résultats de l'étude thermodynamique présentée au paragraphe 3.2.2.3. Cette dernière a effectivement permis de montrer qu'il fallait travailler à la plus haute température de source d'indium et au plus faible débit d'HCl sur la source de gallium possibles pour qu'il y ait plus d'$InCl_3$ que de GaCl, d'HCl et d'H_2. Mais, l'étude ne tient pas compte du fait que l'$InCl_3$ puisse réagir avec le dihydrogène suivant la réaction (3.3) ; sa teneur est donc fortement réduite et il est possible que nous n'atteignons pas les pressions partielles prévues par l'étude thermodynamique. L'$In_xGa_{1-x}N$ ne serait observable que lors de l'arrêt de l'HCl sur la source de gallium en fin de croissance.

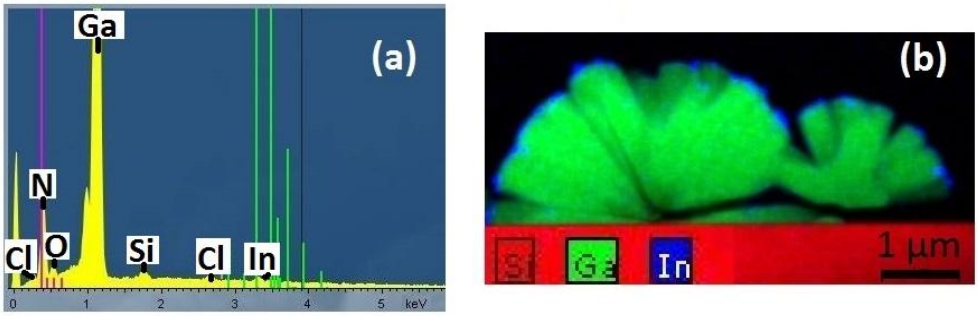


Figure 3.26 - Etude EDX ponctuelle (a) et en cartographie (b) d'une structure multi-branches obtenue à une température de source d'indium de 530 °C et de dépôt de 695 °C *(expérimentation n° 1.2)*.
Grâce à la modification des températures, les premières détections d'indium ont été obtenues mais ce dernier ne se trouve qu'en surface du GaN.

L'étude expérimentale avec la source 1 a donc permis de détecter, pour la première fois, la présence d'indium. L'utilisation du précurseur $InCl_3$ serait favorable à l'incorporation d'indium dans le matériau (cf. paragraphe 3.2.1.2) mais, pour une température de source d'indium suffisamment élevée (T ≥ 530 °C) et une quantité négligeable d'HCl sur la source de gallium. L'indium n'est en effet présent qu'en surface du matériau et la modification des pressions partielles en éléments III_{Ga} et V n'a pas permis de faire évoluer ces résultats.

3.3.4 Obtention de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ (source 2)

De par les résultats obtenus avec la source 1 (indium présent en surface du matériau), une modification de la source a été apportée. Après avoir présenté cette source et la nouvelle procédure d'expérimentation mise en place, nous reporterons les résultats expérimentaux. Nous mettrons finalement en évidence une problématique très marquée avec la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$: l'inhomogénéité de croissance.

3.3.4.1 Présentation de la source 2 et de la procédure d'expérimentation

Etant donné que le précurseur trichloré réagit avec le dihydrogène, il s'agit d'apporter l'élément III_{In} directement au niveau du substrat pour éviter la décomposition de l'$InCl_3$ en InCl. Une nouvelle source a été imaginée (cf. Figure 3.27), conçue et mise en place. L'installation de son long bec au sein du bâti de croissance a nécessité le démontage de la vanne tiroir. Pour rappel (cf. Figure 2.2), cette vanne isole la zone source de la zone mélange et permet la préparation des éléments III avant qu'ils ne soient envoyés au niveau du substrat. Ainsi, afin de contrôler au mieux les transitions de début et de fin de croissance (cf. paragraphe 3.3.3), il est donc nécessaire de connaître le temps d'arrivée de chaque espèce au niveau du substrat.

Figure 3.27 - Schéma de la source 2 d'indium mise en place à l'Institut Pascal.
L'arrivée du gaz trichloré est rapproché des substrats.

Connaissant le débit volumique d'un gaz et le volume dans lequel il circule, il est possible d'estimer ce temps de passage. En exemple et de manière schématique, une représentation de la fin d'une expérimentation d'$In_xGa_{1-x}N$ est donnée sur la Figure 3.28. La procédure est telle que les éléments III sont arrêtés en même temps. L'ammoniac est quant à lui laissé quelques instants de plus que les éléments chlorés afin que ces derniers n'attaquent pas le substrat. Dans le cas particulier du bâti de croissance utilisé à l'Institut Pascal, le contrôle de l'HCl sur la source de gallium et de l'ammoniac est réalisé à l'aide de vannes ; des flux transitoires sont donc à considérer lors de leurs ouvertures et fermetures. Pour l'$InCl_3$, étant donné que la source doit être continuellement balayée en N_2 pour éviter les rétrodiffusions, on ne coupe jamais la vanne de sa ligne. Le seul moyen de faire arriver ou repartir le précurseur est d'ajuster le débit d'azote ; ce qu'il faut donc retenir est que l'$InCl_3$ n'est alors jamais arrêté en pratique.
Nous noterons qu'ici seuls les trois principaux gaz réactifs (HCl sur la source de gallium, N_2 sur la source d'indium et NH_3) ont été représentés schématiquement mais, cette méthode s'applique aussi aux autres gaz tels que l'HCl et l'H_2 additionnels. Ces derniers sont contrôlés de la même manière que l'ammoniac et le chlorure d'hydrogène, c'est-à-dire à l'aide de vannes : des flux transitoires seront donc aussi à considérer.

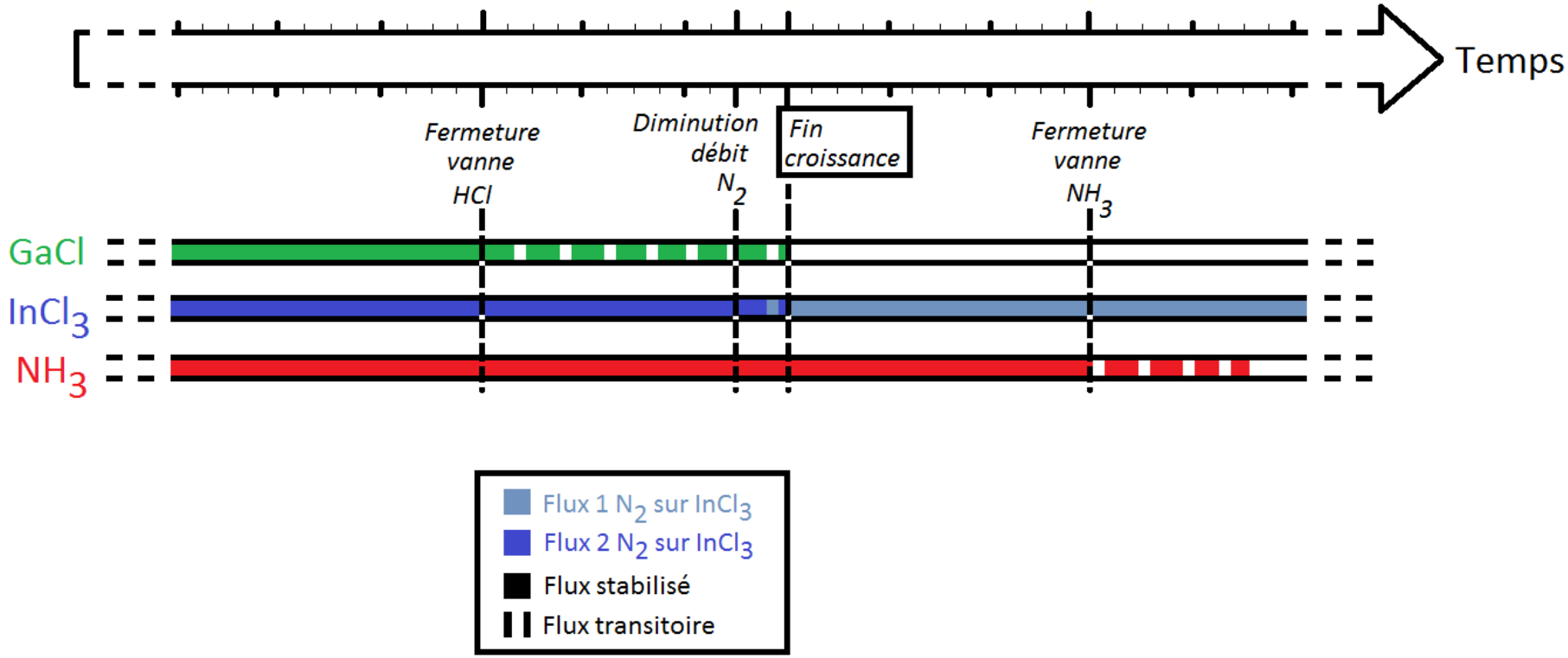


Figure 3.28 - Représentation schématique de la présence des espèces réactives en fin de l'expérience en zone dépôt.
Les différentes étapes chronologiques sont : fermeture de la vanne de la ligne de HCl, diminution du débit de N_2 sur la source d'$InCl_3$ et fermeture de la vanne de la ligne de NH_3 quelques instants après la fin de croissance.

3.3.4.2 Résultats expérimentaux

La source 1 d'indium a permis de montrer que la température et le débit d'HCl sur la source de gallium sont des éléments clés pour la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$ (cf. paragraphe 3.3.3). Pour n'étudier qu'un seul paramètre à la fois (température de dépôt ou débit d'HCl), la température en zone source a dû être fixée. Etant donné qu'à présent l'$InCl_3$ arrive au-dessus des substrats, la température de la source d'indium n'a pas besoin d'être très élevée et, pour éviter que cette dernière ne se consomme trop rapidement, elle a été fixée à 500°C (valeur prédite comme étant favorable thermodynamiquement à la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$ au paragraphe 3.2.2.3). L'étude n'a donc porté que sur l'impact de la température de croissance sur les dépôts, pour deux débits différents d'HCl sur la source de gallium (série d'expérimentations n°2 et n°3). Ici encore, toutes les conditions expérimentales seront donc identiques par ailleurs.

Pour la série d'expérimentations n°2, l'effet de la température de dépôt est reporté sur la Figure 3.29 : la mise en place de la nouvelle source est un véritable succès, elle a permis l'obtention de nanofils. Un changement de morphologie est notable avec la température ; son augmentation favorise la croissance de fils fuselés. Afin de mieux comprendre l'évolution de cette morphologie en température, des analyses quantitatives en EDX ont été réalisées à l'Institut Néel sur les nanofils épitaxiés sur GaN (substrat A). Les nanofils ont alors été grattés mécaniquement et déposés sur une membrane de carbone. Plusieurs mesures de la composition en indium et en gallium ont été effectuées le long d'un fil (cf. Figure 3.30). Nous noterons que les points de l'analyse EDX obtenus aux extrémités des fils ont été supprimés, l'incertitude de mesure étant trop importante.
Tout d'abord, on constate que plus la température de dépôt augmente, plus la composition en indium diminue : on passe de x = 90 % en moyenne à 590 °C à x = 40 % à 620 °C. Cela converge vers les résultats obtenus dans la littérature (cf. paragraphe 3.1.4.1) : l'augmentation de la température favorise l'évaporation d'indium, la composition x en indium dans l'$In_xGa_{1-x}N$ est diminuée. L'évolution de la morphologie en température n'est donc peut-être pas liée qu'à la température de croissance mais aussi, probablement, à la composition en indium. Il semble que le ternaire présente une forme plus fuselée que le binaire InN. C'est exactement la même observation retrouvée dans les résultats de Kuykendall *et al.* [58] (cf. Figure 3.11). Aucune explication sur le mécanisme de croissance des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ épitaxiés par HVPE n'est à ce jour donnée à ma connaissance, bien que la forme fuselée des fils laissent penser aux résultats obtenus en MOCVD par croissance catalysée (cf. paragraphe 3.1.2). De plus, d'après les travaux issus de la Thèse de Joyce Hannah [83], la morphologie (caractérisée par le paramètre de fuselage) des nanofils d'$In_xGa_{1-x}As$ catalysés avec de l'or et épitaxiés par MOCVD dépend de nombreux paramètres (composition de la phase vapeur, composition du ternaire, densité de fils et température de croissance). Les différences de diffusion entre le gallium et l'indium en fonction de ces paramètres expliqueraient l'évolution de la vitesse radiale par rapport à la vitesse axiale des fils ; ce qui formerait des structures plus ou moins fuselées. A ce stade de l'étude, il semble donc très complexe d'expliquer les causes du fuselage. Une étude des effets des différents paramètres de dépôt sur la morphologie des fils est en effet nécessaire (cf. paragraphe 3.4).

Dans un second temps, les résultats obtenus pour une température de dépôt de 620 °C indiquent une variation de la composition d'indium au sein des fils. Il semble que les fils présentent une composition relativement constante de 40 % en indium sur les 35 premiers nanomètres puis une composition plus faible atteignant environ 15 % sur le haut des fils (là où le diamètre est le plus fin). Les nanofils montrent donc une variation de composition d'indium de 20 % sur une longueur de 50 nm avec une terminaison riche en gallium. En comparant avec les résultats de Tabata *et al.* [29], la variation locale en composition de nos fils est beaucoup plus importante au vu de leur taille : dans leurs travaux, une variation de seulement quelques pourcents sur 1 µm est en effet observable le long des fils. Par contre, les fils épitaxiés par HVPE ne présentent pas de ségrégation d'indium en surface contrairement à la littérature (cf. paragraphe 3.1). En effet, un matériau relaxé a tendance à présenter la coexistence de zones à forte composition en indium et de zones à forte composition en gallium. Ce sont les ségrégations de phases (cf. Chapitre 1) : l'incorporation de l'indium sera favorisée sur un matériau présentant un grand paramètre de maille alors que celle du gallium sera favorisée sur un matériau présentant un petit paramètre de maille. Lors de la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$ sur du GaN sous forme d'îlots, la relaxation progressive des contraintes impliquera alors un gradient de composition ; l'incorporation d'indium sera plus importante au sommet des fils. [84], [85] Dans notre cas, c'est le contraire : l'incorporation d'indium est plus importante à la base des fils. Ici encore, il est difficile d'expliquer les raisons de ce phénomène mais, si l'on considère la possibilité d'une croissance autocatalysée (nous le verrons plus en détails au paragraphe 3.4.6), le métal composé d'espèces en éléments III et présent au bout du fil, serait alors plus riche en gallium ; il réagirait avec l'ammoniac en fin de croissance et se solidifierait pour former un composé d'$In_xGa_{1-x}N$ de composition différente de celle de la base du fil.

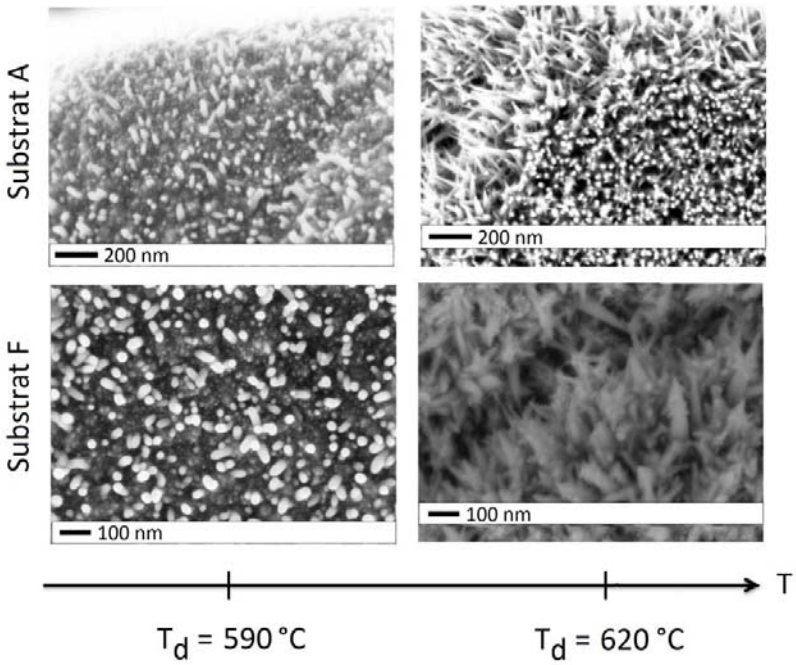


Figure 3.29 - Impact de la température en zone dépôt sur la morphologie du matériau épitaxié *(série d'expérimentations n°2)*.
En augmentant la température de dépôt, quel que soit le substrat utilisé, les nanofils sont plus fuselés.

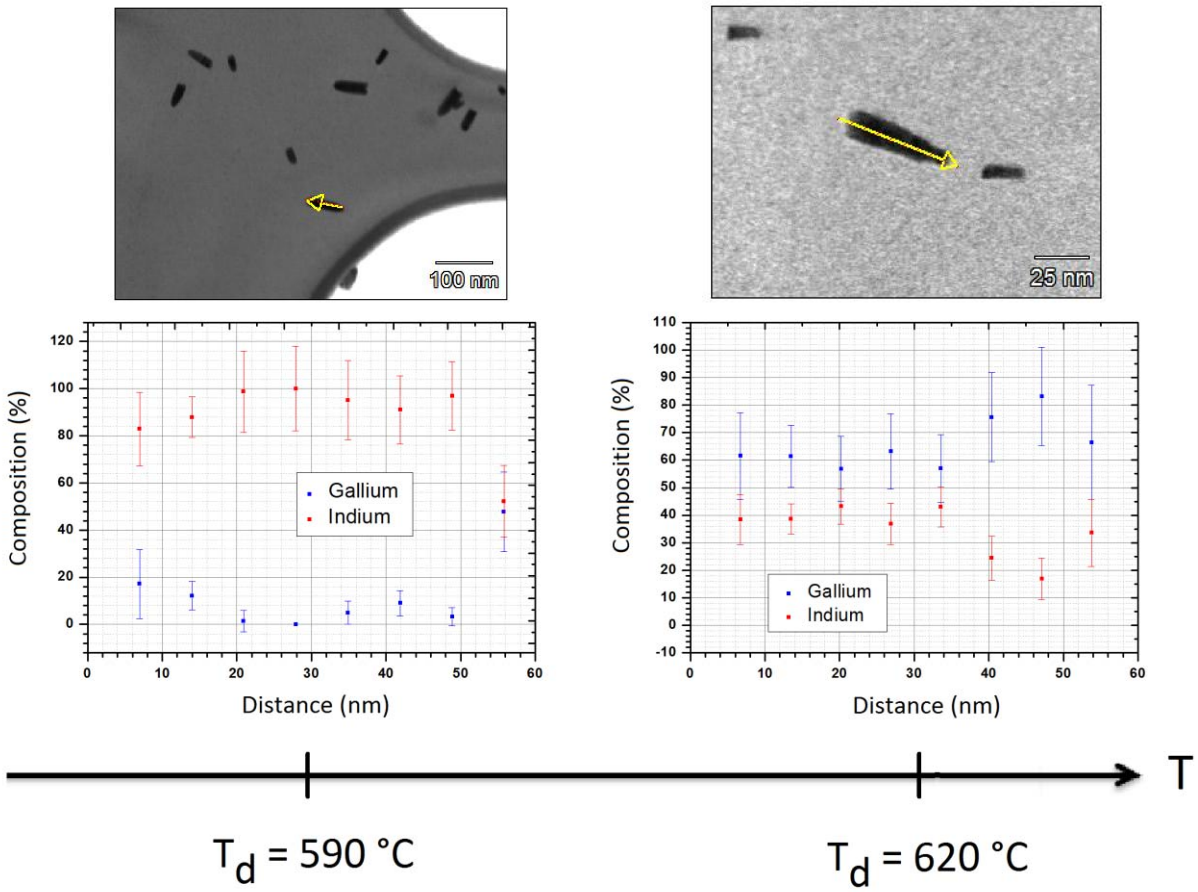


Figure 3.30 - Impact de la température de dépôt sur la composition en indium des nanofils *(série d'expérimentations n°2)*.
En augmentant la température, la composition moyenne en indium diminue.

Pour la série d'expérimentations n°3, l'impact de la température de croissance a également été étudié, avec un débit d'HCl sur la source de gallium plus élevé que pour la série d'expérimentations n°2. Comme l'indique la Figure 3.31, deux types de fils ont pu être observés : des fils épitaxiés selon l'axe c ou perpendiculairement à l'axe c. Quelle que soit la température, les fils ne sont plus fuselés. La tendance observée n'est donc pas la même que précédemment. Comme nous le verrons au paragraphe 3.4.4.1, l'augmentation de l'HCl sur la source de gallium favoriserait la formation de fils non fuselés indépendamment de la température de croissance.
De plus, ce qu'il est important de remarquer sur les images MEB est que l'augmentation de la température de dépôt diminue la densité de fils. A plus haute température (660 °C pour le substrat A et 700 °C pour le substrat F), seuls des débuts de croissance de fils sont visibles. L'augmentation de la température inhiberait donc la croissance de fils. Si l'on considère une croissance autocatalysée grâce, en partie, à l'élément III_{In} (cf. paragraphe 3.4.6), il se pourrait que l'élévation de température favorise l'évaporation de l'indium et donc du catalyseur.

Nous retiendrons finalement que la mise en place de la source 2 est un véritable succès : des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ à fort taux d'indium ont été obtenus. Son long bec a permis d'éviter la réaction de l'H_2 avec l'$InCl_3$ et de converger vers les prédictions thermodynamiques.

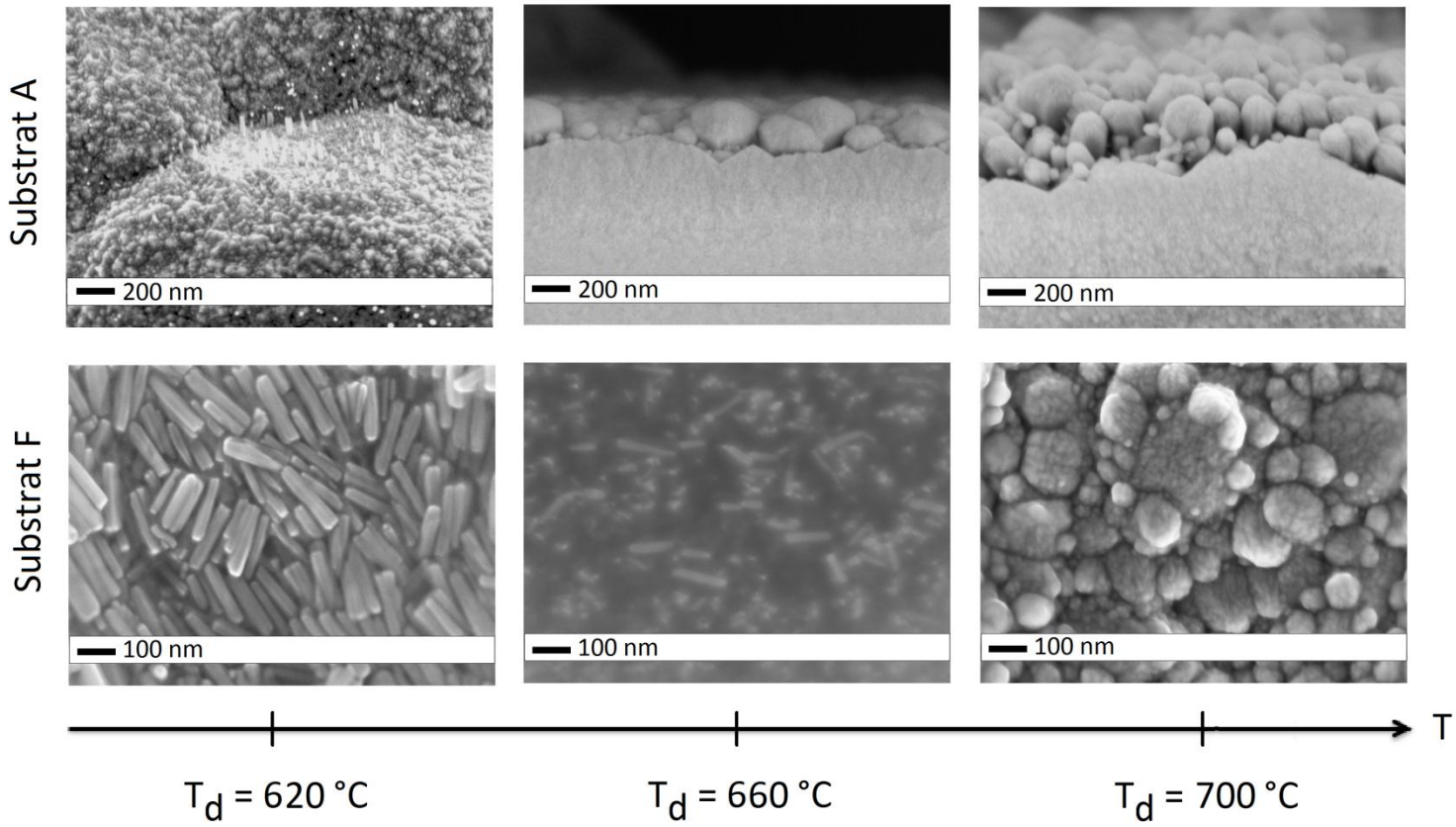


Figure 3.31 - Impact de la température en zone dépôt sur la morphologie du dépôt *(série d'expérimentations n° 3)*.
En augmentant la température, quel que soit le substrat, la densité de fils diminue.

3.3.4.3 Mise en évidence de l'inhomogénéité de la phase vapeur en zone dépôt

L'étude de la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$ est d'autant plus difficile qu'il existe une forte inhomogénéité de la phase vapeur en zone dépôt. Pour mettre cela en évidence, deux croissances ont été réalisées dans les mêmes conditions mais en positionnant les substrats à différents endroits comme l'indique la Figure 3.32. Le flux d'indium est parfaitement visible sur le bas du porte-échantillons, il s'agit de la tâche marron.

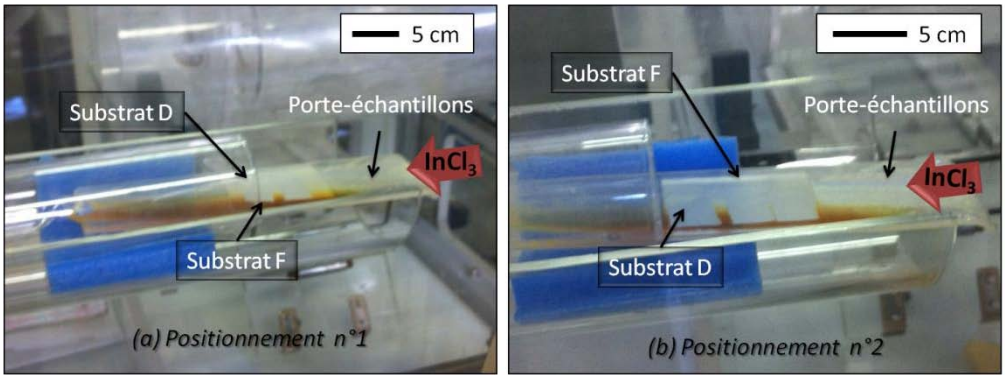


Figure 3.32 - Positionnement des substrats sur le porte-échantillons *(expérimentation n° 2.2)*. Pour démontrer l'inhomogénéité de la phase vapeur en zone dépôt, les substrats ont été positionnés de différentes façons pour deux expérimentations réalisées dans les mêmes conditions de croissance.

Les images MEB des échantillons D et F indiquent que, selon le positionnement des échantillons par rapport à l'arrivée d'$InCl_3$, les morphologies des fils varient (cf. Figure 3.33). La phase vapeur est inhomogène en zone dépôt : la croissance de nanofils est favorisée sur la partie basse de l'image du porte-échantillons de la Figure 3.32. Le flux d'indium (donc le bec de la source) n'est donc pas centré par rapport à l'axe du réacteur.

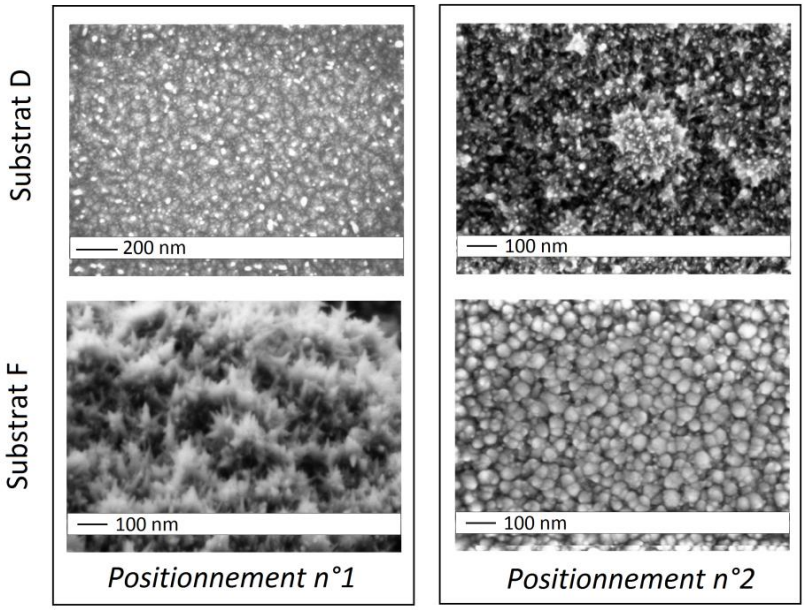


Figure 3.33 - Impact du positionnement des substrats sur la morphologie des fils *(expérimentation n° 2.2)*. En modifiant la position des échantillons par rapport à l'arrivée d'InCl3, la morphologie des fils change.

3.3.5 Optimisation expérimentale (source 3)

Le flux d'espèces $InCl_3$ n'étant pas centré par rapport à l'axe du réacteur, un nouveau prototype de source a été créé. Ce dernier sera tout d'abord décrit puis les différentes étapes d'optimisation expérimentale seront présentées, à savoir : l'obtention des résultats avec la nouvelle source (composition complète sur un unique substrat), l'amélioration de l'homogénéité sur un même substrat et les essais de reproductibilité entre plusieurs expérimentations.

3.3.5.1 Représentation schématique de la source 3

Une nouvelle source a ici encore été imaginée (cf. Figure 3.34), conçue et mise en place. L'axe du bec a alors été ramené dans l'axe du réacteur et, afin d'améliorer l'homogénéité de la phase vapeur au niveau des substrats, les espèces gazeuses trichlorées sont soufflées vers le bas du réacteur, juste au-dessus des échantillons.

Figure 3.34 - Schéma de la source 3 d'indium mise en place à l'Institut Pascal.
Le bec de la nouvelle source a été centré par rapport à l'axe du réacteur et permet l'envoi des espèces réactives juste au-dessus des substrats.

Par la suite, pour garantir la reproductibilité des expériences et ne comparer que l'impact des paramètres de croissance (sans tenir compte de l'inhomogénéité de la phase vapeur), les études ne concerneront que des substrats placés à chaque fois à la même position dans le réacteur (cf. paragraphe 3.3.4.3).

3.3.5.2 Obtention de la composition complète sur un unique échantillon

Comme l'indique la Figure 3.35, le changement de bec n'a pas vraiment amélioré l'homogénéité de la phase vapeur. En effet, la tache sur le porte-échantillons montre qu'un gradient (horizontal) longitudinal et latéral à l'axe du réacteur est observable au niveau du dépôt. De plus, dans la zone centrale du porte-échantillons, la croissance n'a pas lieu sur l'ensemble des échantillons. Il est possible que l'arrivée de l'$InCl_3$ à fort débit vertical juste au-dessus des substrats crée une zone de déplétion en espèces gazeuses réactives autres que l'$InCl_3$ qui empêche par conséquent la croissance. Néanmoins, la symétrie de la tache montre que le bec de la source est bel et bien dans l'axe du réacteur. Aussi, la couleur noire du dépôt, assimilable à une composition très riche en indium (cf. résultats de Kuykendall *et al.* [58]), indique que le rapprochement du bec par rapport au substrat favorise l'incorporation de l'indium dans le GaN.
La Figure 3.35 indique, de plus, un résultat intéressant : une coloration "arc-en-ciel" latérale à l'axe du réacteur sur un même échantillon typique d'une composition variable en indium a été obtenue lors de l'expérimentation n°6.1. Tout comme Kuykendall *et al.* [58], il semblerait que l'obtention de la composition complète en indium sur un unique échantillon silicium (substrat F) soit démontrée.

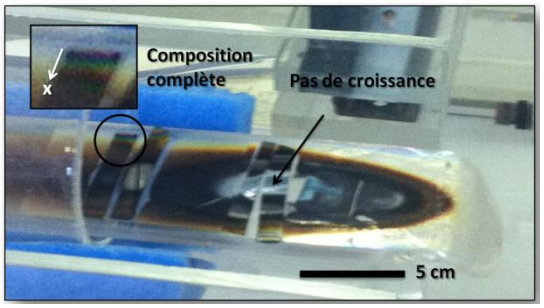


Figure 3.35 - Photographie du dépôt obtenu avec la source 3 d'indium *(expérimentation n°6.1)*.
Des zones très inhomogènes ont été obtenues : des zones sans dépôt et des zones avec un fort gradient d'indium qui a permis l'obtention de la composition complète en indium sur un même substrat.

Une analyse MEB (cf. Figure 3.36) couplée à une analyse EDX confirme ces hypothèses et montre que l'on passe, pour des intervalles réguliers pris le long du substrat, de nanofils de GaN à des nanopiliers d'InN : plus on s'éloigne de l'axe central du réacteur, plus la phase vapeur est appauvrie en $InCl_3$ et plus on incorpore de gallium. De plus, les résultats corrèlent la littérature (cf. paragraphe 3.1.4.2) : le diamètre moyen des fils augmente avec la composition en indium. Entre les deux binaires (nanofils de GaN et d'InN non fuselés), les nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ présentent un écart de rayons entre la base et le sommet du fil de plus en plus important. Nous dirons qu'ils sont de plus en plus fuselés avec l'augmentation d'indium. Il est alors possible d'attester que le mécanisme de croissance n'est pas lié ici à la température de croissance étant donné qu'elle est fixée mais aux variations de composition de la phase vapeur (cf. paragraphe 3.3.4.2). Il semblerait que le fuselage des fils soit alors dû à la variation en éléments III, variation liée aux fluctuations du flux d'indium sous le bec de la source (cf. Figure 3.35).

Une étude par photoluminescence (PL) a été réalisée le long de ce même gradient. Le principe du montage est similaire à celui décrit au Chapitre 2 hormis le fait que l'excitation et la collecte de l'émission lumineuse sont réalisées par le biais de lentilles (cf. Figure 3.37). De plus, l'excitation a lieu sur le côté de l'échantillon pour éviter de récolter les différents ordres du laser étant donné que l'on collecte sur toute la gamme de longueur d'onde. On ne réalise donc plus une étude en µPL puisque l'objectif ne focalise plus le laser ; la taille du spot est d'environ 40 x 70 µm. En suivant le trajet optique, le montage est constitué :

- d'une excitation lumineuse : le laser He-Cd émet à 325 nm (3,81 eV) de manière à avoir une énergie supérieure à celle de la bande interdite du matériau à analyser ;
- d'une densité linéaire permettant d'atténuer le laser dans le cas d'études en puissance ;
- d'une première lentille qui focalise le faisceau laser sur l'échantillon (f' = 6 cm) ;
- d'une seconde lentille qui collecte la PL de l'échantillon (f' = 10 cm) ;
- d'un filtre laser ;
- d'une troisième lentille qui focalise la PL sur les fentes du spectromètre (f' = 30 cm) ;
- d'un spectromètre de 1 m de focale et équipé d'un réseau 1200 traits / mm dont l'efficacité maximale est obtenue à 630 nm ;
- d'une caméra CCD comptant 1024*256 pixels.

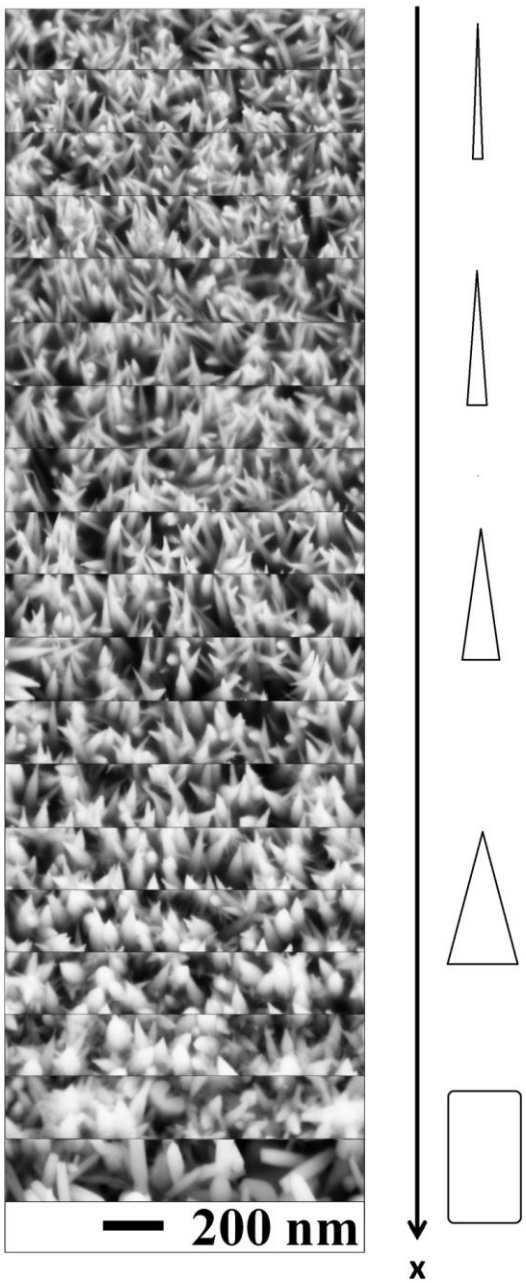


Figure 3.36 - Images MEB de la composition complète en indium *(expérimentation n°6.1)*.
Les images réalisées à intervalle régulier le long du substrat de silicium indiquent que lorsque la composition en indium augmente, les nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ deviennent de plus en plus fuselés puis des nanopiliers d'InN (non fuselés) se forment.

Pour analyser les spectres de PL, tous ont été divisés par la réponse de l'appareillage. Comme l'indique la Figure 3.38, les mesures ont été prises pour des intervalles régulièrement espacés le long du substrat et pour des longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm, étant donnée la limite imposée par le domaine de fonctionnement de la caméra CCD. On constate que plus la composition en indium augmente, plus le pic principal de PL se décale vers les longueurs d'onde élevées. Une bande jaune - rouge est observable, notamment pour les fils de faible composition en indium (pour $\lambda < 550$ nm), et semble se décaler à plus grande longueur d'onde lorsque la composition en indium

augmente. Il s'agit de la bande jaune communément observée dans le GaN (cf. Chapitre 2) : elle est liée à des centres profonds. Nous noterons qu'une seconde contribution s'ajoute à cette bande à des longueurs d'onde élevées. Il s'agit du second ordre du pic principal, le réseau n'étant pas blasé à l'ordre 1.

D'après la Figure 3.39, on constate que la largeur à mi-hauteur des pics de PL (FWHM) de l'échantillon (expérimentation n°6.1) augmente avec la longueur d'onde donc avec la composition en indium : il est possible que les fluctuations d'indium s'intensifient. Son ordre de grandeur est important par rapport aux dispositifs planaires LEDs actuels [4] mais est similaire (voire même légèrement inférieur) aux nanofils épitaxiés par HVPE [58] en évoluant entre 60 et 140 nm. Cette augmentation est probablement due aux différences de composition au sein d'un fil (cf. paragraphe 3.3.4.2) et / ou entre les fils, les mesures étant effectuées sur un ensemble de fils. Pour répondre à cette problématique, une étude en cathodoluminescence est en cours de réalisation.

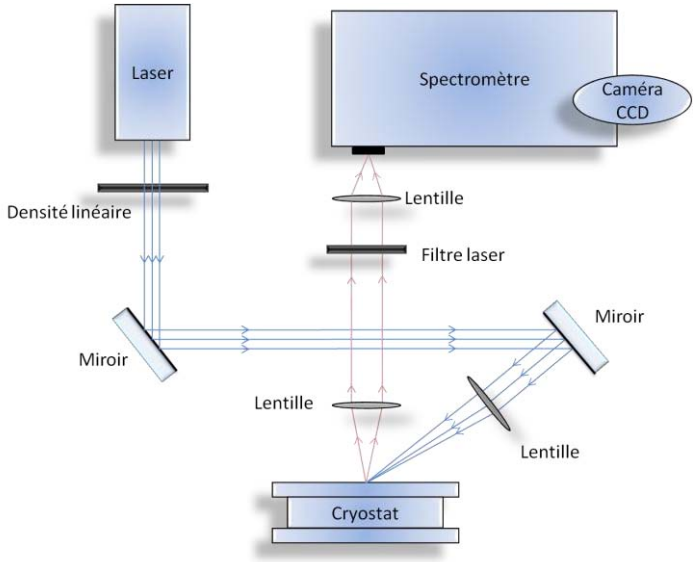


Figure 3.37 - Schéma du dispositif expérimental de photoluminescence utilisé à l'Institut Pascal pour l'étude de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$.
L'excitation (bleu) se fait à l'aide d'un laser et d'une lentille tandis que la collecte (rouge) est réalisée grâce à deux lentilles.

En traçant l'intensité maximale de chaque contribution en fonction de la longueur d'onde et de manière normalisée (cf. Figure 3.40), un maximum aux alentours de 525 nm est observable. Il est légèrement décalé par rapport à Kuykendall *et al.* [58] mais il semble que la structure nanofil permette de combler le *green gap* (cf. Chapitre 1) ou du moins de décaler la chute d'intensité vers les plus grandes longueurs d'onde. Cette chute, observée du côté des faibles comme des grandes longueurs d'onde est donc bien plus importante que Kuykendall *et al.* [58] ; elle amène à une intensité d'une dizaine de pourcents à 400 nm. Les causes de ces observations sont difficilement explicables. Nous le verrons au paragraphe 3.4.4.2, selon les conditions de croissance utilisées, il existe probablement des variations de la densité de défauts et / ou des ségrégations d'indium au sein du matériau. L'efficacité radiative des fils serait alors impactée, le maximum et l'évolution relative en longueur d'onde de l'intensité lumineuse s'en trouveraient modifiés.

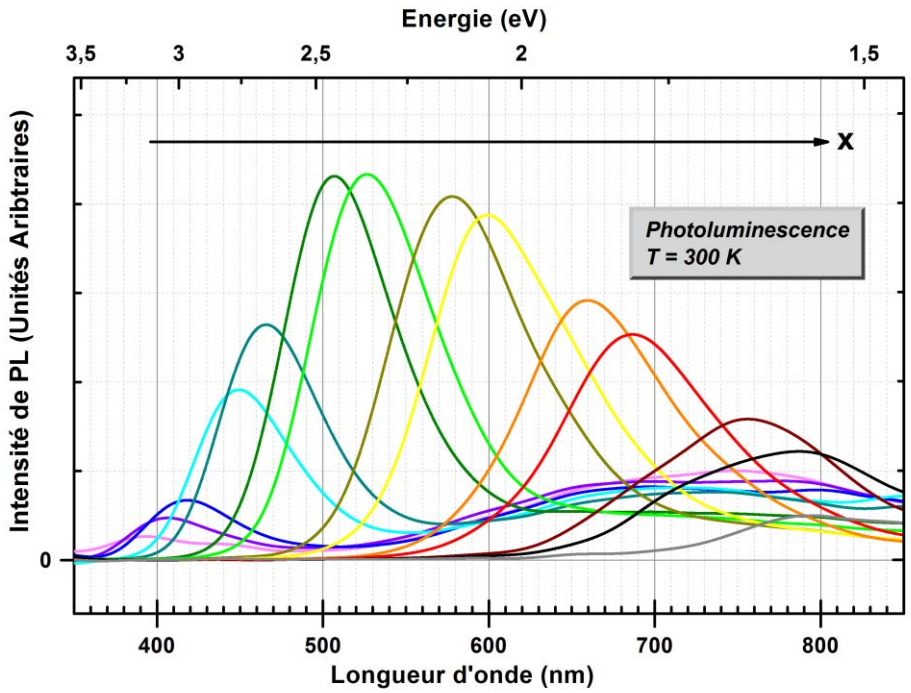


Figure 3.38 - Spectres de photoluminescence montrant l'obtention d'une large gamme de composition en indium *(expérimentation n°6.1)*.

Les spectres réalisés à intervalle régulier le long du substrat indiquent une émission sur toute la gamme de longueur d'onde du visible. En liant ces résultats avec l'étude MEB, on démontre que cette évolution est liée à une différence de composition en indium.

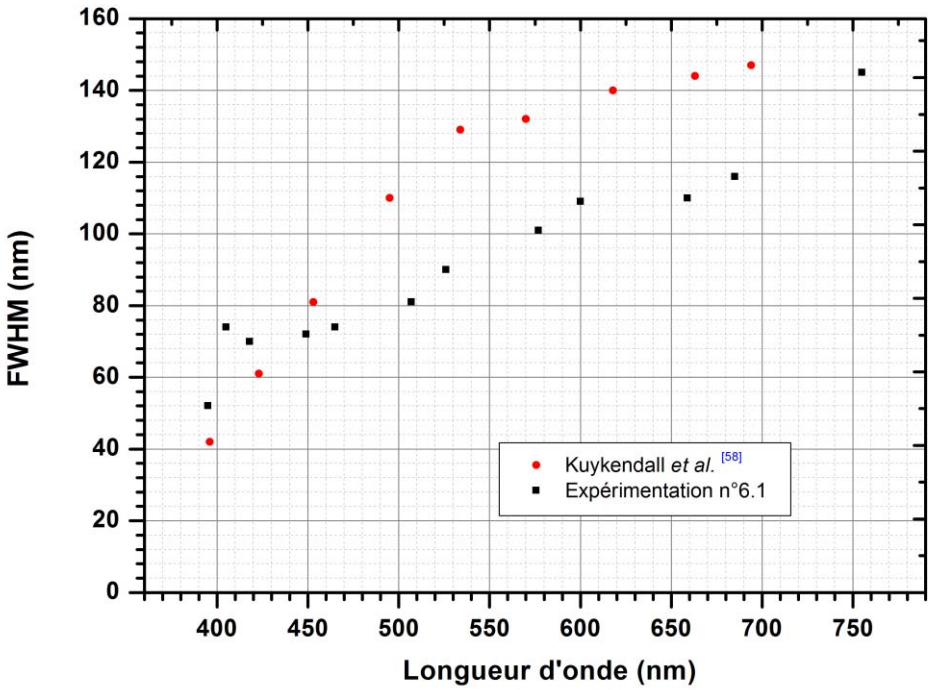


Figure 3.39 - Evolution de la largeur à mi-hauteur des principaux pics en fonction de la longueur d'onde *(expérimentation n°6.1 et résultats issus de [58])*.

Plus la composition en indium augmente, plus la longueur d'onde est grande et plus la largeur à mi-hauteur des pics principaux augmente.

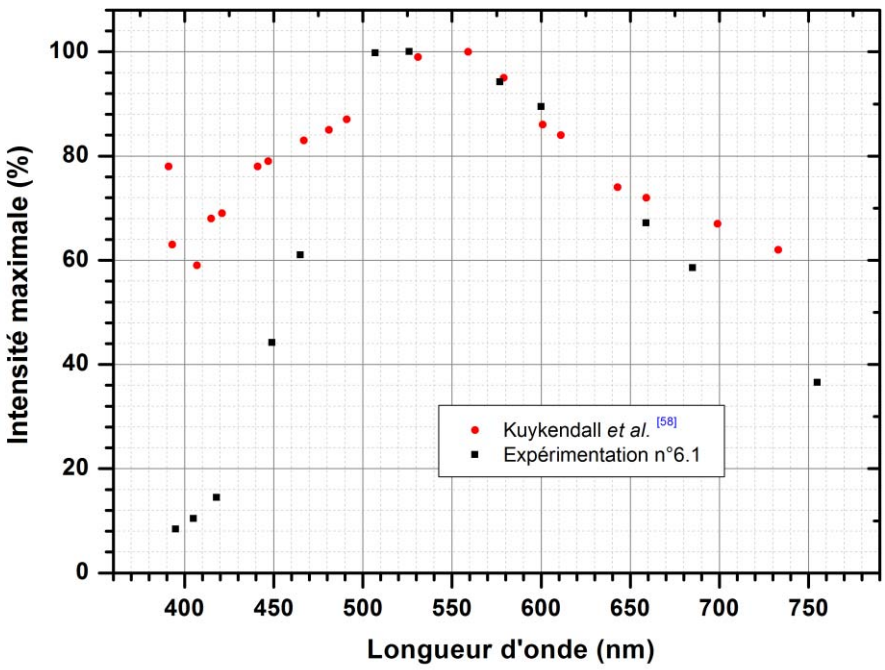


Figure 3.40 - Mesure normalisée de l'intensité maximale des pics de PL en fonction de la longueur d'onde. *(expérimentation n° 6.1 et résultats issus de* [58]*).*
Un maximum est obtenu vers 525 nm, l'intensité chute aux faibles et grandes longueurs d'onde.

3.3.5.3 Amélioration de l'homogénéité de la phase vapeur en zone dépôt

Une étude systématique de l'impact des paramètres de croissance sur la morphologie et la composition en indium semble difficilement réalisable avec de tels gradients de composition. C'est pourquoi une recherche de l'optimisation de la position des échantillons au sein du réacteur a été menée. Comme l'indique la Figure 3.41, en déplaçant les échantillons hors de la zone de turbulence créée par l'arrivée des espèces $InCl_3$, il est possible d'améliorer nettement l'homogénéité sur le substrat. A première vue, le dépôt semble en effet homogène sur plusieurs centimètres.

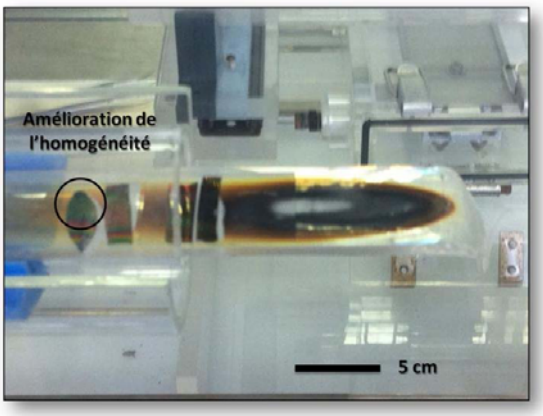
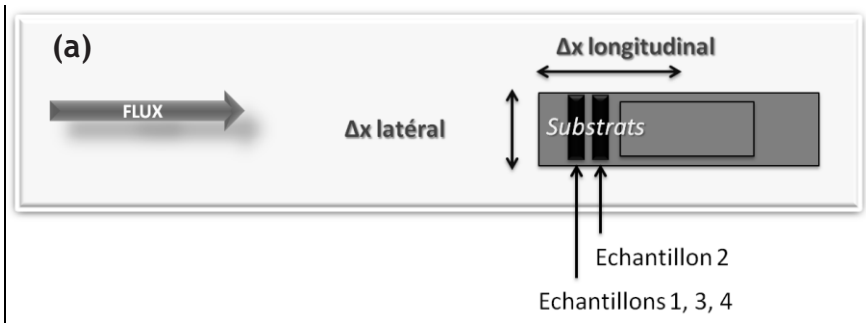


Figure 3.41 - Photographie du dépôt obtenu avec la source 3 d'indium après optimisation de la position des échantillons par rapport au bec de la source d'indium *(conditions identiques à l'expérimentation n 6.1)*.
Des zones très inhomogènes sont toujours obtenues sous le bec mais une zone plus homogène sur 2 - 3 cm est observable à l'œil nu un peu plus loin de l'arrivée des espèces $InCl_3$.

Pour confirmer cela, une étude en PL a été réalisée : plusieurs points de mesure ont été pris le long de l'échantillon pour suivre l'évolution du signal en énergie et donc en composition. L'écart en longueur d'onde le plus important entre deux pics principaux noté $\Delta\lambda_{maximal}$ a été calculé sur une distance de 5 mm de manière latérale et longitudinale à l'axe du réacteur (cf. Figure 3.42 (a)). D'après la correspondance en énergie et en composition donnée par *Kuykendall et al.* [58], l'écart en composition en indium le plus important noté $\Delta x_{maximal}$ a pu être déduit. Ainsi, comme retranscrit dans le tableau de la Figure 3.42 (b), des mesures sur différents échantillons ont été réalisées. Les échantillons 1 et 2 ont été élaborés dans les mêmes conditions de croissance mais n'avaient pas la même position dans le bâti. Les échantillons 1, 3 et 4 ont été placés à la même position mais ont été épitaxiés avec un temps et une température de croissance différents.

Au vu des valeurs obtenues, il est difficile de conclure ici quant à l'effet des positions et des conditions de croissance des échantillons sur leur homogénéité. Néanmoins, le décalage en position des échantillons par rapport à l'échantillon étudié au paragraphe 3.3.5.2 a permis de réduire la variation de composition en indium latéralement le long de l'échantillon ; des gradients moyens latéral et longitudinal respectifs de 11 % et 3 % sur 5 mm ont ici été obtenus. Ces valeurs restent importantes si l'on compare aux résultats de Hahn et al. [61] qui observent, après optimisation de leur bâti de croissance, un gradient de 4 % tous les 5 mm. Il est ainsi très important de placer les échantillons au même endroit dans le réacteur et de réaliser les caractérisations à chaque fois au centre de l'échantillon pour pouvoir comparer les résultats dans les meilleures conditions possibles.



(b)	N° expérience	Conditions de croissance simplifiées *T = température* *t = temps*	$\Delta x_{maximal}$ latéral sur 5 mm	$\Delta x_{maximal}$ longitudinal sur 5 mm
Echantillon 1	12.2	T_1, t_1	16 %	3 %
Echantillon 2		T_1, t_1	12 %	2 %
Echantillon 3	6.3	T_1, t_2	7 %	NM
Echantillon 4	6.4	T_2, t_2	10 %	NM

Figure 3.42 - Représentation schématique (a) et détermination pour plusieurs échantillons (b) de la variation de la composition en indium du dépôt Δx.
Le gradient de composition latéral sur un même substrat est plus important que le longitudinal : l'inhomogénéité maximale obtenue est de 16 % sur 5 mm (NM signifie Non Mesuré).

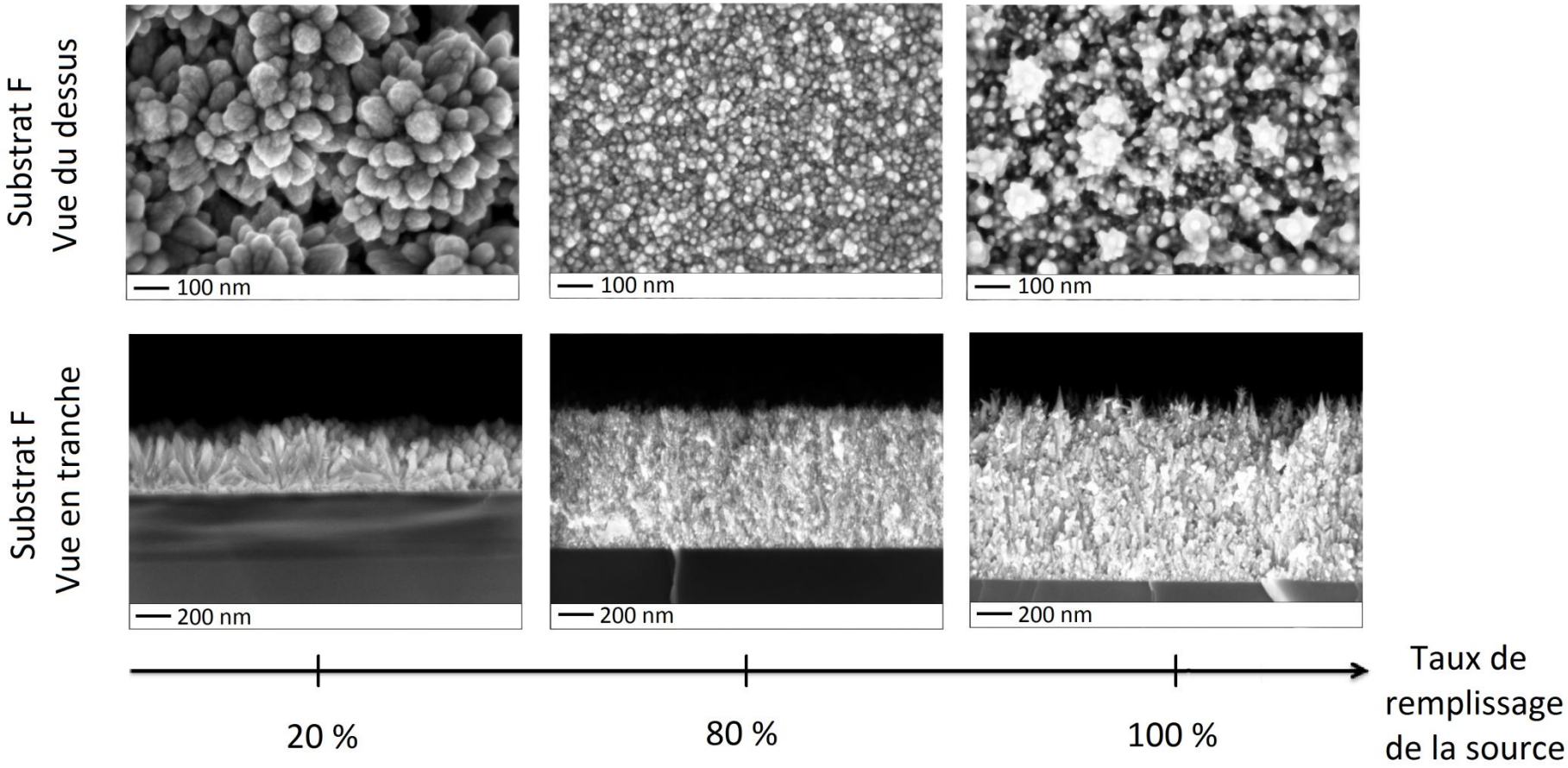


Figure 3.43 - Effet du taux de remplissage de la source d'indium sur la morphologie des dépôts *(série d'expérimentations n°4)*.

Pour être au plus reproductible, les études de l'impact des paramètres de croissance sur les dépôts doivent être réalisées de manière consécutive.

3.3.5.4 Essais de reproductibilité

Dans la configuration actuelle de la source, un autre point très important à considérer lors de la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$ est le remplissage de la source d'indium. En effet, comme nous l'avons vu au paragraphe 3.3.1, la source se vide suivant un gradient imposé par le profil de température. Selon les paramètres de croissance appliqués (temps et températures), une source remplie entièrement permet de faire environ 15 expérimentations avant qu'elle ne soit vidée. Mais, comme l'indique la Figure 3.43, les dépôts n'ont pas la même morphologie en fonction du taux de remplissage de la source : une structure "nano filaire" est favorisée à fort taux de remplissage tandis qu'une structure plus colonnaire l'est à plus bas taux. L'épaisseur du dépôt est plus importante lorsque la source est remplie. En diminuant l'apport en $InCl_3$, la morphologie du dépôt est modifiée et sa vitesse de croissance diminuée.

Néanmoins, il faut noter que la source se vide de manière progressive. Comme l'indique la Figure 3.44, les résultats sont similaires entre le quatrième et le neuvième essai après le remplissage de la source. Autrement dit, il est possible de comparer les résultats de cinq expérimentations consécutives sans tenir compte de l'influence du remplissage de la source d'indium. En attendant un système chauffant plus adapté pour la source de manière à ce qu'il n'y ait plus de gradient (en cours de réalisation), tous les essais présentés dans ce Chapitre ont été réalisés dans ces conditions (au maximum quatre expérimentations consécutives ont été comparées).

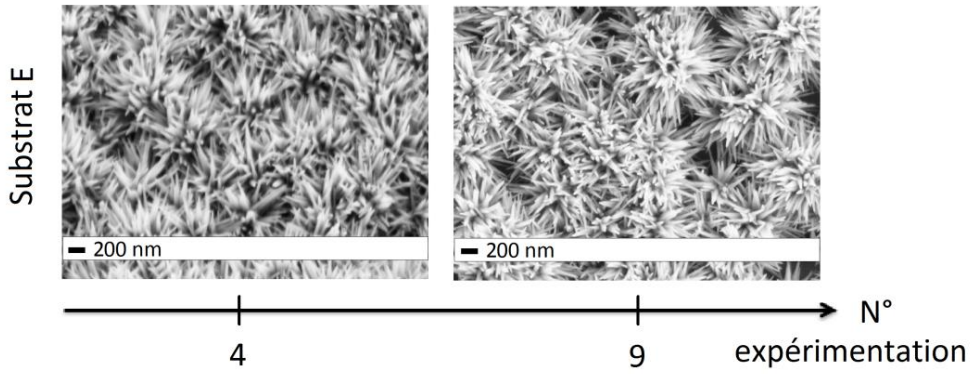


Figure 3.44 - Comparaison de la morphologie du dépôt entre un quatrième et un neuvième essai après remplissage de la source d'indium *(série d'expérimentations n° 5)*.
Les résultats seront comparables si les expérimentations sont consécutives les unes aux autres.

3.3.6 Résumé du développement du procédé de dépôt par HVPE

L'étude expérimentale de la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$ a nécessité la conception de plusieurs sources d'$InCl_3$. Le premier prototype a permis de détecter l'indium dans les structures, le second d'épitaxier des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ à fort taux d'indium (jusqu'à 100 %) et le troisième de démontrer l'obtention de la composition complète en indium avec les précurseurs $InCl_3$ et GaCl.

Des études d'homogénéité de la phase vapeur et de reproductibilité des essais ont été réalisées avec le dernier prototype de la source pour permettre d'appréhender les impacts des paramètres de croissance sur la morphologie et la composition en indium des nanofils.

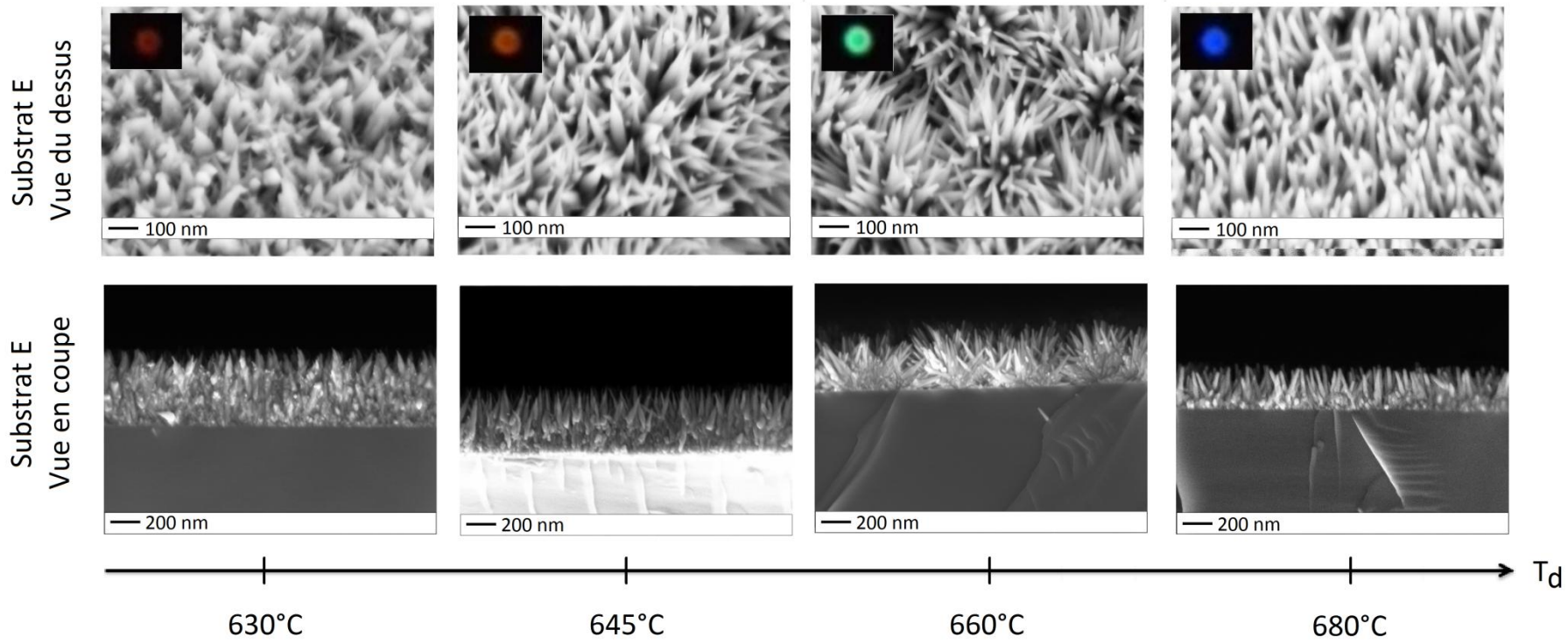


Figure 3.45 - Effet de la température en zone dépôt sur l'émission lumineuse et la morphologie des nanofils *(série d'expérimentations n°6)*.
La photographie de la luminescence des nanofils pour chaque température montre que plus la température augmente, plus les fils émettent à haute énergie. De plus, les images MEB indiquent que l'évolution de la morphologie est liée à la composition en indium.

3.4 Vers le contrôle de la composition et de la morphologie des fils

La mise au point du procédé HVPE pour la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$ (cf. paragraphe 3.3) permet dès lors d'appréhender l'impact des différents paramètres de croissance : ces résultats vont maintenant être reportés. Etant donné le nombre de paramètres expérimentaux étudiés, dépendant les uns des autres, une démarche descriptive suivie d'une discussion finale est ici proposée.

3.4.1 Impact de la température de croissance

L'effet de la température de croissance a été étudié et comme l'indique la Figure 3.45, les observations sont les mêmes qu'au paragraphe 3.3.4.2 : la température modifie la morphologie des fils. Par contre, ici, plus elle diminue, plus les fils sont fuselés ; c'est donc le contraire de ce qui avait été observé (cf. Figure 3.29). En fait, il faut tenir compte de la composition en indium dans les fils. Les images obtenues grâce à la luminescence de l'échantillon indiquent en effet l'obtention d'une émission bleue, verte et rouge grâce à la simple modification de la température. Et, comme le confirment les spectres de PL présentés en Figure 3.46, plus la température diminue, plus la composition en indium augmente et donc plus l'émission est décalée vers les grandes longueurs d'onde. Ainsi, lorsque la température est suffisamment abaissée, la composition en indium est élevée et des nanofils d'InN non fuselés se forment (cf. Figure 3.36). On retiendra que la variation de la température de croissance a le même impact que la variation de la phase vapeur : en favorisant l'évaporation d'indium, son élévation diminuerait le fuselage des fils ternaires.

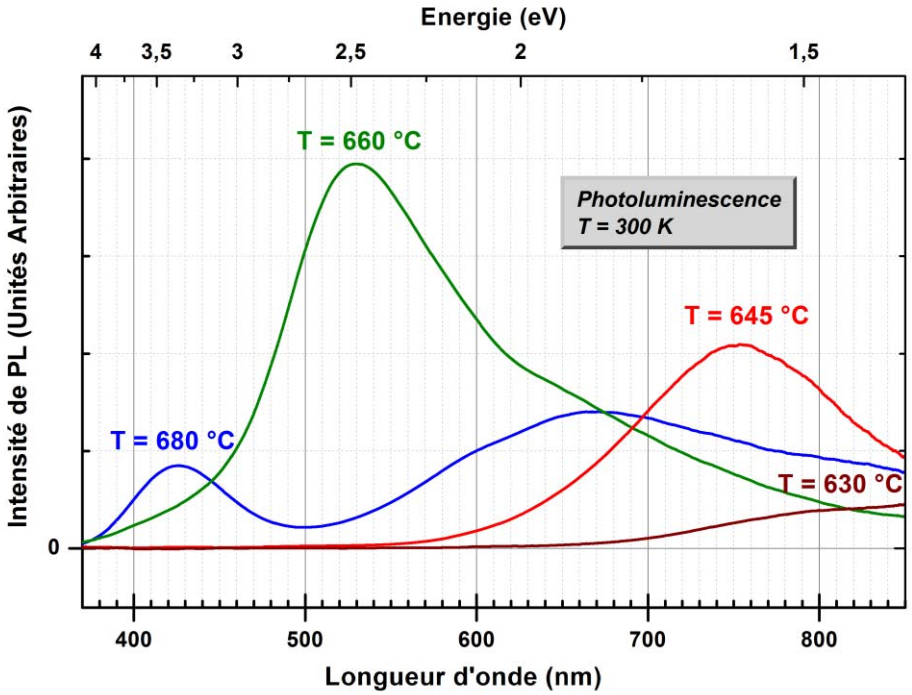


Figure 3.46 - Spectres de PL de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ épitaxiés à différentes températures de croissance *(série d'expérimentations n° 6)*.
L'augmentation de la température en zone dépôt décale l'émission vers les faibles longueurs d'onde.

Une étude en PL en température a été réalisée sur les fils épitaxiés à 660 °C et 680 °C (expérimentations n° 6.3 et 6.4). Il faut savoir que lorsqu'un semi-conducteur est excité par un laser, la population n de porteurs photo-générés évolue selon l'équation [86] :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - \frac{n}{\tau_R} - \frac{n}{\tau_{NR}} \qquad (3.66)$$

avec G le taux de génération de porteurs, τ_R et τ_{NR} respectivement leurs temps de vie radiatif et non radiatif. Les porteurs piégés sur des centres non radiatifs peuvent être activés thermiquement et se libérer de leur piège si l'énergie thermique est suffisante ; il est ainsi possible d'écrire :

$$\tau_{NR} = \tau_0 \, e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \qquad (3.67)$$

avec τ_0 une constante, E_a l'énergie d'activation, k_B la constante de Boltzmann et T la température. En régime permanent et en considérant le fait que l'intensité intégrée de PL est proportionnelle au rapport de la population de porteurs sur le temps de vie radiatif, on a [87] :

$$I_{PL} = \frac{I_0}{1 + A\, e^{-\frac{E_A}{k_B T}}} \qquad (3.68)$$

avec I_0 l'intensité de luminescence à 0 K que l'on considère comme proportionnelle à G et A le rapport du temps de vie radiatif sur le temps de vie non radiatif à 0 K. A caractérise l'efficacité du phénomène non radiatif. Dans le cas de l'$In_xGa_{1-x}N$, deux mécanismes de recombinaisons non radiatives doivent être envisagés [88], soit [89] :

$$I_{PL} = \frac{I_0}{1 + A\, e^{-\frac{E_A}{k_B T}} + B\, e^{-\frac{E_B}{k_B T}}} \qquad (3.69)$$

Il est ainsi possible de déterminer les différentes énergies d'activation thermique en modélisant l'évolution de I_{PL} divisée par I_0 pour I_0 fixée à 1 en fonction de la temperature. Comme l'indique la Figure 3.47, un exemple de valeurs d'intensités intégrées du pic principal que présentent les nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ a été tracé en fonction de la température. Les données ont été mesurées et normalisées à 1 pour une température de 0 K (cf. points noirs de la Figure 3.47). L'étude théorique est également reportée (cf. courbe rouge de la Figure 3.47). On constate que la modélisation corrèle l'expérience et qu'il faut bien prendre en compte les deux énergies d'activation. Cette étude a été réalisée pour trois échantillons (cf. Figure 3.48) dont les caractéristiques principales sont données dans le Tableau 3.5. On constate qu'une conclusion est difficile à établir quant à l'impact des paramètres de croissance (température et temps de croissance et longueur d'onde d'émission) sur les valeurs d'énergies d'activation. Néanmoins, deux principaux ordres de grandeurs sont notables : les échantillons d'$In_xGa_{1-x}N$ présentent une première énergie d'activation aux alentours de quelques meV et une seconde aux alentours de 100 meV. Ces valeurs possèdent le même ordre de grandeur que pour des structures puits quantiques [89]. Ces deux énergies pourraient être attribuées à différents mécanismes : l'énergie la plus haute correspondrait à un confinement de type "puits quantiques" et l'énergie la plus basse serait liée à des défauts structuraux.

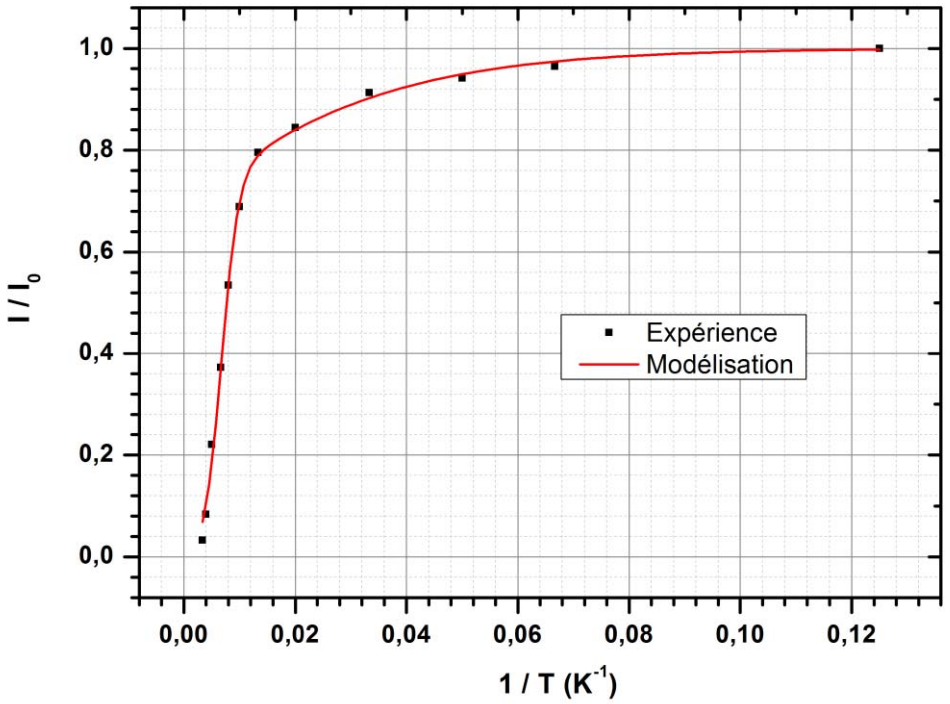


Figure 3.47 - Rapport d'intensités intégrées des pics de luminescence (points noirs) avec leur courbe d'ajustement (courbe rouge) en fonction de la température.
La modélisation tenant compte de deux états d'activation corrèle avec l'expérience.

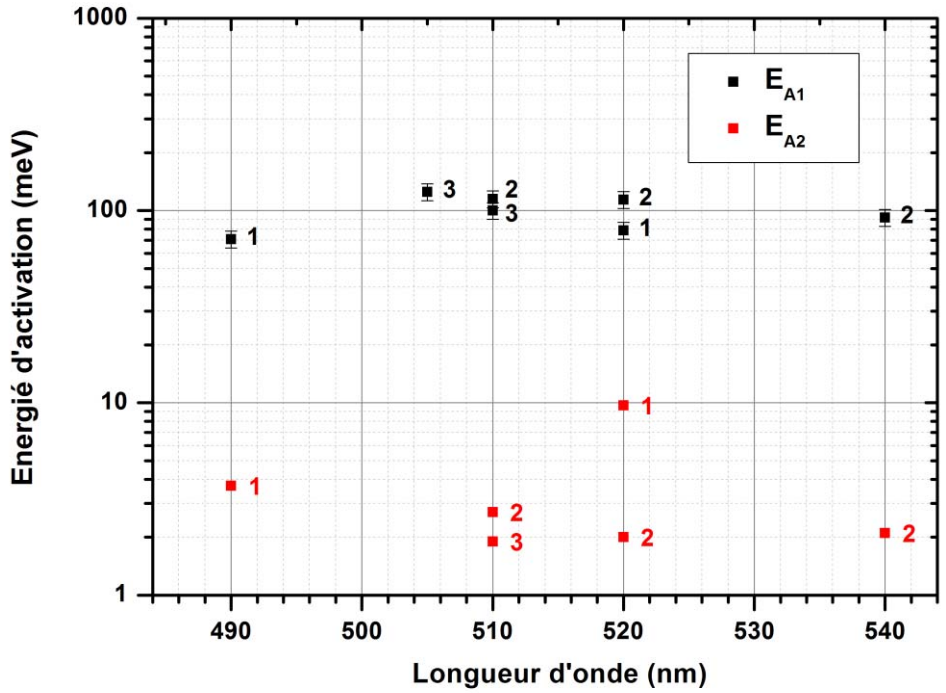


Figure 3.48 - Calcul des énergies d'activation pour 3 échantillons en fonction de la longueur d'onde.
Il n'y a pas d'évolution notable en longueur d'onde et en fonction des échantillons ; par contre deux ordres de grandeurs des énergies d'activation sont notables : quelques meV et 100 meV.

	N° expérience	T	t
Echantillon 1	12.2	660 °C	25 min
Echantillon 2	6.3	660 °C	15 min
Echantillon 3	6.4	680 °C	15 min

Tableau 3.5 - Caractéristiques des échantillons d'$In_xGa_{1-x}N$ étudiés en température en PL.

Une étude en puissance montre quant à elle très peu d'évolution au niveau du signal de PL (cf. Figure 3.49). En augmentant la puissance d'un facteur 10, le signal reste quasiment identique. La largeur des pics et donc l'inhomogénéité de la zone observée est peut-être trop importante pour pouvoir observer un quelconque effet.

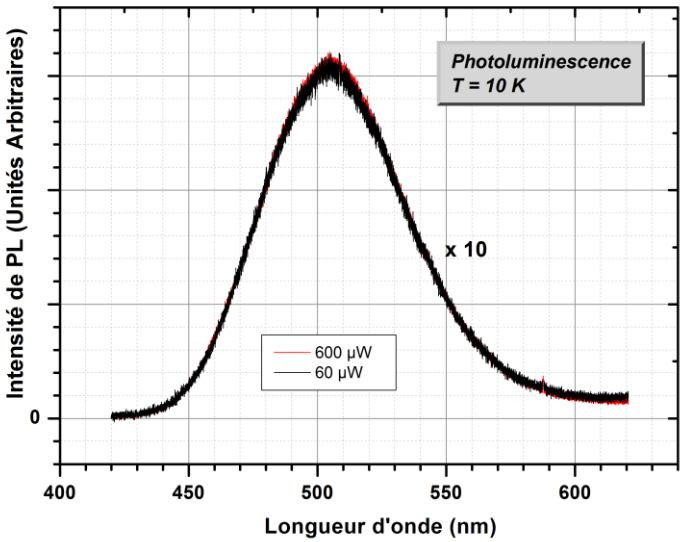


Figure 3.49 - Etude en puissance par PL de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ *(expérimentation n° 6.3)*. L'augmentation de la puissance d'un facteur 10 n'influe pas sur la forme du signal.

3.4.2 Impact de l'ammoniac

L'impact de l'élément V sur la composition en indium n'a pas encore été étudié. Il se pourrait, en accord avec la littérature (cf. paragraphe 3.1.4.3), que son augmentation favorise l'incorporation d'indium dans les structures. Seule une étude quantitative permettra de conclure. Par contre, au niveau de la morphologie, on constate que l'élévation du rapport V / III augmente le fuselage des fils (cf. Figure 3.50). La vitesse de croissance latérale est augmentée alors que la vitesse axiale n'est que très peu impactée. Les travaux de thèse de Kaddour Lekhal [90] et de Joyce Hannah [91] portant sur la croissance de nanofils catalysés indiquent la même tendance : l'augmentation du rapport V / III favorise la croissance radiale 2D en diminuant l'énergie d'activation des réactions mises en jeu [92], [93] ; le fuselage des fils est ainsi plus prononcé (lors d'une telle croissance, le matériau a plus de temps pour se développer à la base du fil qu'à son sommet). Les résultats présentés ici qui rejoignent les observations de Hahn *et al.* [61] mettraient donc en évidence des mécanismes impliquant un catalyseur.

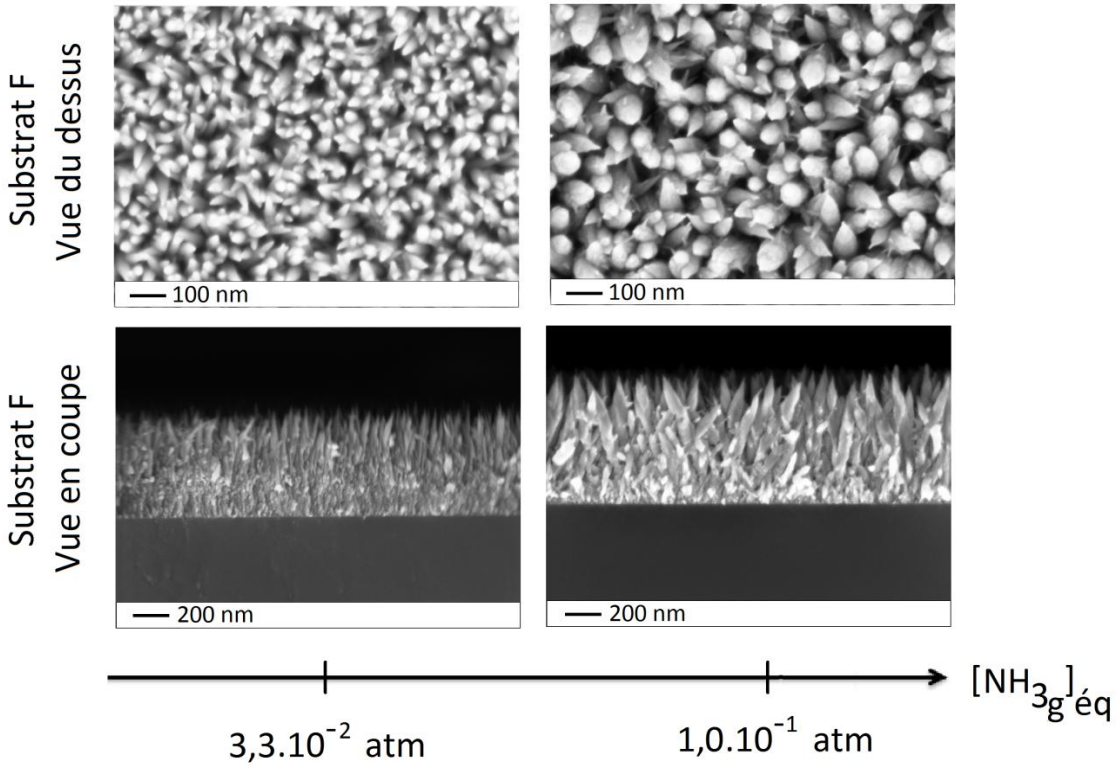


Figure 3.50 - Impact de l'ammoniac sur la morphologie des nanofils *(série d'expérimentations n°7)*. L'augmentation de NH_3 favorise la croissance latérale et donc le fuselage des nanofils.

3.4.3 Impact de l'HCl additionnel

L'impact de l'HCl additionnel est reporté pour deux points de fonctionnement (série d'expérimentations n°8 et n°9). Comme l'indiquent la Figure 3.51 et la Figure 3.52, quelles que soient les conditions de croissance, l'augmentation de l'HCl dans la phase vapeur semble favoriser la croissance planaire (couche 2D) au détriment de la croissance filaire. Nous noterons qu'une base de nanofil est observable sur la partie supérieure de cette couche. Comme nous le verrons au paragraphe 3.4.5, cela pourrait provenir de l'arrêt des précurseurs d'HCl en fin de croissance.

A ma connaissance, aucune étude n'a reporté l'impact de ce paramètre sur la croissance du ternaire mais pour le GaN, il a été démontré que l'HCl additionnel influence considérablement le dépôt : la sursaturation de la phase vapeur étant inversement proportionnelle à la pression partielle d'HCl (cf. équation (3.64)), son ajout diminue les vitesses de croissance des facettes (0001) et $(1\bar{1}00)$ [52], [94]. Pour l'$In_xGa_{1-x}N$, le dépôt est d'autant plus impacté par l'HCl qu'une puissance 3 apparait dans l'équation de la sursaturation de la phase vapeur (cf. équation (3.63)). Or, d'après les images MEB, les croissances axiale et latérale sont favorisées à plus fort débit d'HCl additionnel ; cette observation n'est donc pas en accord avec ce qui vient d'être décrit. Dans notre cas, les mécanismes de croissance pourraient différer et, comme nous le détaillerons au paragraphe 3.4.4.1, l'augmentation d'HCl favoriserait la formation de GaN. Etant donné que ce binaire possède une vitesse de croissance plus importante que l'$In_xGa_{1-x}N$, les différentes facettes seraient alors plus développées lors de l'ajout d'HCl additionnel.

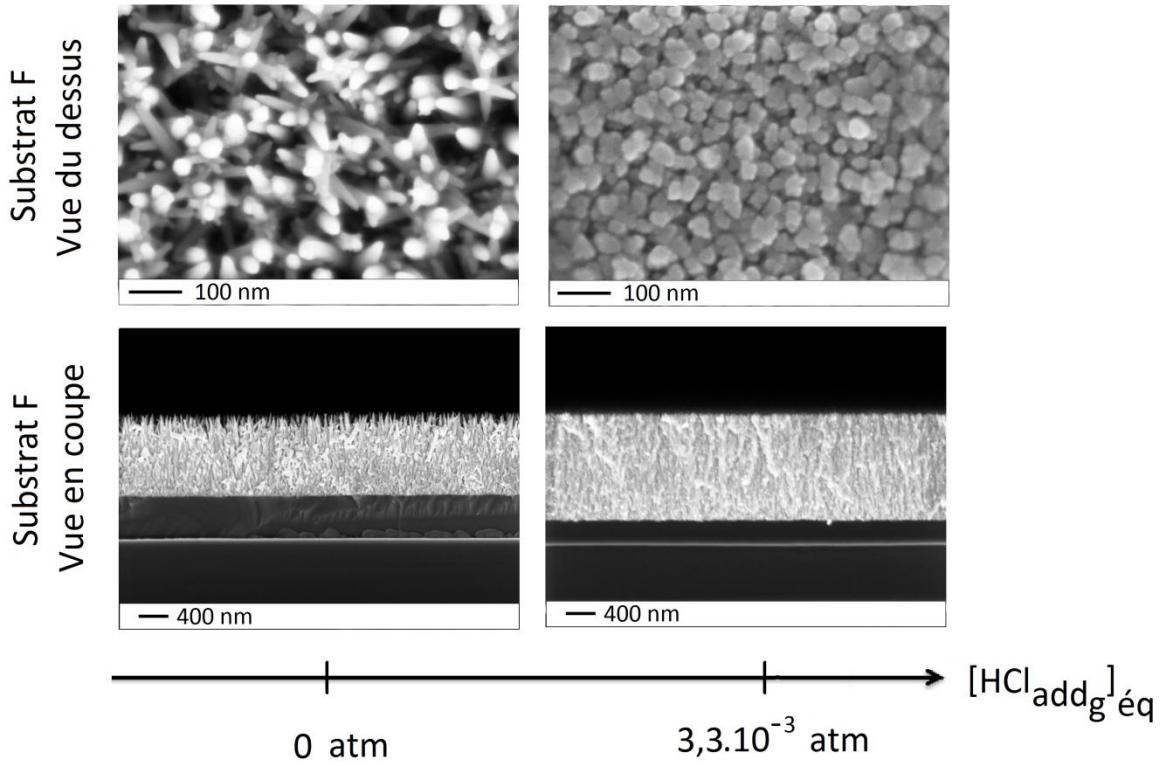


Figure 3.51 - Impact de l'HCl additionnel sur la morphologie des fils *(série d'expérimentations n°8)*. L'augmentation d'HCl additionnel favorise la croissance planaire.

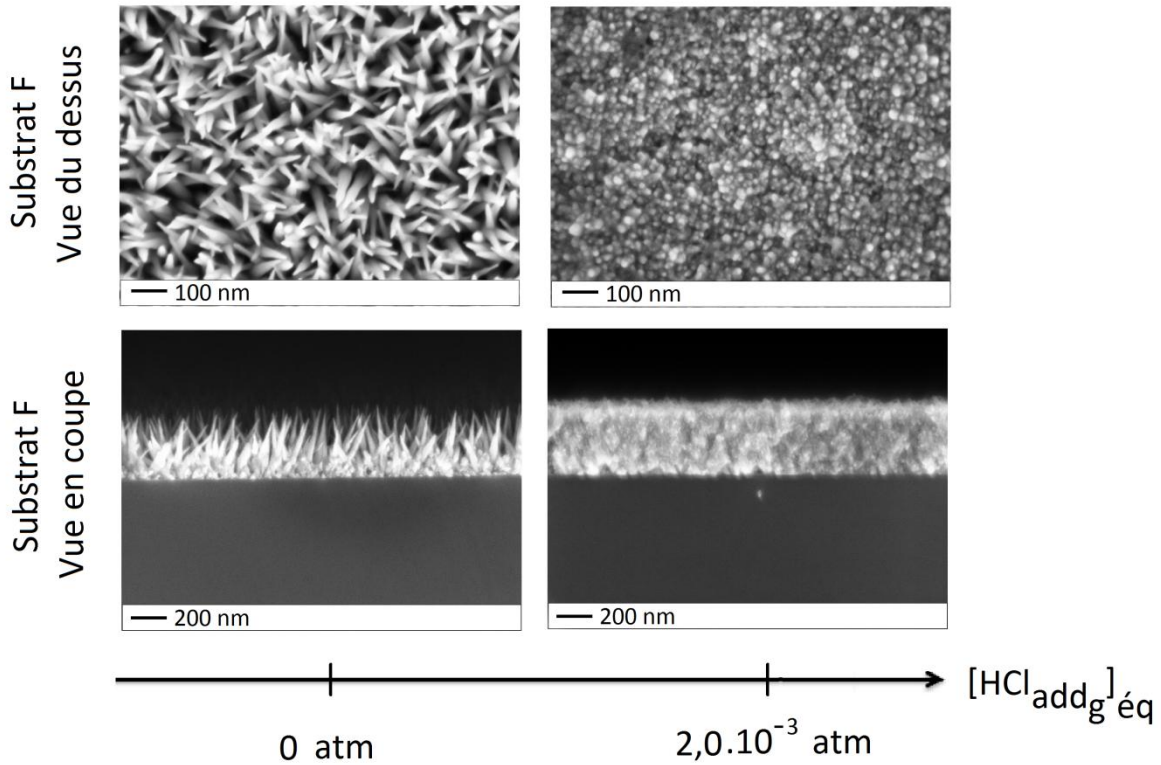


Figure 3.52 - Impact de l'HCl additionnel sur la morphologie des fils *(série d'expérimentations n°9)*. Ici encore, l'augmentation d'HCl additionnel favorise la croissance planaire.

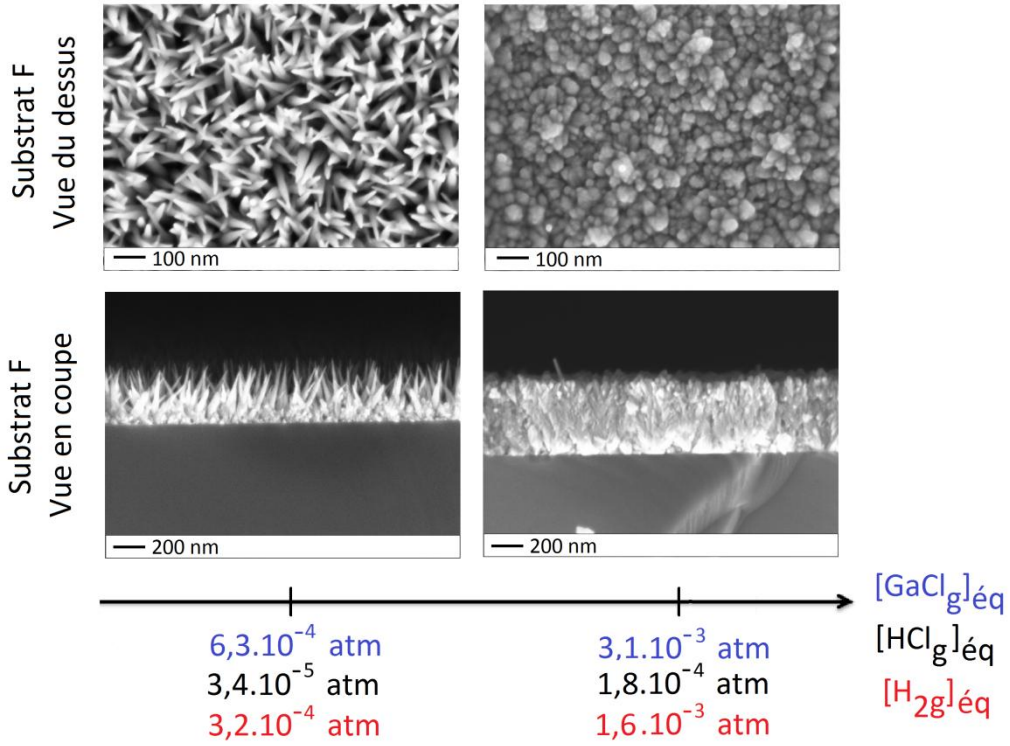


Figure 3.53 - Impact de l'HCl sur la source de gallium *(série d'expérimentations n° 10)*.
L'augmentation d'HCl sur la source de gallium favorise la croissance planaire puis laisse apparaître sur la partie supérieure du dépôt des nanofils non fuselés.

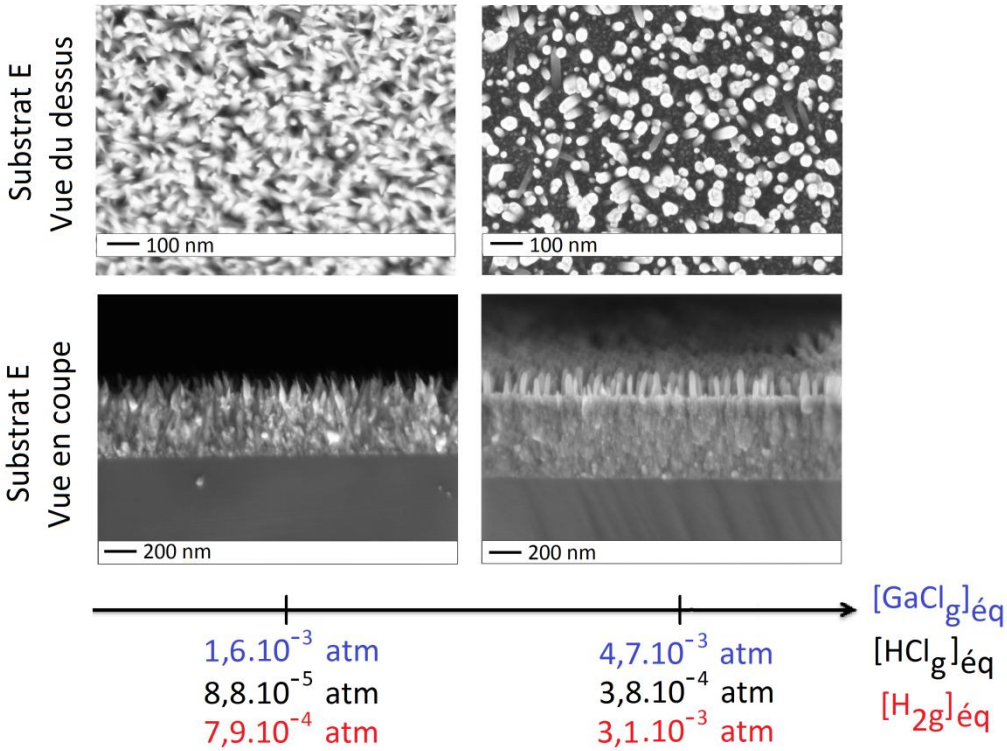


Figure 3.54 - Impact de l'HCl sur la source de gallium *(série d'expérimentations n° 11)*.
Ici encore, l'augmentation d'HCl sur la source de gallium favorise la croissance planaire puis laisse apparaître sur la partie supérieure du dépôt des nanofils non fuselés et mieux orientés.

3.4.4 Impact de l'HCl de la source de gallium

L'impact de l'HCl introduit sur la source de gallium sur la morphologie des dépôts, leur composition et leurs propriétés optiques a été étudié. Les résultats vont dès à présent être présentés.

3.4.4.1 Etude de la morphologie et de la composition des dépôts

L'impact de l'HCl sur la source de gallium est ici encore rapporté pour deux points de fonctionnement (série d'expérimentations n°10 et n°11). Il est important de retenir ici que, compte tenu de la réaction (3.14), il n'y a pas un mais trois paramètres modifiés. En effet, lorsque le débit d'HCl sur la source de gallium augmente, les pressions partielles de GaCl, d'HCl résiduel et d'H_2 augmentent (cf. Figure 3.23).

D'après la Figure 3.53 et la Figure 3.54, quelles que soient les conditions de croissance, l'augmentation de l'HCl sur la source de gallium semble favoriser ici encore la croissance planaire. De plus, l'apparition de nanofils de plus d'une centaine de nanomètres de longs, non fuselés et plus ou moins orientés sont observables sur la partie supérieure du dépôt.

Au vue de l'intéressante morphologie des fils, il est proposé d'étudier plus en détails les expérimentations réalisées à bas débit (expérimentation n°10.1) et à fort débit (expérimentation n°11.2) d'HCl sur la source de gallium.

Concernant l'expérimentation n°10.1 (cf. Figure 3.53, faible débit d'HCl sur la source de gallium), probablement à cause du faible débit d'HCl sur la source de gallium, une composition complète en indium sur un échantillon a de nouveau été obtenue mais, avec un plus faible gradient lors de l'expérimentation n°6.1 (cf. paragraphe 3.3.5.2). Un gradient de couleurs est en effet observable à l'œil nu sur l'échantillon sur plus d'un centimètre (cf. Figure 3.55) ; le bleu et le rouge indiquent respectivement la présence de fils riches gallium et riche indium (tendance vérifiée qualitativement à l'EDX).

En termes de morphologie, l'évolution de la forme des nanofils selon la position sur l'échantillon est présentée sur la Figure 3.56. Les images MEB vues du dessus et sur la tranche de l'échantillon indiquent la même tendance que pour l'expérimentation n°6.1 : des structures d'$In_xGa_{1-x}N$ nanofilaires deviennent de plus en plus fuselées lorsque la composition en indium augmente.

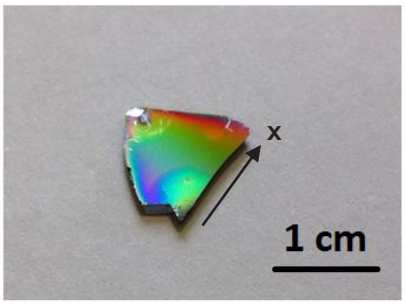


Figure 3.55 - Photographie d'une partie de l'échantillon *(expérimentation n°10.1)*.
Un gradient de composition en indium est observable le long de l'échantillon.

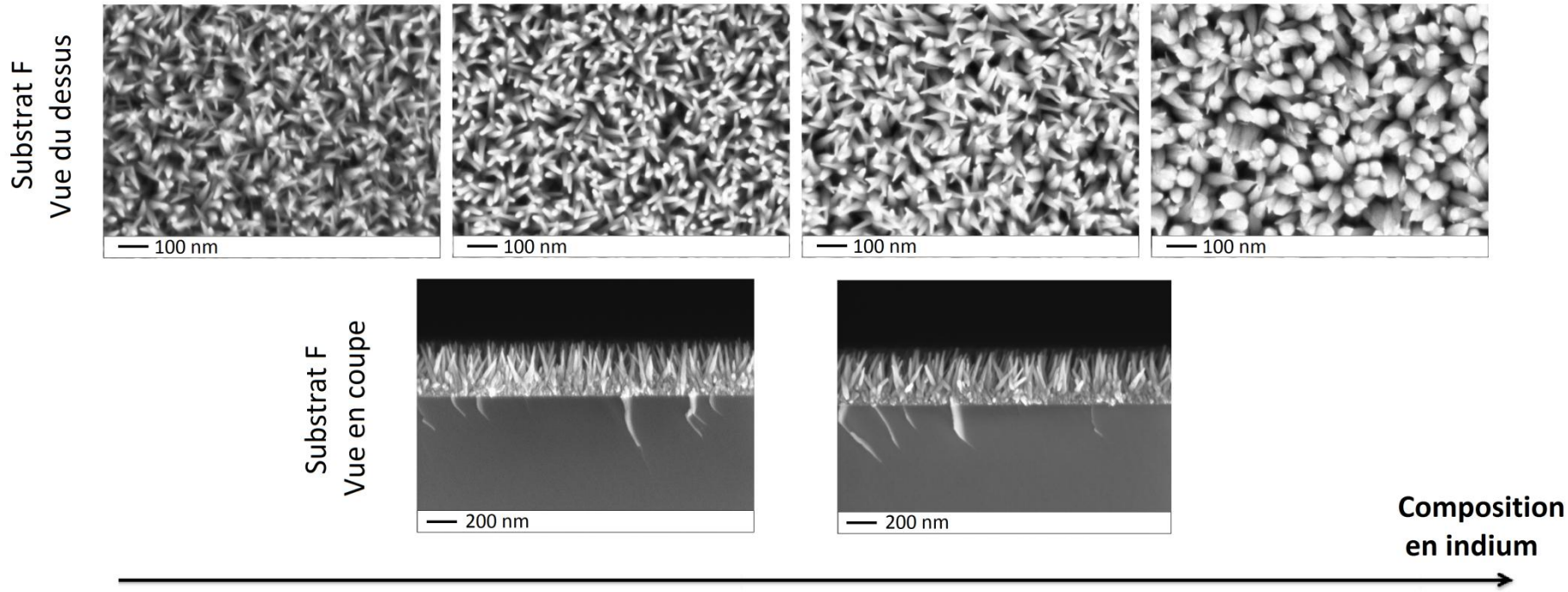


Figure 3.56 - Evolution de la morphologie des fils d'$In_xGa_{1-x}N$ en fonction de la composition en indium le long du gradient de l'échantillon *(expérimentation n° 10.1)*. Ici encore, les fils d'$In_xGa_{1-x}N$ sont de plus en plus fuselés lorsque la composition en indium augmente.

Ces nanofils ont été analysés par HR-TEM. Etant donné qu'ils ont été grattés mécaniquement de manière aléatoire et déposés sur une membrane de carbone, l'analyse porte sur des fils ayant différentes compositions d'indium dont on ne connaît pas la valeur. Des images réalisées sur deux nanofils sont présentées sur la Figure 3.57. Ils possèdent une longueur inférieure à 100 nm ; il s'agit donc à priori de pointes de fils. Le matériau est cristallin et présente des défauts de type fautes d'empilement. La réalisation de transformées de Fourier de l'image pour le fil n°2 met en effet en évidence la présence de deux zones au sein des fils : des zones présentant des défauts (tâches diffuses) et des zones parfaitement ordonnées (tâches ponctuelles). De plus, à fort grandissement (meilleure mise au point), une coquille polycristalline plus ou moins épaisse selon les fils est observée. Des hypothèses concernant la provenance de cette coquille seront proposées au paragraphe suivant, lors de l'analyse des fils de l'expérimentation n°11.2.

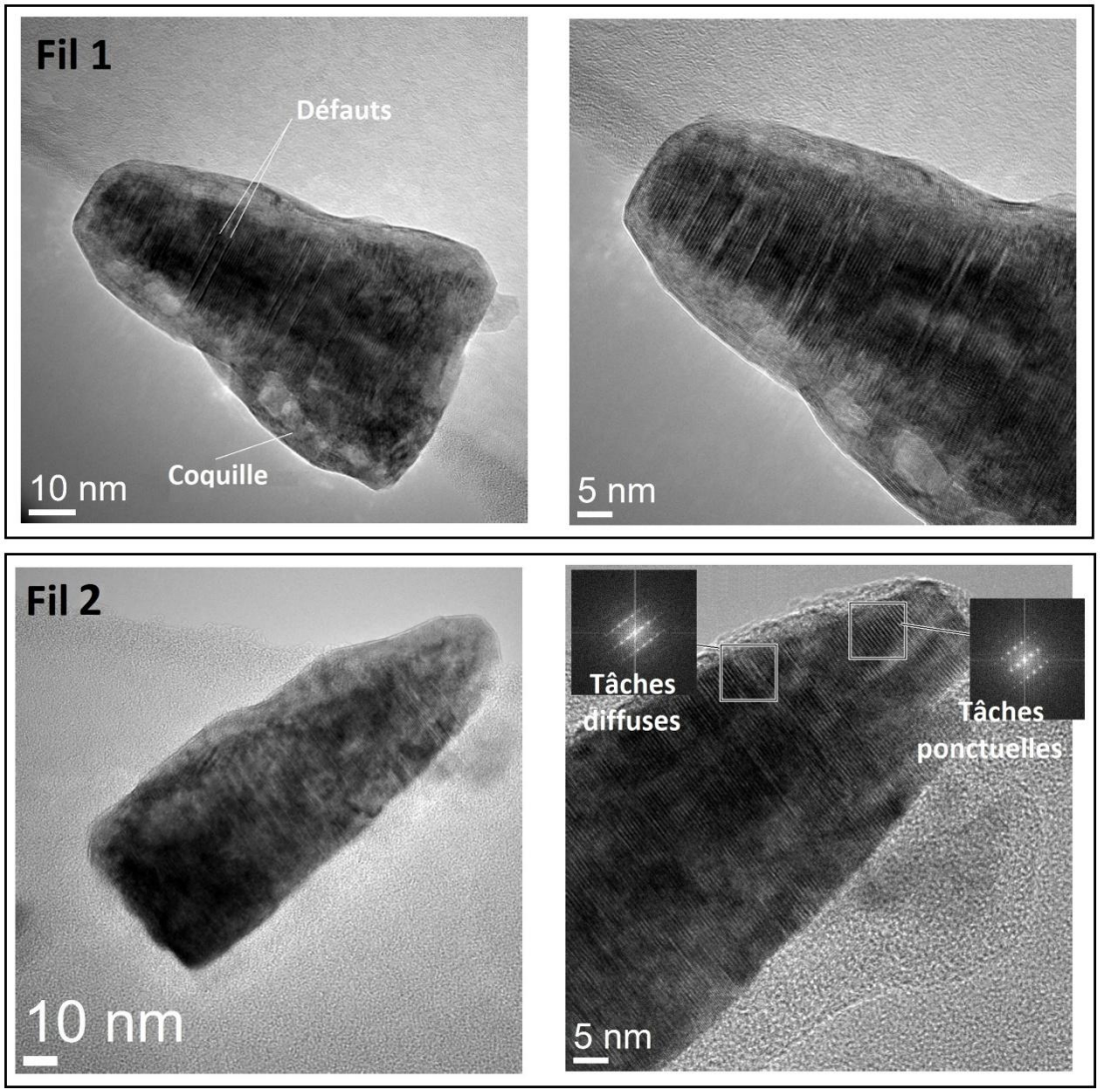


Figure 3.57 - Images HR-TEM réalisées sur deux nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ pour deux grandissements *(expérimentation n°10.1)*.
Une coquille polycristalline est plus ou moins visible selon les fils. Les transformées de Fourier de l'image du fil 2 indiquent que les nanofils fuselés présentent des zones bien ordonnées (tâches ponctuelles) et des zones avec des défauts type fautes d'empilement (tâches diffuses).

Une étude en composition par EDX a été effectuée le long d'une quinzaine de ces mêmes fils, présentant différentes compositions. La tendance observée semble la même pour tous (moins marquée pour les fils riches gallium) : leurs sommets présentent une plus forte composition en gallium (cf. Figure 3.58). L'hypothèse d'une croissance autocatalysée, évoquée au paragraphe 3.3.4.2, est donc ici encore renforcée. Nous noterons, qu'à ce stade de l'étude, il est difficile de faire un lien entre la composition au sommet du fil (composition éventuelle du catalyseur) et composition au sein du fil ; une étude ultérieure à ce manuscrit est proposée.

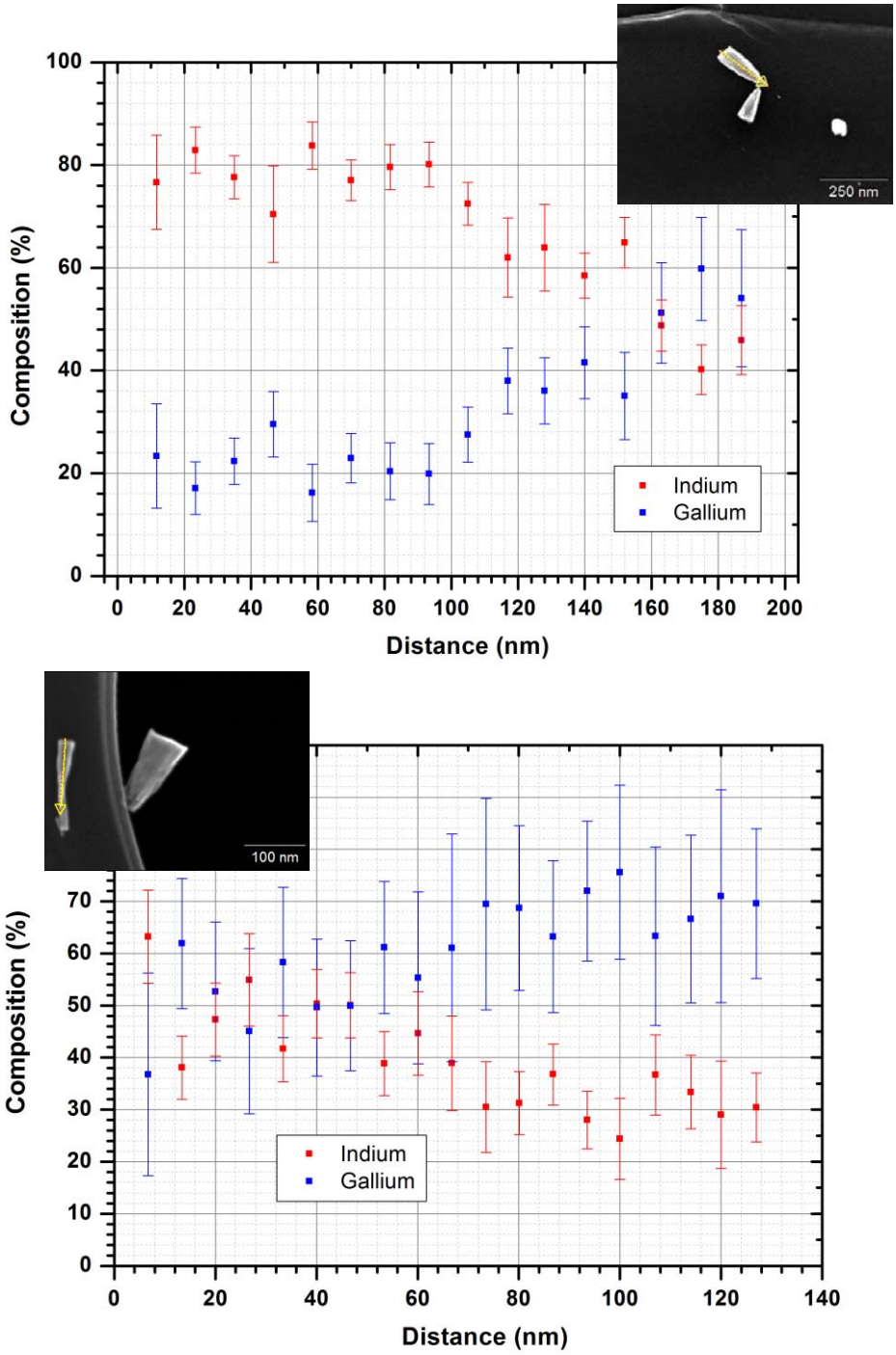


Figure 3.58 - Analyse en composition le long de deux fils d'$In_xGa_{1-x}N$ *(expérimentation n° 10.1)*. Le sommet des fils présente une composition en gallium plus importante que le reste du fil.

Une analyse complémentaire en composition par EDX a également été réalisée pour l'expérimentation n°11.2 (cf. Figure 3.54, fort débit d'HCl sur la source de gallium). Elle permet de bien comprendre la structure du dépôt obtenu sur le silicium : des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ très riches en indium sont épitaxiés sur une couche de GaN (cf. Figure 3.59). Ce sera démontré au paragraphe 3.4.5, ces fils sont épitaxiés seulement en fin de croissance ; deux étapes de croissance ont donc lieu. Nous noterons que la forte augmentation du signal de l'oxygène est lié à la préparation de l'échantillon ; pour réaliser de telles analyses, le dépôt est en effet enrobé d'une résine de SiO_2.

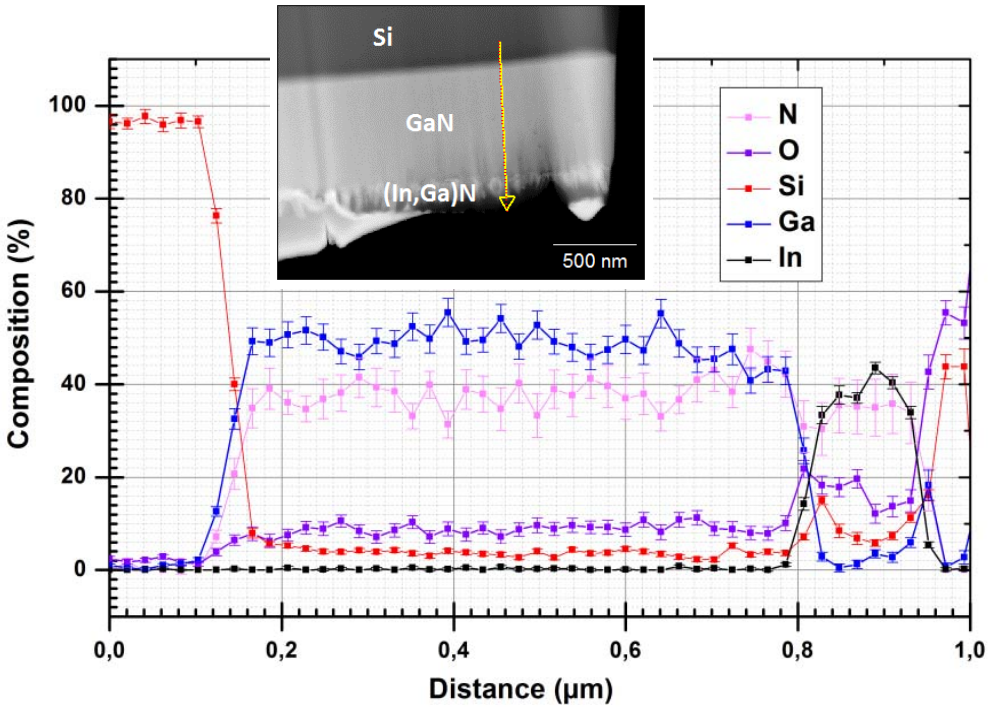


Figure 3.59 - Analyse en composition par EDX réalisée le long du dépôt *(expérimentation n°11.2)*. Les nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ sont épitaxiés au-dessus d'une couche de GaN.

La première étape de croissance consiste en la formation d'une couche de GaN qui rappelle la structure planaire observée au paragraphe 3.4.3 : de l'HCl serait alors présent. En effet, nous nous souvenons que l'augmentation de l'HCl sur la source de gallium implique une augmentation d'HCl résiduel en zone dépôt. Parallèlement, l'augmentation d'H_2 favorise la décomposition d'$InCl_3$ et la création d'HCl (cf. équation 3.3). La sursaturation en phase vapeur de l'InN dans le ternaire est donc réduite (cf. équation 3.63) et le dépôt d'$In_xGa_{1-x}N$ n'est plus favorable. A l'inverse, bien qu'il y ait une augmentation d'HCl et d'H_2 dans la phase vapeur, l'augmentation de GaCl favorise le dépôt du GaN (cf. équation 3.64). De plus, dans l'hypothèse d'une croissance catalysée, l'indium métallique pourrait réagir avec l'HCl pour former un élément chloré suivant la réaction :

$$\mathbf{In_l + HCl_g \leftrightarrow InCl_g + \frac{1}{2}\,H_{2g}} \qquad (3.70)$$

La consommation du catalyseur limiterait alors la formation des fils au détriment d'une couche. Finalement, nous retiendrons que l'augmentation de l'HCl sur la source de gallium inhibe la croissance de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ pour favoriser celle d'une couche de GaN.

Une analyse HR-TEM réalisée au niveau du substrat de silicium indique une interface parfaitement définie avec la couche de GaN dont la structure est polycristalline (cf. Figure 3.60). A la température de croissance utilisée (630 °C), on retrouve donc les mêmes résultats que ceux prédits par la littérature : le GaN est de moins bonne qualité [94], [95] et, comme l'indiquent la Figure 3.53 et la Figure 3.54, il présente une structure colonnaire [96].

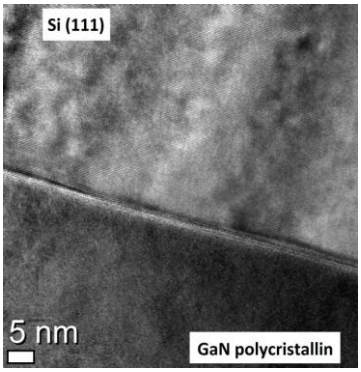


Figure 3.60 - Image HR-TEM de l'interface entre le silicium et la couche de GaN *(expérimentation n° 11.2)*. L'analyse indique que l'interface est bien définie et que le GaN est polycristallin.

La seconde étape de croissance consiste en la formation de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ non fuselés. Ces fils ont été grattés mécaniquement et déposés sur des grilles de carbone ; une analyse HR-TEM plus approfondie a été pratiquée. Les images ainsi que leurs transformées de Fourier indiquent que deux types de fils sont présents sur l'échantillon (cf. Figure 3.61).

Le premier type de fil (fil 1) présente une structure würtzite avec très peu de défauts. A partir de la transformée de Fourier de l'image, il est possible d'extraire le paramètre de maille et donc la composition du matériau : le fil, orienté suivant l'axe de zone $[11\bar{2}0]$, est composé de 71 % d'indium.

Le deuxième type de fil (fil 2) présente quant à lui une coquille. La transformée de Fourier de son image est plus complexe à analyser que pour le fil 1. On distingue :

- d'une part des tâches qui correspondent à de l'$In_xGa_{1-x}N$ épitaxié selon l'axe de zone $[10\bar{1}0]$. Selon la tâche considérée, respectivement notée 0002 ou $11\bar{2}0$, une composition d'indium entre 74 % et 81 % peut être déduite ;
- d'autre part des tâches supplémentaires moins intenses situées sur des cercles : il s'agit donc d'une phase polycristalline. La transformée de Fourier inverse de l'image de ces tâches indique que cette phase provient de la coquille.

L'origine de ces deux populations n'est à ce jour pas connue. Contrairement aux résultats obtenus en MBE et en MOCVD (cf. paragraphes 3.1.1 et 3.1.2), la coquille n'est pas constituée d'$In_xGa_{1-x}N$ (le paramètre de maille calculé étant trop important). Dans notre cas, elle pourrait provenir de l'utilisation de l'indium qui, en s'oxydant, formerait un composé oxydé d'In_2O_3. [80] Cet oxyde cristallise en phase cubique avec un paramètre de maille de 11,12 Å. [97] En remplaçant certains atomes d'indium par du gallium, on conserverait la structure mais avec un paramètre de maille plus petit [98],[99] dont la valeur correspondrait aux distances mesurées, à savoir 9,75 Å. Il s'agirait donc d'une coquille polycristalline d'$(In,Ga)_2O_3$ dont les propriétés optiques indiquent une émission dans le domaine du visible [100].

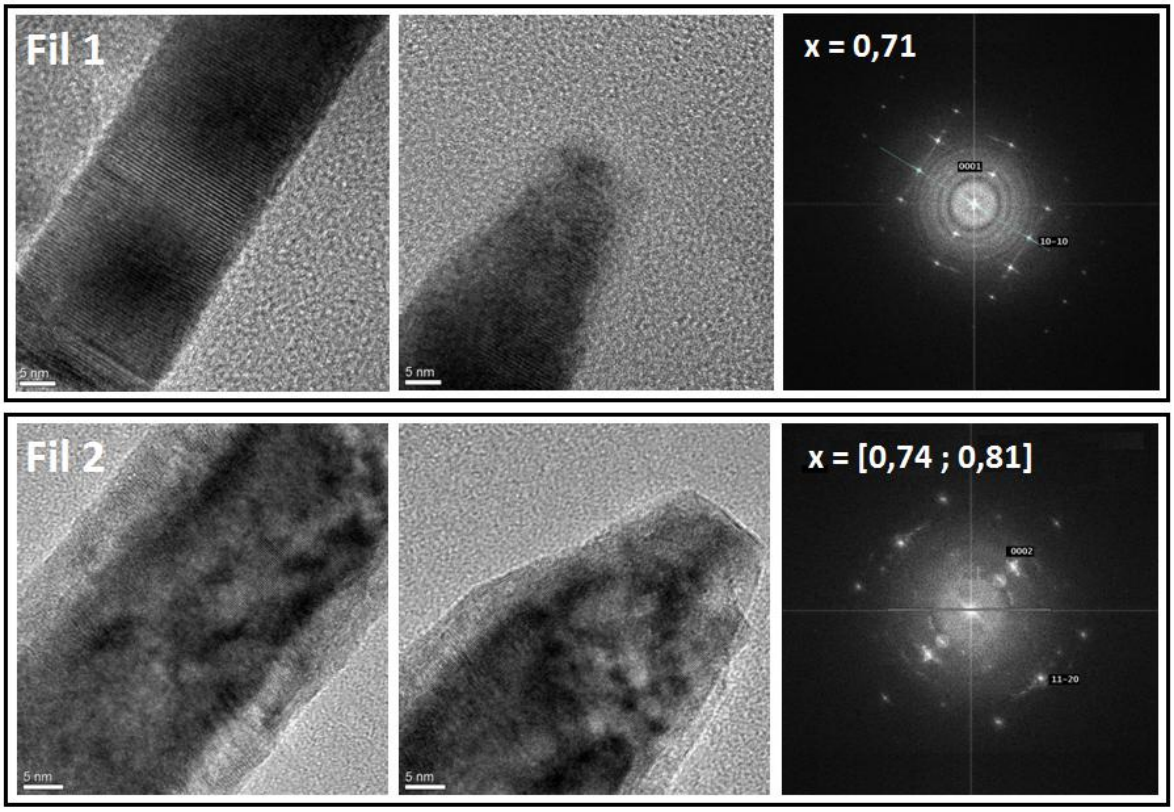


Figure 3.61 - Images HR-TEM du corps et de la pointe des fils d'$In_xGa_{1-x}N$ avec les transformées de Fourier des images du corps des fils *(expérimentation n° 11.2)*.
Deux types de fil à fort taux d'indium sont présents : des fils cristallins avec ou sans coquille.

Une analyse en composition par EDX également réalisée sur le long d'un fil indique une composition homogène à la base du fil sur une centaine de nanomètres (x = 90 ± 10 %) puis une partie plus riche en gallium sur une vingtaine de nanomètres (cf. Figure 3.62). Les écarts de composition d'indium entre les fils de la Figure 3.61 et de la Figure 3.62 sont dus aux inhomogénéité sur le substrat.
En étudiant les fils dispersés (x = 70 %) par imagerie en champ sombre en détection annulaire à grand angle ou *High Angle Annular Dark Field* (HAADF), on constate qu'ils possèdent un sommet avec un contraste différent du reste du fil (cf. Figure 3.63 (a)) : d'après l'étude par cartographie en EDX (cf. Figure 3.63 (b) et (c)), la conclusion est toujours la même : le sommet est riche en gallium.

La modification de l'HCl sur la source de gallium ne modifie donc en rien l'évolution de la composition au sein des fils (composition homogène dans le fil et sommet riche en gallium). Par contre, son augmentation impacte considérablement les propriétés structurales du dépôt : des fils d'$In_xGa_{1-x}N$ non fuselés sont formés sur une couche de GaN polycristalline. C'est bien ce qui avait été observé au paragraphe 3.3.4.2 où, quelle que soit la température de croissance, l'augmentation de l'HCl sur la source de gallium favorisait la formation de fils non fuselés. Nous l'avons introduit en début de cette partie, les fils sont formés en fin de croissance et probablement lorsque l'HCl sur la source de gallium est diminué (diminution d'H_2 et d'HCl). La modification des rapports III_{In} / III ainsi que V / III impacterait donc le fuselage des fils comme dans le cas des travaux de Joyce Hannah [91]. L'étude est à poursuivre pour déterminer les conditions favorables à l'élaboration de tels fils.

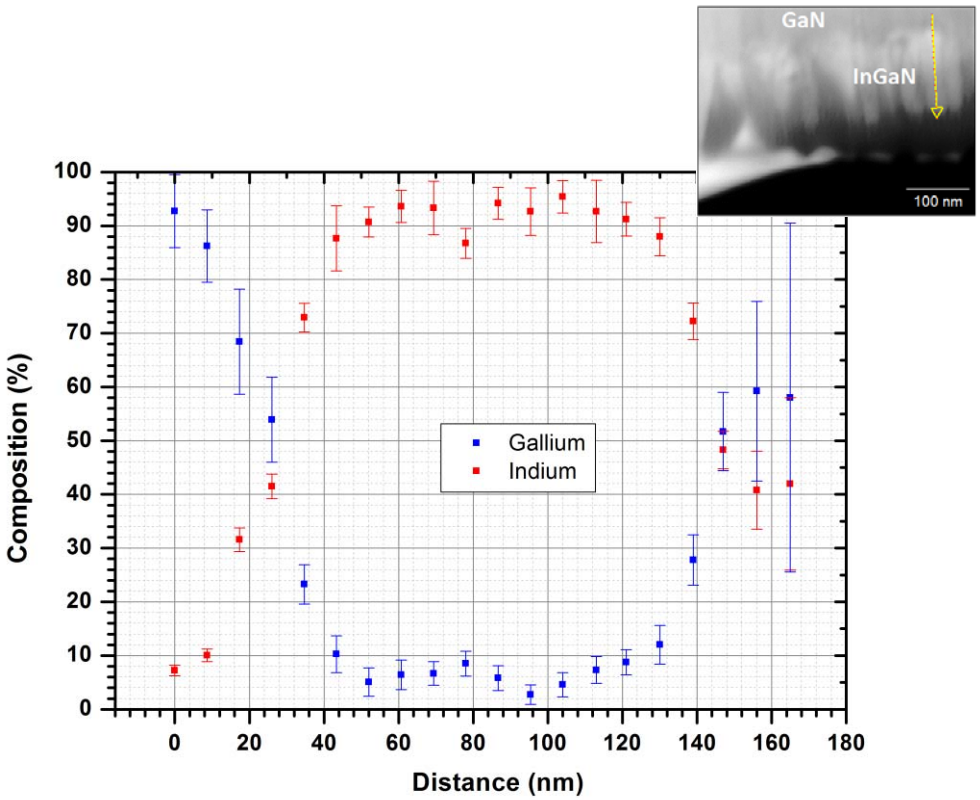


Figure 3.62 - Analyse en composition par EDX réalisée le long d'un nanofil d'$In_xGa_{1-x}N$ *(expérimentation n° 11.2)*.
Le nanofil présente une composition homogène d'environ 90 % d'indium le long du fil puis un sommet enrichi en gallium (x = 40 % environ).

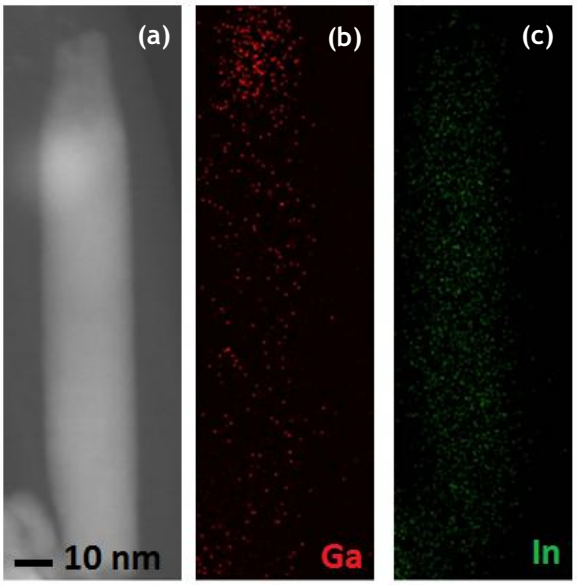


Figure 3.63 - Image HAADF (a) et cartographie réalisée en EDX pour l'élément gallium (b) et indium (c) sur un nanofil d'$In_xGa_{1-x}N$ *(expérimentation n° 11.2)*.
Un enrichissement en gallium est observé sur le sommet du fil.

3.4.4.2 Etude des propriétés optiques des nanofils

Etant donnée la limite imposée par le domaine de fonctionnement de la caméra CCD, une étude des propriétés optiques n'a pu être menée sur les nanofils de l'expérimentation n°11.2, qui présente une concentration en indium trop élevée (cf. Figure 3.54, fort débit d'HCl sur la source de gallium). L'étude ne porte donc que sur les nanofils de l'expérimentation n°10.1 (cf. Figure 3.53, faible débit d'HCl sur la source de gallium). Sachant qu'une composition complète en indium a été obtenue sur cet échantillon (cf. paragraphe 3.4.4.1), une comparaison avec l'expérimentation n°6.1 et les travaux de Kuykendall *et al.* [58] est proposée (cf. paragraphe 3.3.5.2).

Le long de l'échantillon de l'expérimentation n°10.1 (cf. Figure 3.55), une mesure par photoluminescence à été réalisée (cf. Figure 3.64). Les spectres indiquent une évolution du pic principal de l'émission lumineuse entre 450 nm et 700 nm avec l'augmentation de composition en indium, similaire à celle de l'expérimentation n°6.1.

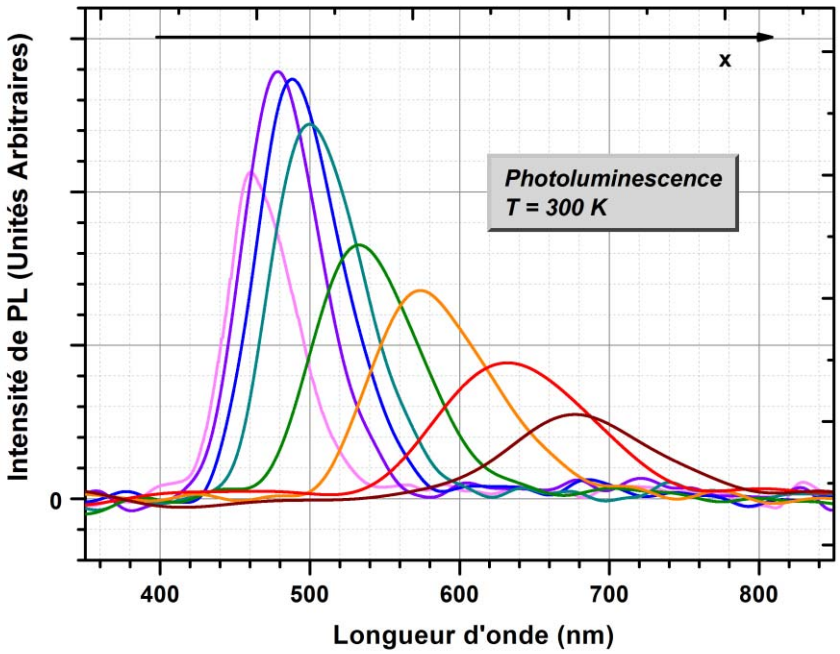


Figure 3.64 - Spectres de photoluminescence obtenus le long de l'échantillon *(expérimentation n° 10.1)*. Un décalage vers les grandes longueurs est observé lorsque la composition en indium augmente.

Pour ces différents pics, la largeur à mi-hauteur (FWMH) a été tracée sur la Figure 3.65. Elle est du même ordre de grandeur que l'expérimentation n°6.1 puisqu'elle évolue entre 50 et 120 nm. La légère diminution des valeurs peut éventuellement être expliquée par l'amélioration du gradient en composition sur l'échantillon. En limitant la variation en indium entre les fils, l'élargissement des pics serait en effet diminué. Cela expliquerait aussi la différence observée avec les résultats de Kuykendall *et al.* [58] : les variantes techniques de mesure d'optique (taille du spot laser et / ou collecte de PL) impliquent la détection de photoluminescence d'un nombre de fils plus ou moins important. En considérant que Kuykendall *et al.* [58] effectuent leurs mesures sur plus de fils (donc à priori sur plus de compositions d'indium), la largeur à mi-hauteur des pics serait plus importante.

L'intensité maximale de l'émission lumineuse en PL en fonction de la longueur d'onde a également été tracée sur la Figure 3.66. Il est intéressant de constater que le maximum de la courbe se décale vers les faibles longueurs d'onde et que l'élargissement de la courbe est plus faible pour l'échantillon de l'expérimentation n°10.1. Il est néanmoins difficile de conclure quant à la raison de ces changements étant donné que les conditions de croissance en terme de rapport en éléments III et en température ne sont pas les mêmes (cf. Annexe 1). Cependant, en prenant aussi en compte les résultats de Kuykendall *et al.* [58], une tendance semble se dégager avec la température de croissance. En effet, comme reporté dans le Tableau 3.6, lorsque la température de croissance augmente, la longueur d'onde du maximum d'intensité se décale vers les faibles longueurs d'onde. Il se pourrait que la température joue un rôle sur les défauts du matériau (dislocations et fautes d'empilement) et / ou sur les ségrégations d'indium. Etant donné que la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$ est favorable à plus basse température de croissance que celle du GaN, plus la température serait abaissée et plus le maximum d'intensité du pic principal se décalerait vers les grandes longueurs d'onde. L'étude optique de l'obtention de la composition complète sur plusieurs échantillons épitaxiés à différentes températures de croissance serait alors intéressante. Cette hypothèse n'explique cependant pas les différences d'élargissement des courbes ; aucune explication n'est donnée à ce jour, une étude ultérieure à ce manuscrit est proposée.

	N° expérimentation	Température de croissance	Longueur d'onde l_{max}
Issus de [58]	-	550 °C	550 nm
Issus de cette étude	6.1	630 °C	525 nm
	10.1	660 °C	470 nm

Tableau 3.6 - Correspondance entre la température de croissance et la longueur d'onde du pic principal de PL dont l'intensité est maximale.
En abaissant la température de croissance, le maximum d'intensité lumineuse serait décalé aux plus grandes longueurs d'onde.

Une étude de PL en température a finalement été effectuée par Benjamin Damilano au CHREA (et confirmée par des mesures à l'Institut Pascal) sur l'échantillon de l'expérimentation n°10.1. L'intensité intégrée des principaux pics est reportée sur la Figure 3.67. Elle a été normalisée à 1 pour une température de 20 K. Pour une longueur d'onde d'émission de 580 nm à 300 K, le rapport entre les intensités à 20 K et à 300 K est de 30 %. Dans le cas d'études de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ épitaxiés par MBE sous forme d'hétérostructures quantiques axiales, Chang *et al.* [23] ont démontré, pour une longueur d'onde d'émission de 580 nm à 300 K, un rapport entre les intensités à 10 K et à 300 K atteignant 45 %. Dans le cas de simples structures (croissance directe de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$), les meilleurs résultats reportés à ma connaissance sont ceux de Ebaid *et al.* [48] : ils obtiennent un rapport de 23 % à 450 nm et de 10 % à 550 nm. Les résultats présentés dans cette étude se placent donc au premier rang de l'état de l'art mondial pour les nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$.

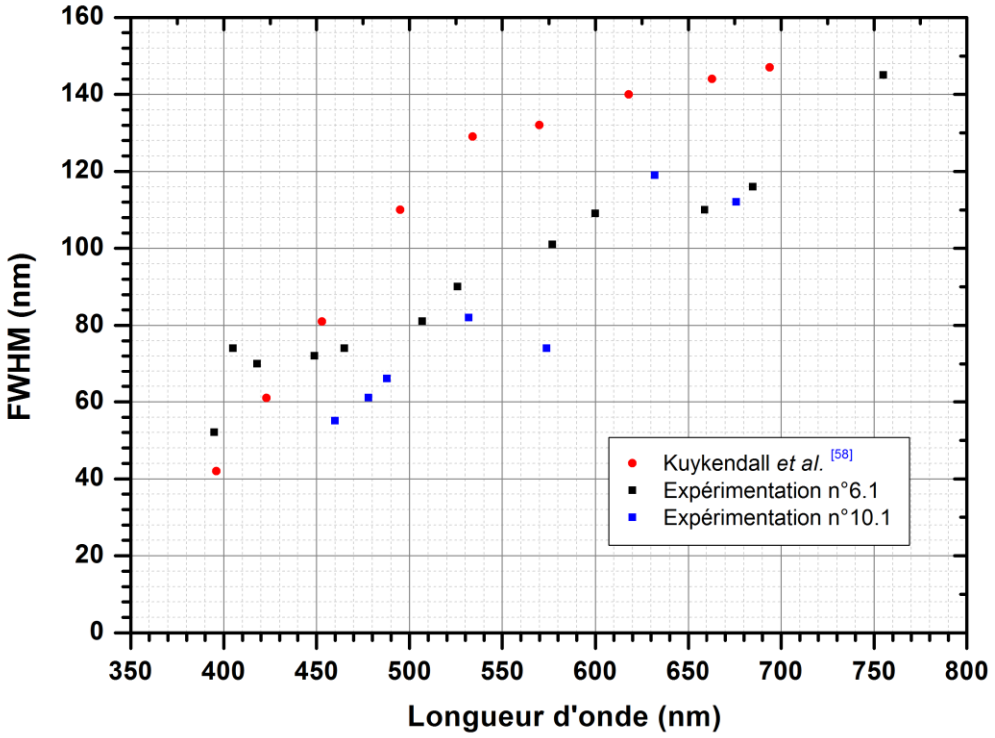


Figure 3.65 - Comparaison de l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la longueur d'onde du pic principal d'émission entre les expérimentations n°6.1 et n°10.1 et l'étude de Kuykendall *et al.* [58].
Les ordres de grandeur des largeurs à mi-hauteur sont les mêmes pour tous les nanofils étudiés.

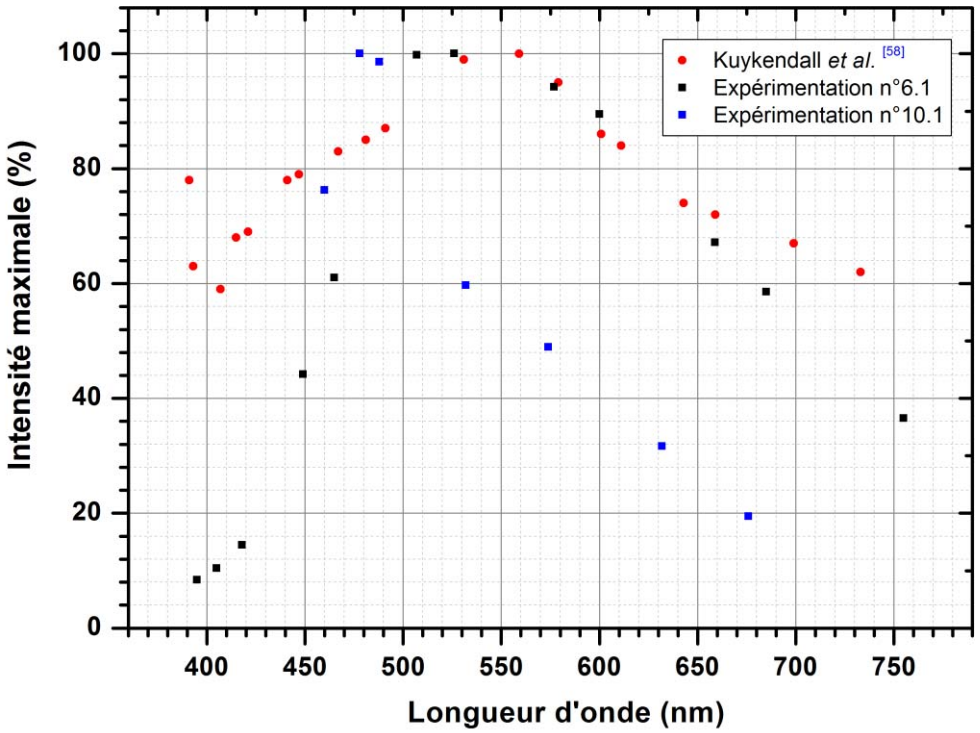


Figure 3.66 - Comparaison de l'intensité maximale et normalisée des pics principaux en fonction de la longueur d'onde entre les expérimentations n°6.1 et n°10.1 et l'étude de Kuykendall *et al.* [58].
Un décalage du maximum d'intensité en longueur d'onde est observable selon les nanofils étudiés.

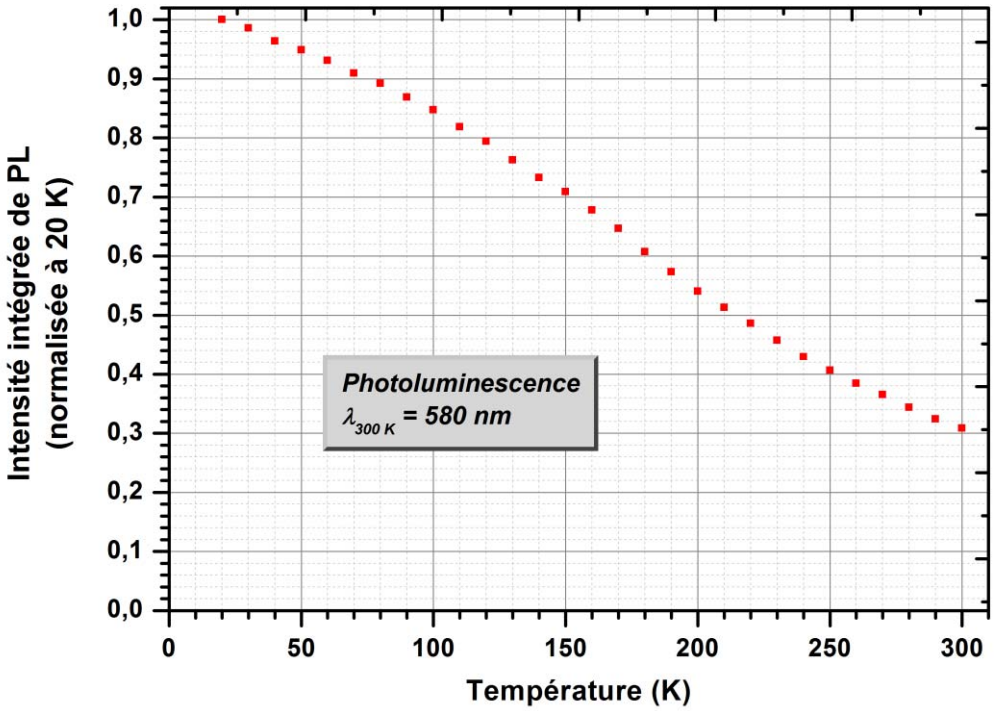


Figure 3.67 - Evolution de l'intensité intégrée de photoluminescence en fonction de la température *(expérimentation n°10.1)*.
Un rapport d'intensités entre 20 K et 300 K de 30 % est obtenu pour une longueur d'onde de 580 nm.

3.4.5 Impact du temps de croissance

L'impact du temps de croissance sur la morphologie des dépôts a été étudié pour trois valeurs différentes de débits d'HCl sur la source de gallium (série d'expérimentations n°12, n°13 et n°14). Pour rappel, à faible débit, des fils sont observés tandis qu'à fort débit une couche de GaN est présente sous les fils.

Aux faibles débits d'HCl sur la source de gallium (série d'expérimentations n°12 et n°13), comme l'indiquent la Figure 3.68 et la Figure 3.69, l'augmentation du temps de croissance a permis d'accroître la taille des nanofils. En effet, alors que les images de l'expérimentation n°12 indiquent clairement une augmentation de la longueur des fils avec le temps de croissance, l'expérimentation n°13, qui montrent un enchevêtrement des fils pour un temps de croissance de 45 minutes (cf. Figure 3.69, vue du dessus) et un amas de nanofils coalescés sur la base du dépôt (cf. Figure 3.69, vue sur la tranche) témoigne d'une croissance latérale.

Au plus fort débit d'HCl sur la source de gallium (séries d'expérimentations n°14), les résultats sont tout autre. Nous avons vu au paragraphe 3.4.4.1 que lorsque ce débit est suffisamment augmenté, une couche 2D de GaN est présente sous les nanofils. Quand le temps de croissance est augmenté, seule la couche s'épaissit avec le temps ; les nanofils présentent la même longueur avec une densité plus ou moins importante (cf. Figure 3.70). Il semblerait donc que, dans ces conditions, les fils ne soient épitaxiés qu'en fin de croissance, lorsque l'HCl sur la source de gallium est coupé.

Une étude de PL sur un nanofil unique de l'échantillon de l'expérimentation n°12.2 a été réalisée. Du fait de leur longueur trop faible (300 nm), aucune émission n'a malheureusement été détectée.

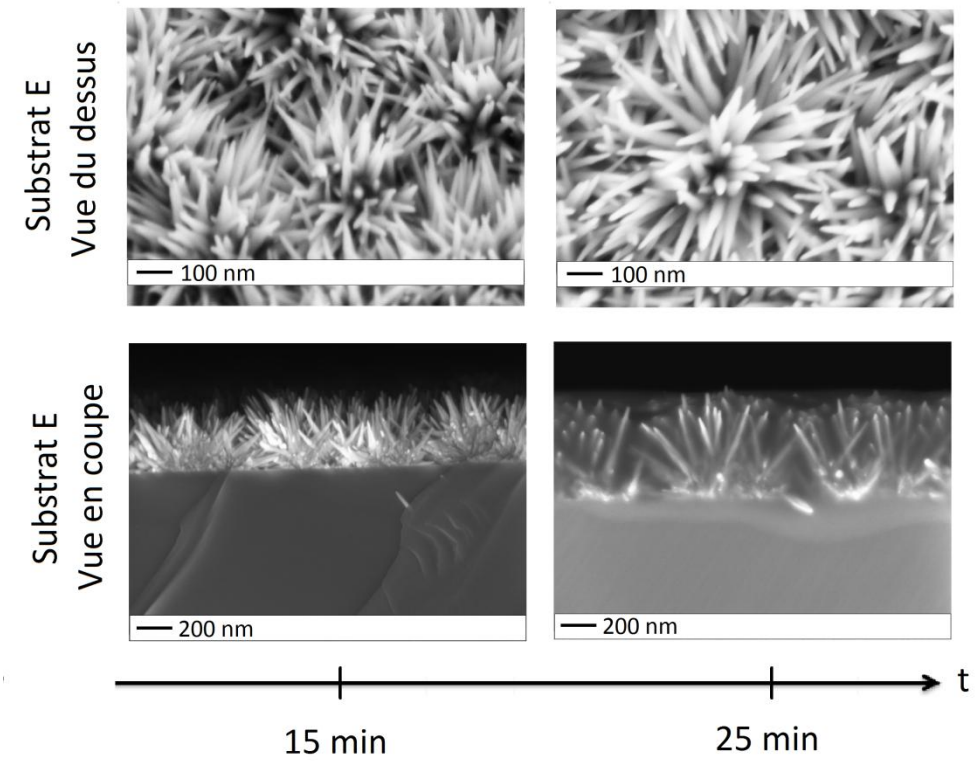


Figure 3.68 - Impact du temps de croissance sur la morphologie du dépôt *(série d'expérimentations n° 12)*. En augmentant le temps de croissance, les fils présentent une longueur plus importante.

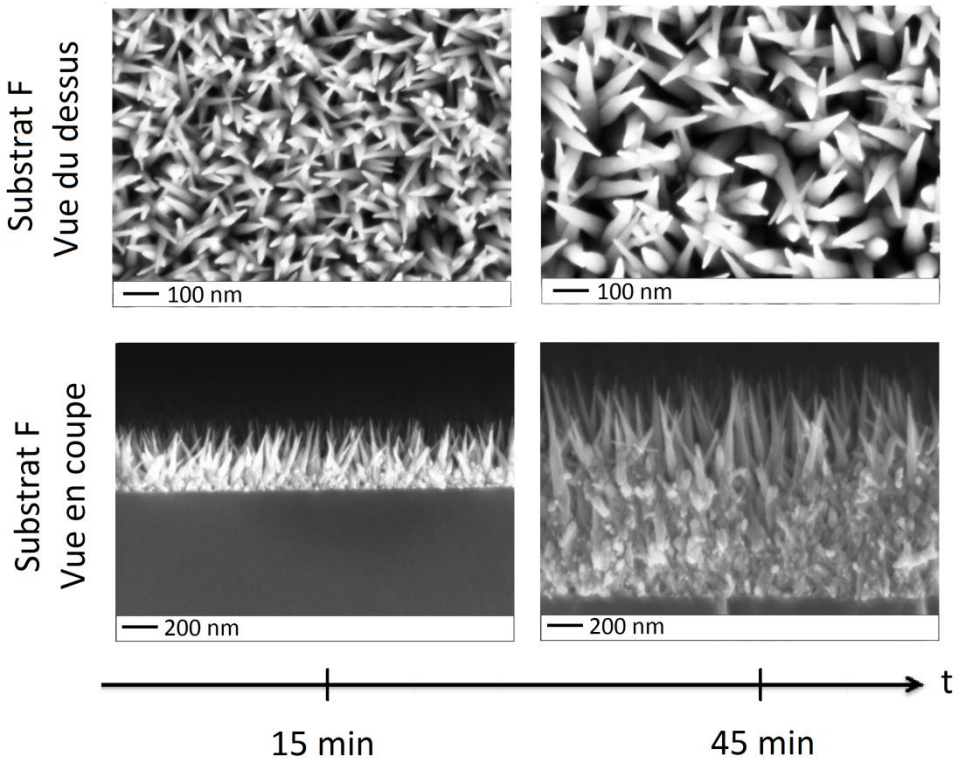


Figure 3.69 - Impact du temps de croissance sur la morphologie du dépôt *(série d'expérimentations n° 13)*. En augmentant le temps de croissance, la longueur et le diamètre des nanofils deviennent de plus en plus importants. Ces derniers finissent par s'enchevêtrer : une croissance latérale a donc lieu.

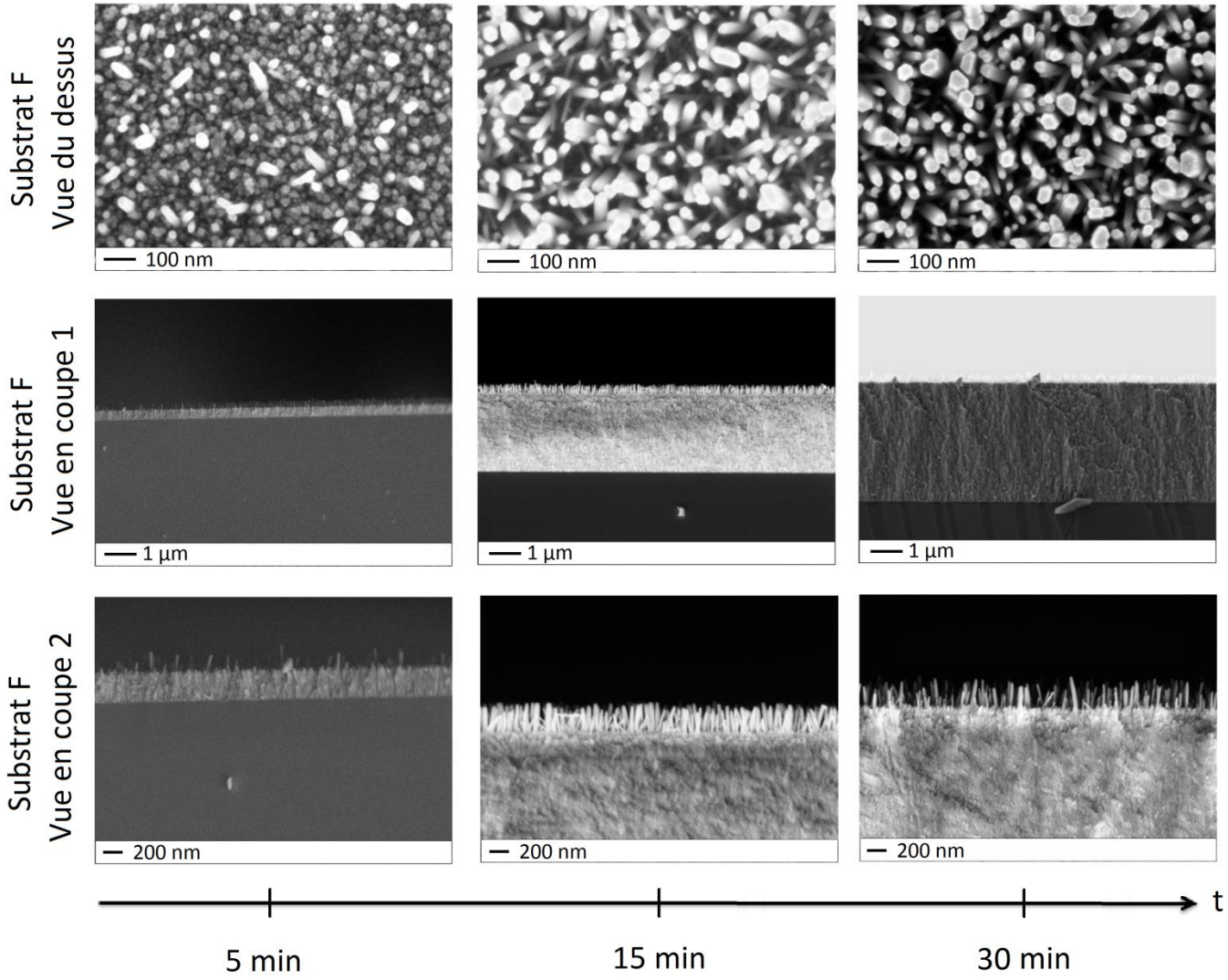


Figure 3.70 - Impact du temps de croissance sur la morphologie du dépôt *(série d'expérimentations n° 14)*.

En augmentant le temps de croissance, la couche de GaN s'épaissit tandis que la longueur des fils reste la même : les fils sont épitaxiés en fin de croissance.

3.4.6 Discussion - mécanisme de croissance des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ en HVPE

A ma connaissance, le mécanisme de croissance des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ en HVPE n'a pas encore été discuté dans la littérature. Les travaux issus de cette thèse (cf. paragraphes 3.3 et 3.4) permettent d'apporter des éléments de réponse. La croissance semble en effet gouvernée par un mécanisme d'autocatalyse fortement dépendant de la température de croissance et des rapports d'éléments III_{In} / III et V / III. Des hypothèses sur le processus d'épitaxie mis en jeu sont proposées.

3.4.6.1 Hypothèses d'une croissance autocatalysée

Plusieurs points de l'étude semblent montrer que la croissance des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ est autocatalysée. Pour rappel :

- une grande qualité cristalline est obtenue (cf. Figure 3.61, fil n°1);
- la croissance est réalisable sur tout type de substrat ;
- le sommet du fil est enrichi en gallium par rapport au reste du fil (cf. Figure 3.63) ;
- pour des conditions de croissance riches en HCl sur la source de gallium, lorsque la température de croissance augmente, la densité de fils diminue (cf. Figure 3.31) ;
- une morphologie plus ou moins fuselée des nanofils est observable selon leur composition en indium (cf. Figure 3.36) ;
- une croissance axiale et latérale sont obtenues simultanément (cf. Figure 3.69).

Les analyses post-croissance n'indiquent pas la présence de gouttes métalliques au sommet des fils. L'identification de la nature et de la composition du catalyseur est par conséquent difficile à établir en HVPE en l'absence de techniques de caractérisation in-situ comme le propose la MBE. Cependant, en considérant les espèces en éléments III, il est possible de proposer une hypothèse. Comme l'indique la Figure 3.71, quelle que soit la composition en indium, l'alliage Ga - In est toujours liquide au-dessus de 157 °C. Aux températures de croissance utilisées pour l'$In_xGa_{1-x}N$, des gouttes métalliques pourraient donc être présentes à la surface des échantillons ; elles formeraient le catalyseur.

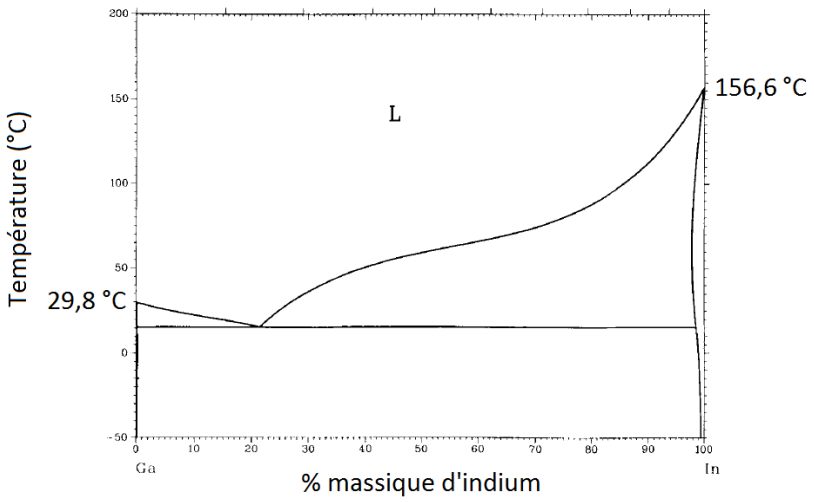


Figure 3.71 - Diagramme de phase du binaire Ga - In. Issue de [101]
Au-delà de 157 °C, quelle que soit la composition du binaire, le système est sous forme liquide.

En termes de mécanisme de croissance, nous proposons quatre principales étapes pour épitaxier les nanofils. Une première étape consiste en l'adsorption des espèces chlorées sous forme gazeuse et en leur déchloruration (cf. [52], [94], [102] pour plus de détails sur les mécanismes de déchloruration). Ces espèces forment alors un alliage Ga - In liquide dans une seconde étape. Une troisième étape repose sur la croissance vapeur-liquide-solide (VLS) avec les éléments III et V apportés sous forme gazeuse. En fin d'expérimentation, l'arrêt des précurseurs en éléments III et l'apport maintenu en élément V amènent à la quatrième étape : la consommation de la goutte forme un sommet de fils pointu possédant une composition différente du reste du fil (cf. Figure 3.72).

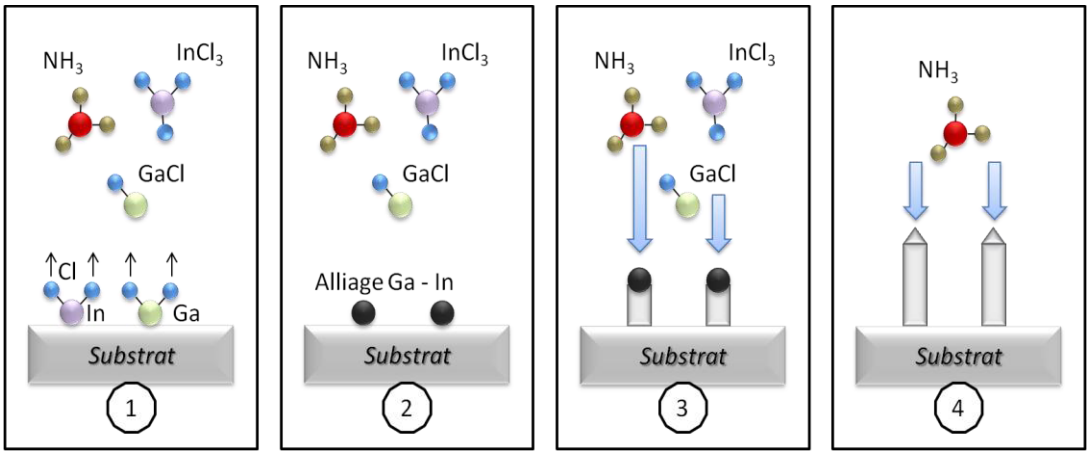


Figure 3.72 - Représentation schématique du mécanisme de croissance mis en jeu lors de la croissance de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ par HVPE.
Les éléments III s'adsorbent sur la surface du substrat ; après déchloruration, un alliage Ga-In se forme et la croissance par VLS a lieu. En fin d'expérimentation, le catalyseur se consomme avec l'apport en éléments V induisant une composition au sommet du fil différente du reste du fil.

3.4.6.2 Hypothèses sur la correspondance composition / morphologie des fils

Afin d'effectuer un lien entre la composition et la morphologie des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ (notamment le fuselage), les résultats liés à l'influence des paramètres de croissance étudiés précédemment sont synthétisés dans le Tableau 3.7.

Nous avons vu que la variation d'éléments III_{In} impacte la composition des fils et / ou leur fuselage : pour une température de croissance donnée, en augmentant l'apport d'$InCl_3$ dans la phase vapeur, la composition en indium et le diamètre moyen des fils augmentent.

De manière opposée, l'augmentation de la température de croissance défavorise l'incorporation d'indium et diminue le diamètre moyen des fils.

L'augmentation des éléments V dans la phase vapeur induit la croissance de fils plus fuselés.

Enfin, bien qu'il reste à le démontrer sur des fils possédant une faible composition en indium, l'augmentation d'HCl sur la source de gallium (HCl_{Ga}) améliore le fuselage des fils. D'après les études de l'impact de l'HCl additionnel (HCl_{add}) (cf. paragraphe 3.4.3) et du temps de croissance (cf. paragraphe 3.4.5), ces fils ne sont épitaxiés qu'en fin d'expérimentation. C'est donc en modifiant les rapports en éléments III_{In} / III et / ou en éléments V / III que le contrôle de la morphologie et de la densité des fils peut être réalisé. Les expérimentations qui seront menées ultérieurement à cette

thèse devront alors déterminer les conditions de croissance de cette fin d'expérimentation. Néanmoins, une hypothèse peut être avancée. Etant donné que les éléments III sont en plus faible concentration que les éléments V en fin de croissance, il serait préférable de travailler à fort rapport V / III pour diminuer le fuselage. Or, ces résultats ne corrèlent pas ceux obtenus sur la Figure 3.50 (impact de l'élément V). L'absence de fuselage vient donc du fait que, pour un même rapport V / III, un des éléments III est en plus faible quantité que l'autre. En toute logique, en augmentant l'HCl sur la source de gallium, on augmente le GaCl par rapport à l'$InCl_3$; pour diminuer le fuselage, il faut alors diminuer le rapport III_{In} / III. Ces résultats rejoignent les observations, dans le cas uniquement du ternaire, de la Figure 3.36 et de la Figure 3.45. On conclut donc ici que l'augmentation de l'élément III_{In} favorise le fuselage des fils.

Paramètre impactant	**Observations lorsque le paramètre augmente**		**Figure(s)**
	Sur la composition	**Sur la morphologie**	
III_{In}	L'indium augmente	Le diamètre moyen des fils augmente	Figure 3.36
Température de croissance	L'indium diminue	Le diamètre moyen des fils diminue	Figure 3.45
V		Le fuselage des fils augmente	Figure 3.50
HCl_{Ga}	Formation de fils d'$In_xGa_{1-x}N$ non fuselés sur une couche de GaN		Figure 3.53 Figure 3.54
HCl_{add}	Formation d'une couche de GaN (sans fil)		Figure 3.51 Figure 3.52
Temps de croissance (à faible débit d'HCl_{Ga})		Augmentation de la longueur et du diamètre des fils	Figure 3.68 Figure 3.69
Temps de croissance (à fort débit d'HCl_{Ga})		Augmentation de l'épaisseur de la couche (fils identiques)	Figure 3.70

Tableau 3.7 - Récapitulatif de l'impact des paramètres de croissance étudiés sur la composition et la morphologie des fils.

A partir de ces observations et en s'appuyant sur l'étude de l'impact du temps de croissance à faible débit d'HCl sur la source de gallium, un mécanisme de croissance reliant la composition à la morphologie des fils peut être proposé. Si l'on considère la croissance du ternaire, deux modes de croissance ont lieu simultanément : une croissance latérale vapeur-solide (VS) et une croissance VLS. On peut supposer qu'un équilibre entre la composition de la goutte et de la phase vapeur s'établit ; l'excès d'$InCl_3$ dans la phase vapeur participe alors à la croissance latérale et donc au fuselage des fils (cf. Figure 3.73). En augmentant l'apport en éléments III_{In}, les fils deviennent alors de plus en plus fuselés. Néanmoins, cela n'explique pas le fait que les fils (quasi-binaires) très riches

en indium ne soient pas (ou peu) fuselés. Aucune explication n'est donnée à ce jour ; des études théoriques et expérimentales (grâce à la mise en place d'un nouveau four pour la source d'indium) complémentaires sont nécessaires. En termes d'expérimentations, une étude à faible taux d'éléments III_{In} devra être réalisée pour limiter le fuselage des fils.

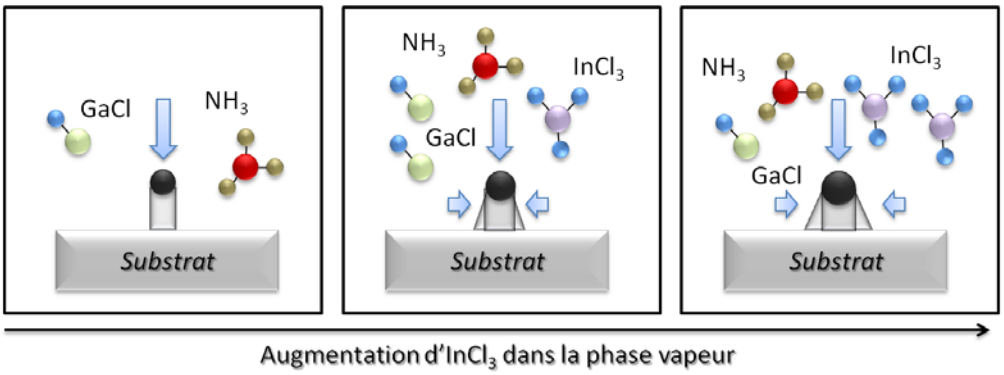


Figure 3.73 - Représentation schématique des différences de morphologie observées lors de la croissance de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ par HVPE.
Pour le ternaire, l'augmentation en indium favorise la croissance latérale et donc le fuselage des fils.

3.4.7 Résumé du contrôle de la composition et de la morphologie des fils

L'étude de l'impact des paramètres de croissance a permis de montrer que la composition en indium dans les nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ épitaxiés par HVPE peut être contrôlée grâce à la température de croissance. La modification du flux d'HCl sur la source de gallium a quant à elle permis d'obtenir des nanofils non fuselés. Un mécanisme de croissance est discuté.
Les résultats confirment que la HVPE est une technique de croissance prometteuse : des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ à forte composition homogène d'indium (excepté au sommet) ont été obtenus. Les mesures optiques indiquent un rapport d'intensités de PL entre 300 K et 20 K record de 30 %.

3.5 Application aux diodes électroluminescentes

Une première approche d'élaboration de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ a été développée dans ce Chapitre. Mais, comment intégrer ces fils dans les diodes électroluminescentes, quels sont aujourd'hui les verrous technologiques et comment les lever ?
De nombreuses étapes technologiques sont encore à considérer avant l'intégration des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ épitaxiés par HVPE dans les DELs. Néanmoins, au vu de l'important rapport d'intensités de PL entre 10 K et 300 K (cf. paragraphe 3.4.4.2), les nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ pourraient être, dans un premier temps, directement contactés. Pour ce faire, une reprise de croissance de GaN dopé p est nécessaire, le contact de type n étant consécutif de la croissance directe des nanofils sur silicium. Différentes problématiques et voies d'amélioration sont alors à considérer :

- la densité de fils est trop importante : il faudrait donc contrôler le nombre de fils auto-organisés sur un même substrat en jouant sur les rapports de gaz et / ou sur l'HCl additionnel (cf. paragraphe 3.4.4) ;

- la longueur des nanofils est trop faible. En diminuant la densité de fils et étant donnée la faible vitesse latérale, il serait possible d'obtenir des fils d'un micron de long sans qu'il y ait coalescence ;
- la morphologie des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ est trop fuselée, notamment pour de fortes compositions d'indium : une étude plus approfondie sur les rapports en éléments III et en éléments V pourrait apporter des réponses ;
- une coquille polycristalline d'$(In,Ga)_2O_3$ est présente sur certains fils et devrait dégrader les propriétés des fils. La compréhension de sa nature semble donc indispensable pour éviter sa formation ;
- une reprise de croissance de GaN dopé p par MOCVD nécessite un recuit pour l'activation du magnésium. [103] Ce recuit pourrait alors diminuer la composition en indium (du fait de sa migration) des fils préalablement épitaxiés. En réalité, cette problématique n'en est pas une étant donné qu'une incorporation en indium a atteint 100 % et que le recuit permettrait d'obtenir des compositions en indium inférieures mais suffisantes pour les DELs. De plus, comme l'ont démontré Hahn *et al.* [104] et Zhang *et al.* [21], ce recuit permettrait surtout d'améliorer la qualité optique des fils et représenterait donc un avantage ;
- afin d'éviter les fluctuations de longueur et de diamètre des fils (cf. paragraphe 2.1.1), la recherche d'un matériau permettant la croissance sélective et organisée de fils est indispensable.

Dans le cadre du Laboratoire d'Excellence GaNeX, un nouveau projet de thèse, partagé entre deux laboratoires de recherche (Institut Pascal et CEA-LETI), permettra de répondre à ces questions à partir d'Octobre 2016.

3.6 Conclusion du Chapitre 3

La croissance de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ n'est que très peu rapportée dans le monde. Ce chapitre présente tout d'abord l'état de l'art existant avec les méthodes conventionnelles de croissance (MBE, MOCVD et HVPE). Dans un second temps, une étude thermodynamique a permis de démontrer l'intérêt de l'utilisation des précurseurs $InCl_3$ et GaCl et de déterminer les conditions favorables pour la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$. La mise en place et le développement du procédé de dépôt par HVPE ont alors donné lieu à l'obtention de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$; la composition complète en indium le long d'un unique échantillon a été rapportée pour la première fois avec l'utilisation d'$InCl_3$ et de GaCl. L'optimisation du positionnement des échantillons par rapport à l'arrivée du flux d'indium couplée à une étude des paramètres de croissance a également permis d'ouvrir de nouvelles perspectives quant au contrôle de la composition et de la morphologie des fils. Des hypothèses concernant le mécanisme de croissance de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ par HVPE sont finalement proposées. Un futur travail de thèse permettra très probablement d'intégrer ces fils dans des dispositifs électroluminescents.

Bibliographie du Chapitre 3

[1] S. Valdueza-Felip, E. Bellet-Amalric, A. Nunez-Cascajero, Y. Wang, M. Chauvat, P. Ruterana, S. Pouget, K. Lorenz, E. Alves, and E. Monroy, "High In-content InGaN layers synthesized by plasma-assisted molecular-beam epitaxy: Growth conditions , strain relaxation , and In incorporation kinetics," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, p. 233504, 2014.

[2] P. Aseev, P. E. D. S. Rodriguez, V. J. Gómez, H. Alvi, J. M. Mánuel, F. M. Morales, J. J. Jiménez, R. García, A. Senichev, C. Lienau, E. Calleja, and R. Nötzel, "Near-infrared emitting In-rich InGaN layers grown directly on Si : Towards the whole composition range," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, p. 072102, 2015.

[3] T. Shioda, M. Sugiyama, Y. Shimogaki, and Y. Nakano, "Selective area metal-organic vapor-phase epitaxy of InN , GaN and InGaN covering whole composition range," *J. Cryst. Growth*, vol. 311, pp. 2809–2812, 2009.

[4] B. Damilano and B. Gil, "Yellow–red emission from (Ga,In)N heterostructures," *J. Appl. Phys. D*, vol. 48, p. 403001, 2015.

[5] G. Orsal, Y. El Gmili, N. Fressengeas, J. Streque, R. Djerboub, T. Moudakir, S. Sundaram, A. Ougazzaden, and J. P. Salvestrini, "Bandgap energy bowing parameter of strained and relaxed InGaN layers," *Opt. Mater. Express*, vol. 4, no. 5, pp. 1030–1041, 2014.

[6] Z. Liliental-Weber, K. M. Yu, M. Hawkridge, S. Bedair, A. E. Berman, A. Emara, D. R. Khanal, J. Wu, J. Domagala, and J. Bak-Misiuk, "Structural perfection of InGaN layers and its relation to photoluminescence," *Phys. Status Solidi C*, vol. 6, no. 12, pp. 2626–2631, Dec. 2009.

[7] Y.-H. Ra, R. Wang, S. Y. Woo, M. Djavid, S. M. Sadaf, J. Lee, G. A. Botton, and Z. Mi, "Full-Color Single Nanowire Pixels for Projection Displays," *Nano Lett.*, vol. 16, pp. 4608–4615, 2016.

[8] H. Sekiguchi, K. Kishino, and A. Kikuchi, "Emission color control from blue to red with nanocolumn diameter of InGaN / GaN nanocolumn arrays grown on same substrate," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 231104, 2010.

[9] S. Albert, A. Bengoechea-Encabo, X. Kong, M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, and A. Trampert, "Monolithic integration of InGaN segments emitting in the blue , green , and red spectral range in single ordered nanocolumns," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, p. 181103, 2013.

[10] S. Albert, A. Bengoechea-encabo, X. Kong, M. A. Sanchez-Garcia, A. Trampert, and E. Calleje, “Correlation among Growth Conditions, Morphology, and Optical Properties of Nanocolumnar InGaN/GaN Heterostructures Selectively Grown by Molecular Beam Epitaxy,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 15, pp. 2661–2666, 2015.

[11] S. Albert, A. Bengoechea-Encabo, M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, and U. Jahn, “Selective area growth and characterization of InGaN nanocolumns for phosphor-free white light emission,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, p. 114306, 2013.

[12] S. Albert, A. Bengoechea-encabo, J. Ledig, T. Schimpke, M. A. Sanchez-Garcia, M. Strassburg, A. Waag, and E. Calleja, “Demonstration of (In,Ga)N/GaN Core − Shell Micro Light-Emitting Diodes Grown by Molecular Beam Epitaxy on Ordered MOVPE GaN Pillars,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 15, pp. 3661–3665, 2015.

[13] S. Albert, A. Bengoechea-encabo, P. Lefebvre, M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, U. Jahn, and A. Trampert, “Emission control of InGaN nanocolumns grown by molecular-beam epitaxy on Si(111) substrates,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, p. 131108, 2011.

[14] S. Albert, A. Bengoechea-Encabo, M. A. Sanchez-Garcia, X. Kong, A. Trampert, and E. Calleja, “Selective area growth of In(Ga)N/GaN nanocolumns by molecular beam epitaxy on GaN-buffered Si (111): From ultraviolet to infrared emission,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 175303, pp. 1–8, 2013.

[15] R. Wang, H. P. T. Nguyen, A. T. Connie, J. Lee, I. Shih, and Z. Mi, “Color-tunable, phosphor-free InGaN nanwore light-emitting diode arrays monolithically integrated on silicon,” *Opt. Express*, vol. 22, no. 7, pp. 1768–1775, 2014.

[16] H. P. T. Nguyen, K. Cui, S. Zhang, S. Fathololoumi, and Z. Mi, “Full-color InGaN/GaN dot-in-a-wire light emitting diodes on silicon,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 445202, pp. 1–5, 2011.

[17] H. P. T. Nguyen, S. Zhang, K. Cui, X. Han, S. Fathololoumi, M. Couillard, G. A. Botton, and Z. Mi, “p-Type Modulation Doped InGaN/GaN Dot-in-a-Wire White-Light-Emitting Diodes Monolithically Grown on Si(111),” *Nano Lett.*, vol. 11, pp. 1919–1924, 2011.

[18] A. Bavencove, G. Tourbot, J. Garcia, Y. Désières, P. Gilet, F. Levy, B. André, B. Gayral, B. Daudin, and L. S. Dang, “Submicrometre resolved optical characterization of green nanowire-based light emitting diodes,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 345705, pp. 1–9, 2011.

[19] G. Tourbot, C. Bougerol, A. Grenier, M. Den Hertog, D. Sam-Giao, D. Cooper, P. Gilet, B. Gayral, and B. Daudin, “Structural and optical properties of InGaN/GaN nanowire heterostructures grown by PA-MBE.,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 075601, pp. 1–8, Feb. 2011.

[20] G. Tourbot, C. Bougerol, F. Glas, L. F. Zagonel, Z. Mahfoud, S. Meuret, P. Gilet, M. Kociak, B. Gayral, and B. Daudin, “Growth mechanism and properties of InGaN insertions in GaN nanowires,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 135703, pp. 1–6, 2012.

[21] X. Zhang, H. Lourenço-Martins, S. Meuret, M. Kociak, B. Haas, J. Rouvière, P.-H. Jouneau, C. Bougerol, T. Auzelle, D. Jalabert, X. Biquard, B. Gayral, and B. Daudin, “InGaN nanowires with high InN molar fraction : growth , structural and optical properties,” *Nanotechnology*, vol. 27, no. 195704, pp. 1–11, 2016.

[22] R. Armitage and K. Tsubaki, “Multicolour luminescence from InGaN quantum wells grown over GaN nanowire arrays by molecular-beam epitaxy,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 195202, pp. 1–7, 2010.

[23] Y. L. Chang, J. L. Wang, F. Li, and Z. Mi, “High efficiency green, yellow, and amber emission from InGaN/GaN dot-in-a-wire heterostructures on Si (111),” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 013106, 2010.

[24] H. Lin, Y. Lu, H. Chen, H. Lee, and S. Gwo, “InGaN / GaN nanorod array white light-emitting diode,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, p. 073101, 2010.

[25] W. Guo, M. Zhang, A. Banerjee, and P. Bhattacharya, “Catalyst-Free InGaN/GaN Nanowire Light Emitting Diodes Grown on (001) Silicon by Molecular Beam Epitaxy,” *Nano Lett.*, vol. 10, pp. 3355–3359, 2010.

[26] F. Limbach, T. Gotschke, T. Stoica, R. Calarco, E. Sutter, J. Ciston, R. Cusco, L. Artus, S. Kremling, S. Höfling, L. Worschech, and D. Grützmacher, “Structural and optical properties of InGaN – GaN nanowire heterostructures grown by molecular beam epitaxy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, p. 014309, 2011.

[27] K. D. Goodman, V. V Protasenko, J. Verma, T. H. Kosel, H. G. Xing, and D. Jena, “Green luminescence of InGaN nanowires grown on silicon substrates by molecular beam epitaxy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, p. 084336, 2011.

[28] A. Kikuchi, M. Kawai, M. Tada, and K. Kishino, “InGaN/GaN Multiple Quantum Disk Nanocolumn Light-Emitting Diodes Grown on (111) Si Substrate,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 2, p. 1524, 2004.

[29] T. Tabata, J. Paek, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano, “Growth of InGaN nanowires on a (111)Si substrate by RF-MBE,” *Phys. Status Solidi C*, vol. 9, no. 3–4, pp. 646–649, 2012.

[30] A. P. Vajpeyi, A. O. Ajagunna, K. Tsagaraki, M. Androulidaki, and A. Georgakilas, “InGaN nanopillars grown on silicon substrate using plasma assisted molecular beam epitaxy,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 325605, pp. 1–5, 2009.

[31] K. M. Wu, Y. Pan, and C. Liu, “InGaN nanorod arrays grown by molecular beam epitaxy: Growth mechanism structural and optical properties,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, pp. 6705–6709, Apr. 2009.

[32] H. Chen, Y. Yao, C. Liao, C. Tu, C. Su, W. Chang, Y.-W. Kiang, and C. C. Yang, “Light-emitting device with regularly patterned growth of an InGaN / GaN quantum-well nanorod light-emitting diode array,” *Opt. Express*, vol. 38, no. 17, pp. 3370–3373, 2013.

[33] F. Qian, S. Gradecak, Y. Li, C.-Y. Wen, and C. M. Lieber, “Core / Multishell Nanowire Heterostructures as Multicolor, High-Efficiency Light-Emitting Diodes,” *Nano Lett.*, vol. 5, no. 11, pp. 2287–2291, 2005.

[34] Q. Li and G. T. Wang, “Strain influenced indium composition distribution in GaN / InGaN core-shell nanowires,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, p. 181107, 2010.

[35] T. Kuykendall, S. Aloni, I. J. Plante, and T. Mokari, “Growth of GaN@InGaN Core-Shell and Au-GaN Hybrid Nanostructures for Energy Applications,” *Int. J. Photoenergy*, pp. 1–6, 2009.

[36] F. Qian, Y. Li, S. Gradecak, D. Wang, C. J. Barrelet, and C. M. Lieber, “Gallium Nitride-Based Nanowire Radial Heterostructures for Nanophotonics,” *Nano Lett.*, vol. 4, no. 10, pp. 1975–1979, 2004.

[37] R. Ha, S. Kim, and H. Choi, “Fabrication of vertical GaN/InGaN heterostructure nanowires using Ni-Au bi-metal catalysts,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 299, pp. 1–6, 2013.

[38] J. Song, B. Leung, Y. Zhang, and J. Han, “Growth , structural and optical properties of ternary InGaN nanorods prepared by selective-area metalorganic chemical vapor deposition,” *Nanotechnology*, vol. 25, no. 225602, pp. 1–7, 2014.

[39] M. Tchernycheva, P. Lavenus, H. Zhang, A. V Babichev, G. Jacopin, M. Shahmohammadi, F. H. Julien, R. Ciechonski, V. G, and O. Kryliouk, “InGaN/GaN Core − Shell Single Nanowire Light Emitting Diodes with Graphene-Based P - Contact,” *Nano Lett.*, vol. 14, pp. 2456–2465, 2014.

[40] B. O. Jung, S. Bae, S. Y. Kim, S. Lee, J. Y. Lee, D. Lee, Y. Kato, Y. Honda, and H. Amano, “Highly ordered catalyst-free InGaN / GaN core – shell architecture arrays with expanded active area region,” *Nano Energy*, vol. 11, pp. 294–303, 2015.

[41] Y. Dong, B. Tian, T. J. Kempa, and C. M. Lieber, “Coaxial Group III - Nitride Nanowire Photovoltaics,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 5, pp. 2138–2187, 2009.

[42] J. J. Wierer, Q. Li, D. D. Koleske, S. R. Lee, and G. T. Wang, “III-nitride core – shell nanowire arrayed solar cells,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 194007, pp. 1–6, 2012.

[43] S. Sundaram, R. Puybaret, Y. El Gmili, X. Li, P. L. Bonanno, K. Pantzas, G. Orsal, D. Troadec, Z. H. Cai, G. Patriarche, P. L. Voss, J. P. Salvestrini, and A. Ougazzaden, “Nanoscale selective area growth of thick, dense, uniform, In-rich, InGaN nanostructure arrays on GaN/sapphire template,” *J. Appl. Phys.*, vol. 116, p. 163105, 2014.

[44] S. Sundaram, R. Puybaret, X. Li, Y. El Gmili, J. Streque, K. Panztas, G. Orsal, G. Patriarche, P. L. Voss, J. P. Salvestrini, and A. Ougazzaden, “High quality thick InGaN nanostructures grown by nanoselective area growth for new generation photovoltaic devices,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 212, no. 4, pp. 740–744, 2015.

[45] S. Sundaram, Y. El Gmili, R. Puybaret, X. Li, P. L. Bonanno, K. Pantzas, G. Patriarche, P. L. Voss, J. P. Salvestrini, and A. Ougazzaden, “Nanoselective area growth and characterization of dislocation-free InGaN nanopyramids on AlN buffered Si(111) templates,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, p. 113105, 2015.

[46] X. M. Cai, F. Ye, S. Y. Jing, D. P. Zhang, P. Fan, and E. Q. Xie, “CVD growth of InGaN nanowires,” *J. Alloys Compd.*, vol. 467, pp. 472–476, 2009.

[47] X. M. Cai, Y. H. Leung, K. Y. Cheung, K. H. Tam, A. B. Djurišić, M. H. Xie, H. Y. Chen, and S. Gwo, “Straight and helical InGaN core – shell nanowires with a high In core content,” *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 2330–2333, 2006.

[48] M. Ebaid, J. Kang, Y. Yoo, S. Lim, Y. Cho, and S. Ryu, “Vertically aligned InGaN nanowires with engineered axial In composition for highly efficient visible light emission,” *Nat. Sci. Reports*, vol. 5, no. 17003, pp. 1–10, 2015.

[49] H. C. Kuo, T. S. Oh, and P. Ku, “MOCVD growth of vertically aligned InGaN nanowires,” *J. Cryst. Growth*, vol. 370, pp. 311–313, 2013.

[50] F. Ye, X. M. Cai, X. M. Wang, and E. Q. Xie, “The growth and field electron emission of InGaN nanowires,” *J. Cryst. Growth*, vol. 304, pp. 333–337, 2007.

[51] D. D. Koleske, A. E. Wickenden, R. L. Henry, and M. E. Twigg, “Influence of MOVPE growth conditions on carbon and silicon concentrations in GaN,” *J. Cryst. Growth*, vol. 242, pp. 55–69, 2002.

[52] G. Avit, “Micro- et nanofils de GaInN et GaAs par épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures (HVPE),” Thèse de doctorat en Matériaux et composants pour l’électronique, Université Blaise Pascal - Clermont II, 2015.

[53] H. Kim, Y. Cho, H. Lee, S. Il Kim, S. R. Ryu, D. Y. Kim, T. W. Kang, and K. S. Chung, “High-Brightness Light Emitting Diodes Using Dislocation-Free Indium Gallium Nitride / Gallium Nitride Multiquantum-Well Nanorod Arrays,” *Nano Lett.*, vol. 4, no. 6, pp. 1059–1062, 2004.

[54] N. Takahashi, R. Matsumoto, A. Koukitu, and H. Seki, “Vapor-phase epitaxy of InGaN using chloride sources,” *J. Cryst. Growth*, vol. 190, pp. 37–41, 1998.

[55] Y. Kumagai, K. Takemoto, T. Hasegawa, A. Koukitu, and H. Seki, “Thermodynamics on tri-halide vapor-phase epitaxy of GaN and InGaN using GaCl3 and InCl3,” *J. Cryst. Growth*, vol. 231, pp. 57–67, 2001.

[56] H.-M. Kim, W. C. Lee, T. W. Kang, K. S. Chung, C. S. Yoon, and C. K. Kim, “InGaN nanorods grown on (111) silicon substrate by hydride vapor phase epitaxy,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 380, pp. 181–184, Oct. 2003.

[57] H.-M. Kim, H. Lee, S. Il Kim, S. R. Ryu, T. W. Kang, and K. S. Chung, “Formation of InGaN nanorods with indium mole fractions by hydride vapor phase epitaxy,” *Phys. Status Solidi B*, vol. 241, no. 12, pp. 2802–2805, Oct. 2004.

[58] T. Kuykendall, P. Ulrich, S. Aloni, and P. Yang, “Complete composition tunability of InGaN nanowires using a combinatorial approach.,” *Nat. Mater.*, vol. 6, pp. 951–956, Dec. 2007.

[59] S. L. Hwang, K. S. Jang, K. H. Kim, H. S. Jeon, H. S. Ahn, M. Yang, S. W. Kim, Y. Honda, M. Yamaguchi, N. Sawaki, J. Yoo, S. M. Lee, and M. Koike, “Growth of InGaN layer on GaN templated Al2O3 (0001) and Si (111) substrates by mixed-source HVPE,” *Phys. Status Solidi C*, vol. 4, no. 1, pp. 125–128, Jan. 2007.

[60] C. H. Lee, S. L. Hwang, H. S. Jeon, S. H. Hong, I. H. Heo, Y. H. Han, E. J. Kim, K. H. Kim, H. Ha, H. S. Ahn, and M. Yang, “Structural Phase variation of InGaN Micro-Structures Grown by Using Mixed Source HVPE,” *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 54, no. 3, pp. 1257–1261, 2009.

[61] C. Hahn, Z. Zhang, A. Fu, C. H. Wu, Y. J. Hwang, D. J. Gargas, and P. Yang, “Epitaxial growth of InGaN nanowire arrays for light emitting diodes.,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 5, pp. 3970–3976, May 2011.

[62] T. Hirasaki, K. Asano, M. Banno, M. Ishikawa, F. Sakuma, H. Murakami, Y. Kumagai, and A. Koukitu, “Growth of thick InGaN layers by tri-halide vapor phase epitaxy,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, p. 05FL02, 2014.

[63] T. Hirasaki, T. Hasegawa, M. Meguro, Q. T. Thieu, H. Murakami, Y. Kumagai, B. Monemar, and A. Koukitu, “Investigation of NH3 input partial pressure for N-polarity InGaN growth on GaN substrates by tri-halide vapor phase epitaxy,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, p. 05FA01, 2016.

[64] Y. Kumagai, J. Kikuchi, Y. Nishizawa, H. Murakami, and A. Koukitu, “Hydride vapor phase epitaxy of InN by the formation of InCl3 using In metal and Cl2,” *J. Cryst. Growth*, vol. 300, pp. 57–61, Mar. 2007.

[65] K. Hanaoka, H. Murakami, Y. Kumagai, and A. Koukitu, “Thermodynamic analysis on HVPE growth of InGaN ternary alloy,” *J. Cryst. Growth*, vol. 318, pp. 441–445, Mar. 2011.

[66] A. Koukitu and Y. Kumagai, “Thermodynamic analysis of group III nitrides grown by metal – organic vapour-phase epitaxy (MOVPE), hydride (or halide) vapour-phase epitaxy (HVPE) and molecular beam epitaxy (MBE),” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 13, pp. 6907–6934, 2001.

[67] N. Takahashi, J. Ogasawara, and A. Koukitu, “Vapor phase epitaxy of InN using InCl and InCl3 sources,” *J. Cryst. Growth*, vol. 172, pp. 298–302, 1997.

[68] M. Bosi and R. Fornari, “A study of Indium incorporation efficiency in InGaN grown by MOVPE,” *J. Cryst. Growth*, vol. 265, pp. 434–439, May 2004.

[69] Y. Kumagai, K. Takemoto, A. Koukitu, and H. Seki, “Thermodynamics on halide vapor-phase epitaxy of InN using InCl and InCl3,” *J. Cryst. Growth*, vol. 222, pp. 118–124, 2001.

[70] V. S. Ban, “Mass Spectrometric Studies of Vapor Phase Crystal Growth: II,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 119, no. 6, pp. 761–765, 1972.

[71] O. Knacke, O. Kubaschewski, and K. Hesselmann, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances Vol. 1*. Berlin: Springer, 1991.

[72] O. Knacke, O. Kubaschewski, and K. Hesselmann, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances Vol. 2*. Berlin: Springer, 1991.

[73] B. Onderka, J. Unland, and R. Schmid-Fetzer, “Thermodynamics and phase stability in the In-N system,” *J. Mater. Res.*, vol. 17, no. 12, pp. 3065–3083, 2002.

[74] J. Leitner, P. Marsik, D. Sedmidubsky, and K. Ruzicka, “High temperature enthalpy, heat capacity and other thermodynamic functions of solid InN,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 65, pp. 1127–1131, 2004.

[75] M. R. Ranade, F. Tessier, A. Navrotsky, and R. Marchand, “Calorimetric determination of the enthalpy of formation of InN and comparison with AlN and GaN,” *J. Mater. Res.*, vol. 16, no. 10, pp. 2824–2831, 2001.

[76] V. S. Ban, “MASS SPECTROMETRIC AND THERMODYNAMIC STUDIES OF THE CVD OF SOME III-V COMPOUNDS,” *J. Cryst. Growth*, vol. 17, pp. 19–30, 1972.

[77] V. I. Tsirelnikov, P. Melnikov, and V. a. Nascimento, “Vapor Composition over Solid Indium Trichloride and in Indium Chloride Unsaturated Vapor,” *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 639, no. 10, pp. 1840–1844, Aug. 2013.

[78] F. Defoort, C. Chatillon, and C. Bernard, “Mass-spectrometric study of (indium + chlorine)(g) Enthalpies of formation of InCl(g), In2Cl2(g), In2CL4(g), and In2Cl6(g),” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 20, pp. 1443–1456, 1988.

[79] B. Brunetti, V. Piacente, and P. Scardala, “A Torsion Study on the Sublimation Process of InCl3,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 43, pp. 101–104, 1998.

[80] C. Karakaya, S. Ricote, D. Albin, E. Sánchez-cortezón, B. Linares-zea, and R. J. Kee, “Thermogravimetric analysis of InCl3 sublimation at atmospheric pressure,” *Thermochim. Acta*, vol. 622, pp. 55–63, 2015.

[81] V. N. Fadeev and P. I. Fedorov, “Vapor Pressure in the In-InCl3 System,” *Zhurnal Neorg. Khimii*, vol. 9, no. 2, pp. 378–380, 1964.

[82] E. Gil, “Réalisation par la méthode aux hydrures et étude de puits quantiques contraints GaInAs / InP,” Thèse de doctorat en Physique du Solide, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, 1992.

[83] H. J. Joyce, “Growth and Characterisation of III – V Semiconductor Nanowires for Optoelectronic Device Applications,” Thèse de doctorat, Australian National University, 2009.

[84] G. B. Stringfellow, “Microstructures produced during the epitaxial growth of InGaN alloys,” *J. Cryst. Growth*, vol. 312, pp. 735–749, Mar. 2010.

[85] X. Niu, G. B. Stringfellow, and F. Liu, “Phase separation in strained epitaxial InGaN islands,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, p. 213102, 2011.

[86] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies, and P. Gibart, “Temperature quenching of photoluminescence intensities in undoped and doped GaN,” *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 7, pp. 3721 – 3728, 1999.

[87] D. Bimberg, M. Sondergeld, and E. Grobe, “Thermal Dissociation of Excitons Bounds to Neutral Acceptors in High-Purity GaAs,” *Phys. Rev. B*, vol. 4, no. 10, pp. 3451 – 3455, 1971.

[88] T. H. Ngo, B. Gil, P. Valvin, B. Damilano, K. Lekhal, and P. De Mierry, “Internal quantum efficiency in yellow-amber light emitting AlGaN-InGaN-GaN heterostructures,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, p. 122103, 2015.

[89] G. Sun, G. Xu, Y. J. Ding, H. Zhao, G. Liu, J. Zhang, and N. Tansu, “Investigation of fast and slow decays in InGaN / GaN quantum wells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, p. 081104, 2011.

[90] K. Lekhal, “Le procédé HVPE pour la croissance de nanofils semiconducteurs III-V,” Doctorat de l’Université Blaise Pascal, 2013.

[91] H. J. Joyce, “Growth and Characterisation of III – V Semiconductor Nanowires for Optoelectronic Device Applications,” Université Nationale Australienne, 2009.

[92] S. A. Dayeh, E. T. Yu, and D. Wang, “III − V Nanowire Growth Mechanism : V / III Ratio and Temperature Effects,” *Nanoletters*, vol. 7, no. 8, pp. 2486–2490, 2007.

[93] L. C. Chuang, M. Moewe, S. Crankshaw, and C. Chang-hasnain, “Optical properties of InP nanowires on Si substrates with varied synthesis parameters,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, p. 013121, 2008.

[94] J. Tourret, “Étude de l’épitaxie sélective de GaN/Saphir et GaN/GaN-MOVPE par HVPE. Application à la croissance de structures périodiques de faible dimensionalité,” Thèse de doctorat en Matériaux et composants pour l’Electronique, Université Blaise Pascal - Clermont II, 2008.

[95] O. Chelda-Gourmala, “Optimisation de la croissance de GaN de bonne qualité par HVPE et ELO-HVPE. Application aux couches épaisses et aux structures de dimensions sub-microniques,” Thèse de doctorat en Matériaux et composants pour l’Electronique, Université Blaise Pascal - Clermont II, 2010.

[96] I.-S. Shin, D. Lee, K. Lee, H. You, D. Y. Moon, J. Park, Y. Nanishi, and E. Yoon, “Growth of GaN layer with preserved nano-columnar low temperature GaN buffer to reduce the wafer bowing,” *Thin Solid Films*, vol. 546, pp. 118–123, 2013.

[97] G. Peleckis, X. Wang, and S. X. Dou, “High temperature ferromagnetism in Ni-doped In2O3 and indium-tin oxide,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 022501, 2006.

[98] S. Yoshioka, H. Hayashi, A. Kuwabara, F. Oba, K. Matsunaga, and I. Tanaka, “Structures and energetics of Ga2O3 polymorphs,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 346211, pp. 1–11, 2007.

[99] H. He, R. Orlando, M. A. Blanco, R. Pandey, E. Amzallag, I. Baraille, and M. Rérat, “First-principles study of the structural, electronic, and optical properties of Ga 2 O 3 in its monoclinic and hexagonal phases,” *Phys. Rev.*, vol. 74, no. 195123, pp. 1–8, 2006.

[100] S. S. Farvid, T. Wang, and P. V Radovanovic, “Colloidal Gallium Indium Oxide Nanocrystals : A Multifunctional Light-Emitting Phosphor Broadly Tunable by Alloy Composition,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 6711–6719, 2011.

[101] B. T. J. Anderson, “The Ga-In (Gallium-Indium) S y s t e m,” *J. Phase Equilibria*, vol. 12, no. 1, pp. 64–72, 1991.

[102] O. Aoudé, “Étude des propriétés excitoniques de GaN par spectroscopies continue et résolue en temps à l’échelle de la femtoseconde,” Thèse de doctorat en Physique des matériaux, Université Blaise Pascal, 2006.

[103] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa, “Thermal annealing effects on p-type Mg-Doped GaN films,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31, pp. 1258–1266, 1992.

[104] C. Hahn, A. A. Cordones, S. C. Andrews, H. Gao, A. Fu, S. R. Leone, and P. Yang, “Effect of Thermal Annealing in Ammonia on the Properties of InGaN nanowires with Different indium Concentrations,” *J. Phys. Chem.*, vol. 117, pp. 3627 – 3634, 2013.

Conclusion

La motivation de ce travail de thèse consistait en la croissance par HVPE et en la caractérisation des propriétés optiques de microfils de GaN et de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ en vue de la réalisation de diodes électroluminescentes. Deux principaux objets ont été étudiés : les microfils de GaN, support de choix pour l'hétéroépitaxie et les nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$.

Le savoir faire de la croissance sélective par HVPE de microfils de GaN, à haut rapport de forme sur silicium avec une couche tampon d'AlN était déjà acquis au début de cette thèse. Mon travail a donc principalement porté sur la spectroscopie optique des microfils.
Les résultats ont montré, en accord avec les propriétés structurales, que les microfils de GaN sont très hétérogènes. La qualité de la couche tampon d'AlN serait à l'origine des inhomogénéités de forme et de taille des microfils. Pour certains d'entre eux, la contribution spectrale des donneurs, des accepteurs et des excitons du GaN a été mise en évidence grâce à la corrélation de spectres de micro-photoluminescence et de micro-réflectivité. Les faibles largeurs à mi-hauteur de la transition donneur neutre - exciton D°X (2 - 3 meV à 4 K) ainsi qu'une bande jaune très peu intense démontrent l'excellente qualité optique du matériau rejoignant l'état de l'art : peu d'impuretés et de contraintes sont observées au sein des fils. De plus, les résultats obtenus sur des microfils dispersés indiquent que les fautes d'empilement ne seraient présentes qu'à la base de ces fils.
La présence de bandes de recombinaisons à haute énergie (supérieure à 3,5 eV) atteste de l'existence de zones fortement dopées. Les différences de polarités (azote et gallium) au sein même des fils, révélées par attaque chimique, en seraient à l'origine étant donné qu'elles ont une influence sur l'incorporation et donc le nombre d'impuretés chimiques. Il est proposé dans ce travail que les contributions spectrales de la zone de polarité azote, plus dopée, s'additionnent alors à celles de la zone de polarité gallium où les excitons sont conservés.
La modélisation de spectres de réflectivité, jamais rapportée pour des microfils dans la littérature à ma connaissance, a permis d'observer un effet de surface : une épaisse couche morte (entre 20 et 60 nm) attestant de la présence d'un champ électrique de surface ainsi que de faibles forces d'oscillateur (environ 10 000 meV^2 pour l'exciton A) proviendraient ici encore des différentes zones

de polarité. La détermination des paramètres excitoniques confirme quant à elle les résultats obtenus en photoluminescence : le matériau n'est pas contraint et la valeur de l'élargissement inhomogène des excitons reflète une faible densité de dislocations (inférieure à 10^8 cm^{-2}).
Des études de PL en puissance ont mis en évidence un effet laser probablement basé sur du gain électronique : des modes optiques sont observés notamment au niveau du bord de bande et proviennent de la zone dopée ; à forte puissance d'excitation, une émission stimulée au-dessus de l'énergie des excitons est attestée.
Finalement, des reprises de croissance par MOCVD de puits quantiques d'$In_xGa_{1-x}N$ sur les microfils de GaN épitaxiés par HVPE prouvent l'intérêt d'une structure hybride : l'ensemble des microfils est recouvert par les puits quantiques et une faible bande jaune est observable en PL, contrairement aux structures à haut rapport de forme réalisées entièrement par MOCVD. Le potentiel de ces microfils de GaN pour être utilisés dans une structure de DEL a donc été démontré. Les problématiques en termes d'extraction de lumière, de substrat et de champ électrique interne peuvent être contournées mais la taille de ces objets ne permet pas encore l'obtention d'hétérostructures exemptes de défauts ; la problématique du *green gap* n'est donc pas résolue.

Pour émettre sur toute la gamme de longueur d'onde du visible avec un bon rendement, une autre alternative consiste à explorer directement le potentiel des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$. Pour mener à bien cette étude, le Chapitre 3 propose de corréler une étude théorique à une étude expérimentale.
Une première partie de ce chapitre est dédiée au calcul des constantes thermodynamiques et des pressions partielles d'équilibre des différentes espèces gazeuses : ce calcul démontre l'intérêt d'utiliser le GaCl et l'$InCl_3$ en tant que précurseurs en éléments III. L'impact théorique des paramètres de croissance sur la composition de la phase vapeur en zone dépôt indique quant à lui qu'il faut travailler à haute température de source d'indium (T > 490 °C) et au plus faible débit possible d'HCl sur la source de gallium.
La mise en place d'une source d'$InCl_3$ ainsi que le développement du bâti de croissance HVPE pour l'étude du dépôt d'$In_xGa_{1-x}N$ ont confirmé ces premiers résultats : par le biais des précurseurs GaCl et $InCl_3$, il a été démontré pour la première fois l'obtention de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ de morphologie fuselée ou cylindrique sur un substrat de silicium et à composition variable entre 0 et 100 % d'indium.
Après l'ajustement des paramètres expérimentaux de croissance et de la position des échantillons au sein du bâti de croissance, une amélioration de l'homogénéité sur un même substrat a été obtenue ; le contrôle de la composition en indium au sein des fils et de leur morphologie a été rendu possible. L'augmentation de la température de croissance permet en effet d'épitaxier des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ à différentes compositions en indium et donc pouvant émettre de la lumière du rouge profond au bleu. Le changement de débit d'HCl sur la source de gallium permet quant à lui la croissance de nanofils dont la morphologie n'est pas fuselée ; un mécanisme de croissance autocalysée (Ga - In) dépendant fortement de l'apport en éléments III est proposé. Les caractérisations structurales indiquent, pour des compositions très élevées en indium (x ≥ 70 %), une

excellente structure cristalline des nanofils et une composition homogène au sein des fils excepté à leur sommet. Une étude optique a également permis d'obtenir un rapport d'intensités de photoluminescence entre 20 K et 300 K record de 30 % pour une longueur d'onde d'émission de 580 nm à 300 K. La problématique du *green gap* semble cette fois résolue ; le potentiel des nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ pour l'obtention de DELs est donc confirmé.

Néanmoins, de nombreuses étapes technologiques sont encore à considérer avant l'application industrielle. Le contrôle d'apport en éléments III_{In} est indispensable ; l'amélioration du bâti de croissance doit être menée. La parfaite compréhension des mécanismes de croissance (autocatalyse et impact de tous les paramètres de croissance sur la composition et la morphologie des fils) doit être également acquise. De la même manière, l'étude d'un nanofil unique permettrait la compréhension plus fine des processus optiques. De plus, en vue de la réalisation de contacts électriques, un réseau de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ organisés est à envisager. La densité, la longueur et le diamètre de fils sont alors à maîtriser.
Finalement, à plus long terme, pourquoi de pas intégrer ces nano-objets dans des cellules solaires. Les nanofils ne permettraient-ils pas aussi d'économiser les énergies fossiles au 21ème siècle ?

Annexe

Tableau d'expérimentations d'$In_xGa_{1-x}N$

Toutes les conditions expérimentales utilisées pour la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$ sont reportées dans le tableau A1.1. Les séries d'expérimentations correspondent aux expérimentations dont seul un paramètre de croissance a été modifié, toutes conditions expérimentales identiques par ailleurs. Pour chacune des trois sources utilisées, on retrouvera le numéro d'expérimentation (n° exp.), la température de la source d'indium (T_{sIn}), la température de la source de gallium (T_{sGa}), la température en zone dépôt (T_d), le rapport en éléments III d'indium sur le total d'éléments III (III_{In} / III), le rapport en éléments V sur les éléments III (V / III), la pression partielle d'HCl additionnel (HCl_{add}), le temps de croissance (t) et le(s) substrat(s) étudié(s).

	Série d'exp.	Paramètre modifié	N° exp.	T_{sIn}	T_{sGa}	T_d	III_{In} / III	V / III	HCl_{add}	t	Substrat(s)
Source 1	1	Températures	1.1 1.2 1.3	510 °C 530 °C 570 °C	640 °C 690 °C 740 °C	660 °C 695 °C 740 °C	0,5 0,8 0,95	7,5 3,5 0,8	0 atm	15 min.	F
Source 2	2	Température de croissance	2.1 2.2	500 °C	680 °C	590 °C 620 °C	0,75	16	0 atm	15 min.	A, F
	3	Température de croissance	3.1 3.2 3.3	500 °C	680 °C	620 °C 660 °C 700 °C	0,4	9	0 atm	15 min.	A, F
Source 3	4	Taux de remplissage de la source d'indium	4.1 4.2 4.3	500 °C	680 °C	660 °C	0,6	26	0 atm	15 min.	F
	5	N° d'essais (remplissage de la source d'indium)	5.1 5.2	500 °C	680 °C	660 °C	0,6	26	0 atm	15 min.	E

	Série d'exp.	Paramètre modifié	N° exp.	T_{sIn}	T_{sGa}	T_d	III_{In} / III	V / III	HCl_{add}	t	Substrat(s)
Source 3	6	Température de croissance	6.1 6.2 6.3 6.4	500 °C	680 °C	630 °C 645 °C 660 °C 680 °C	0,6	26	0 atm	15 min.	E
	7	NH_3	7.1 7.2	500 °C	680 °C	685 °C	0,6	8,5 26	0 atm	15 min.	F
	8	HCl_{add}	8.1 8.2	500 °C	680 °C	685 °C	0,6	26	0 atm $3,3.10^{-3}$ atm	15 min.	F
	9	HCl_{add}	9.1 9.2	500 °C	680 °C	660 °C	0,8	34	0 atm $2,0.10^{-3}$ atm	15 min.	F
	10	HCl sur la source de gallium	10.1 10.2	500 °C	680 °C	660 °C	0,8 0,4	34 18	0 atm	15 min.	F

	Série d'exp.	Paramètre modifié	N° exp.	T_{sIn}	T_{sGa}	T_d	III_{In} / III	V / III	HCl_{add}	t	Substrat(s)
Source 3	11	HCl sur la source de gallium	11.1 11.2	500 °C	680 °C	630 °C	0,6 0,3	26 12	0 atm	15 min.	E
	12	Temps de croissance	12.1 12.2	500 °C	680 °C	660 °C	0,6	26	0 atm	15 min. 25 min.	E
	13	Temps de croissance	13.1 13.2	500 °C	680 °C	660 °C	0,8	34	0 atm	15 min. 45 min.	F
	14	Temps de croissance	14.1 14.2 14.3	500 °C	680 °C	660 °C	0,4	18	0 atm	5 min. 15 min. 30 min.	F

Tableau A1.1 - Conditions expérimentales utilisées pour la croissance d'$In_xGa_{1-x}N$.

RESUME

Ce manuscrit est consacré à la croissance par HVPE et à la spectroscopie optique de nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ et de microfils de GaN en vue de la réalisation de diodes électroluminescentes.
Les microfils de GaN, épitaxiés par SAG-HVPE, ont été étudiés par micro-réflectivité et micro-photoluminescence. Un lien entre les différences de polarités au sein des fils et leurs propriétés optiques a été mis en évidence. De plus, il a été démontré que les microfils agissent comme des résonateurs optiques dans lesquels une émission stimulée de lumière a été observée. Des reprises de croissance par MOCVD ont permis de révéler le potentiel des microfils pour la réalisation de DELs sous forme d'hétérostructures cœur - coquille.
Les nanofils d'$In_xGa_{1-x}N$ ont été obtenus pour la première fois à l'Institut Pascal grâce à une étude thermodynamique et une étude expérimentale utilisant GaCl et $InCl_3$ comme précurseurs en éléments III. Une variation de composition en indium de 0 à 100 % le long d'un unique échantillon a été rapportée dans un premier temps. L'optimisation du positionnement des échantillons par rapport à l'arrivée du flux d'indium associée à une étude systématique de l'influence des différents paramètres de croissance a permis de déterminer les facteurs contrôlant la composition et la morphologie des fils. Une étude par spectroscopie optique en fonction de la température a finalement montré une faible diminution de l'intensité de photoluminescence entre 20 K et 300 K.

Mots-Clés : HVPE, spectroscopie optique, microfils, nanofils, InGaN, GaN, DEL, effet laser, thermodynamique.

ABSTRACT

This work is devoted to the HVPE growth and to the optical spectroscopy of $In_xGa_{1-x}N$ nanowires and GaN microwires in order to realize light-emitting diodes.
The GaN microwires, grown by SAG-HVPE, were studied by micro-reflectivity and micro-photoluminescence. A link between the polarity differences within wires and their optical properties has been highlighted. In addition, microwires have been shown to act as optical resonators in which stimulated light emission has been observed. Regrowth by MOCVD revealed the potential of microwires for LEDs realization with a core - shell structure.
The $In_xGa_{1-x}N$ nanowires were obtained for the first time at Institut Pascal thanks to a both thermodynamical and experimental investigations using GaCl and $InCl_3$ as III element precursors. An indium composition variation from 0 to 100 % along a single sample was first reported. The optimization of the sample positioning regarding the indium flux arrival associated with a systematic study of the influence of growth parameters have allowed to determine influential factors on the composition and the morphology of wires. A temperature dependent optical analysis has finally shown a slight decrease of luminescence intensity between 20 K and 300 K.

Keywords: HVPE, optical spectroscopy, microwires, nanowires, InGaN, GaN, LED, lasing effect, thermodynamics.