



**HAL**  
open science

# Propriétés électriques, optiques et électro-optiques de microfils GaN pour la réalisation de LEDs

Pierre Tchoulfian

► **To cite this version:**

Pierre Tchoulfian. Propriétés électriques, optiques et électro-optiques de microfils GaN pour la réalisation de LEDs. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAT013 . tel-01677086v2

**HAL Id: tel-01677086**

**<https://theses.hal.science/tel-01677086v2>**

Submitted on 10 Jan 2018

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Nano Electronique Nano Technologies (NENT)**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Pierre TCHOULFIAN**

Thèse dirigée par **Julien PERNOT**  
et co-encadrée par **François LEVY**

préparée au sein du **CEA-LETI** et de l'**Institut Néel-CNRS**  
et de l'**École Doctorale Electronique, Electrotechnique, Automatique et**  
**Traitement du Signal (EEATS)**

## Propriétés électriques, optiques et électro-optiques de microfils GaN pour la réalisation de LEDs.

Thèse soutenue publiquement le **7 janvier 2015**,  
devant le jury composé de :

**Mr Bruno DAUDIN**

Chercheur, CEA-INAC (France), Examineur

**Mr Jean-Yves DUBOZ**

Directeur de recherche, CNRS-CRHEA (France), Examineur et Président

**Mr Nicolas GRANDJEAN**

Professeur, EPFL (Suisse), Rapporteur

**Mr François LEVY**

Ingénieur Chercheur, CEA-LETI (France), Co-encadrant de thèse

**Mr Julien PERNOT**

Maître de conférences, Université Joseph Fourier (France), Directeur de thèse

**Mr Martin STUTZMANN**

Professeur, Walter Schottky Institute et TUM (Allemagne), Rapporteur





## Propriétés électriques, optiques et électro-optiques de microfils GaN pour la réalisation de LEDs.

Ce travail de thèse porte sur la caractérisation à l'échelle du fil unique des propriétés de fils GaN de taille micrométrique ( $\mu$ fil), en vue du développement d'une technologie de diodes électroluminescentes (LEDs) à base d'une assemblée de  $\mu$ films GaN obtenus par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques. Chaque  $\mu$ fil est lui-même une LED constituée d'un cœur de type n et d'une coquille de type p, entre lesquels est insérée une zone active composée de multi-puits quantiques InGaN/GaN. En premier lieu, les propriétés électriques des différentes régions du cœur de type n ont été analysées par des mesures de résistivité à l'échelle du fil unique. Le  $\mu$ fil GaN:Si fortement dopé possède une conductivité électrique jamais rapportée dans le cas de couches planaires comparables. Une approche originale combinant une mesure de résistivité et de propriétés thermoélectriques a alors été développée pour séparer les contributions de la densité d'électrons et de leur mobilité à température ambiante dans ces  $\mu$ films. Des mesures optiques résolues spatialement de cathodoluminescence (CL) et  $\mu$ Raman confirment ces valeurs de densités d'électrons. Une seconde partie détaille une étude résolue spatialement des jonctions p-n cœur-coquille par des techniques à base d'un faisceau électronique. Sur un  $\mu$ fil clivé, la jonction tridimensionnelle (axiale et radiale) existante dans ces structures est mise en évidence par une cartographie du champ électrique (courant induit par faisceau électronique, EBIC) ou du potentiel électrostatique (contraste de tension des électrons secondaires). Ces techniques renseignent alors sur les niveaux de dopage donneur et accepteur et les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires à proximité de la jonction. La cartographie EBIC décrit également l'état d'activation des dopants Mg dans la coquille p-GaN:Mg. Finalement, la combinaison de mesures EBIC et CL avec une étude des propriétés électro-optiques d'un  $\mu$ fil LED, fournit des voies d'optimisation pour la réalisation de LEDs à base de  $\mu$ films plus efficaces.

**Mots clés :**  $\mu$ films, GaN, jonction p-n cœur-coquille, dopage, mobilité, LED, EBIC

---

## Electrical, optical, and electro-optical properties of GaN microwires for the fabrication of LEDs.

This thesis deals with the characterization of GaN microwires ( $\mu$ wires) at the single wire level, toward the development of a light-emitting diode (LED) technology based on an ensemble of standing GaN  $\mu$ wires grown by metal organic vapour phase epitaxy. Each  $\mu$ wire is actually an LED consisting of an n-type core and a p-type shell, between which an InGaN/GaN multi-quantum well active region is inserted. First, the electrical properties of the different parts of the n-type core were determined using resistivity measurements at the single wire level. The GaN:Si  $\mu$ wire exhibits conductivity values never reported by the planar layer counterparts. An original technique combining resistivity and thermoelectric measurements was developed to infer the electron density and mobility in these  $\mu$ wires. Spatially resolved optical measurements such as cathodoluminescence (CL) and  $\mu$ Raman confirmed the electron density values. The second part describes a spatially resolved study of the core-shell p-n junction using electron beam probing techniques. On a cleaved wire, the tridimensional (axial and radial) junction was highlighted by mapping the electric field (electron beam induced current, EBIC) or the electrostatic potential (secondary electron voltage contrast). These techniques yielded the donor and acceptor doping levels as well as the minority carriers diffusion lengths in the vicinity of the junction. EBIC mapping also provided the activation state of Mg dopants in the p-GaN:Mg shell. Finally, a study of the electro-optical properties of a single  $\mu$ wire LED, combined with EBIC and CL measurements, paves the way to the fabrication of more efficient  $\mu$ wire-based LED.

**Keywords :**  $\mu$ wire, GaN, core-shell p-n junction, doping, mobility, LED, EBIC

# Liste des Abréviations

|       |  |
|-------|--|
| APT   | Atom probe tomography (sonde atomique tomographique)                                 |
| BC    | Bande de conduction  |
| BV    | Bande de valence   |
| CFL   | Compact fluorescent lamp (ampoule fluo-compacte)                                     |
| CL    | Cathodoluminescence  |
| DOE   | Department of Energy (département de l'énergie américain)                            |
| EBIC  | Electron beam induced current (courant induit par faisceau d'électrons)              |
| EBL   | Electron blocking layer (couche de blocage d'électrons)                              |
| EL    | Electroluminescence  |
| ELO   | Epitaxial lateral overgrowth (épitaxie localisée avec recroissance latérale)         |
| FWHM  | Full width at half maximum (largeur à mi-hauteur)                                    |
| HVPE  | Hydride vapour phase epitaxy (épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures)  |
| IQE   | Internal quantum efficiency (rendement quantique interne)                            |
| KPFM  | Kelvin probe force microscopy (microscopie à sonde Kelvin)                           |
| LCD   | Liquid crystal display (écran à cristaux liquides)                                   |
| LED   | Light-Emitting Diodes (diodes électroluminescentes)                                  |
| MBE   | Molecular beam epitaxy (épitaxie par jets moléculaires)                              |
| MEB   | Microscope électronique à balayage   |
| MIS   | Métal isolant semi-conducteur  |
| MNM   | Métal/non-métal  |
| MOVPE | Metalorganic vapour phase epitaxy (épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques)  |
| MPQ   | Muti-puits quantiques  |
| NID   | Non intentionnellement dopé  |
| OLED  | Organic light-emitting diodes (diodes électroluminescentes organiques)               |
| PMMA  | Polyméthacrylate de méthyle  |
| PSS   | Patterned sapphire substrate (substrat de saphir patterné)                           |
| QCSE  | Quantum-confined Stark effect (effet Stark confiné quantique)                        |
| RIE   | Reactive ion etching (gravure ionique réactive)                                      |
| SCM   | Scanning capacitance microscopy (microscopie capacitive à balayage)                  |
| SEVC  | Secondary electron voltage contrast (contraste de tension des électrons secondaires) |
| SIMS  | Secondary Ion masse spectroscopy (spectrométrie de masse à ionisation secondaire)    |
| SRH   | Shockley Read Hall   |
| TEM   | Transmission electron microscopy (microscopie électronique en transmission)          |
| TLM   | Transmission line measurement  |
| TMG   | triméthylgallium   |

VLS Vapour liqui solid (Vapeur liquide solide)  
WPE Wall plug efficiency (rendement à la prise)  
YAG Yttrium Aluminium Garnet

-

# Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Liste des Abréviations</b>  | <b>i</b>  |
| <b>Introduction</b>  | <b>1</b>  |
| <b>1 Etat de l'art : LEDs, matériaux nitrures et microfils</b>             | <b>5</b>  |
| 1.1 Les LEDs   | 6         |
| 1.1.1 Histoire de la lumière électronique                                  | 6         |
| 1.1.2 Marché des LEDs  | 6         |
| 1.1.3 Principe de fonctionnement des LEDs                                  | 11        |
| 1.1.4 Performances   | 14        |
| 1.2 Propriétés des matériaux III-N   | 16        |
| 1.2.1 Histoire des LEDs en GaN   | 16        |
| 1.2.2 Propriétés physiques des III-N                                       | 17        |
| 1.2.3 Limitations actuelles des LEDs III-V                                 | 25        |
| 1.2.4 Orientations technologiques  | 28        |
| 1.3 Nano et micro-fils   | 29        |
| 1.3.1 Croissance des fils GaN  | 29        |
| 1.3.2 Possibles avantages des fils coeur-coquille pour les LEDs            | 31        |
| 1.3.3 Réalisation de LEDs à base de fils                                   | 32        |
| 1.3.4 Caractérisation des nano et micro-fils                               | 34        |
| 1.4 Conclusion du chapitre   | 40        |
| <b>I Propriétés électriques de microfils n-GaN</b>                         | <b>41</b> |
| <b>2 Structure des microfils n-GaN</b>                                     | <b>43</b> |
| 2.1 Enjeu du dopage de type n  | 43        |
| 2.2 Croissance et structure des microfils                                  | 44        |
| 2.3 Étude structurale des microfils coeur 1/coeur 2                        | 45        |
| 2.3.1 Principe de la cathodoluminescence                                   | 46        |
| 2.3.2 Etude de microfils GaN par cathodoluminescence à basse température   | 49        |
| 2.4 Homogénéité axiale du dopage par microscopie capacitive à balayage     | 55        |
| 2.4.1 Principe de la microscopie capacitive à balayage                     | 55        |
| 2.4.2 Inhomogénéité axiale de dopage sur les microfils GaN coeur 1/coeur 2 | 56        |
| 2.5 Conclusion du chapitre   | 58        |
| <b>3 Connexion électrique des microfils n-GaN</b>                          | <b>59</b> |
| 3.1 Introduction   | 59        |
| 3.2 Développement technologique pour le contact des microfils n-GaN        | 60        |
| 3.2.1 Connexion avec des nanomanipulateurs                                 | 60        |
| 3.2.2 Connexion sur des substrats avec électrodes                          | 61        |
| 3.2.3 Connexion par lithographie électronique                              | 61        |
| 3.3 Conclusion de chapitre   | 68        |

|           |   |            |
|-----------|---|------------|
| <b>4</b>  | <b>Densité de porteurs et mobilité des microfils n-GaN</b>  | <b>69</b>  |
| 4.1       | Introduction . . . . .  | 69         |
| 4.2       | Théorie du transport électrique . . . . .   | 70         |
| 4.2.1     | Théorie du transport . . . . .  | 71         |
| 4.2.2     | Mobilité des porteurs . . . . .   | 76         |
| 4.3       | Conductivité des microfils n-GaN . . . . .  | 79         |
| 4.3.1     | Nécessité des mesures 4 pointes . . . . .   | 79         |
| 4.3.2     | Résistance spécifique de contact . . . . .  | 80         |
| 4.3.3     | Effets de surface dans les fils . . . . .   | 81         |
| 4.3.4     | Résistivité dans les microfils n-GaN . . . . .  | 84         |
| 4.3.5     | Comparaison avec la littérature sur couches planaires . . . . .   | 86         |
| 4.4       | Détermination de la densité de porteurs et de leur mobilité par une approche combinant mesures thermoélectrique et de résistivité . . . . . | 89         |
| 4.5       | Détermination de la densité de porteurs par $\mu$ -Raman . . . . .  | 95         |
| 4.5.1     | Principe de la spectroscopie Raman . . . . .  | 95         |
| 4.5.2     | Mesures $\mu$ -Raman dans les fils GaN . . . . .  | 101        |
| 4.6       | Comparaison avec la littérature . . . . .   | 106        |
| 4.6.1     | Littérature couches planaires . . . . .   | 106        |
| 4.6.2     | Littérature sur les fils . . . . .  | 107        |
| 4.7       | Homogénéité radiale du dopage . . . . .   | 108        |
| 4.8       | Lien entre les niveaux de dopage et la croissance des microfils GaN . . . . .   | 109        |
|           |   |            |
| <b>II</b> | <b>Microfil GaN coeur-coquille : de la jonction p-n à la LED</b>  | <b>113</b> |
|           |   |            |
| <b>5</b>  | <b>Imagerie de la jonction p-n dans des microfils GaN coeur-coquille</b>  | <b>115</b> |
| 5.1       | Introduction . . . . .  | 115        |
| 5.2       | Structure des jonctions p-n en microfils GaN coeur-coquille . . . . .   | 117        |
| 5.2.1     | Croissance des jonctions p-n en microfils GaN coeur-coquille . . . . .  | 117        |
| 5.2.2     | Structure des échantillons . . . . .  | 117        |
| 5.2.3     | Propriétés optiques . . . . .   | 118        |
| 5.3       | Localisation de la jonction p-n dans les microfils GaN coeur-coquille . . . . .   | 119        |
| 5.3.1     | Principe de la mesure du courant induit par faisceau électronique . . . . .   | 119        |
| 5.3.2     | Cartographie de la jonction coeur-coquille . . . . .  | 121        |
| 5.3.3     | Théorie de la jonction p-n abrupte . . . . .  | 123        |
| 5.4       | État d'activation des dopants Mg dans le p-GaN . . . . .  | 123        |
| 5.5       | Longueur de diffusion et largeur de la zone de désertion dans les fils GaN coeur-coquille . . . . .   | 126        |
| 5.5.1     | Modélisation du courant induit par faisceau électronique . . . . .  | 126        |
| 5.5.2     | Détermination des longueurs de diffusion et de la largeur de désertion dans les microfils GaN coeur-coquille . . . . .                      | 132        |
| 5.6       | Niveaux de dopage donneur et accepteur à proximité de la jonction p-n des microfils GaN coeur-coquille . . . . .                            | 134        |
| 5.6.1     | Principe du contraste de tension des électrons secondaires . . . . .  | 134        |
| 5.6.2     | Contraste de tension des électrons secondaires dans les microfils GaN coeur-coquille . . . . .  | 137        |

---

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 5.6.3    | Niveaux de dopage donneur et accepteur dans les microfils GaN coeur-coquille . . . . .   | 138        |
| 5.6.4    | Comparaison des valeurs déterminées par le courant induit par faisceau électronique et le contraste de tension des électrons secondaires | 141        |
| 5.6.5    | Discussion sur les niveaux de dopage donneur et accepteur . . . . .  | 142        |
| 5.7      | Conclusion du chapitre . . . . .   | 143        |
| <b>6</b> | <b>LEDs à base de microfils GaN coeur-coquille</b>   | <b>145</b> |
| 6.1      | Introduction . . . . .   | 145        |
| 6.2      | Structure des LEDs à base de microfil GaN coeur-coquille . . . . .   | 145        |
| 6.3      | Position des multi-puits quantiques par rapport à la jonction p-n . . . . .  | 146        |
| 6.4      | LED à base de microfil GaN coeur-coquille . . . . .  | 148        |
| 6.4.1    | Propriétés optiques de microfil LED . . . . .  | 148        |
| 6.4.2    | Propriétés électro-optiques de microfils LED . . . . .   | 150        |
| 6.5      | Du microfil unique au dispositif LED . . . . .   | 154        |
| 6.6      | Conclusion du chapitre . . . . .   | 157        |
|          | <b>Conclusion générale</b>   | <b>159</b> |
|          | <b>A Conditions d'injection faible</b>   | <b>163</b> |
|          | <b>B Caractéristiques des LEDs blanches</b>  | <b>165</b> |
|          | <b>C Homogénéité surfacique du dopage dans les microfils GaN</b>   | <b>167</b> |
|          | <b>Communications</b>  | <b>173</b> |
|          | <b>Bibliographie</b>   | <b>201</b> |



# Introduction

**Contexte général.** Les dispositifs à semi-conducteurs sont aujourd'hui omniprésents dans notre vie courante. Qu'ils s'agisse de transistors pour les applications électroniques, ou de diodes électroluminescentes (LEDs), lasers et photodétecteurs pour les applications optoélectroniques, ces dispositifs se retrouvent dans un grand nombre d'équipements du quotidien (ordinateurs, tablette, télévision, téléphone portable, appareil photo, stockage d'information, voitures,...).

Alors que le silicium est le matériau de choix des dispositifs électroniques actuels, les matériaux nitrures (GaN, InN, AlN) et leurs composés connaissent un véritable essor en raison de leurs propriétés remarquables. En vue d'applications opto-électroniques, leur attrait principal réside dans leur large gap direct qui couvre une grande gamme spectrale de l'ultra-violet à l'infrarouge. Le développement des matériaux III-V a connu un regain d'attention dans les années 80 grâce à l'obtention de couches monocristallines avec un faible dopage résiduel de type n. Au début des années 90, la maîtrise du dopage de type p a permis la première réalisation de dispositifs bipolaires (LEDs, lasers). Les LEDs se cantonnaient alors initialement dans des applications d'indicateurs lumineux.

Grâce à des améliorations technologiques continues, le rendement des LEDs InGaN/GaN "bleues" n'a cessé d'augmenter ces vingt dernières années pour atteindre aujourd'hui 50% dans les dispositifs les plus performants. Prof. Isamu Akasaki, Prof. Hiroshi Amano et Prof. Shuji Nakamura ont d'ailleurs reçu le prix Nobel de physique 2014 pour récompenser leur rôle prédominant dans l'émergence des LEDs bleues GaN. Ces progrès ont ouvert la voie à la réalisation de LEDs blanches efficaces, combinant une LED bleue et généralement un luminophore jaune. Le rendement et la durée de vie des LEDs blanches sont maintenant supérieurs aux technologies d'éclairage dominant actuellement comme les lampes fluorescentes ou halogènes. La technologie LED a donc émergé depuis quelques années comme l'avenir de l'éclairage.

Bien que la réalisation de dispositifs optoélectroniques en GaN soit en pleine expansion sur le plan industriel, des défis persistent et font l'objet d'intenses recherches.

**Densité de défauts dans les couches de GaN.** La densité de dislocations dans le GaN peut limiter les performances des dispositifs en impactant le rendement d'émission, la durée de vie et le rendement de fabrication des puces. En effet, la croissance de GaN est réalisée en grande majorité par hétéro-épitaxie sur des substrats de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Si ou SiC puisque les substrats GaN ont pour le moment un coût bien plus élevé. Les densités de dislocation du GaN directement déposé sur saphir sont de l'ordre de  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Le dépôt d'une couche tampon à basse température a permis de descendre à quelques  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Des épitaxies localisées avec recroissance latérale ("*epitaxial lateral overgrowth*") permettent de diminuer la densité de dislocation autour de  $10^6 \text{ cm}^{-2}$ . Actuellement, un développement est poursuivi pour réduire la densité de défauts des couches synthétisées sur silicium ainsi que selon les orientations semi-polaire et non-polaire.

**L'"efficiency droop".** Le rendement des puces LEDs atteint son maximum à une densité de courant relativement faible ( $\approx 10 \text{ A.cm}^{-2}$ ) dans les dispositifs planaires conventionnels épitaxiés selon l'axe  $\vec{c}$ . A plus forte densité de courant, l'augmentation de la densité



de porteurs dans la zone active augmente le taux de recombinaisons non-radiatives, un phénomène généralement attribué à l'effet Auger. Cela a pour conséquence de diminuer le rendement de luminescence (appelé "efficiency droop"). Une approche étudiée pour réduire ce phénomène est l'utilisation de substrats non-polaires (ou semi-polaires). En effet, dans ces directions de croissance, les effets de polarisation sont absents (diminués). Il serait alors possible d'abaisser la densité locale de porteurs (notamment en élargissant la zone active) tout en maintenant un fort taux de recombinaisons radiatives.

**Coût des dispositifs.** Un frein à l'adoption de la technologie LED réside dans le coût à l'achat des lampes LED aujourd'hui. La croissance sur substrat Si (moins onéreux et de grande taille) est un axe de développement majeur pour diminuer les coûts de fabrication.

**Sujet de la thèse.** Afin de répondre à ces problématiques, une approche consiste à **réaliser des LEDs à base de microfils GaN coeur-coquille** obtenus par épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques sur un substrat Si de grande taille. Ce dernier permet de réduire drastiquement les coûts de fabrication. L'hétéroépitaxie de fils GaN sur substrat Si est rendue possible grâce à leurs empreintes de petite taille. De plus, la zone supérieure des fils est de grande qualité cristalline car les défauts se concentrent au pied du fil. La zone active est déposée sur les facettes latérales non polaires des fils. Sur ce plan m, il y a donc une absence des effets de polarisation possiblement néfastes, ouvrant la voie à l'utilisation de régions actives plus épaisses. La géométrie coeur-coquille offre également une surface active démultipliée par rapport aux composants planaires. Ainsi, pour une surface de puce et un courant comparable, ces deux propriétés devraient permettre de diminuer la densité de courant dans la zone active des fils, et ainsi réduire l'impact du "droop".

Ce travail a pour but d'aider au développement de ce type de structure. Cette approche à bas coût est prometteuse à condition de réaliser des dispositifs LEDs présentant un rendement d'émission suffisant. Puisque chaque dispositif contient une assemblée de fils LED en parallèle, **notre approche a consisté à étudier les fils à l'échelle du fil unique. Les propriétés électriques, optiques et électro-optiques des microfils GaN seront étudiées.** Ces propriétés déterminées sur fil unique doivent servir à optimiser l'épitaxie et finalement améliorer le rendement du dispositif complet.

Au début de cette thèse (octobre 2011), le CEA-LETI faisait partie des rares équipes à avoir démontré des composants fonctionnels, à l'époque sur substrat Si (111). Cette démonstration a notamment mené à la création de la start-up ALEDIA, qui développe des dispositifs sur substrats Si (100) de 200 mm de diamètre. Une forte expertise dans la caractérisation de nanostructures existe par ailleurs à l'Institut Néel-CNRS. Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre le laboratoire commun CEA/ALEDIA et le département Nanosciences (équipe semi-conducteur à grand gap) de l'Institut Néel où l'ensemble des caractérisations a été réalisé.

Voici quelques questions ouvertes auxquelles ce travail de thèse apporte sa contribution.

1. Quelles sont les caractéristiques du dopage de type n dans ces fils synthétisés dans des conditions de croissance éloignées de celles des couches planaires ?
2. Quelle est la conduction électrique (combinant la densité d'électrons et leur mobilité) dans ces fils de type n ?

3. Quel est le lien entre le niveau de dopage des fils n et la croissance filaire ?
4. Est-ce qu'une jonction p-n peut-être réalisée avec succès ? Si oui, où se situe-t-elle dans ce fil coeur-coquille ?
5. Est-ce que les dopants Mg sont activés électriquement pour former un matériau p-GaN avec une grande densité de trous disponibles ?
6. Quels sont les niveaux de dopage accepteur et donneur au voisinage de la jonction ?
7. Quelles sont les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires/excitons proche de la jonction ?
8. Comment évaluer l'efficacité d'injection électrique : où se situe la région active par rapport à la jonction p-n ?
9. Quel est le comportement électro-optique pour les fils LED ?

**Organisation du manuscrit.** Pour répondre à ces questions, le manuscrit est divisé en 6 chapitres.

Le **chapitre 1** présente **un état de l'art sur les LEDs, les matériaux nitrures et les fils GaN**. Ce chapitre présente tout d'abord l'histoire de la lumière électronique, le marché actuel des LEDs et le nouvel eldorado que représente le marché de l'éclairage. Les différentes technologies de LEDs blanches sont alors décrites et comparées aux technologies d'éclairage dominantes actuellement. Ensuite, les limitations des LEDs planaires actuelles sont présentées. Un état de l'art sur la croissance des fils et la réalisation de LEDs à base de fils est fourni. Enfin, on termine par les défis liés à la caractérisation des structures filaires.

Une **première partie** est alors dédiée au **dopage de type n des fils GaN**. Dans le **chapitre 2**, les étapes de croissance des microfils GaN de type n sont décrites en insistant sur les particularités de la croissance filaire. Ces fils hexagonaux ont pour dimension latérale 1-2  $\mu\text{m}$  et une longueur de 10  $\mu\text{m}$ . Deux études préliminaires structurales (cathodoluminescence) et électrique (microscopie capacitive à balayage) mettent en avant deux régions avec différents dopages dans les fils et pointent la nécessité de réaliser des mesures directes de transport dans les fils. Le **chapitre 3** s'attache à décrire le développement technologique nécessaire pour connecter électriquement un fil unique. Les spécificités des contacts sur  $\mu$ fils sont mis en avant. Le **chapitre 4** présente les mesures de résistivité dans les fils, qui démontre une conductivité record dans certaines régions des fils GaN. Une étude combinant résistivité et mesure thermoélectrique a permis de déterminer la densité d'électrons et leur mobilité dans les fils GaN, clarifiant ainsi l'origine de la forte conductivité. A partir de ces résultats, l'utilisation de fils n-GaN comme brique élémentaire pour réaliser le coeur de type n d'une structure coeur-coquille filaire est discutée. Des résultats issus des chapitres 3 et 4 ont fait l'objet de deux publications [Tchoulfian et al., 2013a, Tchoulfian et al., 2013b] :

- Tchoulfian, P. et al. High conductivity in Si-doped GaN wires. Appl. Phys. Lett. 102, 122116 (2013)
- Tchoulfian, P. et al. Thermoelectric and micro-Raman measurements of carrier density and mobility in heavily Si-doped GaN wires. Appl. Phys. Lett. 103, 202101 (2013)

La **deuxième partie** détaille l'étude de **jonction p-n coeur-coquille** et finalement du **fonctionnement d'un fil LED**. Le **chapitre 5** présente une méthode d'imagerie de

la jonction p-n existant dans ces structures coeur-coquille. La présence d'une jonction radiale et axiale est démontrée et les niveaux de dopage donneur et accepteur sont évalués à proximité de la jonction métallurgique. Ce chapitre a fait l'objet d'une publication [Tchoulfian et al., 2014] :

- Tchoulfian, P. *et al.* Direct imaging of p-n junction in core-shell GaN wires. *Nano Lett.* 14, 3491–8 (2014)

Le **chapitre 6** s'intéresse à des fils LED où une zone active est insérée au niveau de la jonction p-n coeur-coquille. Une technique pour localiser la zone active par rapport à la jonction métallurgique est tout d'abord présentée. Ensuite, une étude couplant caractérisations structurales et électro-optiques explique le fonctionnement d'un fil LED connecté individuellement. Le chapitre discute finalement des défis existants avant de pouvoir industrialiser des dispositifs LED à base de fil GaN.

Le manuscrit se termine par un récapitulatif des résultats à travers la réponse aux questions mentionnées ci-dessus et les suites à donner à ce travail de thèse sont abordées.

# Etat de l'art : LEDs, matériaux nitrures et microfils

## Sommaire

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1.1 Les LEDs</b>   | <b>6</b>  |
| 1.1.1 Histoire de la lumière électronique                       | 6         |
| 1.1.2 Marché des LEDs   | 6         |
| 1.1.3 Principe de fonctionnement des LEDs                       | 11        |
| 1.1.4 Performances  | 14        |
| <b>1.2 Propriétés des matériaux III-N</b>                       | <b>16</b> |
| 1.2.1 Histoire des LEDs en GaN                                  | 16        |
| 1.2.2 Propriétés physiques des III-N                            | 17        |
| 1.2.3 Limitations actuelles des LEDs III-V                      | 25        |
| 1.2.4 Orientations technologiques                               | 28        |
| <b>1.3 Nano et micro-fils</b>                                   | <b>29</b> |
| 1.3.1 Croissance des fils GaN                                   | 29        |
| 1.3.2 Possibles avantages des fils coeur-coquille pour les LEDs | 31        |
| 1.3.3 Réalisation de LEDs à base de fils                        | 32        |
| 1.3.4 Caractérisation des nano et micro-fils                    | 34        |
| <b>1.4 Conclusion du chapitre</b>                               | <b>40</b> |

Ce chapitre a pour but de présenter l'intérêt d'une étude sur les microfils GaN pour la réalisation de diodes électroluminescentes. La technologie des diodes électroluminescentes, appelées couramment LEDs (acronyme de *Light-Emitting Diodes*), est en passe de révolutionner le marché de l'éclairage. En premier, je fournis un descriptif historique des LEDs, puis présente leur gamme d'applications actuelles et l'expansion programmée du marché des LEDs. En effet, le marché de l'éclairage est en pleine mutation vers l'adoption généralisée de l'éclairage électronique, c'est à dire de l'utilisation des LEDs blanches. Une comparaison avec les autres technologies d'éclairage est présentée.

Les technologies de LEDs blanches reposent sur l'utilisation du matériau GaN et ses alliages III-N. Je présente donc ensuite les caractéristiques physiques de ces matériaux, puis le fonctionnement d'une LED en matériau III-N ainsi que les différentes solutions technologiques employées. Les limitations actuelles de ces solutions seront décrites, illustrant notamment comment le prix des ampoules LEDs limite leur pénétration de masse aujourd'hui.

Ce travail de thèse s'intéresse au développement d'une technologie en rupture pour surmonter certaines des limites actuelles des LEDs planaires. Il s'agit de dispositifs LEDs à base de microfils ( $\mu$ fils) GaN. Je présente alors en quoi cette nouvelle technologie est

prometteuse et répertorie les avancées sur le sujet. Un défi de taille pour développer ces dispositifs concerne la caractérisation des propriétés électriques et électro-optiques des fils. En raison de la géométrie filaire, les techniques de mesure employées sur couches planaires ne peuvent pas être directement appliquées sur un dispositif à base d'une assemblée de fils. Ce projet se focalise sur la caractérisation à l'échelle du fil unique, dont un état de l'art est finalement dressé.

## 1.1 Les LEDs

### 1.1.1 Histoire de la lumière électronique

L'électroluminescence d'un matériau semi-conducteur a été mentionnée pour la première fois en 1907 lorsque H.J. Round appliqua une différence de potentiel sur un cristal de SiC [Round, 1907]. Cette date marque le début de l'optoélectronique à l'état solide dont le développement n'a cessé de progresser par la suite. Losev décrivit plus en détail le fonctionnement d'une diode Schottky SiC électroluminescente en 1928 [Lossev, 1928].

La croissance de composés III-V zinc-blende GaAsP a été démontrée par Welker dès 1952 [Welker, 1952]. Grâce à cette avancée, la première émission de lumière rouge fut décrite en 1962 dans la première édition d'*Applied Physics Letters* [Holonyak and Bevacqua, 1962]. Les progrès dans la croissance et la fabrication de tels dispositifs ont été très rapides et désignés lors d'un article de revue sous la terminologie "*Alloy road*" [Loebner, 1976]. En quelques années, des LEDs rouges, vertes et jaunes avaient été démontrées [Craford, 1972], avec des efficacités significatives seulement dans le rouge.

La gamme du spectre visible a été complétée au début des années 90 grâce aux travaux de groupes japonais [Akasaki and Amano, 2006]. Un grand pas en avant fut notamment réalisé en 1993 [Nakamura et al., 1994] avec la commercialisation d'une LED bleue efficace en GaN. Prof. Isamu Akasaki, Prof. Hiroshi Amano et Prof. Shuji Nakamura ont d'ailleurs reçu le prix Nobel de physique 2014 pour récompenser leur rôle prédominant dans l'émergence des LEDs bleues GaN. La réalisation de la LED bleue a ouvert la voie à la génération de lumière blanche par combinaison d'une LED bleue efficace et d'un luminophore jaune.

Ce siècle de développement a permis aux LEDs de pénétrer progressivement de nombreux marchés applicatifs. Nous allons maintenant présenter le marché actuel pour ces dispositifs ainsi que l'évolution envisagée dans l'éclairage qui est la force motrice pour le développement des LEDs blanches.

### 1.1.2 Marché des LEDs

#### 1.1.2.1 Loi de Haitz

En 1999, la progression des performances et des coûts des LEDs commerciales rouges et blanches froides<sup>1</sup> est pour la première fois tracée (fig.1.1). La tendance observée est connue comme la loi de Haitz, du nom d'un des quatre ingénieurs ayant rédigé ce rapport rentré dans l'histoire. Ce papier fondateur, intitulé "*A case for a National Research Program*

---

1. Le blanc froid est défini pour une température de couleur supérieures à 4700 K. Plus de détails dans l'annexe B.

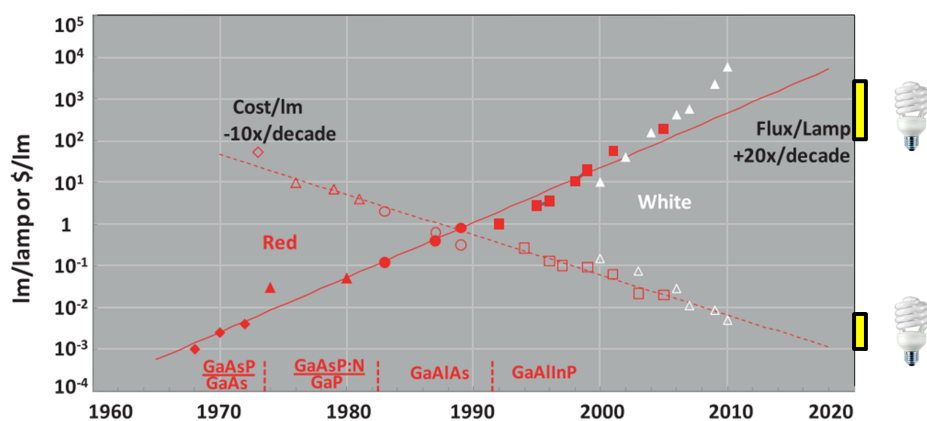


FIGURE 1.1 – Loi de Haitz prédisant l'évolution des flux lumineux des ampoules LEDs commercialement disponibles et des coûts des puces LEDs "packagées" achetées en volume [Haitz and Tsao, 2011]. Pour comparaison, sont indiquées à droite ces mêmes données pour une ampoule fluocompacte aujourd'hui.

on *Semiconductor Lighting*", souligne pour la première fois les potentialités des LEDs pour des applications d'éclairage.

A l'instar de la loi de Moore en microélectronique, la loi prédit l'évolution au cours du temps des dispositifs, en terme du coût/lumen<sup>2</sup> et flux/ampoule pour les LEDs. Le flux lumineux indiqué correspond à celui de l'ampoule LED commercialement disponible la plus lumineuse cette année là. Le coût (en \$/lm) correspond au prix d'achat en volume de la puce LED "packagée" la moins chère disponible (qui n'est pas *a priori* la plus lumineuse). Le coût diminue d'un facteur 10 tous les 10 ans alors que le flux par ampoule augmente d'un facteur 20 tous les 10 ans (dans la version mise à jour en 2010).

Dans le cas des LEDs rouges, cette loi illustre bien comment le progrès technologique en terme d'efficacité et d'amélioration du conditionnement ("*packaging*") a permis une telle évolution des coûts et des flux émis. Il s'agit d'une co-évolution entre les progrès technologiques qui ouvrent la voie à des nouvelles applications (voir section 1.1.2.2) et les applications potentielles qui agissent comme force motrice pour le développement technologique.

Pour les LEDs blanches dites froides, fabriquées par association d'une LED bleue avec des luminophores (section 1.1.3.2), la tendance pour la diminution des coûts est similaire alors que les flux semblent augmenter encore plus rapidement que la prédiction. Pour comparaison, l'ampoule fluo-compacte (dites à économie d'énergie, CFL) est également placée sur les courbes de coût et de flux lumineux. L'ampoule à LED destinée à l'éclairage coûte environ (16 \$/klm) [DOE, 2014]. Son coût est alors bien plus élevé que celui des lampes CFL (2-10 \$/klm). Ce prix d'achat est un facteur limitant pour la pénétration en masse des LEDs blanches sur le marché de l'éclairage (voir section 1.1.2.2).

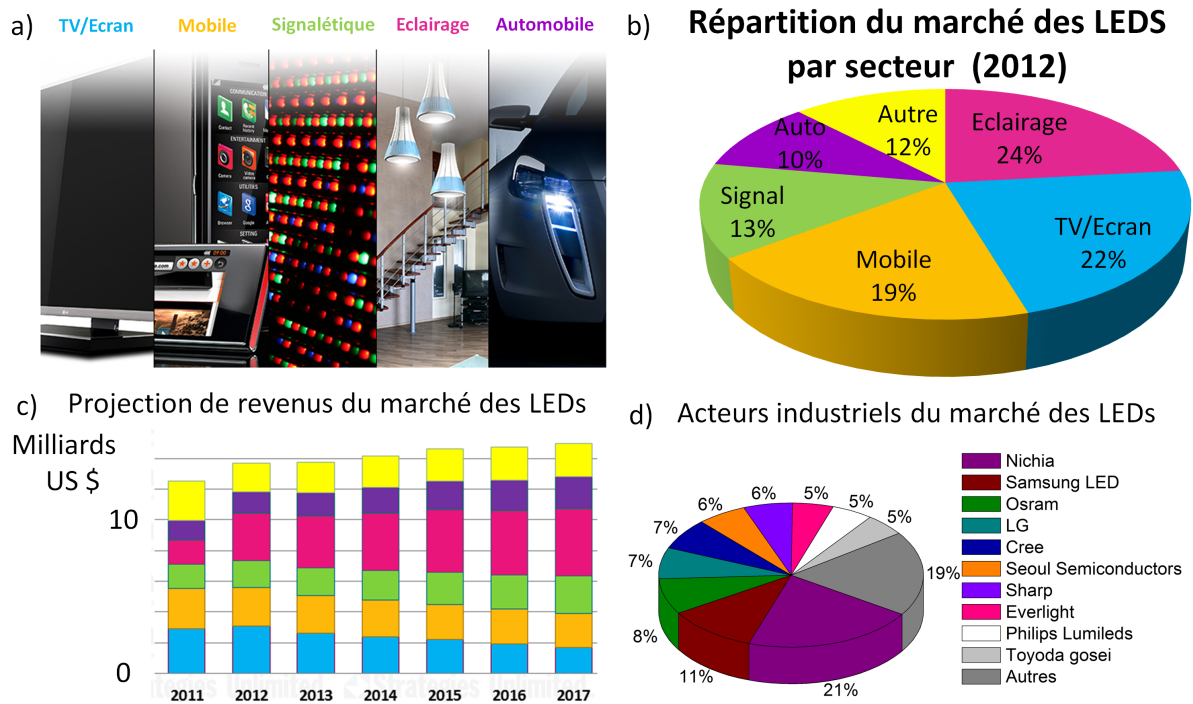


FIGURE 1.2 – a) Les principales applications des LEDs (source : OMS lighting). Répartition du marché des LEDs par application b) pour l'année 2012 et c) les estimations jusqu'à 2017 (source : Strategies Unlimited). d) Répartition du marché entre les acteurs industriels (source : Yole développement 2013).

### 1.1.2.2 Applications des LEDs

Les applications des LEDs sont classées<sup>3</sup> selon qu'elles ont un rôle d'affichage ou d'éclairage. Les LEDs se répartissent ensuite dans plusieurs secteurs applicatifs<sup>4</sup> (fig.1.2a) : rétroéclairage TV/écran, application mobile, signalétique, éclairage ou secteur automobile.

Historiquement, les LEDs ont été utilisées comme indicateur lumineux pour l'électroménager. Grâce aux progrès technologiques, les LEDs ont envahi les applications d'affichage. C'est notamment le cas des sigles des enseignes (la croix verte des pharmacies) ou des écrans publicitaires géants (ex. Time Square) ainsi que des feux de signalisation. A Grenoble, par exemple, le remplacement des feux de signalisation par une technologie LED<sup>5</sup> a permis des économies principalement en raison de la baisse des coûts de maintenance. Le retour sur investissement a duré trois ans.

Comme indiqué sur la figure 1.2b, les LEDs ont ensuite investi le domaine des appareils mobiles (19 % du marché des LEDs en 2012) et TV pour le rétro-éclairage des écrans (22 % du marché des LEDs en 2012). Il existe plusieurs technologies de rétro-éclairage utilisant

2. Le lumen est l'unité de mesure du flux lumineux. Il s'agit d'une unité de puissance optique, analogue au watt, prenant en compte la réponse spectrale de l'oeil humain dans tout le spectre visible (détaillé dans l'annexe B).

3. <http://rl.omsighting.com/ledacademy/594/7-leds-strategy/71-high-brightness-led-market>

4. <http://www.strategies-u.com/articles/2013/02/worldwide-led-component-market-grew-9-to-13-7-billion-with-lig.html>

5. <http://www.raee.org/Pages/experi13.htm#hauteville>

les LEDs blanches en GaN. Elles permettent d'éclairer les dalles à cristaux liquides ("*liquid crystal display*", *LCD*) en procurant des écrans affinés, des images nettes et colorées qui permettent principalement de consommer moins d'énergie. On peut noter plus récemment que certains téléphones portables de dernière génération utilisent néanmoins des écrans OLED (pour LED organique) à la place de la technologie LCD+LED dont le futur n'est donc pas assuré.

Une autre application concerne le secteur automobile. Depuis le début des années 2000, les sources lumineuses dans l'habitacle et l'affichage du tableau de bord s'appuient de plus en plus sur des LEDs tout comme les systèmes d'indicateurs extérieurs (clignotant, feux de recul et de freinage). Récemment, des premiers modèles, utilisant des LEDs blanches pour l'éclairage des feux de croisement et de route, tirent avantage de la directivité de la lumière, de la faible consommation et de la fiabilité des LEDs. En 2012, les applications automobiles représentaient 10% du chiffre d'affaire (fig.1.2b).

Néanmoins, le nouvel eldorado des fabricants de LEDs est l'éclairage. La mutation programmée du marché de l'éclairage (détaillée dans la section 1.1.2.4) est en accord avec la forte croissance prévue dans le secteur des LEDs pour l'éclairage (fig.1.2c). La ville de Los Angeles a été pionnière dans le remplacement de son système d'éclairage des routes<sup>6</sup> avec à la clé une économie annuelle de 7 millions de dollars en baisse de consommation électrique et 2,5 millions de dollars en maintenance évitée.

L'intérêt des LEDs ne se limite pas aux économies sur la facture. Aujourd'hui, elles facilitent également un éclairage décoratif ou festif par la possibilité de gradation et de changement de couleur. Demain, l'éclairage devrait assurer de nouvelles fonctions regroupées sous l'appellation éclairage intelligent ("*Smart Lighting*"). Puisque les LEDs sont avant tout un dispositif électronique, l'intégration d'autres composants électroniques comme des capteurs est grandement facilitée. Tsao *et al.* ont décrit plusieurs aspects de l'éclairage intelligent [Tsao *et al.*, 2014]. La luminance et le spectre de la source lumineuse seront contrôlés temporellement et spatialement, ce qui ouvre la possibilité d'adapter l'efficacité d'émission de la lumière ou le rendu des couleurs selon des critères tels que le niveau de lumière déjà présent dans la pièce ou les préférences de l'utilisateur.

Les auteurs envisagent même le contrôle des niveaux de luminance à une échelle plus globale pour compenser les pics de consommation électrique. Puisque l'éclairage représente un pourcentage important de la consommation énergétique dans le monde ( $\approx 20\%$ ), même un changement de luminance imperceptible visuellement pourrait permettre des ajustements de consommation importants à grande échelle.

Enfin, à mesure que les écrans d'affichage s'agrandissent et produisent donc plus de lumière, leur fonctionnalité fusionne avec celle de l'éclairage. Les plafonds LEDs<sup>7</sup> en sont un exemple déjà disponible commercialement.

Les perspectives de croissance du secteur LED engendrent en tout cas un intérêt très fort de la part des industriels.

### 1.1.2.3 Acteurs industriels

Cet intérêt de la part des industriels existe à la fois chez les acteurs historiques de l'éclairage (OSRAM, Philips,...) mais également chez les fabricants de LEDs (Nichia, Sam-

---

6. <http://www.forbes.com/sites/justingerdes/2013/07/31/los-angeles-completes-worlds-largest-led-street-light-retrofit/>

7. <http://www.neonny.com/news/html/?464.html>



sung, LG, Cree, Seoul Semiconductors...). D'après le cabinet Yole développement, les 10 premiers fabricants se partagent 80% du marché des dispositifs LEDs. La figure 1.2 montre la répartition actuelle du marché et illustre que Nichia, pionnier des LEDs blanches III-N, reste leader. Il est difficile de rentrer sur ce marché concurrentiel en raison de la politique agressive des brevets dans ce secteur. En développant sa filière technologique, une équipe de R&D doit prendre en compte les brevets existants, soit en les contournant, soit alors en contractant des accords de licence<sup>8 9</sup>. Dans ce domaine porteur d'innovations, des technologies de rupture peuvent cependant venir bouleverser la situation à condition de ne pas dépendre de ces accords de licence. C'est le cas des technologies à base de fils, notamment portées par Aledia<sup>10</sup> et Glo AB<sup>11</sup>.

#### 1.1.2.4 Mutation du marché de l'éclairage

L'éclairage représente environ 19% de la consommation électrique mondiale soit 2650 TWh d'énergie électrique par an [Zissis, 2012] (15 % en France<sup>12</sup>). Cette consommation s'accompagne d'un rejet d'environ 1890 millions de tonnes de CO<sub>2</sub> contribuant à l'effet de serre (soit l'équivalent de 70% de l'émission due aux automobiles). Le marché mondial de l'éclairage valait 110 milliards de dollars en 2011 [Zissis, 2012], en croissance constante depuis des décennies, avec par exemple en France, +5% entre 2012 et 2013<sup>13</sup>.

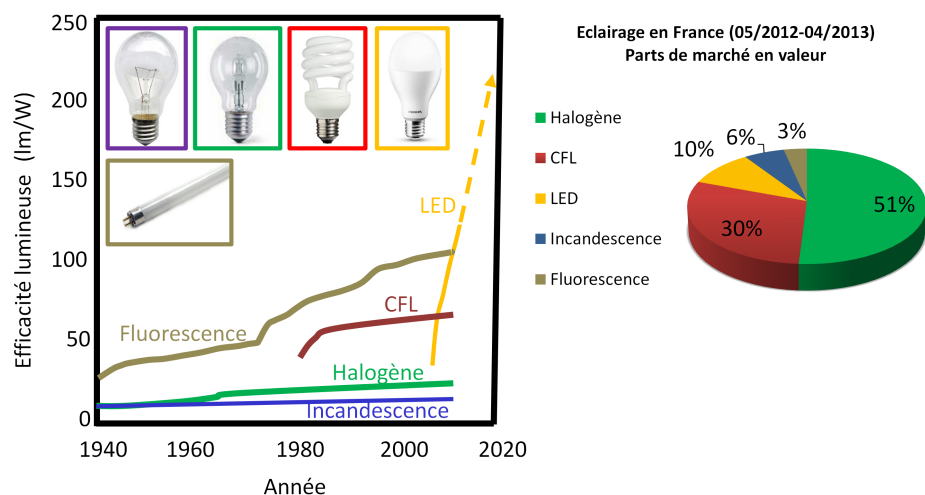


FIGURE 1.3 – (gauche) Efficacité lumineuse des technologies d'éclairage intérieur en fonction des années : incandescence, halogène, fluocompacte (CFL), fluorescence et LED. On note que l'efficacité lumineuse pour les LEDs vaut pour le composant LED et non pour l'ampoule LED (30% plus faible environ). (droite) Parts de marché en valeur des différentes technologies pour l'éclairage intérieur en France sur la période mai 2012-avril 2013 (source : consultant GFK).

8. <http://www.ledsmagazine.com/articles/2008/11/sharp-and-nichia-enter-into-led-patent-cross-licensing-agreement.html>

9. <http://www.ledsmagazine.com/articles/2007/01/osram-and-philips-sign-led-and-oled-cross-license.html>

10. <http://www.aledia.com/en/>

11. <http://www.glo.se/technology.html>

12. <https://www.anses.fr/sites/default/files/documents/AP2008sa0408.pdf>

13. <http://www.lsa-conso.fr/les-leds-cherchent-le-bon-prix-au-rayon-des-ampoules,173892>

Ce marché comprend différentes technologies d'éclairage apparues au gré des inventions scientifiques. Leur rendement de luminescence<sup>14</sup> (fig.1.3a) et leurs autres caractéristiques (tableau 1.1 [DOE, 2014]) sont récapitulés. Il est clair que les technologies basées sur l'incandescence (ampoule à incandescence et halogène) sont plus énergivores que les technologies fluorescentes (ampoule fluocompacte et tube fluorescent). Cela explique pourquoi les ampoules fluocompactes (CFL) sont soutenues politiquement<sup>15</sup> avec l'interdiction depuis 2012 des ampoules à incandescence et la fin des ampoules halogènes prévue pour 2016. Ces ampoules CFL ont pour principal défaut leur délai à l'allumage et la présence de mercure dans les ampoules. Contrairement aux autres technologies d'éclairage, la technologie LED est toujours en progrès comme l'attestent les prédictions d'efficacité dans les prochaines années. Les parts de marché (en valeur) des différentes technologies pour l'éclairage intérieur en France sur la période mai 2012-avril 2013 sont reportées sur la figure 1.3b. Ce sont les ampoules halogènes qui sont actuellement plébiscitées (50%) alors que leur interdiction est imminente (en 2016). La technologie LED profitera alors sûrement de ces dispositions pour s'imposer plus largement. Des prévisions de pénétration des LEDs sur le marché américain de l'éclairage ont été faites [DOE, 2014]. En 2025, l'énergie économisée grâce à l'emploi des LEDs vaudrait 12X la quantité d'électricité produite par les cellules solaires, ce qui démontre l'impact majeur de la technologie LED en terme d'économie d'énergie.

TABLE 1.1 – Comparaison des différentes technologies pour l'éclairage intérieur. Exemple d'une ampoule émettant 800 lm (source DOE) 2014.

|                                    | Ampoule à incandescence | Ampoule halogène | Ampoule fluo-compacte | Tube fluorescent | Ampoule LED blanc chaud |
|------------------------------------|-------------------------|------------------|-----------------------|------------------|-------------------------|
| Efficacité (lm/W)                  | 15                      | 20               | 73                    | 108              | 90                      |
| IRC <sup>a</sup>                   | 100                     | 100              | 80-90                 | 80-99            | 92                      |
| T° <sub>couleur</sub> <sup>b</sup> | 2760                    | 2750             | 2700                  | 2700             | 2700                    |
| Durée de vie (kh)                  | 1                       | 8,4              | 12                    | 25               | 30                      |
| Prix (\$/klm)                      |                         | 2,5              | 2-10 <sup>16</sup>    | 4                | 16                      |

a. l'indice de rendu des couleurs (IRC) est décrit dans l'annexe B

b. la notion de température de couleur est décrite dans l'annexe B

### 1.1.3 Principe de fonctionnement des LEDS

Cette section décrit le principe de fonctionnement d'une LED "monochromatique" (typiquement bleue ou verte en GaInN) puis les technologies pour émettre de la lumière blanche.

#### 1.1.3.1 Principe

L'élément de base de toute LED est un semi-conducteur ayant deux régions de conductivité différente (de type p et n) entre lesquelles est insérée une région active. Les électrons

14. <http://www.digikey.co.uk/en/articles/techzone/2012/aug/solar-powered-hb-led-street-lighting>

15. <http://www.lesechos.fr/industrie-services/energie-environnement/0203651947234-la-fin-de-lhalogene-nouveau-casse-tete-pour-les-fabricants-dampoules-1026156.php>

16. 2\$ sans variateur et 10 \$ avec un variateur

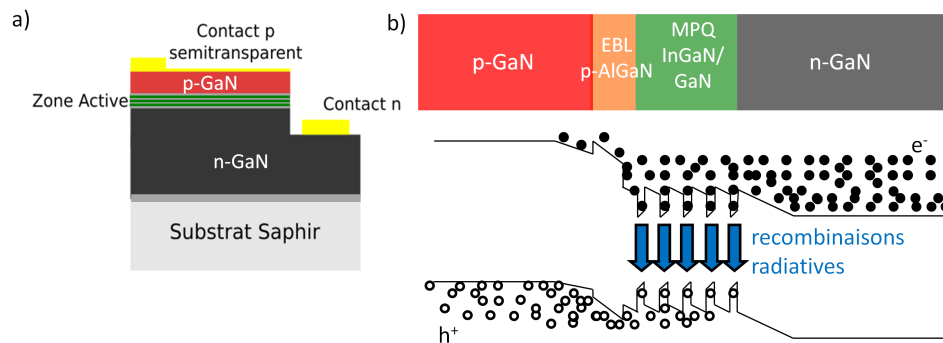


FIGURE 1.4 – a) Schéma d'un dispositif LED en GaN et b) représentation de la structure de bande du dispositif.

et les trous, apportés respectivement par la région n et p se recombinent alors dans cette région active, émettant ainsi de la lumière.

Une structure LED simplifiée à base de GaN est représentée sur la figure 1.4a. L'utilisation d'un substrat de saphir avec une fine couche tampon de GaN ou AlN est courante. La couche tampon est nécessaire pour améliorer la qualité cristalline des couches GaN crues par la suite. Une région dopée n GaN:Si est ensuite synthétisée. Elle permet une répartition plus homogène du courant. Il s'en suit une région généralement non-intentionnellement dopée où un ensemble de puits quantiques à base d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est déposé. L'emploi d'une hétérostructure assure un confinement des porteurs (électrons et trous) dans cette zone active épaisse de quelques nanomètres, augmentant ainsi le taux de recombinaisons radiatives. Enfin, une région de type p GaN:Mg est épitaxiée. Un contact électrique est déposé sur la région p pour permettre l'injection uniforme des trous. L'épaisseur de cette couche est un compromis entre une grande conductivité et une transparence suffisante. Le contact de type n est pris sur la couche GaN:Si, après une étape de gravure. En effet, le substrat saphir est isolant et ne permet pas une injection verticale du courant à travers le substrat.

La figure 1.4b montre la structure de bandes du dispositif sous polarisation directe. Dans la zone active, une barrière de blocage d'électrons ("*Electron blocking layer*", EBL) empêche la fuite des électrons dans la couche GaN:Mg. Puisque la recombinaison radiative a lieu dans les multi-puits quantiques (MPQ)  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , la proportion d'indium  $x$  définit la longueur d'onde de l'émission monochromatique de la LED. L'incorporation de fortes concentrations en indium ( $> 20\%$ ) pour atteindre une émission de lumière dans le vert est cependant difficile. L'efficacité des puits quantiques est donc plus élevée dans le "bleu" que dans le "vert" (chiffré plus loin sur la figure 1.14).

### 1.1.3.2 Architecture

Plusieurs architectures de LEDs ont été développées au cours des années en vue d'améliorer le rendement d'émission des dispositifs (fig.1.5). Le schéma de structure présentée sur la figure 1.5a représente la puce conventionnelle. Cette technologie a l'avantage d'être simple à réaliser mais l'utilisation d'un empilement métallique semi-transparent pour le contact de type p et la géométrie plane ne permettent pas une bonne extraction de la lumière. De plus, l'injection du courant n'est pas homogène à fort courant (effets de "*current crowding*"), ce qui diminue le rendement d'émission de lumière. La

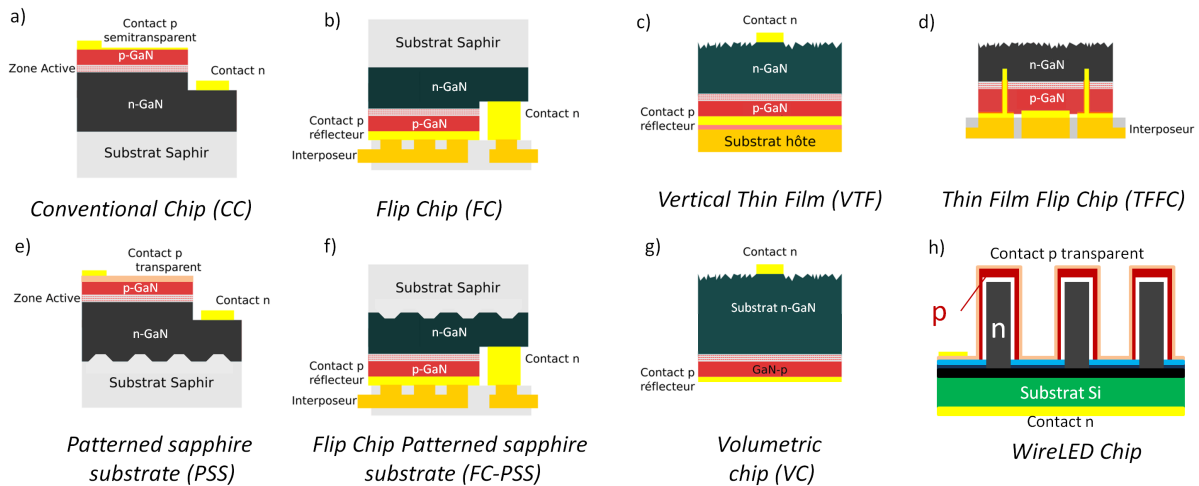


FIGURE 1.5 – Différentes architectures de LEDs InGaN/GaN : l'optimisation du design requiert des étapes technologiques supplémentaires.

technologie flip-chip [Wierer et al., 2001] (fig.1.5b) permet de coupler une injection de courant plus homogène et une meilleure extraction de la lumière grâce au miroir réflecteur ainsi qu'une dissipation thermique accrue, ceci au prix de nombreuses étapes technologiques. Une partie de la lumière est néanmoins toujours prise au piège dans le matériau GaN en raison de la réflexion totale interne avec le substrat de saphir. Pour améliorer ce point, la LED verticale [Fujii et al., 2004] (fig.1.5c) et la technologie "thin-film flip-chip" [Krames et al., 2007] (fig.1.5d) enlève le substrat de croissance saphir et rugosifie la surface. Dans la même démarche, une croissance sur substrats rugosifiés (substrats PSS pour "patterned sapphire substrate") a également été développée (fig.1.5e et fig.1.5f). Il faut noter que les progrès dans l'efficacité des LEDs ont été réalisés ces 10 dernières années pour une grande partie grâce à l'amélioration de l'extraction des photons [Fujii et al., 2004, DenBaars et al., 2013]. Une approche foncièrement différente est poursuivie par l'entreprise Soraa, qui réalise des puces "volumétriques" grâce au recours à des substrats natifs de GaN (fig.1.5g). Par cette approche, ils obtiennent une efficacité d'extraction record de l'ordre de 90%. Finalement, les dispositifs à fils (fig.1.5h) sont également une approche novatrice (décrite plus en détail dans la section 1.3 et objet de cette thèse).

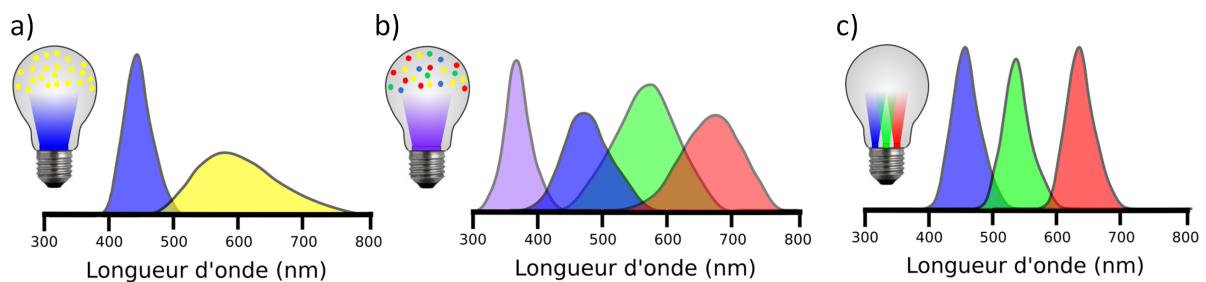


FIGURE 1.6 – La lumière blanche est émise grâce à l'utilisation d'une LED bleue (a) ou UV (b) qui excite des luminophores. Une seconde possibilité (c) est d'assembler trois LEDs émettant les couleurs rouge-vert-bleu.

Pour réaliser une LED blanche, deux approches ont émergé : l'approche par conversion et l'approche toute LED.

La plus utilisée aujourd'hui est l'approche par conversion, qui consiste en la combinaison d'une LED "pompe" bleue ou UV (fig.1.6a et fig.1.6b), auquel on ajoute un ou plusieurs luminophores. Par synthèse additive des couleurs, la lumière émise apparaît alors blanche. Le choix de la longueur d'onde de pompe et des associations de luminophores déterminent la température de couleur obtenue (blanc chaud, neutre ou froid). Historiquement, La technologie des LEDs blanches combinaient une LED bleue GaN et un luminophore jaune de type YAG:Ce<sup>17</sup>. Dans l'avenir, l'approche dominante devrait combiner trois LEDs émettant respectivement dans le rouge, vert et bleu [Tsaou et al., 2014]. Cependant, son développement est actuellement limité par la faible efficacité d'émission dans le vert. Ce phénomène appelé Green Gap est détaillé dans la section 1.2.3.3. On décrit maintenant les critères de performance des LEDs blanches.

### 1.1.4 Performances

Plusieurs critères existent pour évaluer la qualité d'une LED blanche. On distingue généralement deux types de critères :

- critères quantitatifs : flux<sup>18</sup>, rendement lumineux, rendement de fabrication, coûts, durée de vie (annexe B),
- critères liés à la perception visuel d'un humain : indice de rendu des couleurs (annexe B), rendu du blanc<sup>19</sup>, température de couleur (annexe B).

Plus de détails sur les critères sont présents dans ces références [Damelin court et al., 2010], [Schubert et al., 2005].

Seul le rendement de luminescence sera décrit dans cette section.

#### 1.1.4.1 Rendement de luminescence des LEDs

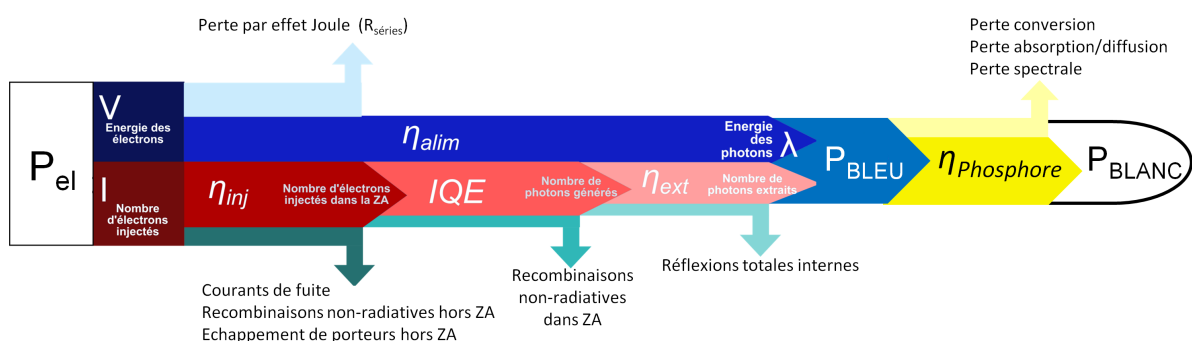


FIGURE 1.7 – Les différentes contributions existantes dans le rendement de luminescence d'une puce LED bleue et d'une LED blanche. (ZA : zone active)

17. pour Yttrium Aluminium Garnet (de formule chimique  $Y_3Al_5O_{12}$  dopés Cérium)

18. Le flux lumineux en lumen (lm) est la quantité de lumière émise par la LED et perçue par l'être humain. On l'obtient en convoluant le spectre d'émission avec la courbe de sensibilité de l'oeil humain (annexe B).

19. <http://www.soraa.com/news/soraa-proves-whiteness-rendering>

**Rendement des LEDs monochromatiques.** Pour quantifier le rendement d'émission d'une LED monochromatique, on utilise le rendement à la prise  $\eta_{WPE}$  (pour *Wall Plug Efficiency*) qui correspond au rapport entre la puissance optique émise  $P_{opt}$  par la puce ( $P_{opt}=P_{bleu}$  pour une LED bleue) et la puissance électrique consommée  $P_{elec}$  :

$$\eta_{WPE} = \frac{P_{opt}}{V \times I} \quad (1.1)$$

où  $P_{elec} = V \times I$  avec  $V$  la tension appliquée et  $I$  le courant.

$\eta_{WPE}$  comporte plusieurs contributions qui sont illustrées sur la figure 1.7 :

$$\eta_{WPE} = \eta_{alim} \times \eta_{EQE} \quad (1.2)$$

où  $\eta_{alim} = \frac{h\nu}{qV}$  est le **rendement d'alimentation** (typiquement  $> 90\%$ ) avec  $h\nu$  l'énergie du photon et  $q$  la charge électronique. Ce terme prend en compte les différentes chutes de potentiel reliées au parcours des électrons et trous depuis les contacts métalliques jusque dans la zone active (ZA) où ils se recombinent.

$\eta_{EQE}$  est l'**efficacité quantique externe** (*External Quantum Efficiency*) ( $\approx 60\%$  dans une puce bleue). Elle symbolise la probabilité qu'une charge injectée dans le système donne lieu à un photon extrait du système.

$$\eta_{EQE} = \eta_{inj} \times \eta_{IQE} \times \eta_{ext} \quad (1.3)$$

où  $\eta_{inj}$  est l'**efficacité d'injection** qui donne la proportion de porteurs de charges injectés qui atteignent effectivement la zone active (souvent considérée à  $100\%$ ). Les pertes liées à ce canal sont essentiellement attribuées aux recombinaisons non-radiatives dans les couches semi-conductrices hors la zone active, aux canaux de conduction parallèles qui créent un court-circuit de la zone active ou encore à l'échappement des porteurs hors de cette dernière.

$\eta_{IQE}$  est le **rendement quantique interne** (IQE pour *Internal Quantum Efficiency*) qui correspond au pourcentage de paires électrons-trous confinées dans la zone active se recombinant radiativement (valeur d'IQE =  $95\%$ ). L'IQE dépend de la densité de porteurs présents dans la zone active. En supposant une concentration similaire d'électrons et de trous ( $n=p$ ), le modèle ABC [Shen et al., 2007, Laubsch, 2009] permet de rendre compte de cette dépendance en écrivant :

$$\eta_{IQE} = \frac{B \times n^2}{A \times n + B \times n^2 + C \times n^3} \quad (1.4)$$

où  $A$  est un coefficient de recombinaison non-radiatif (processus *Shockley-Read-Hall*

[Shockley and Read, 1952]),  $B$  représente les recombinaisons radiatives et  $C$  les recombinaisons non-radiatives impliquant trois porteurs (généralement associées à l'effet Auger).

$\eta_{ext}$  est l'**efficacité d'extraction**. Ce terme quantifie le nombre de photons extraits hors de la structure LED par rapport au nombre de photons générés dans la zone active ( $\approx 85\%$ ). La réflexion totale interne dans les couches planaires ainsi que la ré-absorption des photons générés sont des mécanismes qui diminuent l'efficacité d'extraction des dispositifs conventionnels.

La table 1.2 fournit des données électro-optiques pour trois dispositifs : les deux premières

TABLE 1.2 – Rendement des LEDs bleues [Nakamura et al., 1993] [Nakamura et al., 1994]

| Source                             | Année | Courant<br>(mA) | Puissance<br>émise (mW) | Tension<br>(V) | EQE<br>(%) | WPE<br>(%) |
|------------------------------------|-------|-----------------|-------------------------|----------------|------------|------------|
| Nakamura                           | 1993  | 20              | 0,125                   | 19             | 0,22       | 0,03       |
| Nakamura                           | 1994  | 20              | 1,5                     | 3,6            | 2,7        | 2          |
| Philips Luxeon Rebel <sup>20</sup> | 2014  | 700             | 1120                    | 3              | 58         | 53         |

TABLE 1.3 – Projections des prix et performances des LEDs packagées selon le département américain de l'énergie [DOE, 2014]

| Métrique                            | 2013 | Objectif DOE 2020 |
|-------------------------------------|------|-------------------|
| Blanc froid : efficacité (lm/W)     | 166  | 231               |
| Blanc froid : prix (\$/klm)         | 4    | 0,7               |
| Blanc chaud : efficacité (lm/W)     | 135  | 225               |
| Blanc chaud : prix (\$/klm)         | 5,1  | 0,7               |
| EQE bleue @35 A/cm <sup>2</sup> (%) | 75   | 86                |

LEDs InGaN/GaN bleues de Nakamura et une technologie actuelle Luxeon Rebel bleu de Philips. En 20 ans, les rendements à la prise se sont fortement améliorés, passant de  $\approx 1\%$  à plus de  $50\%$ .

**Rendement des LEDs blanches.** Pour comparer l'efficacité des LEDs blanches, on s'appuie sur le rendement lumineux en lm/W. Il s'agit de la quantité de lumière émise utile pour chaque watt électrique consommé. Il faut en effet convoluer le spectre d'émission lumineuse obtenu avec la courbe de sensibilité spectrale de l'oeil humain. Le rendement de la source blanche  $\eta_{WPE-blanc}$  s'écrit

$$\eta_{WPE-blanc} = \eta_{WPE-bleu} \times \eta_{conv} \times \eta_{abs} \times \eta_{spec} \quad (1.5)$$

où  $\eta_{WPE-bleu}$  est le rendement à la prise de la LED bleue. Les valeurs sont typiquement de  $55\%$  pour une LED packagée. Ce chiffre prend en compte un facteur de perte supplémentaire apportées par le packaging (environ  $20\%$ ).

$\eta_{conv}$  symbolise le rendement quantique du luminophore (typiquement  $>90\%$ ).

$\eta_{abs}$  prend en compte la perte par effet Stokes et vaut typiquement  $80\%$ . En effet, l'énergie du photon bleu absorbé est plus importante que celle du photon réémis.

$\eta_{spec}$  est un coefficient qui permet de comparer l'efficacité obtenue au maximum théorique (typiquement  $65-80\%$ ). Pour une température et un indice de rendu de couleur donnée, il est en effet possible de calculer un maximum théorique en lm/W, généralement de l'ordre de  $400$  lm/W [DOE, 2014]. Ce coefficient reflète la quantité de lumière perdue du fait de la distribution spectrale du rayonnement émis non optimisée pour la perception humaine.

La table 1.3 indique la situation actuelle et les rendements prévus par le DOE pour les prochaines années [DOE, 2014]. Une LED à base de luminophores vert et rouge émettant un blanc chaud a typiquement une efficacité de  $135$  lm/W, ce qui correspond à  $\eta_{WPE-blanc} = 39\%$  [DOE, 2014]. Le record d'efficacité en laboratoire est actuellement de  $300$  lm/W. Il a été obtenu par CREE pour une LED blanche dont la température de couleur est

20. Site web de Philips Lumileds.

5100 K.<sup>21</sup> Les prix rapportés par le DOE concernent les puces LEDs packagées vendues en lot et non les ampoules à LEDs vendues à l'unité dans le commerce. La réalisation de LEDs en matériau III-N s'appuie sur leurs propriétés physiques remarquables qui sont maintenant récapitulées.

## 1.2 Propriétés des matériaux III-N

### 1.2.1 Histoire des LEDs en GaN

Les composés III-V n'existent pas à l'état naturel. La possibilité de faire croître ces alliages a été une découverte capitale qui permet aujourd'hui d'utiliser les matériaux III-N dans une multitude d'applications électroniques et opto-électroniques. La première synthèse de GaN est due à Johnson en 1931 en faisant réagir  $\text{NH}_3$  avec Ga liquide à haute température [Johnson et al., 1931]. Les progrès dans le développement de ce matériau ont été freinés par le manque de technique de croissance adaptée. Grâce au développement de techniques d'épitaxie, Maruska and Tietjen ont été les premiers à rapporter en 1969 la croissance épitaxiale de GaN par HVPE (épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures) sur saphir [Maruska, 1969]. Le dopage non-intentionnel de ce cristal était très élevé ( $\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Il s'en suivit les premières démonstrations d'électroluminescence dans des dispositifs de type MIS (métal isolant semi-conducteur) où l'isolant était du GaN:Zn en 1971 [Pankove et al., 1971, Pankove et al., 1972] et GaN:Mg en 1972 [Maruska et al., 1972] (pas de dopage p). Néanmoins, le rythme de la recherche sur GaN diminua après 1970 à cause de la difficulté de faire croître des couches de bonne qualité cristalline et l'impossibilité d'obtenir un dopage de type p.

Ce n'est qu'avec l'apparition des techniques modernes d'épitaxie comme l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) et l'épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques (MOVPE) que de véritables progrès firent de nouveau leur apparition. On peut citer notamment la croissance de films GaN par MBE en utilisant une couche tampon d'AlN [Yoshida, 1983], et le travail du Professeur Isamu Akasaki en MOVPE avec l'utilisation d'une couche tampon crûe à basse température sur le substrat de saphir qui permet d'obtenir des couches de meilleure qualité cristalline avec un dopage résiduel faible. Il peut s'agir de couches d'AlN [Amano et al., 1988, Akasaki et al., 1989] ou de GaN [Nakamura, 1991] qui sont formées avant la véritable croissance de GaN à haute température.

Le dopage p manquait toujours à l'appel puisque les essais de dopage Mg ne formaient que des couches très résistives. Une découverte fortuite d'Amano *et al* [Amano et al., 1989] a remédié à ce problème. Il démontra en effet que l'irradiation du matériau GaN:Mg par un faisceau d'électrons activait le dopage Mg. Le matériau irradié devenait alors de type p. Nakamura *et al* améliorèrent ensuite le procédé d'activation en utilisant plutôt un recuit thermique sous  $\text{N}_2$ . Cette avancée a mené à la réalisation en 1993 de la première LED GaN reposant sur une jonction p-n avec une double-hétérostructure comme zone active [Nakamura et al., 1994]. Il s'en suivit la démonstration d'une LED émettant dans le jaune et le vert [Nakamura et al., 1995]. A l'époque, la structure active reposait sur une double hétérostructure GaN/InGaN:Zn/GaN. Aujourd'hui, la zone active des dispositifs réalisés sur plan c est composée de multi-puits quantiques InGaN/GaN.

21. [http://www.semiconductor-today.com/news\\_items/2014/MAR/CREE\\_260314.shtm](http://www.semiconductor-today.com/news_items/2014/MAR/CREE_260314.shtm)



## 1.2.2 Propriétés physiques des III-N

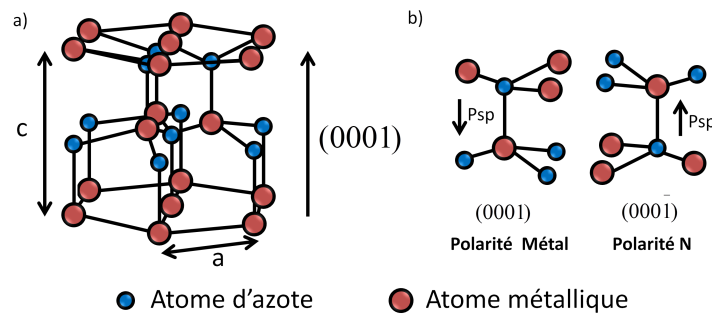


FIGURE 1.8 – a) Structure hexagonale des III-N et b) les deux polarités du cristal.

**Structure wurtzite.** Le succès des LEDs en matériau III-N (GaN, InN, AlN et leurs alliages) est dû à leurs propriétés physiques remarquables, qui sont maintenant décrites dans cette section. Les semi-conducteurs III-N existent sous deux formes cristallines : wurtzite (hexagonale) et zinc-blende (cubique). Néanmoins, la forme thermodynamiquement stable est la phase wurtzite, celle utilisée dans les dispositifs. En utilisant la notation de Miller, le réseau cristallin en phase wurtzite (fig.1.8) est représenté par deux réseaux hexagonaux compacts décalés d'environ  $(000\frac{3}{8}c)$  dans la direction  $\vec{c}$ , l'un constitué par les atomes d'azote, l'autre par les atomes métalliques (Ga,In,Al). Les valeurs des paramètres de maille (axe  $[11\bar{2}0]$ ) et  $c$  ( $[0001]$ ) sont indiquées dans le tableau 1.4 pour InN, GaN et AlN.

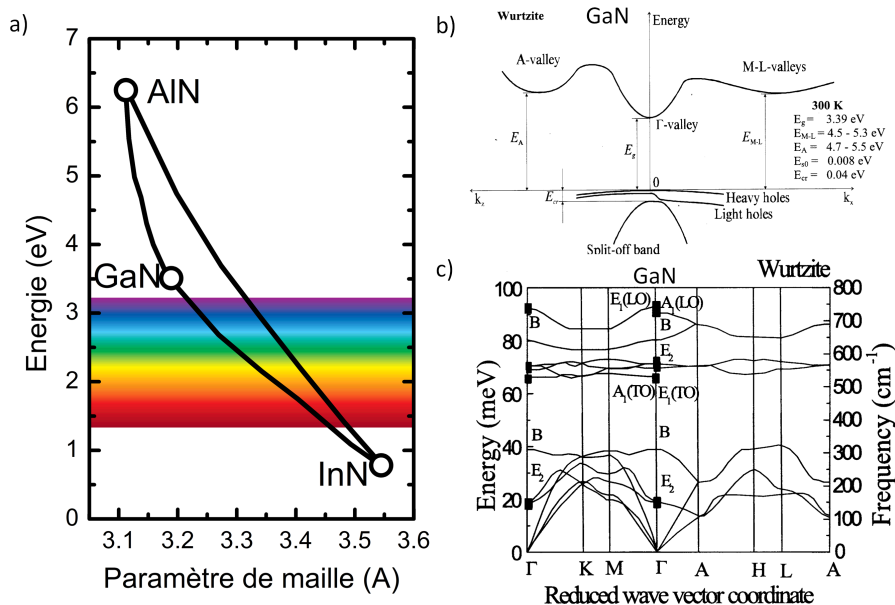
FIGURE 1.9 – a) Energie de gap en fonction des paramètres de maille  $a$  pour les matériaux III-N. L'alliage  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  balaye tout le spectre du visible. Relation de dispersion b) pour les électrons [Suzuki et al., 1995] et c) pour les phonons [Siegle et al., 1997] dans GaN hexagonal.

TABLE 1.4 – Energie de gap et paramètres de maille des matériaux GaN, InN et AlN [Vurgaftman and Meyer, 2003].

| Matériau | $E_G$ à 4 K<br>(eV) | a<br>(Å) | c<br>(Å) | c/a   |
|----------|---------------------|----------|----------|-------|
| GaN      | 3,51                | 3,189    | 5,185    | 1,626 |
| InN      | 0,78                | 3,545    | 5,703    | 1,608 |
| AlN      | 6,25                | 3,112    | 4,982    | 1,601 |

**Propriétés de semi-conducteurs.** L'intérêt des composés III-N découle directement de leur propriétés de semi-conducteurs, à savoir leur bande interdite (appelée "gap"). Ils possèdent en effet un gap direct, qui est un prérequis pour les applications optoélectroniques. La figure 1.9a montre la plage d'énergie sur laquelle se répartissent les *gaps* des composés III-N. On note que l'alliage InGaN est propice à des applications optoélectroniques dans le visible alors que AlGaN correspond au domaine spectral de l'UV. De plus, GaN possède une valeur de gap large (3,39 eV à température ambiante). Elle est à l'origine de sa forte tenue en tension et en température, alors que la réponse élevée en fréquence provient des valeurs élevées de mobilité des électrons. Ces propriétés physiques rendent ce matériau intéressant également pour l'électronique de puissance. La figure 1.9b montre le diagramme de bande simplifié de GaN [Suzuki et al., 1995]. On remarque le gap direct au point  $\Gamma$ , la forte parabolicité de la bande de conduction. L'existence de trois bandes de valence résulte de l'interaction spin-orbite et de la symétrie du cristal [Suzuki et al., 1995]. La figure 1.9c montre les relations de dispersion relatives aux vibrations du réseau cristallin (phonons) [Siegle et al., 1997]. La connaissance des phonons est primordiale puisqu'ils entrent en jeu dans le transport des charges en limitant la mobilité des porteurs. Ils jouent également un rôle dans les propriétés optiques observées. Dans cette thèse, l'étude des phonons à travers la spectroscopie Raman révèle des informations sur la contrainte et le dopage des fils GaN. Le principe est détaillé dans la section 4.5.

**Polarité.** L'une des particularités de la structure wurtzite est l'absence de centre de symétrie d'inversion selon l'axe  $\vec{c}$ . Les directions  $\vec{c}[0001]$  et  $-\vec{c}[000\bar{1}]$  ne sont pas équivalentes. L'axe  $[0001]$  est orienté depuis l'atome métallique vers l'atome d'azote et correspond à la polarité Ga (fig.1.8b). La polarité N correspond alors à la direction inverse. La polarité d'une couche influence grandement ses propriétés structurales (morphologie, réactivité chimique, stabilité thermique) [Sumiya and Fuke, 2004] et ses propriétés électriques (différence dans l'incorporation de dopants [Prystawko et al., 1998] ou dans la direction de la polarisation spontanée [Ambacher et al., 1999, Stutzmann et al., 2001]). Les couches planaires sont en grande majorité de polarité Ga, alors que des nano et microfils de GaN de polarité Ga ou N (ou les deux coexistant) ont été rapportés.

**Polarisation spontanée.** La liaison III-N est polaire, ce qui signifie que les charges négatives et positives ne sont pas réparties de manière symétrique. En effet, il existe une différence d'électronégativité entre le métal et l'azote, ce dernier ayant une électronégativité plus importante. Le nuage électronique de la liaison III-N est donc décalé vers l'azote. Dans le cas d'une structure de maille hexagonale, il y a une absence de centre d'inversion le long de l'axe  $\vec{c}$ . La liaison III-N fortement ionique crée alors une polarisation spontanée  $P_{SP}$  macroscopique le long de cette axe  $\vec{c}$  [Bernardini et al., 1997,

TABLE 1.5 – Propriétés physiques des matériaux GaN et InN [Vurgaftman et al., 2001, Vurgaftman and Meyer, 2003].

| Matériau | $P_{SP}^{[0001]}$<br>(C.m <sup>-2</sup> ) | $e_{31}$<br>(C.m <sup>-2</sup> ) | $e_{33}$<br>(C.m <sup>-2</sup> ) | $e_{15}$<br>(C.m <sup>-2</sup> ) |
|----------|---|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| GaN      | -0,034                                    | -0,35                            | 1,27                             | 0,28                             |
| InN      | -0,042                                    | -0,57                            | 0,97                             | 0,25                             |

Bernardini and Fiorentini, 2001], qui est l'axe de croissance de la grande majorité des dispositifs.  $P_{SP}$  ne se manifeste pas dans le volume, mais aux interfaces du matériau avec le vide ou avec un autre matériau, en créant une charge à l'interface. D'autres directions de croissance sont actuellement étudiées, pour profiter de la diminution des effets de polarisation. La figure 1.10a illustre différents plans présents dans la structure wurtzite selon lesquelles la croissance est possible. On définit alors la valeur de polarisation spontanée  $P_{SP}$  le long de l'axe de croissance.

$$P_{SP} = P_{SP}^{[0001]} \times \cos(\theta) \quad (1.6)$$

où l'angle  $\theta$  tient compte de la direction de croissance et  $P_{SP}^{[0001]}$  est la valeur de la polarisation du matériau selon l'axe  $c$  (table 1.5). D'après la dépendance en angle, on déduit notamment que le signe de  $P_{SP}$  est inversé entre la polarité Ga et la polarité N pour des couches crûes selon l'axe  $\vec{c}$ . Pour les alliages  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , les valeurs de polarisation ne varient pas linéairement avec la composition [Ambacher et al., 2002].

**Polarisation piézoélectrique.** La croissance pseudomorphique d'une couche sur un "template" contraint cette couche en raison du désaccord dans le paramètre de maille avec le "template". La déformation associée à cette contrainte modifie la répartition des charges dans la cellule unitaire, ce qui peut créer une polarisation additionnelle, la polarisation piézoélectrique  $P_{PZ}$  [Romanov et al., 2006]. Tout comme la polarisation spontanée, cette polarisation est liée à l'absence de symétrie d'inversion. L'apparition de la polarisation piézoélectrique dépend donc également de l'orientation de la croissance selon l'équation [Romanov et al., 2006]

$$\begin{aligned}
P_{PZ} = & e_{31} \cos(\theta) \varepsilon_{x'x'} \\
& + \left[ e_{31} \cos^3(\theta) + \frac{e_{33} - e_{15}}{2} \sin(\theta) \sin(2\theta) \right] \varepsilon_{y'y'} \\
& + \left[ \frac{e_{33} + e_{15}}{2} \sin(\theta) \sin(2\theta) + e_{33} \cos^3(\theta) \right] \varepsilon_{z'z'} \\
& + [(e_{31} - e_{33}) \cos(\theta) \sin(2\theta) + e_{15} \sin(\theta) \cos(2\theta)] \varepsilon_{y'z'}
\end{aligned} \quad (1.7)$$

où  $e_{ii}$  sont les coefficients piézoélectriques et  $\varepsilon_{ij}$  définissent le tenseur de déformation. La figure 1.10b décrit le système de référence utilisée pour exprimer le tenseur de déformation (d'après [Romanov et al., 2006]).

Dans le cas courant de l'axe  $\vec{c}$  (polarité Ga), la contrainte (extensive ou compressive) est purement biaxiale et d'après la figure 1.10b,

$\theta = 0^\circ$ ,  $\varepsilon_{y'y'} = \varepsilon_{yy}$ ,  $\varepsilon_{x'x'} = \varepsilon_{xx} = \frac{\Delta a}{a}$ ,  $\varepsilon_{z'z'} = \varepsilon_{zz} = \frac{\Delta c}{c}$ ,  $\varepsilon_{y'z'} = \varepsilon_{yz} = 0$ . On retrouve alors l'expression usuelle

$$P_{PZ} = 2e_{31}\varepsilon_{xx} + e_{33}\varepsilon_{zz} \quad (1.8)$$

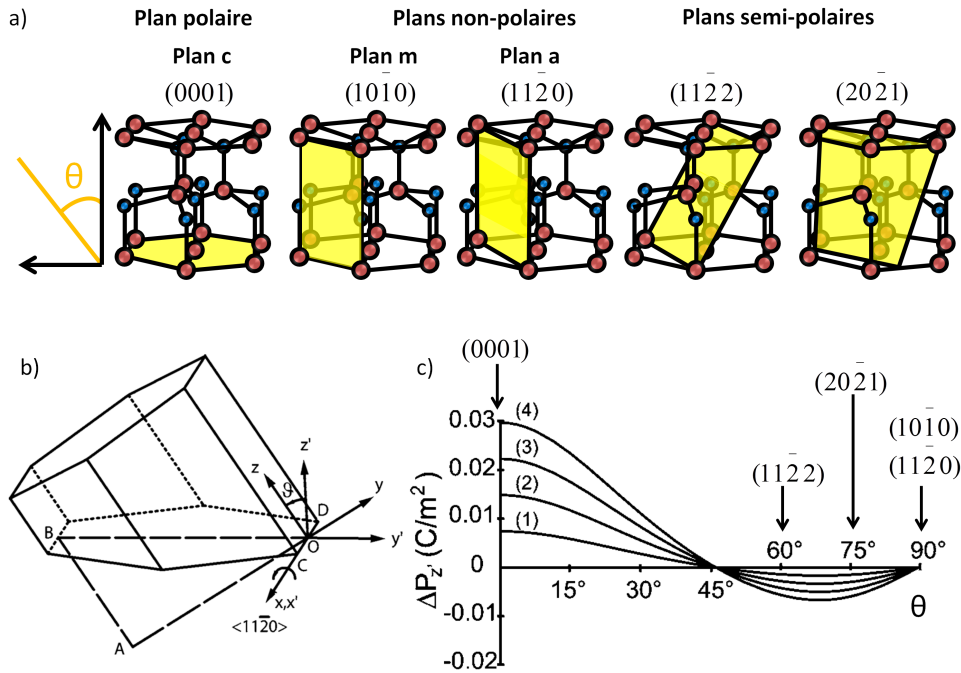


FIGURE 1.10 – a) Les différentes orientations de la croissance de GaN. b) Système de référence des différents directions de croissance [Romanov et al., 2006]. c) Impact des plans sur l'effet piézoélectrique pour des couches  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  sur GaN avec  $x = 0,05$  (1), 0,1 (2), 0,15 (3) et 0,2 (4) [Romanov et al., 2006].

Dans le cas de l'axe  $\vec{c}$ , il est clair que le signe de la polarisation piézoélectrique dépend de l'état de contrainte (compression ou tension) imposée sur la couche. La figure 1.10c démontre que la polarisation est beaucoup plus faible sur les plans semi-polaires comme (1122) ou (2021) et même nulle pour les plans non-polaires comme (1010) ou (1120). On explique ci-dessous l'impact de la polarisation.

**Effet Confiné Stark Quantique.** La concentration en charge surfacique  $\sigma$  (cm<sup>-2</sup>) s'accumulant à l'interface d'une couche crûe sur un "template" résulte de la somme des charges induites par les deux types de polarisation et s'écrit alors  $\sigma = P_{PZ}^{couche} + P_{SP}^{couche} - P_{SP}^{template}$ .

Le haut de la figure 1.11 traduit schématiquement l'état de polarisation d'une hétérostructure GaN/InGaN/GaN selon si elle est crûe dans le plan c (fig.1.11a) ou le plan m (fig.1.11b). En bas, le diagramme de bande montre la présence d'un champ électrique interne dans le cas du plan c. Dans l'hétérostructure GaN/InGaN/GaN, ce champ électrique interne est principalement dû aux effets piézoélectriques, car la différence de polarisation spontanée entre GaN et InN est faible. L'énergie de luminescence est modifiée par le champ électrique (décalage vers le rouge dans le cas polaire) : c'est l'effet Stark quantique confiné. Le champ électrique interne est écranté par l'injection de charges dans le puit, ce qui donne lieu à un fort décalage vers le bleu de la longueur d'onde d'émission avec le courant injecté dans la puce [Feezell et al., 2013]. Ce décalage étant minime (voir nul) dans le cas de dispositifs non-polaire ou semi-polaire. De plus, dans le cas polaire, les fonctions d'onde des électrons et des trous sont séparées spatialement, limitant la valeur

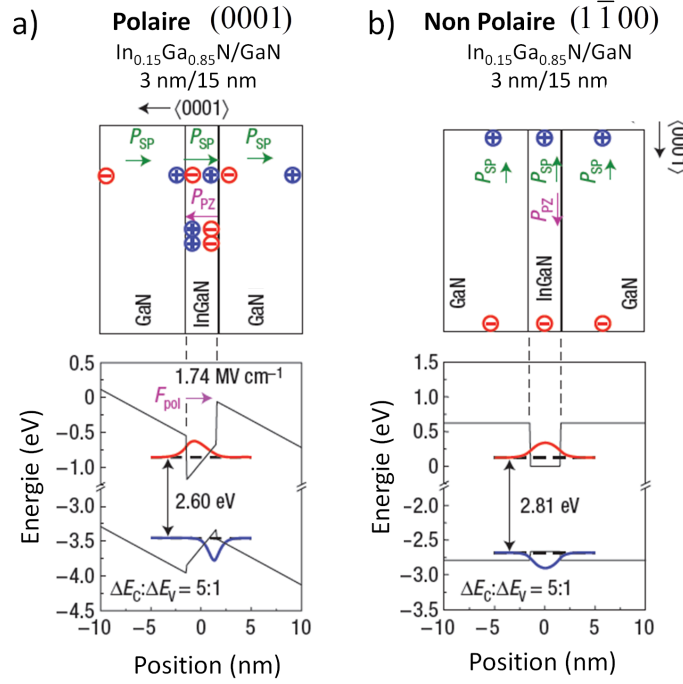


FIGURE 1.11 – (Haut) Représentation schématique des directions des polarisations spontanée et piézoélectrique dans une hétérostructure GaN/InGaN/GaN. (Bas) diagramme de bande et fonction d'ondes des électrons (rouge) et des trous (bleu) correspondant a) au plan c (polaire) et b) au plan m (non-polaire). Adapté de [Chichibu et al., 2006]

du coefficient de recombinaison radiatif [Feezell et al., 2013]. Dans les LEDs planaires actuelles, l'épaisseur des puits quantiques est typiquement de 3 nm pour limiter l'effet Stark et ainsi conserver une grande probabilité de recombinaison radiative.

### 1.2.2.1 Dopage

La maîtrise du dopage du semi-conducteur est un prérequis à la réalisation de dispositifs électroniques et opto-électroniques. Dans le cas du GaN, la situation rencontrée pour les dopages n et p est complètement différente.

**Dopage non-intentionnel.** Le dopage non-intentionnel (NI) dans le GaN est toujours de type n. Il a été historiquement très élevé jusqu'à  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [Strite, 1992] alors qu'il est contrôlé aujourd'hui à quelques  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Historiquement attribué aux lacunes d'azote [Jenkins 61], Mattila *et al* [62] ont montré plus récemment que l'oxygène est une hypothèse plus raisonnable, en accord avec des calculs ab-initio [Van de Walle, 1998].

**Dopage n.** Plusieurs atomes en site substitutionnel sont donneurs pour le GaN en créant un niveau énergétique proche de la bande de conduction (énergie d'ionisation  $\leq 30 \text{ meV}$ ). On pense notamment à Si, Ge (substitution Ga) et O (substitution N). Grâce à son faible coût et sa simplicité d'utilisation, le dopage Si réalisé par un flux de silane est le dopage de prédilection pour GaN. Les atomes de silicium s'incorporent alors en substitution du gallium sans dégradation de la qualité cristalline jusqu'à  $n \approx 6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [Fritze et al., 2012]. Au delà, la qualité du matériau chute et la couche devient

très rugueuse, ce qui empêche son utilisation. Dans l'optique de réaliser des couches très conductrices pour surmonter ce problème, un effort est actuellement fait pour le dopage par Ge. Il permet d'obtenir des couches dopées à  $n = 2.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [Fritze et al., 2012]. Le dopage n est revu en détail dans la section 4.3.5.

**Dopage p.** Comme expliqué dans la section sur l'histoire de GaN (section 1.2.1), le dopage p a été longtemps un point bloquant pour le développement des dispositifs. La seule impureté menant au dopage p est Mg, en substitution de Ga. Cependant, les atomes de Mg ne sont pas nécessairement activés en sortie d'épitaxie. Le matériau obtenu est alors généralement très résistif. Une grande avancée dans l'histoire du GaN a été la découverte de l'activation de Mg par irradiation sous faisceau électronique [Amano et al., 1989]. Ensuite, il a été démontré qu'un recuit thermique permettait plus facilement de réaliser l'activation [Nakamura et al., 1992]. Même activé dans la matrice, il reste difficile d'obtenir une couche p fortement conductrice. En premier lieu, l'énergie d'ionisation de Mg vaut 230 meV par mesure optique et en général 160 meV par mesure électrique pour des couches avec une concentration effective d'accepteurs  $N_a - N_d = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [Brochen et al., 2013]. Cette forte énergie d'ionisation du Mg crée un rapport d'environ deux ordres de grandeurs entre la concentration de trous et celle d'accepteurs à température ambiante.

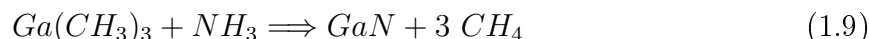
Les recherches actuelles pour améliorer le transport des trous jusqu'à la zone active des LEDs se penchent sur l'utilisation de couches p-InGaN [Lu et al., 2012], de super-réseaux [Goepfert et al., 2000, Duboz, 2014] ou bien tentent de profiter des effets de polarisation [Simon et al., 2010] pour engendrer plus de trous.

### 1.2.2.2 Croissance GaN

Trois méthodes existent pour la croissance des composés III-N : l'épitaxie par jets moléculaires (MBE), l'épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques (MOVPE) ou au hydrures (HVPE). La technique de croissance privilégiée de GaN dans l'industrie est la MOVPE. Elle est prisée en raison de la bonne reproductibilité et de la possibilité d'étendre la surface de croissance. De plus, les vitesses de croissance accessibles pour des couches planaires sont d'environ 1-5  $\mu\text{m/h}$ , à comparer avec les 0,1-1  $\mu\text{m.h}$  en MBE. Contrairement à la MBE qui nécessite d'accéder à un vide poussé ( $10^{-8} \text{ Pa}$ ), la croissance par MOVPE s'opère proche de la pression atmosphérique, accélérant les processus de chargement/déchargement d'échantillons. La croissance HVPE est quant à elle plus rapide ( $\approx 100 \mu\text{m/h}$ ), ce qui la rend très utile pour faire croître des couches épaisses (pseudo-substrat). Il est cependant difficile de contrôler les interfaces, ce qui empêche son utilisation pour réaliser des couches nanométriques avec des interfaces abruptes.

La MOVPE est une technique de croissance cristalline en phase vapeur réalisée à des pressions atmosphérique ou légèrement sub-atmosphérique (100 mbar-1 bar) et fondée notamment sur l'utilisation d'organo-métalliques qui contiennent les éléments métalliques à déposer. La couche épitaxiée est monocristalline et conserve l'orientation monocristalline du substrat. Un gaz vecteur à base d'hydrogène et/ou d'azote amène les composés organo-métalliques vers le substrat monocristallin. Pour des températures typique de croissance entre 800°C et 1100°C, ces composés vont alors se décomposer par pyrolyse sur le substrat en libérant les éléments III-V d'intérêt (Ga,In,Al) sur le substrat. Les précurseurs organo-métalliques pour les éléments III sont le triméthylgallium (*TMG*,  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ), ou le triéthylgallium (*TEG*) pour le Ga, et le triéthylindium (*TEI*) pour l'indium. L'ammoniac

$\text{NH}_3$  est le précurseur de choix pour fournir l'azote. La réaction de croissance du GaN en phase vapeur s'écrit :



Le dopage n au Si est réalisé généralement par l'utilisation de  $\text{SiH}_4$  comme précurseur alors que le dopage p au Mg utilise le  $\text{Cp}_2\text{Mg}$ .

### 1.2.2.3 Hétéroépitaxie de GaN

La qualité des dispositifs à base de semi-conducteurs dépend très largement de la qualité du matériau. On cherche donc à faire croître le matériau avec la meilleure qualité possible. L'hétérostructure InGaN/GaN est un cas particulier car elle présente des rendements de luminescence élevés malgré la présence de nombreux défauts (attribués à des effets de localisation [Chichibu et al., 2006]).

TABLE 1.6 – Propriétés des substrats utilisés pour la croissance de GaN.

Paramètre de maille (dans le plan) à 300 K : a

Désaccord paramétrique avec GaN :  $\Delta a = \frac{a_{\text{GaN}} - a_{\text{sub}}}{a_{\text{sub}}}$

Coefficient de dilatation thermique :  $\alpha$

Désaccord de coefficient de dilatation thermique du GaN :  $\Delta\alpha = \frac{\alpha_{\text{GaN}} - \alpha_{\text{sub}}}{\alpha_{\text{sub}}}$

Conductivité thermique : K

Taille de substrat disponible :  $D_{\text{substrat}}$

|   | $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001) | 6H-SiC                      | Si (111)      | Si (100)      | GaN                    |
|---|--------------------------------|-----------------------------|---------------|---------------|------------------------|
| a (Å)   | 2,747 <sup>a</sup>             | 3,080                       | 3,840         | 5,43          | 3,189                  |
| $\Delta a$ (%)  | 16 (compression)               | 3,3 (compression)           | -17 (tension) | -42 (tension) | 0                      |
| $\alpha^b$ ( $10^{-6}/\text{K}$ )                     | 7,5                            | 4,7                         | 2,59          | 2,59          | 5,59                   |
| $\Delta\alpha$ (%)                                    | -25                            | 19                          | 116           | 116           | 0                      |
| K ( $\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) | 0,5                            | 4,9                         | 1,5           | 1,5           | 1,3                    |
| Conductivité  | isolant                        | n,p, semi-isolant           | n,p           | n,p           | n,p, semi-isolant      |
| $D_{\text{substrat}}$                                 | 2"-8" <sup>c</sup>             | 2"-6"                       | 2"-12"        | 2"-12"        | 2" (auto-porté plan c) |
| Prix (\$)   | 32 (4"), 300 (6") <sup>d</sup> | 2000-5000 (4") <sup>e</sup> | 60 (8")       | 60 (8")       | 2000 (2") <sup>f</sup> |

a. Cette valeur tient compte de la rotation de 30°

b. Cette valeur dépend de la température

c. <http://www.semiconchina.org/downloadFile/1364362384807.pdf>

d. [http://www.ledinside.com/news/2013/9/led\\_production\\_shifts\\_to\\_6\\_inch\\_sapphire\\_wafers](http://www.ledinside.com/news/2013/9/led_production_shifts_to_6_inch_sapphire_wafers)

e. [http://techon.nikkeibp.co.jp/english/NEWS\\_EN/20130202/263891/](http://techon.nikkeibp.co.jp/english/NEWS_EN/20130202/263891/)

f. <http://www.compoundsemiconductor.net/csc/indepth-details/19737048/Bulk-GaN-too-little,-too-late.html>

La solution la plus aisée pour réduire la densité de défauts est de recourir à l'homoépitaxie. Néanmoins, en raison de la disponibilité limitée et du coût des substrats GaN, cette solution n'est pas privilégiée pour les LEDs à l'heure actuelle<sup>22</sup> (mais par exemple adoptée par Soraa<sup>23</sup>).

La croissance de GaN est réalisée en grande majorité par hétéroépitaxie sur des substrats de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Si ou SiC. Les propriétés des différents substrats sont récapitulées dans

22. Les lasers nécessitent une quantité de défauts faible qui n'est pas atteinte en hétéroépitaxie. Pour cette application, des dispositifs sont réalisés grâce à des croissances sur GaN, notamment des substrats GaN auto-portés.

23. <http://edn.com/electronics-blogs/powersource/4374006/GaN-on-GaN-breakthrough-LED-boosts-MR16-performance>

le tableau 1.6. Les propriétés de la couche de GaN épitaxiée telles que son orientation cristalline, sa densité de défaut, son état de déformation et la morphologie de surface dépendent fortement du substrat utilisé.

La figure 1.12 montre la forte densité de défauts traversant dans une couche de GaN épitaxiée sur couche tampon sur saphir (fig.1.12a) en comparaison avec une homoépitaxie (fig.1.12b). En effet, les densités de dislocation de GaN directement déposé sur saphir sont de l'ordre de  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Le dépôt d'une couche tampon à basse température permet de descendre à quelques  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Des croissances localisées avec recroissance latérale ("*epitaxial lateral overgrowth*") permettent de diminuer la densité de dislocations autour de  $10^6 \text{ cm}^{-2}$ . Les valeurs de densité de dislocations dans les dispositifs planaires commerciaux<sup>24</sup> sur plan c sont de l'ordre de  $5 \times 10^8$ - $10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Pour comparaison, des densités maximum de dislocations de  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  dans GaAs sont nécessaires pour que la luminescence soit importante [Zhu et al., 2013].

Des dispositifs LEDs sont également développés sur SiC (notamment par CREE) car le désaccord de paramètre de maille est plus faible. Néanmoins, le prix du substrat de SiC est bien plus élevé que le saphir. Actuellement, un fort engouement existe pour le développement de GaN sur Si, dans le but de réduire les coûts de fabrication. En raison, de leur grande différence de coefficient de dilatation thermique, la croissance de GaN sur Si s'accompagne généralement de la création de "*cracks*" (fig.1.12c) lors de la descente en température [Zhu et al., 2013]. Ces "*cracks*" doivent être évités en raison de leur rôle néfaste sur l'homogénéité de luminescence (fig.1.12d).

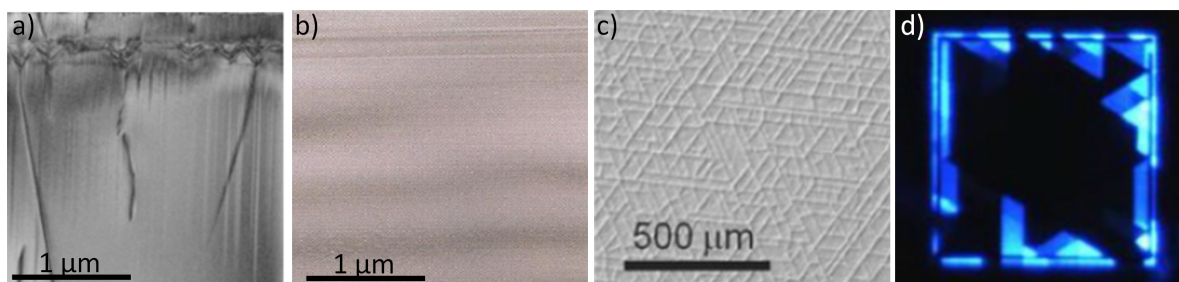


FIGURE 1.12 – Images TEM illustrant la densité de défauts traversants dans du GaN crû a) sur saphir ou b) sur GaN<sup>26</sup>. c) d) La croissance sur Si vise à éviter la présence de "*cracks*" qui sont néfastes pour l'uniformité d'électroluminescence [Zhu et al., 2013].

### 1.2.3 Limitations actuelles des LEDs III-V

Nous détaillons dans cette section les limitations actuelles rencontrées dans les LEDs III-V.

#### 1.2.3.1 Densité de défauts

Nous avons vu que la croissance en hétéroépitaxie de GaN engendre une large densité de dislocations traversantes (typiquement  $10^8$ - $10^9 \text{ cm}^{-2}$ ). Cela peut limiter les perfor-

24. Résultats issus d'une étude TEM présentée par C. Humphreys à IWN 2014 (*International Workshop on Nitride Semiconductors*).

26. <http://www.semi.org/en/node/40876>



mances des LEDs en impactant le rendement de luminescence des puces, les rendements de fabrication et la durée de vie des dispositifs.

### 1.2.3.2 Efficiency Droop

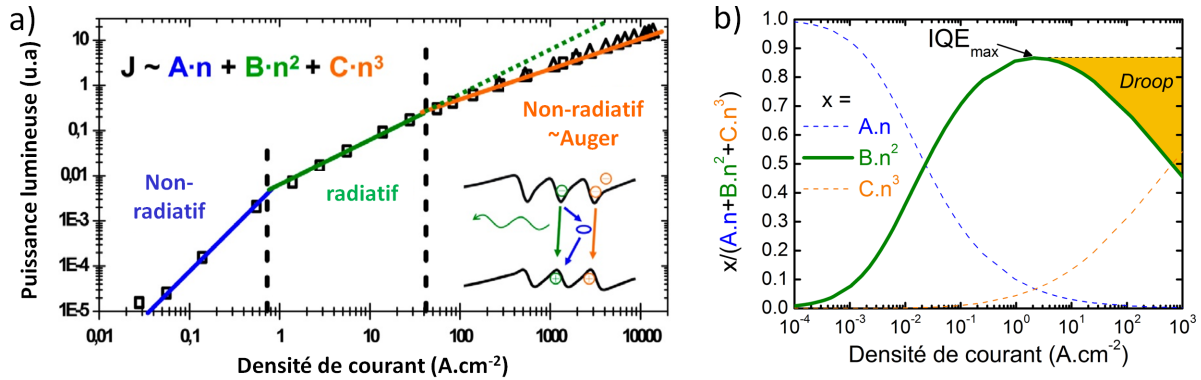


FIGURE 1.13 – a) Dépendance de l'intensité d'électroluminescence d'une LED en fonction de la densité de courant (adapté de [Laubsch, 2009]). Trois régimes sont apparents et peuvent être expliqués en utilisant le modèle ABC. b) Un exemple du modèle ABC où l'on discerne le maximum d'efficacité et l'apparition du *droop*.

Le rendement des LEDs GaN n'est pas constant avec le courant injecté dans la structure. A fort courant, on observe une chute de l'IQE ("*efficiency droop*"). La modélisation empirique de ce phénomène est possible grâce à l'emploi du modèle ABC (détaillé dans l'équation 1.4). La figure 1.13a montre l'évolution de la puissance lumineuse en fonction du courant injecté en utilisant ce modèle. Trois régimes apparaissent (deux non-radiatifs et un radiatif) correspondant aux termes prépondérants A, B, ou C dans la densité de courant  $J$ . La figure 1.13b traduit ce phénomène en termes d'efficacité où le maximum d'IQE est obtenu pour  $J = 1-10 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  (valeur typique pour les puces conventionnelles). A plus forte densité de courant, l'augmentation de la densité de porteurs dans la zone active mène au "*droop*". Les raisons de ce phénomène sont largement débattus dans la communauté étudiant les nitrures [Verzellesi et al., 2013, Meyaard et al., 2013]. L'effet Auger (indirect) a été prédit théoriquement comme responsable [Kioupakis et al., 2011] et de remarquables démonstrations expérimentales de son existence ont maintenant été publiées [Binder et al., 2013b, Iveland et al., 2013]. Cependant, un mécanisme de fuite des porteurs hors de la zone active par dérive est également défendu [MeYaard et al., 2013].

Pour combattre le "*droop*", l'utilisation de substrats non-polaire (ou semi-polaire) apparaît comme prometteur. Selon ces orientations, l'effet du *QCSE* est supprimé (atténué), ce qui donne plus de flexibilité pour élargir la zone active [Feezell et al., 2013]. De plus, le recouvrement des fonctions d'onde des électrons et trous est accru, ce qui augmente le coefficient de recombinaison radiatif B. Cependant, des études pointent vers une augmentation similaire des coefficients A et C [David and Grundmann, 2010, Kioupakis et al., 2012]. L'augmentation d'un même facteur des coefficients A, B et C n'entraîne pas une amélioration de l'IQE selon le modèle ABC. Néanmoins, puisque  $J = A \times n + B \times n^2 + C \times n^3$ , le véritable attrait des plans non polaires serait que la densité de courant  $J$  est toujours plus importante à une densité de porteurs  $n$  don-

née [Feezell et al., 2013]. Autrement-dit, pour une certaine densité de courant, le dispositif fonctionnera à densité de porteurs réduite, ce qui limite l'effet du *droop*.

### 1.2.3.3 Green Gap

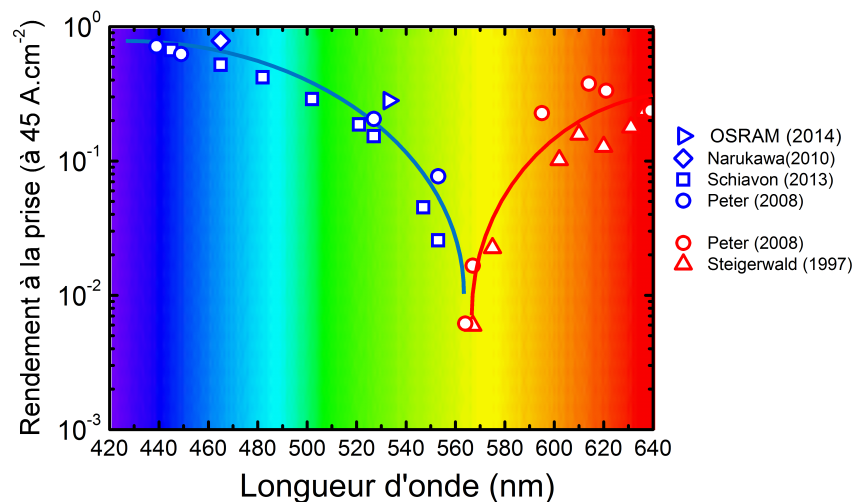


FIGURE 1.14 – Rendement à la prise de LEDs en fonction de la longueur d'onde pour les technologies III-N (symboles bleus) [Schiavon et al., 2013, Peter et al., 2008, Narukawa et al., 2010]<sup>28</sup> et III-P (symboles rouges) [Peter et al., 2008, Steigerwald et al., 1997].

L'émission de la lumière blanche par une combinaison directe de LEDs bleue, rouge, verte se heurte aujourd'hui au faible rendement d'émission des LEDs dans la gamme vert-jaune, que ce soit par la technologie III-N ou III-P (fig.1.14). Ce phénomène est appelé le "*Green Gap*". Les LEDs en III-N voient leur  $\eta_{IQE}$  diminuer quand la longueur d'onde augmente [Funato et al., 2006]. La qualité cristalline des puits émettant dans le vert est diminuée. En effet, l'incorporation de grandes quantités d'indium crée des problèmes de décomposition du matériau, des inhomogénéités accrues et une contrainte plus importante. Cette dernière entraîne un effet Stark confiné quantique prépondérant. La valeur du coefficient B dans les puits InGaN "verts" est alors plus faible que dans les puits "bleus" [Schiavon et al., 2013].

### 1.2.3.4 Coût

Un des paramètres qui régit la pénétration en masse des LEDs sur le marché est le coût d'achat, défini en \$/lm. En effet, même si le coût d'opération des LEDs est bien inférieur aux autres technologies, les consommateurs considèrent fortement le coût d'achat, qui ne se compare actuellement pas favorablement par rapport aux autres technologies d'éclairage. La figure 1.15a montre l'évolution programmée du prix des LEDs blanches packagées en fonction de leur efficacité. Quant à la figure 1.15b, elle illustre le prix de vente programmée d'une ampoule LED 800 lm A19 pour les prochaines années (16 \$/klm en 2014). La comparaison est alors possible avec les ampoules halogènes (2,5 \$/klm) et les ampoules à basse consommation (CFL) selon qu'elles sont compatibles avec un gradateur

28. Le point "OSRAM" a été divulgué à IWN 2014.

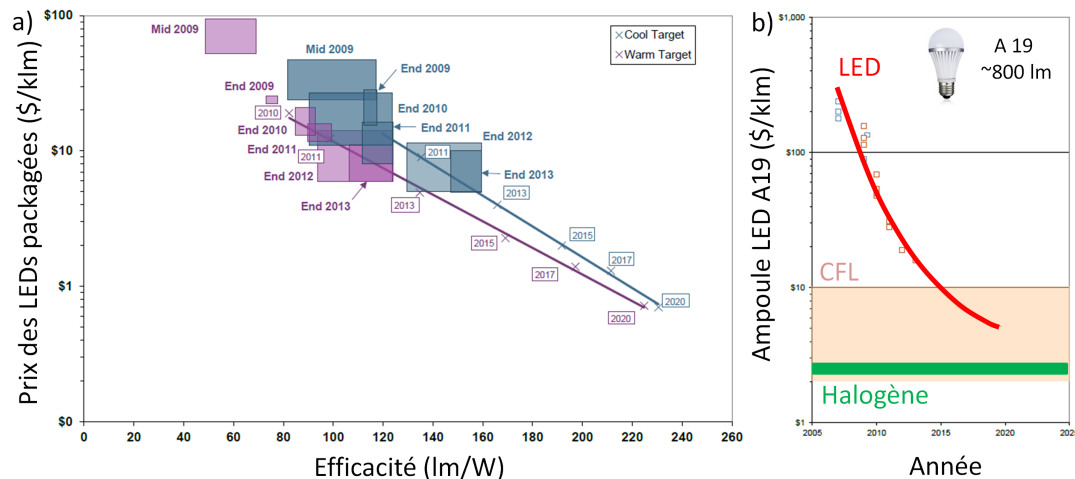


FIGURE 1.15 – a) Evolution programmée du prix des LEDs blanches packagées en fonction de l'efficacité [DOE, 2014]. b) Évolution en fonction des années du prix des ampoules LED A19 800 lm [DOE, 2014].

(10 \$/klm) ou non (2 \$/klm). A l'achat, ces ampoules LED sont donc aujourd'hui 5 fois plus chères que les ampoules halogènes et 60 % plus chères que les CFL. Un calcul de cycle de vie donne un retour sur investissement avec une lampe halogène au bout de 1700 heures (18 mois à 3 heures par jour) [DOE, 2014]. En moyenne, les ampoules LEDs<sup>29</sup> coûtent aujourd'hui aux Etats-Unis 28 \$/klm. Les fabricants de LEDs définissent leurs orientations technologiques dans le but de diminuer ce coût.

### 1.2.4 Orientations technologiques

Il existe plusieurs voies de réduction du coût des LEDs. Il est possible de distinguer ces différentes composantes en s'intéressant au lm/\$ et en cherchant à maximiser cette valeur.

$$\frac{lm}{\$} = \frac{lm}{W} \times \frac{W}{mm^2} \times \frac{mm^2}{\$} \quad (1.10)$$

**lm/W** Il y a bien sûr une course à l'amélioration du rendement de la puce LED blanche, que ce soit au niveau de la puce LED bleue, des luminophores et des procédés d'assemblage. Sur la figure 1.7 étaient décrits les différents rendements pour améliorer l'efficacité d'une LED blanche. D'après [Tsao et al., 2014], les LEDs efficaces se baseront sur une approche *toute* LED lorsque le problème du "Green Gap" sera résolu.

**W/mm<sup>2</sup>** Il est possible également d'augmenter la puissance lumineuse émise par puce en augmentant la puissance électrique W. Cette approche se heurte à la forte chute en efficacité avec le courant injecté. En attendant de le supprimer, une solution pour atténuer l'effet du "droop" consiste à diminuer la densité locale de porteurs pour un même courant injecté. Pour cela, utiliser des substrats non-polaire (ou semi-polaire) est prometteur.

29. <http://www.compoundsemiconductor.net/article/94970-global-led-lamp-price-continues-to-fall.html>

$\text{mm}^2/\$$  En suivant les pas de la microélectronique, une économie d'échelle est réalisable en augmentant la taille des substrats, ainsi qu'en améliorant le rendement de fabrication par l'optimisation des différents procédés technologiques. Cela explique aussi pourquoi certains fabricants de LEDs (OSRAM, Plessey, Toshiba,...) développent l'utilisation de substrats de grande taille en silicium. Néanmoins, avec l'élargissement des surfaces des substrats, il est plus difficile de contrôler les concentrations en défauts traversants et les cracks dans les couches épitaxiées. Ces effets impactent négativement l'efficacité, la durée de vie et les rendements de fabrication des puces LEDs sur Si.

## 1.3 Nano et micro-fils

Parallèlement au développement des dispositifs planaires, la croissance de nano et micro-fils a émergé comme une approche prometteuse pour de nombreuses applications. Ces structures filaires sont un changement de paradigme par rapport aux couches planaires et possèdent souvent des propriétés différentes de ces dernières. Des recherches intensives s'attachent à mettre en évidence leurs propriétés remarquables, qui ouvrent la voie à des améliorations dans de nombreux domaines applicatifs [Li et al., 2006a, Yang et al., 2010] : microélectronique, optoélectronique, spintronique, biologie...

### 1.3.1 Croissance des fils GaN

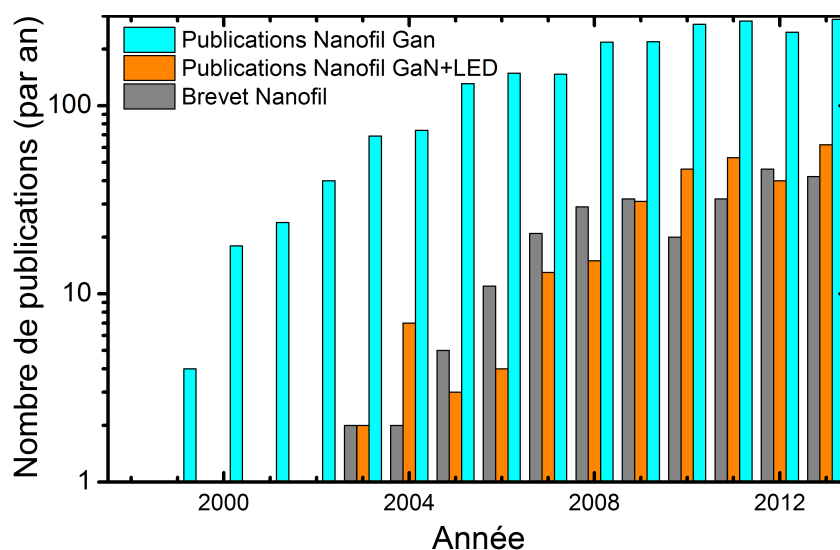


FIGURE 1.16 – Evolution annuelle du nombre de publications sur le thème des fils GaN et des fils GaN LEDs (et mots-clés semblables) ainsi que des brevets liés aux nanofils.

L'obtention de structures filaires peut être réalisée par une approche *bottom-up* (ascendante) ou *top-down* (descendante). L'approche *bottom-up* consiste en l'épitaxie de fils directement sur le substrat de croissance alors que l'approche *top-down* repose sur la gravure d'une couche planaire pour obtenir des fils. Dans cette dernière approche, une large proportion du matériau GaN est cependant gravé et "inutile pour l'émission de lumière", ce qui augmente le coût de l'épitaxie. De plus, il n'est pas possible de profiter des avantages liés à l'empreinte de petite taille des fils (réduction des défauts, incorporation de

In avec plus de degrés de liberté) [Li and Waag, 2012]. Dans cette thèse, des fils réalisés par croissance *bottom-up* ont été étudiés et nous ne détaillerons donc pas plus l'autre approche.

Wagner *et al* ont rapporté pour la première fois la croissance de nanofils de silicium par un procédé *Vapor-Liquid-Solid* (VLS) [Wagner and Ellis, 1964]. Il a fallu attendre la fin des années 1990 pour que la croissance de fils GaN par MBE soit rapportée [Sanchez-Garcia *et al.*, 1998]. La figure 1.16 montre que, depuis cette date, l'intérêt pour les fils de GaN n'a cessé de croître. Le lien entre nanofils GaN et LED a été officialisé par le groupe de Lieber dès 2003 [Zhong *et al.*, 2003, Qian *et al.*, 2005] qui marque également la date du dépôt des premiers brevets liés aux nanofils.

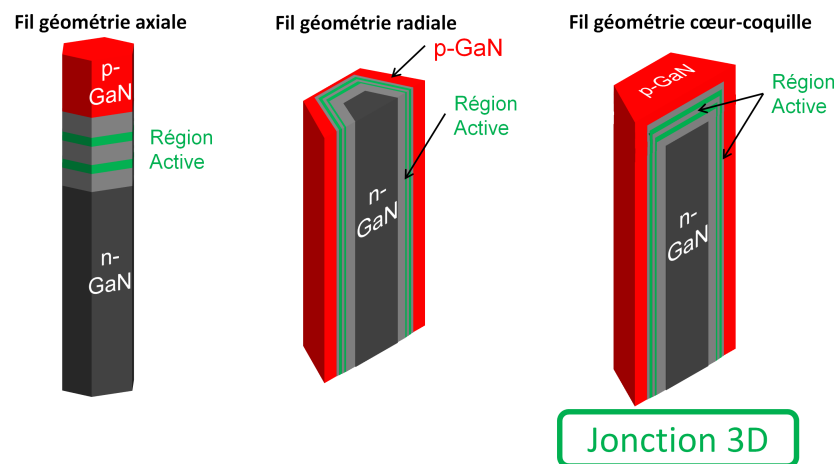


FIGURE 1.17 – Les nanofils synthétisés en géométrie axiale, radiale ou coeur-coquille.

La réalisation d'hétérostructures à base de fils est possible selon deux géométries distinctes (fig.1.17) : axiale et radiale. Pour GaN, cela signifie que la région active n'est pas déposée selon les mêmes axes cristallographiques. Dans le cas d'une croissance selon l'axe  $c$ , la géométrie axiale est alors similaire aux couches planaires alors que la géométrie radiale correspond à l'utilisation des facettes non polaires du plan  $m$ . La croissance MBE est associée à la géométrie axiale [Bavencove *et al.*, 2010, Bavencove *et al.*, 2011b] alors que la croissance par MOVPE conduit plutôt à des structures coeur-coquille [Li and Waag, 2012]. Ces dernières comportent généralement à la fois une géométrie radiale et axiale : la jonction est alors tridimensionnelle.

Récemment, des revues très complètes [Li and Waag, 2012, Mandl *et al.*, 2013] sont apparues pour décrire l'état de l'art concernant la croissance et l'utilisation des fils GaN pour des applications LEDs. Historiquement, la croissance spontanée des fils a été largement étudiée par MBE (plus d'information dans la revue [Consonni, 2014]). Dans cette thèse, nous avons étudié des échantillons formés par MOVPE, technique de croissance utilisée par les fabricants de LEDs. On focalisera alors cette partie uniquement sur ce type de croissance.

On distingue tout d'abord les croissances suivant si elles utilisent ou non un catalyseur pour promouvoir la croissance verticale. De plus, on sépare généralement les croissances de fils non-organisées [Kuykendall *et al.*, 2003, Koester *et al.*, 2010] de celles organisées [Hersee *et al.*, 2006, Bergbauer *et al.*, 2010]. Lors d'une croissance non-organisée, les fils poussent aléatoirement sur le substrat (fig.1.18a et fig.1.18b). A contrario, une

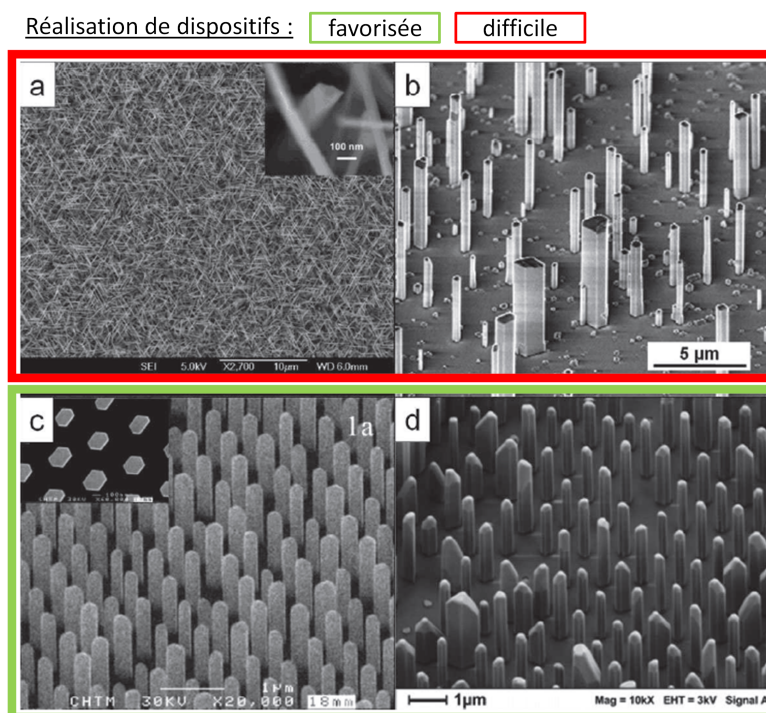


FIGURE 1.18 – Croissances non-organisées de fils par MOVPE a) assistée par un catalyseur [Kuykendall et al., 2003] ou b) sans catalyseur [Koester et al., 2010]. Croissances organisées de fils par MOVPE utilisant c) une approche pulsée [Hersee et al., 2006] ou d) un flux continu [Bergbauer et al., 2010]. Adapté de [Mandl et al., 2013]. Les croissances organisées sont compatibles avec la fabrication d'un dispositif à l'échelle d'un wafer.

croissance organisée repose sur l'utilisation d'un masque (souvent diélectrique) dont les ouvertures nano/micro-métriques définissent les emplacements de croissance des fils (fig.1.18c et fig.1.18d).

Des croissances catalysées par des atomes Au, Fe et Ni ont tout d'abord été publiées [Kuykendall et al., 2003, Qian et al., 2004] (fig.1.18a). Néanmoins, la présence d'une goutte de métal pendant la croissance a un effet néfaste sur les propriétés structurales (fautes d'empilement) et optiques des fils [Chèze et al., 2010].

La croissance sans catalyseur (fig.1.18b) a donc été aussi explorée comme une alternative probante sur saphir [Koester et al., 2010, Chen et al., 2011, Wang et al., 2013]. Cependant, les fils synthétisés par croissance non-organisée ont des dimensions inhomogènes et leurs positions aléatoires sur le substrat n'est pas compatible avec les procédés technologiques à l'échelle d'un wafer.

Les échantillons que j'ai étudiés dans cette thèse ont tous été réalisés par une approche organisée. Ce type de croissance a été démontrée pour la première fois par Hersee et al [Hersee et al., 2006] où les auteurs utilisent une approche "pulsée" des flux pour obtenir une croissance verticale. Plusieurs travaux de la part d'OSRAM et de l'Université de Braunschweig [Bergbauer et al., 2010, Bergbauer et al., 2011, Li et al., 2013] ont ensuite été publiés avec une approche à flux continus. L'influence des gaz porteurs  $H_2/N_2$  a été notamment étudiée pour montrer que l'augmentation du flux  $H_2$  favorise la croissance filaire, tout comme l'emploi d'un flux de  $SiH_4$ .

Toutes les croissances filaires par MOVPE s'effectuent dans des conditions riche gal-

lium, c'est à dire un rapport V/III inférieur à 100. Ceci est très différent des valeurs typiques ( $\approx 10\ 000$ ) utilisées pour les couches planaires.

### 1.3.2 Possibles avantages des fils coeur-coquille pour les LEDs

Les dispositifs à base de fils coeur-coquille sont une technologie prometteuse pour une utilisation dans l'éclairage à l'état solide. Cette section récapitule leurs avantages potentiels.

**Densité de défauts et hétéroépitaxie.** La croissance des fils GaN est possible sur des substrats variés dont le désaccord de paramètre de maille et/ou de coefficient de dilatation thermique est important. On peut citer la croissance de nanostructures (fils ou pyramides) sur silicium [Hersee et al., 2006, Kuykendall et al., 2007, Bavencove et al., 2011a], diamant [Schuster et al., 2012], verre [Choi et al., 2011] ou bien récemment sur du graphène [Chung et al., 2014]. La densité de défauts étendus pénétrant la zone active est un paramètre important à contrôler. Elle peut limiter les performances en impactant le rendement des puces et la durée de vie des dispositifs. La faible empreinte des fils sur le substrat (qu'ils soient de taille micro ou nanométrique) empêche la propagation de défauts étendus au sein du fil. Ces défauts s'arrêtent alors au pied du fil [Mandl et al., 2013].

**Plan non polaire.** La géométrie filaire permet l'utilisation majoritaire des facettes non-polaires (plan m) pour émettre la lumière. Comme montré sur la figure 1.11, il n'y a pas de polarisation spontanée et piézoélectrique dans le cas de puits InGaN formés selon cette orientation, ce qui est considéré comme prometteur [Waltereit et al., 2000, Feezell et al., 2013]. Des simulations pointent cependant une ré-absorption accrue des puits non-polaires [Kölper et al., 2012].

**Large surface active.** L'augmentation de la surface active est un atout majeur de la géométrie coeur-coquille. En effet, en suivant l'approche décrite par Waag *et al* [Li and Waag, 2012], le ratio  $F$  entre la surface active dans le cas des fils hexagonaux de côté  $r$  et de hauteur  $h$  et les couches planaires s'écrit :

$$F = \frac{A_{fil}}{A_{couche}} \times T = \frac{6r \times h}{3\sqrt{3}/2 \times r^2} \times T \approx 5 \times (RA) \times T \quad (1.11)$$

où le facteur de forme du fil est  $RA = h/(2r)$  et  $T$  le taux de remplissage. Si le facteur de forme vaut 10 et  $T = 27\%$ , [Mandl et al., 2013] la surface active est multipliée par 13. Cette analyse simple néglige l'émission par le haut du fil et suppose une uniformité de l'injection du courant dans des structures filaires.

Cette zone active accrue peut être utilisée pour obtenir plus de photons par unité de surface de puce pour un même courant injecté ou, alternativement, obtenir la même quantité de lumière à des densités de courant réduites dans la zone active. Ces densités de courant réduites permettent de faire fonctionner la LED à un niveau de "droop" réduit, et donc avec un rendement d'émission supérieur.

La figure 1.19 provient d'un travail de simulation des propriétés électro-optiques des LEDs coeur-coquille [Kölper et al., 2012]. Elle illustre comment la puissance électrique injectée dans un dispositif LED se répartit entre la puissance optique émise et les différents

canaux de pertes. Ces calculs sont réalisés en fonction du facteur de gain en surface active  $F$  ( $F = 1$  correspond au cas planaire). En tenant notamment compte de la réabsorption dans les puits, ces simulations indiquent qu'un gain d'EQE de 10 % est atteignable pour une valeur typique de  $F = 5-10$ , à condition bien sûr que la croissance et les procédés technologiques soient par ailleurs maîtrisés.

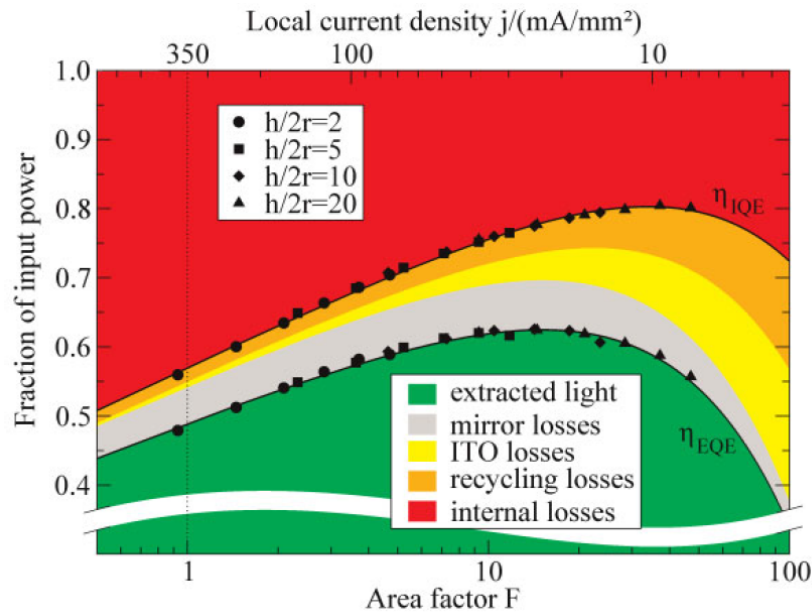


FIGURE 1.19 – Simulation de la distribution de la répartition de puissance dans une structure LED coeur-coquille en fonction du facteur d'augmentation de la surface active  $F$ .  $F = 1$  correspond au cas planaire. [Kölper et al., 2012]

**Coût.** Dans la même logique que la microélectronique, l'utilisation de substrats de grande taille induit une diminution des coûts de fabrication. La géométrie filaire permet en effet l'emploi de substrats de Si 8" ainsi que l'utilisation des plateformes de fabrication amorties issues de la microélectronique. Cette approche est notamment développée par la start-up Aledia (France, issue du CEA).<sup>30</sup>

### 1.3.3 Réalisation de LEDs à base de fils

La première réalisation d'un dispositif LED à base d'une assemblée de fils date de 2004 [Kim et al., 2004] avec une croissance MO-HVPE sur un substrat de GaN/saphir. Les fils sont composés de puits InGaN/GaN en géométrie axiale. Par la suite, les autres travaux portant sur les fils en géométrie axiale rapportent notamment une grande longueur d'onde d'émission ( $> 500$  nm) rendue possible par la structure filaire axiale [Bavencove et al., 2011, Sekiguchi et al., 2010, Jahangir et al., 2014]. Des réalisations en géométrie radiale ont également été rapportées [Lee et al., 2009b, Hong et al., 2011, Bavencove et al., 2011a, Ra et al., 2013]. La figure 1.20a montre le procédé technologique de contact d'une LED obtenue par croissance organisée MOVPE sur substrat GaN/saphir. La longueur d'onde d'électroluminescence varie avec le courant injecté dans le fil car l'incorporation de In n'est

30. <http://www.aledia.com/en/>



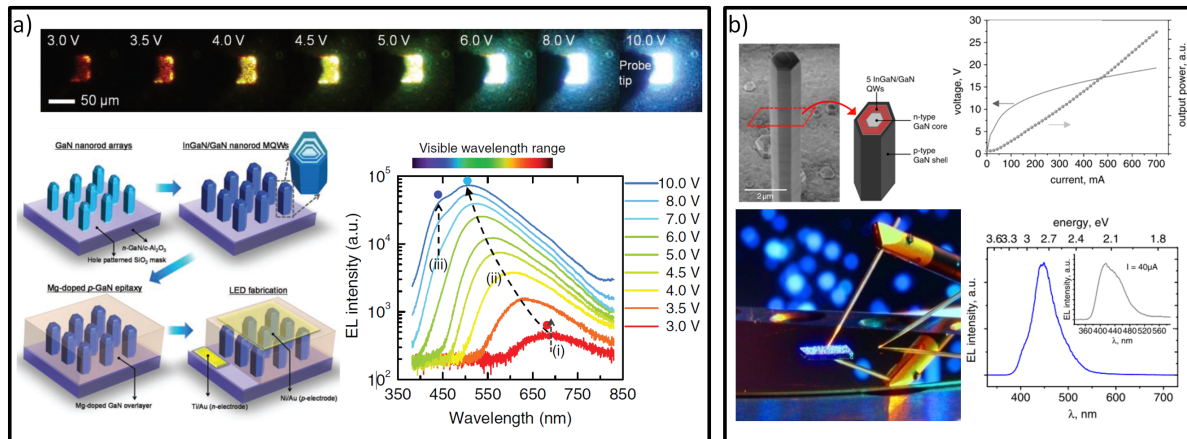


FIGURE 1.20 – LEDs à base de nanofils GaN coeur-coquille [Hong et al., 2011] émettant dans la gamme 470-650 nm et b) LEDs bleues (450 nm) à base de microfils GaN coeur-coquille épitaxiés sur substrat (111) [Bavencove et al., 2011a].

pas homogène le long du fil. La figure 1.20b présente un résultat issu de notre groupe en 2011. Il s'agit d'une croissance de microfils GaN coeur-coquille sur substrat Si (111) où l'injection des électrons s'effectue verticalement à travers le substrat. L'électroluminescence des fils à 450 nm est alors démontrée à l'échelle d'un dispositif macroscopique.

Les dispositifs à base de fils sont donc prometteurs, notamment dans l'optique de réaliser des LEDs. Néanmoins, leurs possibles avantages restent à démontrer dans la littérature car le facteur  $\eta_{WPE}$  des dispositifs à fils/pyramides n'est soit pas mentionné, soit ne dépasse pas les 0,3% [Ra et al., 2013, Choi et al., 2011].

### 1.3.4 Caractérisation des nano et micro-fils

Plusieurs défis sont associés au développement de ces structures. Il faudra notamment contrôler l'homogénéité fil à fil lors de la croissance, et maîtriser le procédé collectif de connexion d'une assemblée de fils en permettant l'injection électrique dans toute la coquille.

Un défi supplémentaire associé aux dispositifs à fils réside dans la caractérisation de leurs propriétés structurales, électriques et optiques. Des moyens de caractérisation adaptés à la géométrie filaire doivent être employés. Dans cette section, je récapitule les avancées dans la caractérisation des fils à l'échelle du fil unique concernant les thématiques d'intérêt pour la réalisation de LEDs.

#### 1.3.4.1 Dopage et transport électrique dans les fils

Comme pour tous les dispositifs planaires à semi-conducteurs, la maîtrise du dopage est un prérequis dans les dispositifs à base de fils. La distinction entre la **densité d'atomes dopants** incorporés dans le matériau [D], le **niveau net de dopage** et la **densité de porteurs libres** est rappelé sur la figure 1.21. Le niveau net de dopage tient compte d'une éventuelle compensation du matériau. Par exemple, un échantillon de type n de densité de donneurs  $N_d$  (atomes dopants en site substitutionnel), contenant une quantité de dopants accepteurs de densité  $N_a$ , possède un niveau net de dopage  $N_d - N_a$ . L'efficacité

du dopage est alors définie par le ratio entre le niveau net de dopage et le pourcentage d'atomes dopants introduits [D].

A partir du niveau net de dopage, on obtient la quantité de porteurs libres disponibles à une température donnée en tenant compte de l'énergie d'ionisation du dopant. C'est particulièrement important dans le cas de p-GaN puisque le magnésium induit un niveau accepteur profond dont l'énergie d'ionisation est de l'ordre de 150 meV. A température ambiante, la densité de trous représente seulement  $\approx 2\%$  du niveau net de dopage.

Pour maîtriser le dopage dans les dispositifs filaires, il est important de pouvoir caractériser ces trois valeurs. Cependant, il est difficile d'étudier le dopage dans un dispositif à base d'une assemblée de fils en effectuant des mesures classiques de capacités (C-V) ou d'effet Hall. Les mesures SIMS ("*Secondary ion mass spectroscopy*") sont également inadaptées à la géométrie coeur-coquille.

La caractérisation des dispositifs à base de fils a donc été développée **à l'échelle du fil unique**. La croissance filaire a soulevé des questions sur les chemins préférentiels d'incorporation des dopants. La densité d'atomes dopants a été évaluée en 2009 par Perea *et al* dans des nanofils de Ge obtenus par le procédé VLS [Perea *et al.*, 2009]. Dans cet article pionnier, ils utilisent la sonde atomique tomographique ("*Atom probe tomography*", APT) pour déterminer la distribution axiale et radiale de dopants phosphore (voir fig.1.21, encadré APT). Ils ont trouvé que les dopants s'incorporaient préférentiellement sur les facettes latérales du fil, donnant lieu à la formation d'une coquille 10 fois plus dopée par rapport au coeur. De plus, un gradient axial est mis en évidence avec une concentration 4 fois plus importante à la base du fil par rapport au sommet. Ils démontrent ainsi la particularité des mécanismes de dopage dans les fils. Néanmoins, on ne peut conclure d'après cette étude sur l'activité électrique des dopants incorporés.

Dans le but de lier ces deux quantités, Amit *et al* ont étudié des nanofils Si dans lesquels une modulation du dopage axial est volontairement employée [Amit *et al.*, 2013] (voir encadré Auger/KPFM sur la fig.1.21). Par microscopie Auger le long du fil, ils observent également la présence d'une coquille très dopée, notamment sur le haut du nanofil non-intentionnellement dopé, démontrant un effet réservoir. Cette mesure quantifie la concentration en atome de phosphore à la surface. Par une mesure du potentiel de surface ("*Kelvin probe force measurement*", KPFM), le gradient axial de dopage espéré par la modulation du flux de dopant est bien obtenu. L'activité électrique des dopants à la surface peut être modélisée en choisissant un niveau net de dopage 200 fois plus faible que la densité d'atomes dopants.

Cependant, ces méthodes ne mesurent pas le transport électrique dans les fils. Pour cela, des mesures en configuration transistor à effet de champ sont couramment employées sur nanofil unique reporté sur un substrat Si recouvert d'un isolant, utilisé comme grille en face arrière. Une estimation de la densité de porteurs et de la mobilité [Huang *et al.*, 2002] est possible dans cette configuration. Cette méthode ne s'applique cependant pas aux  $\mu$ fils fortement dopés car le contrôle électrostatique de la grille est alors insuffisant. De plus, elle est considérée en général comme peu fiable car les propriétés reposent sur l'estimation précise de la capacité de l'isolant, qui est difficile à déterminer précisément [Blömers *et al.*, 2012].

Des mesures de résistivité en configuration 4 pointes sur nanofil unique reporté sur substrat isolant et connecté par lithographie ont également été publiées. Sur la figure 1.21, l'encadré "Résistivité" montre une telle réalisation technologique [Werner *et al.*, 2009] où

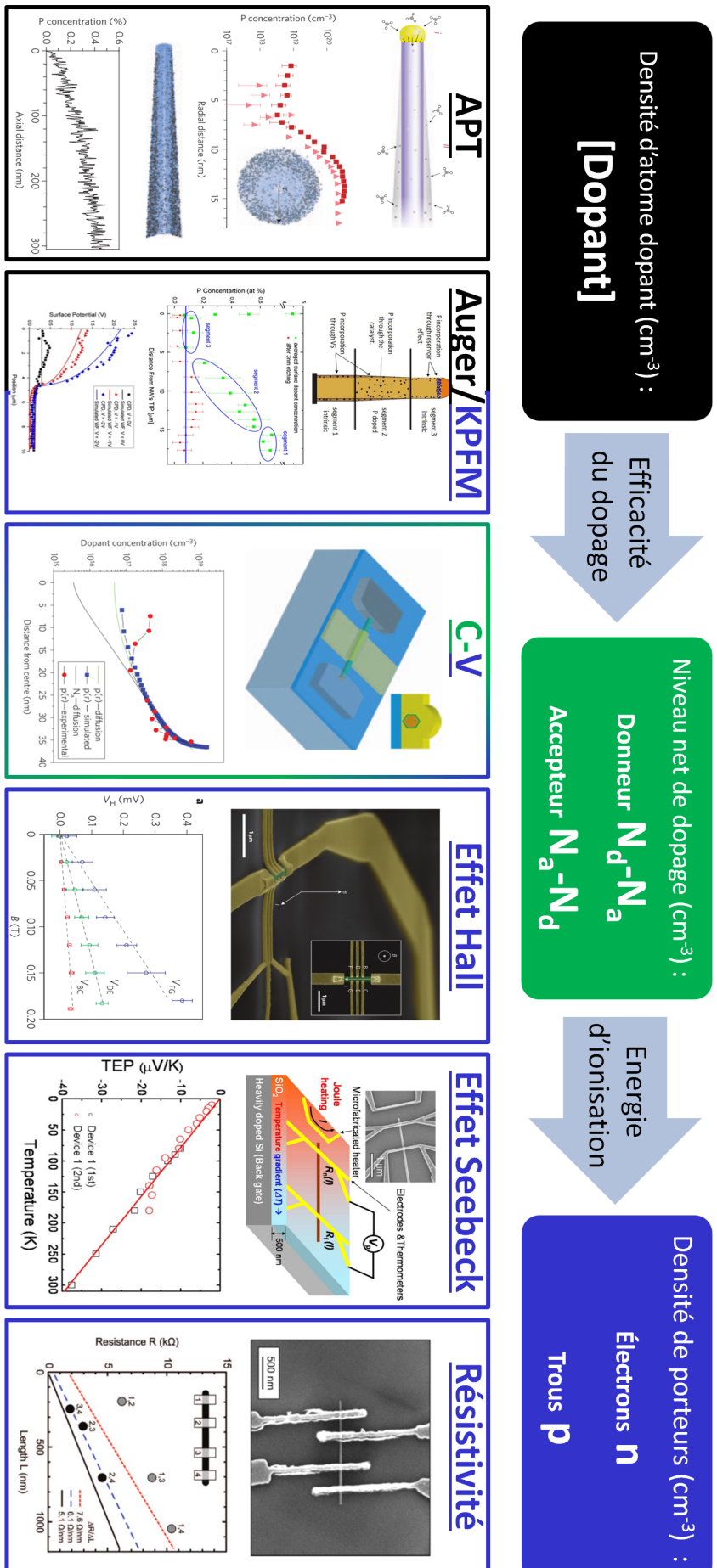


FIGURE 1.21 – (En haut) Schéma illustrant le lien entre la densité d'atomes dopants incorporés, le niveau de dopage net tenant compte de la compensation, et la densité de porteurs libres. La densité d'atomes dopants dans des fils a été évaluée par sonde atomique tomographique (APT) [Perea et al., 2009], et spectroscopie Auger [Amit et al., 2013]. Des mesures capacitatives C-V permettent selon l'homogénéité du dopage de déterminer soit le niveau net de dopage ou la densité de porteurs [Garnett et al., 2009]. La densité de porteurs libres a été également déterminée par des mesures d'effet Hall [Storm et al., 2012], des mesures thermoélectriques [Lee et al., 2009a] et des mesures de potentiel de surface (KPFM) [Amit et al., 2013]. Enfin des mesures de résistivité combinent l'effet de la densité de porteurs libres et leur mobilité [Werner et al., 2009].

les auteurs démontrent la présence d'une coquille conductrice par une étude en diamètre dans des nanofils InN. Les mesures de résistivité ne permettent cependant pas de déterminer la densité de porteurs libres.

La mesure de capacité-tension (C-V) a par ailleurs été appliquée avec succès

[Garnett et al., 2009] au cas des nanofils de Si reportés sur un substrat isolant en utilisant un appareil de détection ultra-précis (voir encadré C-V sur la fig.1.21). Les auteurs mentionnent la mesure de la densité de trous par cette méthode et concluent sur l'existence d'une inhomogénéité radiale du dopage.

La densité de porteurs dans un fil a également été mesurée par effet thermoélectrique, par exemple dans des nanofils de GaN [Lee et al., 2009a] synthétisés par MOVPE avec catalyseur Ni. Cette mesure repose sur la dépendance du coefficient Seebeck en fonction de la densité de porteurs libres. Si l'on combine localement une mesure de résistivité et de coefficient Seebeck, il est alors possible de déterminer à la fois la densité de porteurs et la mobilité [Zuev et al., 2010].

La spectroscopie optique  $\mu$ -Raman et le couplage phonon-plasmon ont été utilisés dans des nanofils de GaN et GaAs pour déterminer la densité d'électrons libres [Jeganathan et al., 2009, Ketterer et al., 2012].

Enfin, la mesure de la densité de porteurs par effet Hall a été récemment démontrée dans un nanofil unique InP en structure coeur-coquille. Couplée à une mesure locale de résistivité, les propriétés électriques de la coquille p-InP (densité de trous et mobilité) ont ainsi pu être déterminées [Storm et al., 2012].

Mis à part la mesure FET, ces articles pionniers ont été publiés entre 2009 et 2013, ce qui démontre l'activité de recherche intensive sur la caractérisation des nano- et micro-fils. Les études ont privilégié les matériaux plus matures comme Si, Ge et la famille InGaAsP. Dans le but de caractériser les propriétés électriques de nos fils GaN, nous combinerons à la fois des mesures de densité de porteurs libres (résistivité, thermoélectricité,  $\mu$ -Raman) avec en support des mesures surfaciques de densité d'atomes dopants (microscopie Auger et SIMS).

#### 1.3.4.2 Propriétés de jonction p-n de fils

Puisque la jonction p-n est la brique de base des dispositifs optoélectroniques, des techniques ont été développées pour prouver la réalisation d'une jonction dans un fil et également pour étudier ses propriétés. La zone de désertion dans une jonction (p-n ou Schottky) a été mise en évidence par microscopie capacitive à balayage [Vallett et al., 2010], microscopie micro-onde à balayage [Imtiaz et al., 2014], microscopie à sonde Kelvin [Koren et al., 2011], imageries de cathodoluminescence [Hwang et al., 2011] et photoluminescence [Hayden et al., 2007]. La mesure du courant induit par le faisceau électronique ("*electron beam induced current*", EBIC) a été également récemment employée. Gutsche *et al* ont étudié des jonctions p-n axiales dans des nanofils GaAs et déterminé les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires de part et d'autre de la jonction [Gutsche et al., 2012] (fig.1.22a). L'imagerie EBIC a également permis de démontrer l'existence d'une jonction dans une assemblée de nanofils Si en géométrie coeur-coquille [Yu et al., 2013] (fig.1.22b) ou très récemment sur un fil unique de GaN [Lavenus et al., 2014]. Le contraste de tension des électrons secondaires a été utilisé dans une jonction axiale de GaN pour cartographier le potentiel électrostatique de la jonction p-n, et ainsi estimer les niveaux de dopage de part et d'autre de la jonction [Lu et al., 2013] (fig.1.22c).

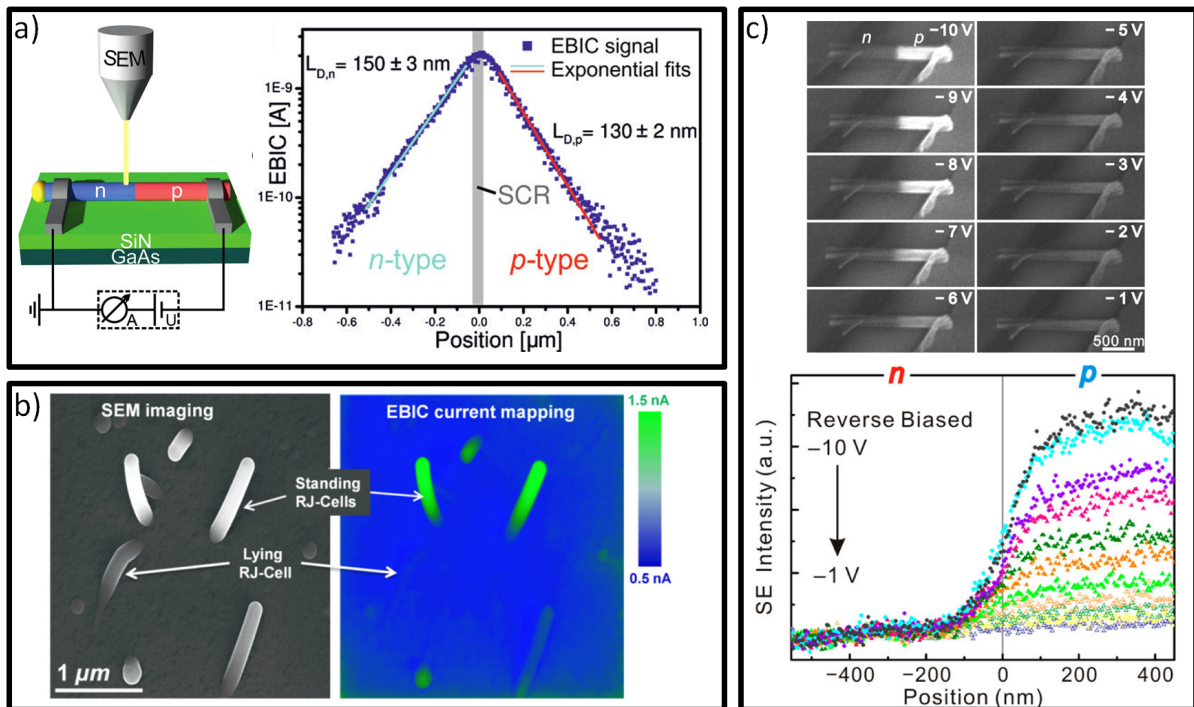


FIGURE 1.22 – a) Profil EBIC le long d'une jonction p-n axiale dans un nanofil GaAs [Gutsche et al., 2012]. b) Signal EBIC dans une assemblée de nanofils Si coeur-coquille [Yu et al., 2013]. c) Contraste de tension des électrons secondaires dans une jonction p-n axiale d'un nanofil GaN [Lu et al., 2013].

En s'appuyant sur la littérature, l'EBIC et le contraste de tension des électrons secondaires ont été choisis dans cette thèse pour l'étude des propriétés de jonction des  $\mu$  fils GaN coeur-coquille.

### 1.3.4.3 Propriétés structurales et optiques de la zone active de fils GaN

La structure filaire coeur-coquille s'emploie à profiter des facettes latérales des fils pour l'émission de lumière. La zone active se compose d'une série de multi-puits quantiques In-GaN/GaN. La composition en indium peut être évaluée par Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (TOF-SIMS) (fig.1.23a) [Koester et al., 2011] ou APT (fig.1.23c) [Riley et al., 2013]. Dans cette étude, il est clair que l'indium s'incorpore plus sur le haut des facettes. La figure 1.23b est une image obtenue par microscopie électronique à transmission (TEM) montrant la présence de défauts traversants à l'interface coeur-coquille [Mandl et al., 2013]. La cartographie de cathodoluminescence (CL) traduit cet effet en montrant des régions de recombinaisons non-radiatives. En optimisant la coquille, ces zones disparaissent au profit d'une luminescence uniforme.

Il ressort que la cathodoluminescence est une technique particulièrement adaptée à l'étude de la zone active des structures filaires.

### 1.3.4.4 Caractérisation électro-optique de fils LED

La réalisation de LEDs à base d'une assemblée de fils GaN nécessite l'obtention de fils LED fonctionnels et efficaces. Les propriétés électro-optiques des fils sont alors éva-



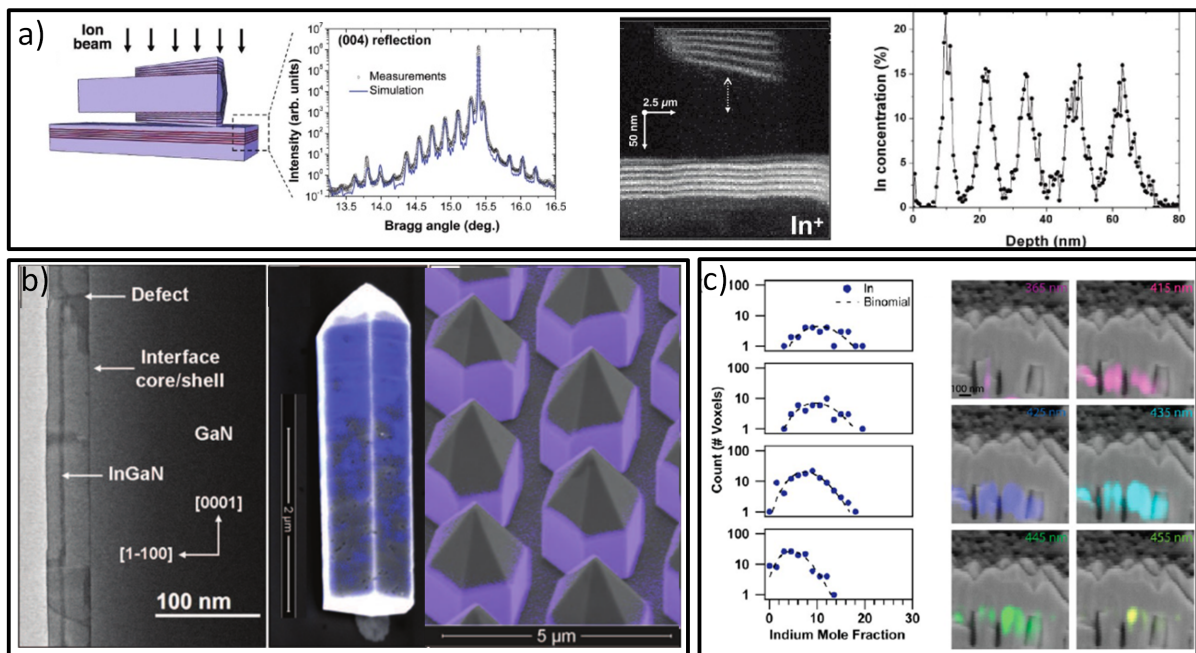


FIGURE 1.23 – a) Détermination de la quantité d'indium dans des multi-puits quantiques par TOF-SIMS<sup>33</sup> [Koester et al., 2011]. b) Imagerie TEM montrant une interface coeur-coquille avec des défauts traversants et la cartographie de CL correspondante. Après optimisation, le signal de CL est uniforme le long du fil [Mandl et al., 2013]. c) Détermination du profil de composition en Indium dans des multi-puits quantiques le long d'un fil GaN par APT<sup>34</sup> [Riley et al., 2013]. Les cartographies de CL confirment que l'incorporation de In est plus forte sur le haut du fil et décroît vers le pied.

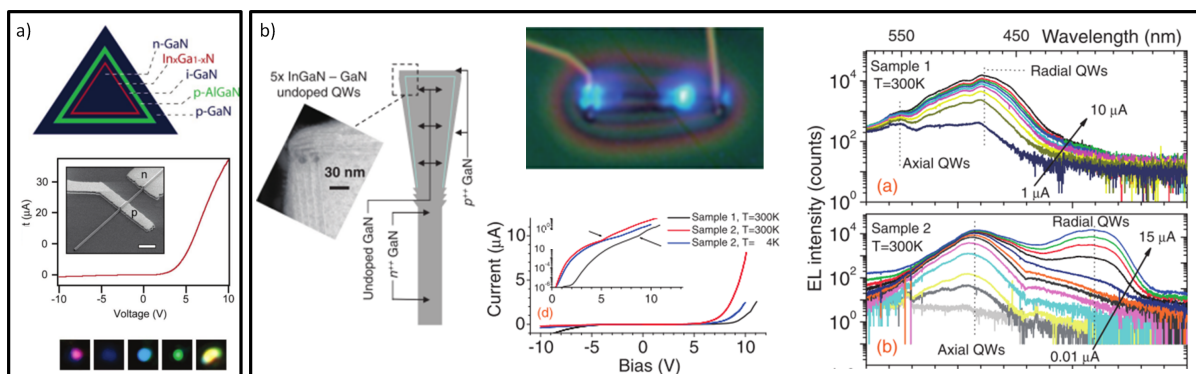


FIGURE 1.24 – a) b) c) Différentes structures coeur-coquille de fils LED en GaN, connecté électriquement à l'échelle du fil unique. Leur caractéristique courant-tension et/ou leur spectre d'électroluminescence sont rapportés [Qian et al., 2005, Jacopin et al., 2012].

luées en premier lieu à l'échelle du fil unique. Les fils sont reportés sur un substrat isolant et connectés électriquement par lithographie. Différentes structures coeur-coquille de fils LED GaN ont été publiées. Deux exemples sont illustrés sur la figure 1.24. Un article pionnier publié par le groupe de Prof. Lieber montre l'utilisation de fils de section triangulaire (fig.1.24a) [Qian et al., 2005]. La concentration d'indium dans la zone active permet de couvrir une gamme d'émission allant de 380 nm à 600 nm. Sur la figure 1.24b [Jacopin et al., 2012], les fils sont de section hexagonale et montrent une compétition entre l'électroluminescence des puits axiaux (plan c) et ceux radiaux (plan m).

La connexion par lithographie permet donc d'étudier l'électroluminescence d'un fil LED. Cette approche sera employée dans cette thèse. De plus, la combinaison de ces mesures électro-optiques à des caractérisations structurales (TEM et CL) et électriques (EBIC) permettra de mieux comprendre le fonctionnement des fils LEDs.

## 1.4 Conclusion du chapitre

Après avoir récapitulé l'histoire des LEDs, nous avons détaillé comment le marché de l'éclairage est un marché en pleine expansion pour les LEDs. Même si l'efficacité lumineuse des LEDs blanches est aujourd'hui supérieure aux autres technologies d'éclairage les plus répandues, leur adoption est aujourd'hui limitée. Ceci est attribué à leur prix d'achat comparativement plus élevé. Ceci est accentué notamment en raison de l'*efficiency droop*, qui empêche d'utiliser efficacement les LEDs à des niveaux de courants importants. Pour répondre à cette problématique du coût, un axe de recherche poursuivi consiste à utiliser une technologie à base de  $\mu$ fils GaN formés par MOVPE. Un défi majeur associé au développement de tels dispositifs concerne le développement de moyens de caractérisation adaptés à la géométrie filaire. Puisqu'un dispositif efficace à base d'une assemblée de fils requiert que chaque fil LED soit performant, nous avons choisi de privilégier la caractérisation à l'échelle du fil unique. Le chapitre est conclu par un état de l'art sur les caractérisations sur fil unique liées à la réalisation de LEDs.

# Première partie

## Propriétés électriques de microfils n-GaN





# Structure des microfils n-GaN

## Sommaire

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>2.1</b> | <b>Enjeu du dopage de type n</b>  | <b>43</b> |
| <b>2.2</b> | <b>Croissance et structure des microfils</b>                              | <b>44</b> |
| <b>2.3</b> | <b>Étude structurale des microfils coeur 1/coeur 2</b>                    | <b>45</b> |
| 2.3.1      | Principe de la cathodoluminescence  | 46        |
| 2.3.2      | Etude de microfils GaN par cathodoluminescence à basse température        | 49        |
| <b>2.4</b> | <b>Homogénéité axiale du dopage par microscopie capacitive à balayage</b> | <b>55</b> |
| 2.4.1      | Principe de la microscopie capacitive à balayage                          | 55        |
| 2.4.2      | Inhomogénéité axiale de dopage sur les microfils GaN coeur 1/coeur 2      | 56        |
| <b>2.5</b> | <b>Conclusion du chapitre</b>   | <b>58</b> |

## 2.1 Enjeu du dopage de type n

L'utilisation de microfils GaN coeur-coquille est prometteuse pour la réalisation de LEDs. Dans les LEDs planaires, la maîtrise du dopage dans les différentes couches du dispositif est primordiale. Il s'agit bien sûr en premier lieu de contrôler les dopages p et n, notamment à proximité de la jonction métallurgique, lieu de l'émission de lumière. Cela suppose que le dopage résiduel de type n des couches soit suffisamment faible dans les conditions de croissance adoptées. La maîtrise du fort dopage est également nécessaire pour faciliter les contacts électriques. C'est le cas notamment de la couche tampon sur laquelle est pris le contact électrique côté n. Elle permet de diminuer la résistance du contact électrique, de répartir le courant et d'éviter les pertes par effet Joule dues aux résistances série dans le matériau.

Dans les fils GaN, on retrouve ces problématiques de dopage même si elles sont à adapter à la géométrie filaire. Le contrôle des propriétés électriques du coeur de type n et de la coquille de type p est un prérequis à la réalisation de dispositifs efficaces. Les conditions de croissance des fils diffèrent des couches planaires. De plus, en raison de la géométrie fil, les mécanismes d'incorporation des dopants peuvent également être modifiés. On souhaite réaliser un fort dopage de type n à la base du fil pour permettre l'injection du courant à travers le substrat conducteur et également maîtriser le niveau de dopage résiduel dans différentes conditions de croissance. Ceci est en effet primordial afin d'envisager l'utilisation de ces structures.

La nécessité de connaître les propriétés électriques des fils n-GaN est donc avérée. Encore faut-il être capable de mesurer ces propriétés dans ce dispositif à la géométrie particulière...

Dans cette partie, j'ai étudié les propriétés électriques des fils GaN de type n (n-GaN) formés par MOVPE sans catalyseur. Les trois chapitres de cette première partie décrivent la croissance des fils et les propriétés électriques dans les différentes régions des fils n-GaN. A partir de ces résultats, on discutera l'utilisation de fils n-GaN comme brique élémentaire pour réaliser le coeur de type n d'une structure coeur-coquille filaire.

Dans ce chapitre, je précise les conditions de croissance particulières requises pour obtenir une croissance filaire et présente des résultats de cathodoluminescence à basse température et de microscopie capacitive à balayage. Ces deux techniques fournissent des informations sur l'homogénéité axiale du dopage dans ces fils.

## 2.2 Croissance et structure des microfils

La croissance par épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques ("*metalorganic vapour phase epitaxy*", MOVPE) est la technique utilisée dans l'industrie des LEDs pour déposer des couches minces de GaN. La croissance des fils par MOVPE recouvre différentes approches qui ont été présentées dans la section 1.3.1.

Les échantillons étudiés pendant cette thèse ont été réalisés par une croissance organisée de fils, compatible avec les procédés technologiques à l'échelle du wafer. Les substrats de croissance sont soit un substrat n-GaN autoporté<sup>1</sup> de polarité N, soit un substrat de silicium (100) dopé n sur lequel se trouve une couche de nucléation. La croissance organisée repose sur l'emploi d'un masque diélectrique à base d'une couche SiN ou SiO<sub>2</sub> déposée ex-situ. La croissance a alors lieu dans des ouvertures micrométriques, définies dans ce masque par lithographie optique.

Les échantillons étudiés dans cette thèse ont été épitaxiés dans le cadre du laboratoire commun CEA-LETI/Aledia. L'approche de croissance utilisée a été initialement développée au sein de l'équipe mixte Nanophysique et Semi-conducteurs (CEA-INAC, CNRS-Institut Néel, UJF) dans le groupe de Joël Eymery et Christophe Durand au cours des thèses de Robert Koester [Koester, 2010], Xiaojun Chen [Chen, ] et Damien Salomon [Salomon, 2013]. Il s'agissait alors d'une croissance non-organisée par MOVPE sans catalyseur [Koester et al., 2010] utilisant un flux de SiH<sub>4</sub> pour promouvoir la vitesse de croissance verticale.

La croissance organisée des fils repose sur plusieurs étapes, illustrées sur la figure 2.1a) :

- **la nucléation** de germes de GaN dans les ouvertures du masque diélectrique. Il s'agit de "remplir" chaque ouverture du masque et d'assurer une continuité électrique avec le substrat conducteur.
- **la croissance d'un coeur 1 GaN:Si**. Il s'agit de la croissance fil à proprement dit (figure 2.1b) qui repose sur l'utilisation d'un faible rapport V/III  $\approx 50$ , et une température  $\approx 1000$  °C et d'un flux de silane. Pour comparaison, les rapports V/III pour les couches planaires sont dans la gamme 1000-10000. La polarité du substrat GaN influe sur l'obtention ou non de fils. En effet, la figure 2.1c illustre que l'utilisation d'un substrat GaN de polarité Ga mène à une croissance pyramidale, comme mentionné dans la littérature [Chen et al., 2010]. Il a été également montré

1. Un substrat autoporté ("*freestanding*") GaN est une couche épaisse de GaN (typiquement 300-500  $\mu\text{m}$ ) obtenue sur un substrat de saphir ou GaAs par HVPE. La couche est ensuite séparée du substrat de croissance initiale et est utilisée comme un substrat à part entière. Des substrats auto-portés de grande qualité cristalline (densité de dislocations aux alentours de  $10^6$ - $10^7$   $\text{cm}^{-2}$ ) sont alors obtenus.

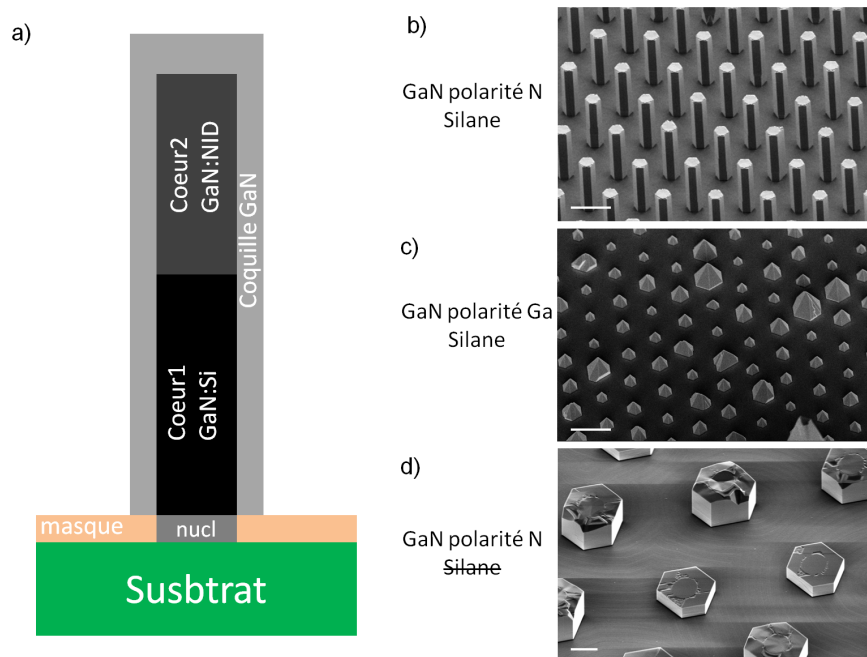


FIGURE 2.1 – a) Schéma de la structure filaire de type n composée d'une étape de nucléation, d'un coeur 1 GaN:Si, d'un coeur 2 GaN:NID et d'une coquille GaN. Image MEB b) d'un ensemble de fils GaN obtenus sur un substrat autoporté de GaN polarité N et c) d'un ensemble de pyramides formées sur un substrat autoporté de GaN de polarité Ga. d) Sans flux de silane, une croissance d'îlots est obtenue.

que la polarité des fils/pyramides GaN crûs dans les ouvertures du masque sur une couche de GaN correspond à celle de la couche [Chen et al., 2010]. Le flux de silane apparaît également nécessaire dans ces conditions pour obtenir une structure avec un rapport d'aspect supérieur à 1 (fig.2.1d). Sans flux de silane, la croissance verticale selon la direction  $[000\bar{1}]$  n'est pas favorisée par rapport à la croissance latérale (expliqué dans la section 4.8).

- **la croissance d'un coeur 2 GaN:NID.** Elle est effectuée en utilisant le même rapport V/III ( $\approx 50$ ) et la même température ( $\approx 1000$  °C) que pour le coeur 1. Le flux de silane est stoppé et le dopage de type n est donc non intentionnel. La croissance du fil peut alors continuer un certain temps avec le même diamètre.
- **la croissance d'une coquille GaN.** La zone active contenant les puits quantiques InGaN/GaN est épitaxiée radialement (sur les plans m) et axialement (plan c). L'ajout d'une coquille GaN formée avec un rapport  $V/III \approx 1000-10000$  joue le rôle d'une couche de meilleure qualité structurale pour la croissance ultérieure de la zone active que l'ensemble coeur 1 et 2. La croissance de cette coquille GaN se déroule de manière privilégiée sur le coeur 2. Il y a donc une sélectivité à la croissance de GaN entre le coeur 1 et le coeur 2 (expliqué dans la section 4.8).

Dans le reste de ce chapitre, je vais présenter des résultats de cathodoluminescence à basse température sur les différentes parties de ce fil ainsi qu'une étude de microscopie capacitive à balayage. Ces deux études préliminaires fournissent une première idée sur les variations des propriétés structurales et électriques le long des fils coeur 1/coeur 2 (GaN:Si/GaN:NID).

## 2.3 Étude structurale des microfils coeur 1/coeur 2

Je commence par décrire le principe de la spectroscopie par cathodoluminescence (CL) puis présente les résultats obtenus sur les fils GaN.

### 2.3.1 Principe de la cathodoluminescence

La cathodoluminescence est le phénomène d'émission de lumière par un échantillon soumis à un bombardement électronique. C'est une technique de spectroscopie non destructive qu'on utilise principalement à basse température (5 K) dans le cadre de l'étude des matériaux semi-conducteurs. L'injection électronique est résolue spatialement (jusqu'à la dizaine de nanomètres à la surface du matériau) alors que la détection du signal de CL est résolue spectralement. Un spectre de CL révèle la nature des matériaux semi-conducteurs par la mise en évidence des transitions d'états électroniques et/ou la localisation des éventuels défauts et impuretés.

#### 2.3.1.1 Création des paires électron-trou

Lors de l'interaction des électrons primaires du faisceau électronique avec le matériau (de leur impact jusqu'à leur absorption ou rétro-diffusion), des électrons de la bande de valence (BV) sont excités dans la bande de conduction (BC). Le volume d'excitation dans le matériau dépend de l'énergie du faisceau (tab.5.1 dans le chapitre 5). Plus l'énergie  $E$  du faisceau est grande, plus le volume d'excitation  $V$  est important ( $V \propto E^5$ ). Une fois générées, les paires électron-trou et/ou les excitons diffusent dans le matériau. Lors de l'analyse d'une cartographie de CL, il faut tenir compte de ces effets sur la résolution spatiale effective des images car le signal associé à chaque pixel représente les recombinaisons radiatives dans un volume défini par le volume d'excitation augmenté par la diffusion.

#### 2.3.1.2 Différents mécanismes de recombinaison dans GaN

Comme illustré sur la figure 2.2a, les électrons et les trous thermalisent rapidement par émission de phonons avec une constante de temps bien inférieure à celles associées aux différentes recombinaisons. Il s'en suit alors une recombinaison qui peut-être non-radiative ou radiative. Cette dernière correspond au signal de CL.

Lors de ces recombinaisons, il y a conservation de l'énergie  $E$  et du vecteur d'onde  $k$ . On peut donc écrire pour une recombinaison radiative d'état initial  $(E_i, k_i)$  et d'état final  $(E_f, k_f)$

$$E_f = E_i - \frac{hc}{\lambda} \quad \text{et} \quad k_f = k_i - K \quad (2.1)$$

où le photon émis possède une longueur d'onde  $\lambda$  et un vecteur d'onde  $K = \frac{2\pi}{\lambda} \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$  avec  $c \approx 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$  la vitesse de la lumière dans le vide. En comparaison avec le vecteur d'onde associé aux électrons en bord de zone de Brillouin  $k \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$ , le vecteur d'onde d'un photon est négligeable. Les recombinaisons radiatives sont donc probables dans les matériaux à gap direct comme GaN car elles ne nécessitent pas l'intervention de phonons.

Les différentes recombinaisons radiatives sont classées en deux catégories selon qu'elles sont intrinsèques, et donc propres au matériau, ou extrinsèques, donc dépendantes des

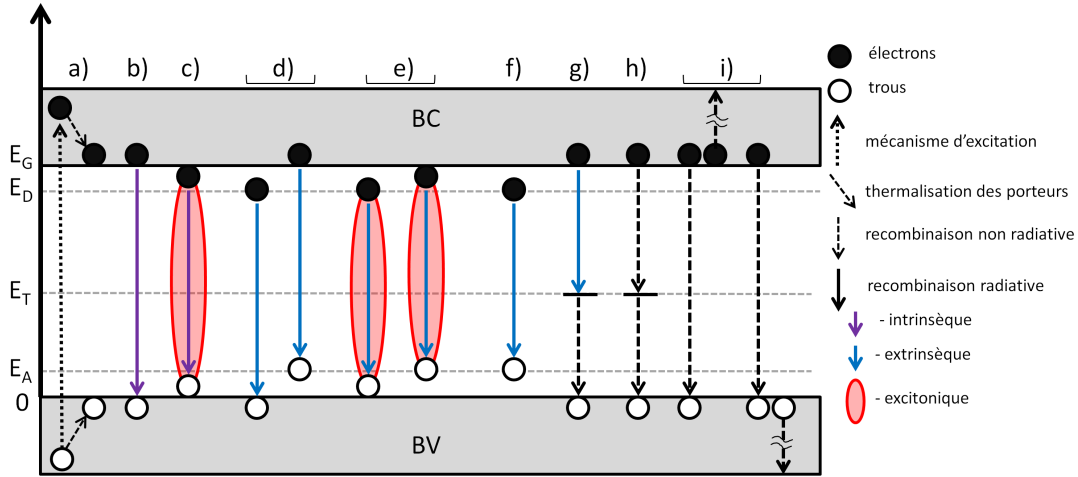


FIGURE 2.2 – Les principaux modes de recombinaison radiatifs et non-radiatifs.

impuretés ajoutées. La figure 2.2 illustre les différents types de recombinaisons après thermalisation des électrons et des trous (a) :

### Les recombinaisons radiatives

- b) Bande à bande.** La recombinaison d'un électron de la BC avec un trou de la BV, avec une énergie de transition égale  $E_G + \frac{1}{2}k_B T$  pour un semi-conducteur non dégénéré<sup>2</sup>. Pour un semi-conducteur dégénéré, des transitions à plus haute énergie ont également lieu.
- c) Exciton libre FX.** Un exciton est une paire neutre formée par un électron et un trou dont l'attraction coulombienne entraîne une énergie de liaison  $E_X$ . Cette quasi-particule est assimilable à un atome d'hydrogène avec une énergie de liaison bien moindre ( $E_X \approx 20\text{-}25\text{ meV}$  dans GaN [Muth et al., 1997, Smith et al., 1995, Shan et al., 1996]). L'exciton libre est délocalisé dans l'espace réel et diffuse dans le matériau jusqu'à sa recombinaison dont l'énergie est

$$E_{FX} = E_G - E_X \quad (2.2)$$

Dans GaN, trois excitons libres (A, B et C) peuvent apparaître en raison de la dégénérescence de la BV [Suzuki et al., 1995].

- d) Electron libre-accepteur  $A^0e$  ou trou libre-donneur  $D^0h$ .** A basse température, lorsque les dopants ne sont pas ionisés, un électron (trou) de la BC (BV) peut se recombinaison avec un dopant localisé sur un niveau accepteur (donneur). L'énergie de cette recombinaison est définie par

$$E_{D^0h, A^0e} = E_G - E_{D,A} + \frac{1}{2}k_B T \quad (2.3)$$

L'énergie d'un accepteur  $E_A = 220\text{ meV}$  a ainsi été déterminée dans GaN et attribuée au dopant Mg [Song, 2009].

2. Dans le GaN, cela correspond à un dopage inférieur à  $N_d \approx 2 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$

- e) **Exciton lié sur un donneur  $D^0X$  ou un accepteur  $A^0X$ .** En principe, les excitons peuvent se localiser, avec des énergies de localisation différentes, sur les dopants neutres et ionisés. Dans GaN, on observe seulement la localisation sur les impuretés neutres. A basse température ( $T \leq 10$  K), l'exciton est attiré par les impuretés neutres par les forces de Van der Waals. Puisque cette interaction diminue son énergie, ce piégeage est efficace et l'énergie de recombinaison vaut alors

$$E_{D^0X, A^0X} = E_G - E_X - E_B \quad (2.4)$$

où  $E_B = 6-7$  meV [Song, 2009] est l'énergie de localisation de l'exciton sur l'impureté considérée.

- f) **Donneur-Accepteur  $D^0A^0$ .** Un matériau dopé est très souvent compensé, ce qui signifie qu'il contient des impuretés de type donneur et accepteur. A basse température, l'électron sur le niveau donneur se recombine avec le trou sur le niveau accepteur donnant lieu à une recombinaison donneur-accepteur (DAP). L'énergie de cette transition dépend de la distance dans l'espace réel entre le donneur et l'accepteur par l'intermédiaire de l'interaction coulombienne :

$$E_{D^0A^0} = E_G - E_D - E_A + \frac{q^2}{4\pi\epsilon R} \quad (2.5)$$

où  $R$  est la distance séparant les deux impuretés. Cette distance varie statistiquement dans le matériau si bien que le signal de DAP est relativement large. Cette recombinaison est souvent accompagnée d'une ou plusieurs réplique(s) phonons (décalées d'une énergie  $\approx 91$  meV pour le phonon  $A_1(\text{LO})$ ).

- g) **Défaut radiatif.** Des transitions radiatives peuvent aussi impliquer des niveaux profonds. C'est par exemple le cas de la "Bande Jaune" (550 nm) de GaN qui est associée à des défauts ponctuels (probablement liés aux lacunes de Ga [Saarinen et al., 1997, Schubert et al., 1997b, Neugebauer and Van de Walle, 1996]).

### Les recombinaisons non-radiatives

- h) **Défaut non-radiatif.** On trouve des recombinaisons non-radiatives sur des niveaux profonds du gap par émission multi-phonons provenant de défauts cristallins (atomes en sites interstitiels, lacunes ou défauts d'antisite) ou de la surface du matériau (rupture de continuité du cristal). La description Shockley Read Hall (SRH) [Shockley and Read, 1952] est couramment utilisée pour modéliser ces niveaux de milieu de gap.
- i) **Auger.** La recombinaison Auger intervient à haute densité de porteurs puisqu'elle implique trois particules. L'énergie dissipée par la recombinaison d'un électron de la BC avec un trou de la BV est transmise à un électron (trou) de la BC (BV).

#### 2.3.1.3 Efficacité de luminescence

**Taux de recombinaison.** Tous ces processus de recombinaison agissent en parallèle sur la distribution d'électrons-trous engendrée dans le matériau. La probabilité de recombinaison  $R$  ( $s^{-1}$ ) s'écrit

$$R = \frac{1}{\tau_{tot}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{non-rad}} \quad (2.6)$$

où  $\tau_{rad}$  ( $\tau_{non-rad}$ ) représente le temps de vie de l'ensemble des processus radiatifs (respectivement non-radiatifs). Dans un dispositif efficace pour l'émission de lumière, on cherchera donc à diminuer  $\tau_{rad}$  et augmenter  $\tau_{non-rad}$ . Toutes les recombinaisons n'étant pas radiatives, le signal de CL dépend donc du ratio entre les recombinaisons radiatives et non-radiatives. De plus, les photons émis ne s'échappent pas tous du matériau à cause de la réfraction lumineuse à l'interface GaN-air [Yacobi and Holt, 1990].

**Influence de la température.** Pour maximiser le signal de CL, on travaille généralement à basse température (typiquement 5-10 K dans cette étude). Cela diminue les recombinaisons non-radiatives [Onuma et al., 2005] qui sont activées thermiquement et cela favorise également l'obtention de recombinaisons excitoniques liées à des niveaux de dopants neutres, porteuses d'information sur les états électroniques du matériau.

À mesure que la température augmente, l'ionisation des dopants sur les niveaux peu profonds entraîne la disparition des transitions excitoniques en faveur des transitions bande à bande.

Grâce à la génération localisée de paires électron-trou et la résolution spectrale en détection, la technique de CL est très adaptée à l'étude de nanostructures à gap direct comme les fils de GaN. À basse température, le signal de CL renseigne sur les états électroniques du gap ainsi que sur la présence d'éventuels défauts dans le matériau.

### 2.3.2 Etude de microfils GaN par cathodoluminescence à basse température

Une étude de CL a été réalisée pour observer la luminescence des fils n-GaN de type coeur 1/coeur 2 (GaN:Si/GaN:NID) dont la croissance a été réalisée sur substrat autoporté GaN (polarité N, dopage n). Les fils sont reportés mécaniquement sur un substrat de Si fortement dopé n. On travaille à une température  $T = 10$  K, avec un faisceau d'énergie 30 keV, de courant 100 pA pour éviter les effets de charge électrique et une taille de sonde de 50 nm à la surface de l'échantillon.

#### 2.3.2.1 Contributions observées dans les spectres de cathodoluminescence

Un ensemble de spectres de CL sur un fil est représenté sur la figure 2.3. Chaque spectre a été acquis sur la zone délimitée par le cadre correspondant sur l'image MEB. Deux régions ressortent principalement. Elles correspondent à la présence ou non du flux de silane lors de la croissance. On visualise la démarcation entre ces deux régions grâce à la cartographie à 550 nm. Trois contributions sont présentes dans les spectres de CL.

**Bord de Bande : 350-357 nm (3,47-3,54 eV)** Les transitions de bord de bande interdite, bande à bande ou excitonique. Dans la zone dopée Si, le pic est large et asymétrique avec un signal plus étendu vers les basses énergies. L'énergie du maximum du pic est décalée vers le bleu par rapport à la raie D<sup>0</sup>X. Dans la zone NID, le pic est plus fin et symétrique (montré plus clairement plus loin sur la figure 2.5).

**DAP : 379 nm (3,27 eV)** Les transitions donneurs-accepteurs non ionisés dans un matériau de type n compensé. On observe également deux répliques phonons décalées



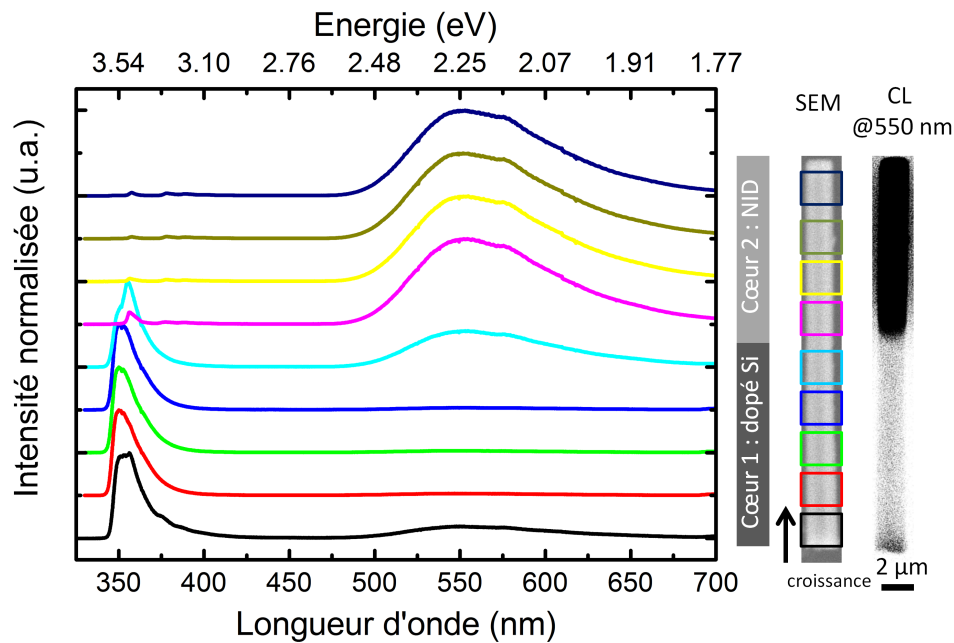


FIGURE 2.3 – Spectres de CL à 10 K le long d'un fil coeur1-coeur2 réalisés sur différentes zones du fil. Les images MEB et CL à droite montrent les différentes régions sondées. En CL, la luminescence est indiquée par la couleur noire.

de l'énergie du phonon  $A_1(\text{LO}) = 91 \text{ meV}$  sur les spectres de la zone NID. Cette transition est plus apparente sur la figure 2.5 grâce à l'échelle logarithmique d'intensité.

**Bande jaune : 550 nm (2,25 eV)** La dénommée "Bande Jaune" est une bande de défaut très large en énergie [Reshchikov and Morkoc, 2005] dont l'origine est toujours controversée. Elle a été assignée notamment à des complexes comprenant des lacunes de gallium [Polenta et al., 2007]. Il a été rapporté que le dopage silicium diminue l'intensité de la bande jaune [Yang et al., 1999]. Dans ce modèle, les atomes de Si viennent "combler" les lacunes de Ga, responsables de la bande jaune. Nos données expérimentales sont en accord avec cette analyse.

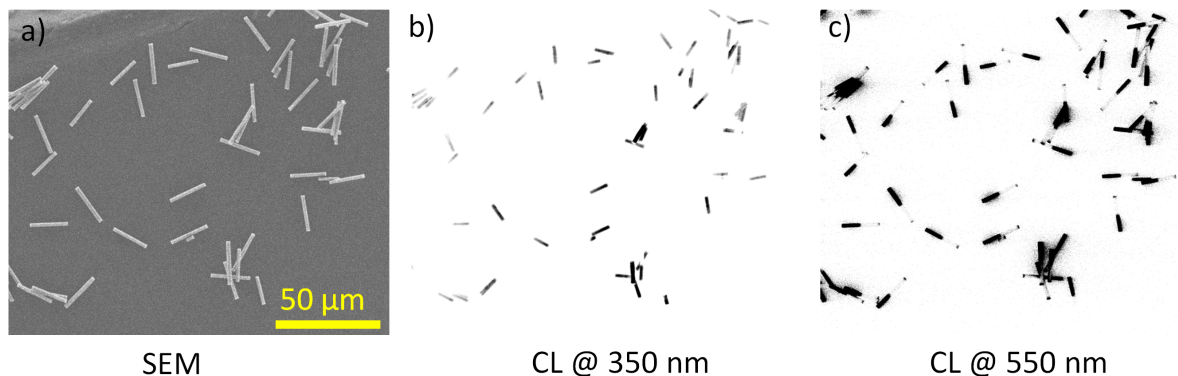


FIGURE 2.4 – a) Image MEB d'un groupe de fils et deux cartographies de CL à b) 350 nm et c) 550 nm.

Avant de rentrer dans une analyse plus détaillée, on constate que ce comportement est similaire fil à fil. La figure 2.4 est une image MEB d'un ensemble de fils dispersés et deux acquisitions d'imageries monochromatiques à des longueurs d'ondes de 350 nm et 550 nm. Les deux images apparaissent complémentaires, chaque fil comportant deux régions avec des signatures spectrales différentes.

### 2.3.2.2 Etude de la position spectrale du maximum de bord de bande

Puisqu'un spectre de luminescence varie selon la contrainte et le dopage du matériau GaN, son étude fournit des renseignements précieux sur les propriétés du matériau. A basse température (5-10 K), le bord de bande du GaN non dopé est généralement la raie  $D^0X$ . Elle se situe à 3,47 eV (357 nm) pour un matériau relaxé [Kornitzer et al., 1999]. Plusieurs effets physiques agissent simultanément sur la position et la largeur du bord de bande.

**Contrainte.** L'état de contrainte du matériau influe sur la position des pics de luminescence. D'après les positions des excitons libres du GaN, la contrainte du matériau GaN en hétéroépitaxie a été déterminée [Leroux et al., 1997]. Le dopage peut également modifier la contrainte dans le matériau [Ambacher and Stutzmann, 2000, Alam et al., 2004].

**Renormalisation du gap.** Lorsque l'on augmente le dopage, les interactions électron-électron et électron-ion ne sont plus négligeables. Cela a pour conséquence une diminution de l'énergie de transition : c'est la renormalisation du gap [Berggren and Sernelius, 1981, Binet and Duboz, 1999, Schenk et al., 2008, Schubert, 2009].

**Remplissage des bandes.** Au delà de la transition de Mott (niveau de dopage  $N_d \approx 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), le semi-conducteur devient dégénéré, le niveau de Fermi entre dans la bande de conduction et favorise les recombinaisons bande à bande. Les nombreux porteurs libres remplissent la bande de conduction jusqu'au niveau de Fermi. Sur un spectre d'absorption, ce remplissage de bande décale alors vers les hautes énergies le maximum d'absorption. Ce décalage de Moss-Burstein est aussi visible sur les spectres de luminescence [Leroux et al., 1997, Feneberg et al., 2014].

**Réabsorption.** En CL, lorsque l'émission de lumière a lieu profondément dans le matériau ( $>1 \mu\text{m}$ ), la partie des hautes énergies du pic aura tendance à être partiellement réabsorbée par le matériau, ce qui peut décaler le spectre vers les basses énergies [Schenk et al., 2008].

**Discussion.** Les effets de renormalisation sont prédominants pour  $n < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  alors que le remplissage des bandes est visible pour des plus forts dopages [Leroux et al., 1997, Yoshikawa et al., 1999, Schenk et al., 2008]. Tous ces phénomènes conjugués rendent difficile l'utilisation de l'énergie du pic de luminescence pour déterminer le dopage dans GaN [Feneberg et al., 2014].

La figure 2.5a montre cependant clairement qu'il y a un décalage vers le bleu du pic d'émission à 3,54 eV dans le GaN:Si à comparer à 3,47 eV (GaN:NiD). Cette émission

fortement décalée dans le bleu est synonyme de très fort dopage du matériau GaN:Si. La position du maximum à 3,53-3,54 eV correspond à  $n \approx 7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  d'après des mesures de PL sur des échantillons homoépitaxiés [Prystawko et al., 1998]. Il n'est par contre pas possible d'estimer le dopage dans GaN:NiD puisque le pic n'est pas décalé vers les hautes énergies.

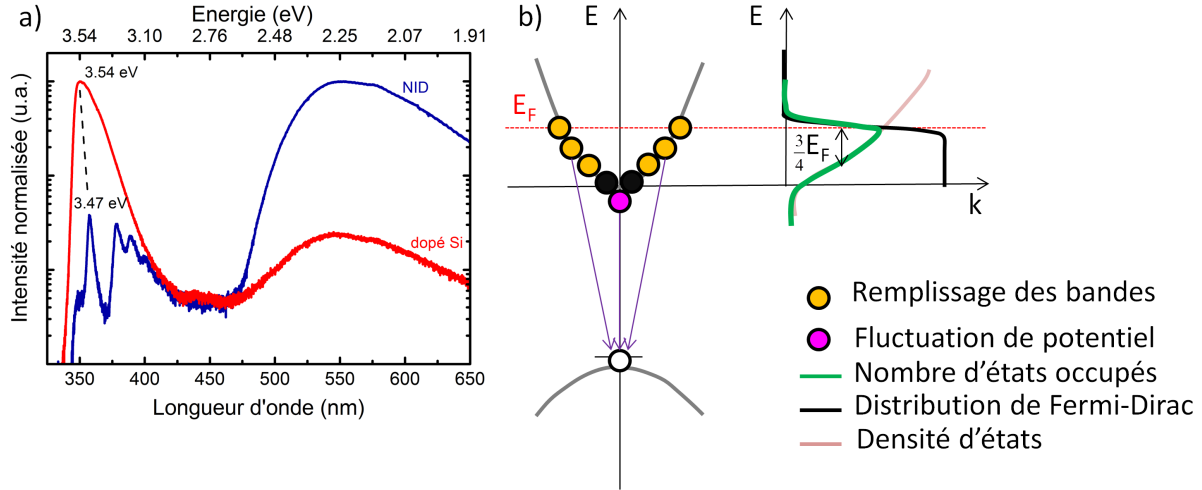


FIGURE 2.5 – a) Spectres de CL d'intensité normalisée dans le coeur 1 GaN:Si et le coeur 2 GaN:NiD. b) Diagramme de bande (gauche) et densité d'états (droite) illustrant le phénomène de remplissage de bande et de fluctuation de potentiel.

### 2.3.2.3 Étude de la largeur à mi-hauteur

Pour essayer d'être plus quantitatif dans l'estimation des niveaux de dopage, on reporte sur la figure 2.6 les largeurs à mi-hauteur ( $FWHM$ ) du bord de bande de spectres PL et CL en fonction de la densité de porteurs  $n$  à 300 K dans des couches planaires GaN:Si. Les points expérimentaux proviennent de diverses publications [Leroux et al., 1997, Kaschner et al., 2000, Arnaudov et al., 2001, Paskova et al., 2001, Tang and Webb, 1999, Yoshikawa et al., 1999] ainsi que d'une étude réalisée par  $\mu$ -Raman dans le cadre de ce travail. Pour des dopages supérieurs à la transition métal/non-métal ( $N_{MNM} \approx 1,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), la densité de porteurs  $n = N_d - N_a$  à toutes les températures. Pour des dopages inférieurs, l'énergie d'ionisation du Si dans GaN est non nulle et égale ou inférieure à 30 meV (fig.4.1), la densité de porteurs est donc quasiment similaire à  $N_d - N_a$  à température ambiante. On note bien sûr que ce n'est pas le cas à la température de mesure ( $T = 10 \text{ K}$ ).

Toutes les mesures ont été réalisées à des températures inférieures à 10 K, ce qui exclue un élargissement thermique du pic. Il est clair que la  $FWHM$  s'élargit avec la densité d'électrons pour les deux techniques de spectroscopie. Deux effets peuvent expliquer cette élargissement.

**Remplissage des bandes.** Le remplissage des bandes est illustré sur la figure 2.5b. Cet effet est attribué dans GaAs à la recombinaison indirecte dans l'espace des  $k$  entre les électrons de la bande de conduction et des trous localisés sur des défauts dans la bande de valence [De-Sheng, 1982]. Selon ce modèle, le spectre de luminescence reflète en fait la

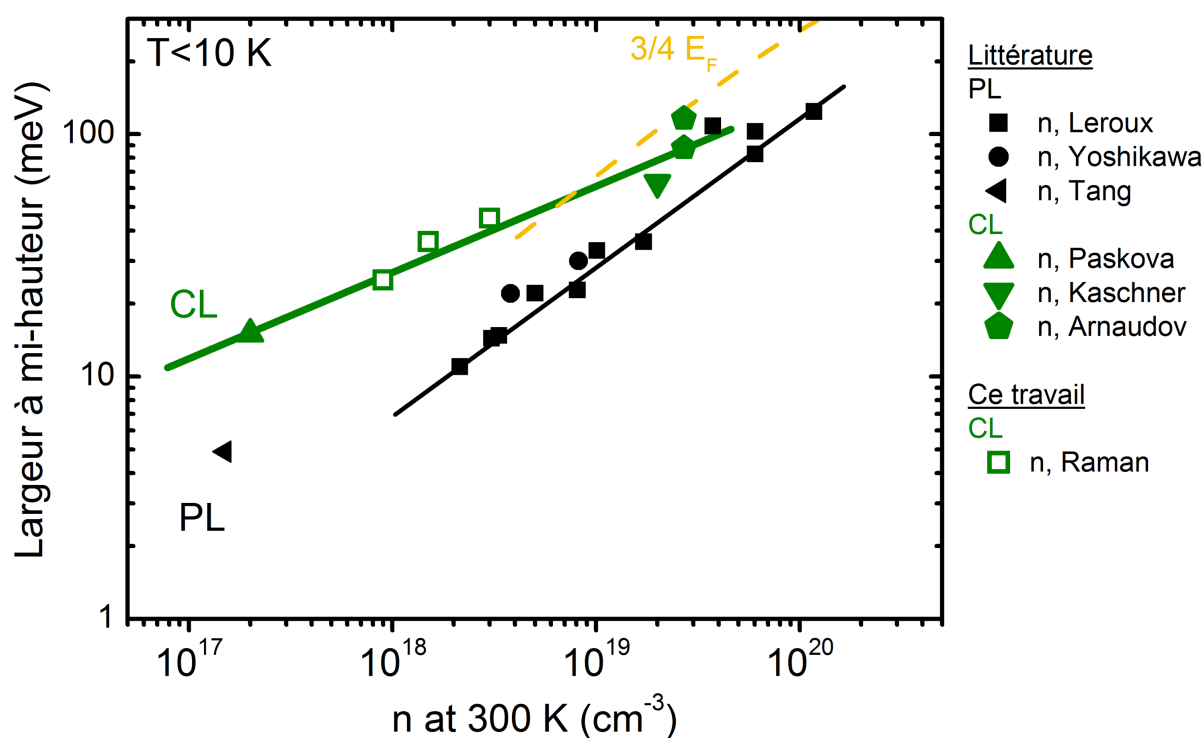


FIGURE 2.6 – Largeur à mi-hauteur en PL [Leroux et al., 1997, Tang and Webb, 1999, Yoshikawa et al., 1999] et CL [Kaschner et al., 2000, Arnaudov et al., 2001, Paskova et al., 2001] pour  $T < 10$  K en fonction de la densité d'électrons  $n$  à 300 K dans des couches planaires de GaN:Si.

quantité d'états disponibles dans la bande de conduction. Cela explique l'asymétrie des spectres de luminescence, l'élargissement de la transition et le décalage vers les hautes énergies du maximum. Arnaudov *et al.* [Arnaudov et al., 1999, Arnaudov et al., 2001] revendiquent que ce modèle s'applique également à la luminescence dans GaN en utilisant leur point de mesure en CL. Si ce modèle est valide, la FWHM vaut  $\frac{3}{4}E_F$  (référéncé par rapport à  $E_c$ ) pour  $n > 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  comme indiqué sur la figure 2.6 en orange. Cependant, aucune des autres données expérimentales, que ce soit en PL et en CL, n'est en accord (figure 2.6). Cependant, l'évolution de la FWHM en PL semble suivre la pente attendue. Ce modèle à lui seul n'explique tout de même pas correctement les résultats expérimentaux obtenus dans le matériau GaN.

**Fluctuation de potentiel.** D'autres articles attribuent l'élargissement des spectres à la fluctuation de potentiel existant dans les matériaux fortement dopés [Iliopoulos et al., 1998, Schubert et al., 1997a], notamment parce que le maximum de luminescence de leurs échantillons ne se décale pas avec le dopage [Iliopoulos et al., 1998]. Les fluctuations de potentiel créent des queues de bandes d'énergie qui peuvent expliquer l'asymétrie de la luminescence [Iliopoulos et al., 1998].

**Discussion.** Ces deux effets coexistent dans GaN. Néanmoins, l'effet de remplissage des bandes doit être invoqué pour expliquer le décalage du pic vers les hautes énergies observé dans nos échantillons. Les spectres obtenus en CL et PL n'ont pas la même FWHM. Cela

ne provient pas de la densité d'injection de porteurs minoritaires  $\Delta n, p$  car l'on peut choisir  $\Delta n, p$  de l'ordre de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  dans les deux techniques. L'élargissement observé dans les spectres de CL est alors probablement dû à la spécificité de la CL (faisceau électronique très énergétique).

Même s'il n'existe pas à ce jour de modèle pour expliquer l'évolution de la FWHM en CL et PL en fonction de la densité d'électrons, il est néanmoins possible d'utiliser ces courbes comme des abaques pour déterminer la densité d'électrons dans les fils. On remarque tout de même une dispersion importante des données expérimentales autour de la droite modèle.

La figure 2.7 représente la FWHM et l'énergie du bord de bande mesurées par CL à 10 K le long d'un fil coeur 1/coeur 2 (GaN:Si/GaN:NiD). Grâce à l'abaque, je représente directement la conversion entre FWHM et densité d'électrons  $n$ . Dans la partie du fil dopé Si, la FWHM vaut 160-170 meV, correspondant à  $n \approx 1-2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Il y a une diminution apparente du dopage le long du coeur 1. D'après la position du maximum, une transition bien plus abrupte intervient ensuite lorsque l'on coupe le silane entre le coeur 1 et le coeur 2. La diffusion des porteurs en CL élargit la zone sondée, ce qui explique pourquoi la FWHM paraît varier plus graduellement que la position du pic au niveau du point situé au milieu du fil. D'après les FWHM mesurées dans GaN:NiD, la concentration d'électrons varie le long de la direction de croissance entre  $n \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et  $n \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Ces valeurs ne sont pas démenties par les positions du maximum dans le coeur 2 à 3,47-3,48 eV. Une technique complémentaire a été mise en oeuvre pour délimiter les régions dans les fils GaN.

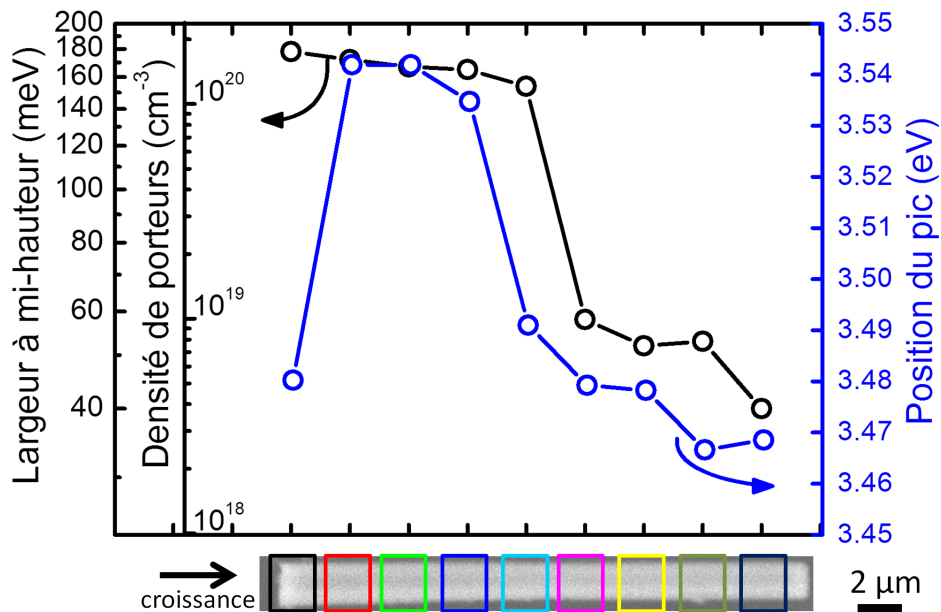


FIGURE 2.7 – Largeur à mi-hauteur, densité d'électrons estimée et position du pic d'intensité CL en fonction de la position le long du fil GaN.

## 2.4 Homogénéité axiale du dopage par microscopie capacitive à balayage

La microscopie capacitive à balayage ("*Scanning capacitance microscopy*", SCM) fournit des informations locales sur les niveaux relatifs de dopage dans un matériau inhomogène. L'étude SCM est le fruit d'une collaboration avec Julien Morin (alors en thèse) et ses encadrants Olivier Renault et Nicolas Chevalier, tous les trois rattachés à la plateforme nanocaractérisation du CEA-LETI. Ils ont réalisé ces mesures et les conditions expérimentales sont détaillées dans la thèse de Julien Morin [Morin, 2013]. L'étude a porté sur les fils coeur1/coeur 2 (GaN:Si/GaN:NiD).

### 2.4.1 Principe de la microscopie capacitive à balayage

La microscopie SCM est une méthode de sonde locale basée sur le balayage en mode contact d'une pointe AFM métallique. On l'applique à la surface d'un semi-conducteur couvert d'un diélectrique (par exemple un oxyde natif), formant ainsi une structure Métal/Isolant/Semi-conducteur (MIS). On applique une polarisation  $V_{dc}$  entre la pointe et le substrat, à laquelle on superpose un signal alternatif  $V_{ac}$  de fréquence 10-100 kHz. Le signal d'intérêt  $D = -\frac{\Delta C}{\Delta V}$  correspond à la variation de capacité induite par la variation de tension. Des cartographies du signal  $D$  sont réalisées en balayant la pointe le long de l'échantillon. Le signal  $D$  provient alors des zones de désertion car leur capacité varie avec la tension appliquée.

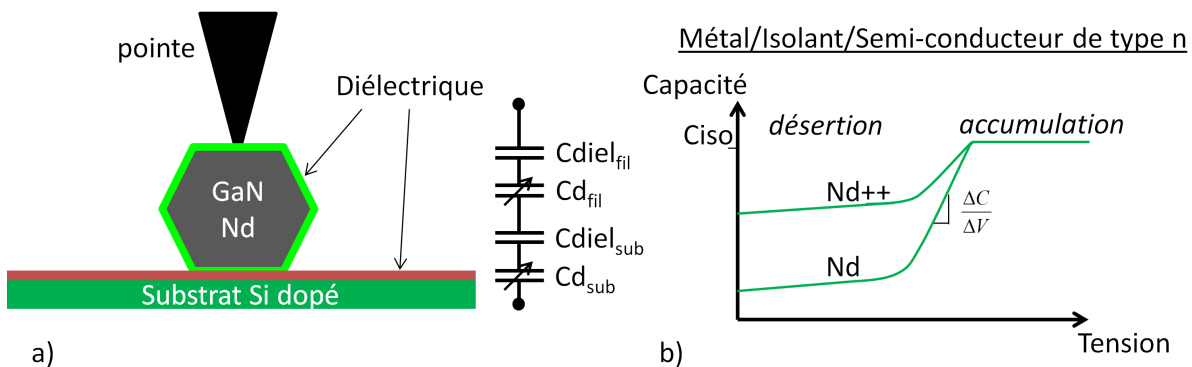


FIGURE 2.8 – a) Configuration de mesure SCM pour la mesure de  $D = -\frac{\Delta C}{\Delta V}$  dont la composante principale correspond à la zone de désertion du fil GaN. La valeur du signal  $D$  dépend du dopage  $N_d$  comme indiqué schématiquement dans le cas d'un empilement métal/isolant/semi-conducteur de type n.

Dans ces conditions expérimentales, nous avons observé une différence de signal le long du fil (présenté ci-après). Le circuit capacitif équivalent est récapitulé avec  $C_{diel}$  (respectivement  $C_d$ ) les capacités des diélectriques (des zones de désertion). On peut donc supposer que le fort dopage du substrat et ses dimensions rendent son impact négligeable sur le signal  $D$ . Le signal obtenu refléterait alors les propriétés du fil. Le modèle le plus simple pour interpréter les résultats considère une simple structure MIS avec un semi-conducteur dopé n (fig.2.8b) :

$$C_{tot} = C_{diel,fil} // C_{d,fil} \quad (2.7)$$

où  $C_{tot}$  est alors la capacité totale du système.

La polarisation de l'échantillon détermine le régime de travail. Quand  $V_{dc}$  est positif, on atteint le régime d'accumulation de porteurs. Dans notre étude,  $V_{dc} = 0$  V,  $V_{ac} = 1$  V, ce qui correspond au régime de désertion. Dans le cadre de ce modèle, la figure 2.8b montre que le signal  $D = -\frac{\Delta C}{\Delta V}$  est négatif pour un matériau dopé n. De plus, plus le dopage est important, plus le signal D se rapproche de 0. Pour les niveaux de dopage considérés ici ( $N_d > 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>), la profondeur sondée par cette technique est inférieure à 50 nm (équivalente à la largeur de désertion).

## 2.4.2 Inhomogénéité axiale de dopage sur les microfils GaN coeur 1/coeur 2

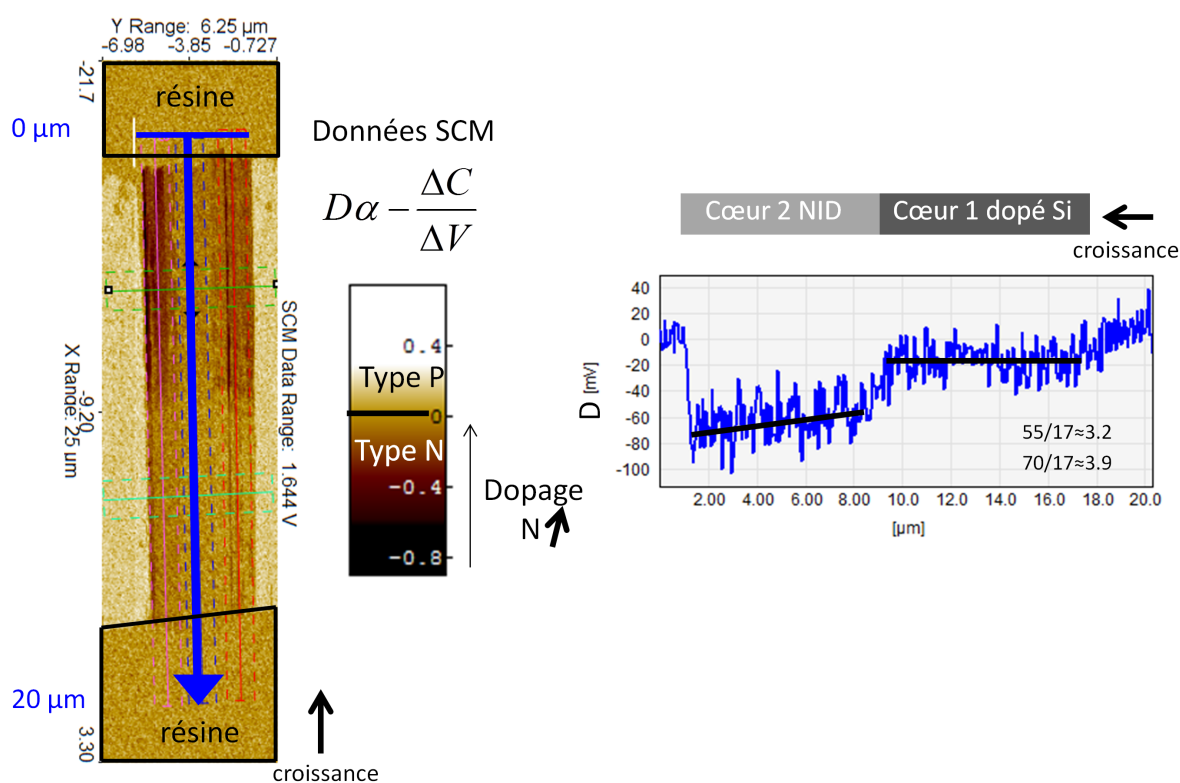


FIGURE 2.9 – Cartographie de données SCM le long d'un fil GaN coeur 1/coeur 2 renseignant sur le type de dopage (n ou p) et son niveau relatif. Le coeur 1 GaN:Si apparaît plus dopé de type n que le coeur 2 GaN:NiD.

Pendant la mesure SCM, le fil doit être stable. Un simple report sur substrat est alors insuffisant car le fil se détache lors du balayage de la pointe. Grâce à une étape de lithographie électronique, j'ai donc attaché les extrémités du fil au substrat en les enterrant dans la résine PMMA. De cette manière, un balayage le long du fil est rendu possible comme illustré sur la figure 2.9.

Sur la même figure est tracé le signal SCM ainsi obtenu. Le signe négatif indique un dopage de type n dans tout le fil. On distingue deux régions de dopage différent qui correspondent au coeur 1 et au coeur 2. En effet, la partie du fil coeur 1 GaN:Si formée en premier (à droite) donne un signal  $|D| \approx 17$  mV bien plus faible (proche de 0) que le signal  $|D| \approx 55-70$  mV obtenu dans la région GaN:NiD du fil. La mesure SCM corrobore donc qualitativement les observations de CL où le dopage est plus important dans la région GaN:Si. De plus, la variation du signal dans le coeur 2 indique un dopage de plus en plus faible le long de l'axe de croissance. Ceci est également en accord avec les résultats de CL.

On peut essayer d'analyser les mesures de manière plus quantitative. En considérant le diélectrique à la surface de GaN comme une couche homogène le long du fil, il est possible d'estimer au premier ordre le rapport relatif de dopage entre le signal SCM dans les deux régions du fil par la relation [Douheret, 2004] :

$$\frac{N_{d-coeur1}}{N_{d-coeur2}} \approx \left( \frac{|D_{coeur2}|}{|D_{coeur1}|} \right)^2. \quad (2.8)$$

On obtient alors un rapport de dopage entre les deux régions variant entre 10 et 15 le long de l'axe du fil. Ce modèle est cependant incertain et repose sur plusieurs hypothèses. La configuration de mesure avec la pointe sur le fil est intrinsèquement tri-dimensionnelle alors que le modèle représente la situation idéale en une seule dimension. Le diélectrique est considéré homogène le long du fil. Le dopage est considéré constant radialement dans le fil sur l'épaisseur sondée alors que ce n'est pas le cas en extrême surface (décrit section 4.7). De plus, la courbe C-V voit son maximum se décaler en fonction du dopage du matériau. En se plaçant à  $V_{dc} = 0$  V, on ne mesure pas la pente au même endroit sur la caractéristique C-V pour les deux parties du fil.

Néanmoins, l'ordre de grandeur fourni par cette équation est intéressant à considérer car il est difficile de quantifier le degré d'inexactitude apporté par toutes ces simplifications. En prenant un dopage  $N_{d-coeur1} = 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>, on trouverait un dopage du coeur 2 évoluant le long du fil de  $N_{d-coeur2} = 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> à  $N_{d-coeur2} = 6 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>. Ces résultats seraient alors cohérents avec les résultats de CL.

Nous avons démontré que les segments coeur 1 et coeur 2 ont des signatures distinctes en SCM. Les valeurs des mesures SCM sont en accord avec un dopage supérieur dans le coeur 1 et une variation prononcée du dopage le long du coeur 2. Un modèle très simple fournit également un rapport entre les dopages d'un facteur 10 à 15 le long du coeur 2.



## 2.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, les étapes de croissance par MOVPE des fils GaN étudiés dans cette thèse ont été présentées. Après une étape de nucléation, le fil est synthétisé sous fort flux de silane formant un coeur 1 GaN:Si. Puis, le flux de silane est coupé donnant lieu à une croissance d'un coeur 2 GaN:NiD. Ces deux régions ont des signatures distinctes en SCM et en CL. Grâce à la CL à 10 K, on distingue ces deux régions par l'augmentation soudaine de l'intensité de la bande jaune dans le coeur 2 ou par la variation abrupte de l'énergie du pic du bord de bande. Alternativement, en regroupant des données sur les couches planaires GaN:Si, on réalise un abaque de la FWHM obtenue par CL à basse température en fonction de la densité d'électrons à 300 K. Une densité de porteurs  $n \approx 1-2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  est obtenue dans le coeur 1 avec un dopage légèrement supérieur en début de croissance. Le niveau de dopage du coeur 2 varie continuellement entre  $n \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et  $n \approx 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  le long de la direction de croissance. Cependant, la dispersion des données sur l'abaque ne permet pas de le déterminer très précisément. Les mesures SCM sont en accord avec un dopage supérieur dans le coeur 1 et une variation prononcée du dopage le long du coeur 2. Un modèle très simple fournit également un rapport entre les dopages d'un facteur 10 à 15 le long du coeur 2. Cette estimation est en accord avec les résultats de CL. Cependant, des mesures de transport sont nécessaires pour confirmer ces premiers résultats.

# Connexion électrique des microfils n-GaN

## Sommaire

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>3.1</b> | <b>Introduction</b>  | <b>59</b> |
| <b>3.2</b> | <b>Développement technologique pour le contact des microfils n-GaN</b> | <b>60</b> |
| 3.2.1      | Connexion avec des nanomanipulateurs                                   | 60        |
| 3.2.2      | Connexion sur des substrats avec électrodes                            | 61        |
| 3.2.3      | Connexion par lithographie électronique                                | 61        |
| <b>3.3</b> | <b>Conclusion de chapitre</b>  | <b>68</b> |

## 3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les mesures CL et SCM permettent la mise en évidence de l'inhomogénéité du dopage le long du fil GaN coeur 1/coeur 2 (GaN:Si/GaN:NiD). Cependant, ces mesures restent indirectes puisque la détermination du dopage par CL repose sur un abaque des couches planaires alors que la mesure SCM est une mesure purement relative des niveaux de dopage.

Pour élucider les propriétés de transport des fils GaN, une mesure électrique, notamment de résistivité, est plus directe. Les caractérisations électriques sur les dispositifs à base de fils peuvent être réalisées soit sur un ensemble de fils connectés en parallèle ou bien sur un fil unique (debout ou couché). Dans le cas de fils en parallèle, le signal obtenu implique plusieurs centaines voire milliers de fils. Dans le meilleur des cas, on s'attend à un moyennage de la réponse, mais bien souvent, ce sont les fils défectueux qui dominant le signal. En premier lieu, il est donc intéressant d'effectuer une étude à l'échelle du fil unique. Une fois les propriétés électriques connues à cette échelle, il est plus facile d'améliorer le dispositif complet. Dans ce chapitre, je présente d'abord le développement technologique nécessaire à l'étude des fils à l'échelle du fil unique en insistant sur la taille micrométrique des objets.

## 3.2 Développement technologique pour le contact des microfils n-GaN

Plusieurs techniques existent pour mesurer les propriétés électriques d'un fil à l'échelle du fil unique. Des nanomanipulateurs avec des pointes de petit rayon de courbure permettent de connecter directement même les nanofils [Talin et al., 2010, Lord et al., 2013].

On peut recourir à un contact métallique grâce à un dépôt in-situ induit par un faisceau électronique ou ionique ("*electron or ion-beam induced metal deposition*") [Hernández-Ramírez et al., 2006]. Plus couramment, on utilise la lithographie optique ou électronique pour réaliser une série de contacts métalliques. Il est alors possible de définir un motif d'électrodes sur un substrat isolant et venir ensuite déposer le nanofil sur ces motifs pré-définis [Langford et al., 2006]. Dans la grande majorité des cas, on réalise le dépôt des électrodes directement sur un nanofil déjà allongé sur un substrat isolant (typiquement SiO<sub>2</sub> sur Si).

Les critères pour une connexion réussie d'un fil sont :

- de garder intactes les propriétés du matériau durant les procédés technologiques.
- d'obtenir des contacts ohmiques stables pour permettre des mesures fiables et reproductibles de résistivité (pour d'autres mesures il peut être intéressant d'avoir des contacts Schottky).
- d'utiliser une technique avec une résolution spatiale suffisante.

Selon le fil (dopage et dimension) et les moyens technologiques à disposition, on choisira le meilleur compromis entre simplicité du procédé et le respect des trois critères ci-dessus.

### 3.2.1 Connexion avec des nanomanipulateurs

Ayant accès à deux nanomanipulateurs IMINA<sup>1</sup> au CEA, j'ai commencé la caractérisation des fils n-GaN par des essais de connexion directe d'une pointe W (ou W/Ni) avec un fil (figures 3.1a et c). Le contact électrique entre la pointe et le fil n-GaN s'est avéré mauvais et non reproductible puisque, dans la plupart des cas, aucun courant ne pouvait être injecté dans la structure. Cependant, sur un échantillon de type coeur 1 GaN:Si très dopé, j'ai obtenu un contact ohmique. Trois caractéristiques I-V (fig. 3.1 c) mesurées sur un même fil en sondant différentes longueurs montre que la résistance ne dépend pas de la distance entre les deux contacts. La caractéristique ne reflète donc pas la résistivité du matériau mais bien la qualité du contact entre la pointe et le fil. En conséquence, l'approche à base de deux nanomanipulateurs n'est pas adéquate sur ces  $\mu$ fil n-GaN pour évaluer la résistivité du matériau.

### 3.2.2 Connexion sur des substrats avec électrodes

J'ai également tenté de déposer des fils directement sur des électrodes de Ti (fig. 3.1b). Aucun courant ne peut être injecté dans les échantillons de cette manière. Cela suggère que le contact mécanique pointe/fil a participé à l'obtention d'un contact ohmique (expliqué dans la section ).

### 3.2.3 Connexion par lithographie électronique

Je me suis donc tourné vers la lithographie électronique pour développer un procédé fiable de mesures électriques des  $\mu$ fils GaN. La lithographie électronique repose sur l'utilisation d'un faisceau convergent d'électrons, généralement celui d'un MEB, pour tracer les motifs d'un masque dans une résine électrosensible. Par rapport à la photolithographie, elle bénéficie d'une meilleure résolution spatiale (jusqu'à quelques nanomètres) car elle

---

1. <http://imina.ch>

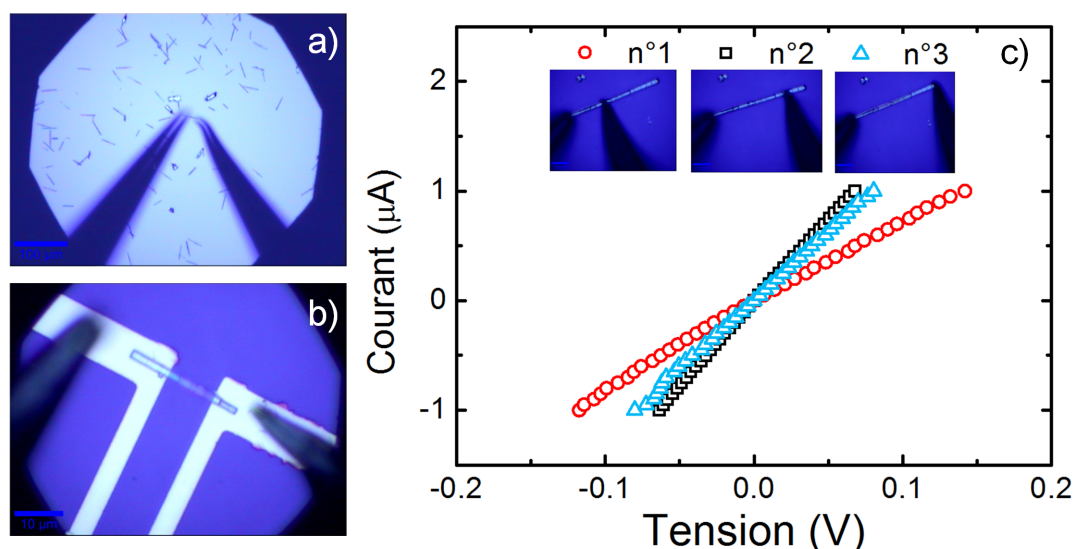


FIGURE 3.1 – a) Image de microscopie optique des pointes manoeuvrées par des nanomanipulateurs IMINA. b) Un fil coeur 1 GaN:Si posé sur des électrodes de Ti (substrat  $SiO_2$ ). c) Caractéristiques I-V d'un fil coeur 1 GaN:Si obtenu par contact direct entre un pointe de tungstène et le fil. Les différentes configurations de mesure montrent que la résistance associée aux contacts pointe/fil est prédominante sur la résistance du fil lui-même.

ne souffre pas des limites de résolution due à la diffraction de la lumière. On s'affranchit également de l'utilisation d'un masque physique car les motifs d'insolation sont dessinés à l'aide d'un ordinateur. En contrepartie, l'insolation point par point rend cette technique très lente en comparaison d'une exposition "pleine plaque" d'un wafer en photolithographie.

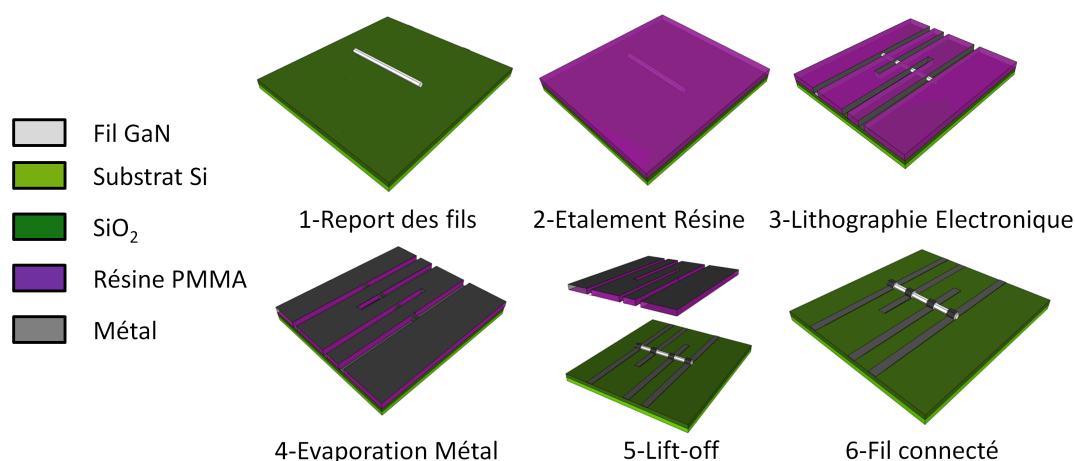


FIGURE 3.2 – Les différentes étapes technologiques nécessaires pour connecter un fil par lithographie électronique.

Dans cette thèse, la dimension latérale (diamètre effectif)  $d$  des fils GaN varie entre  $d = 300$  nm et  $d = 2$  μm. En comparaison avec la littérature abondante sur la connexion

des nanofils ( $d \approx 100$  nm), la connexion de ces  $\mu$  fils a posé des défis expérimentaux. J'insisterai donc sur ces points qui sont spécifiques à cette étude. La connexion des fils nécessite une succession d'étapes décrites sur la figure 3.2 :

- report du fil sur substrat isolant
- étalement d'une résine électrosensible
- lithographie (insolation et développement) des motifs
- évaporation du métal
- *lift-off*

**Report des fils.** Après la croissance, les fils se dressent sur leur substrat d'origine. Il faut donc les transférer sur un substrat hôte sur lequel la connexion et les caractérisations électriques des fils pourront être réalisées. J'ai adopté le choix couramment utilisé dans la littérature, à savoir un substrat conducteur de Si:P (dopé de type n, résistivité  $\rho = 1$  ohm.cm) sur lequel se trouve un oxide thermique  $SiO_2$  d'épaisseur 300-500 nm. On transfère les fils sur cette couche isolante, ce qui permet d'effectuer des mesures électriques sur les fils. Un substrat hôte (1.5 cm de côté) est tout d'abord dégraissé dans l'acétone et rincé dans l'isopropanol (IPA). Les deux manières de reporter des fils sur un substrat hôte sont la voie humide et la voie mécanique. La voie humide consiste à mettre le substrat de croissance en solution dans un solvant. Après une étape d'ultrasonication, les fils se détachent du substrat de croissance et une goutte de solution contenant des fils est alors déposée sur le substrat hôte. La voie mécanique consiste à récupérer directement les fils en plaçant le substrat hôte en contact avec l'échantillon de croissance. Puisque la voie mécanique s'est avérée donner des résultats probants, j'ai utilisé cette méthode plus simple et ne mettant pas en oeuvre de solvant pour faire le report des fils.

**Étalement de la résine.** La résine électrosensible la plus utilisée est à base d'un polymère PMMA (Polyméthacrylate de méthyle) dilué dans un solvant. Dans le cas des  $\mu$  fils, il faut choisir une résine dense pour obtenir des épaisseurs de l'ordre du  $\mu$ m. Comme règle de base, il faut en effet que l'épaisseur de la résine soit deux fois plus importante que le diamètre du fil pour que le "*lift-off*" fonctionne. J'ai utilisé la résine ARP 672.08 produite par All Resist dont le solvant est l'anisole. Le tableau 3.1 décrit les deux étapes d'étalement par centrifugation ("*spin-coating*") qui étaient généralement employées.

TABLE 3.1 – Conditions d'étalement de la résine ARP 672.08.

| Accélération<br>( $tour.min^{-2}$ ) | Vitesse<br>( $tour.min^{-1}$ ) | Durée<br>(s) | Recuit       | Epaisseur<br>( $\mu$ m) |
|-------------------------------------|--------------------------------|--------------|--------------|-------------------------|
| 2000                                | 2000                           | 30           | 5 min, 180°C | 1,2                     |
| 4000                                | 4000                           | 30           | 5 min, 180°C | 0,8                     |

**Repérage des fils.** La lithographie s'est déroulée à l'aide d'un MEB FEI Quanta 200 équipé d'un système de lithographie (Raith Elphy Quantum) et d'un système de cathodoluminescence. Le système se trouve à l'Institut Néel et a été développé par Fabrice

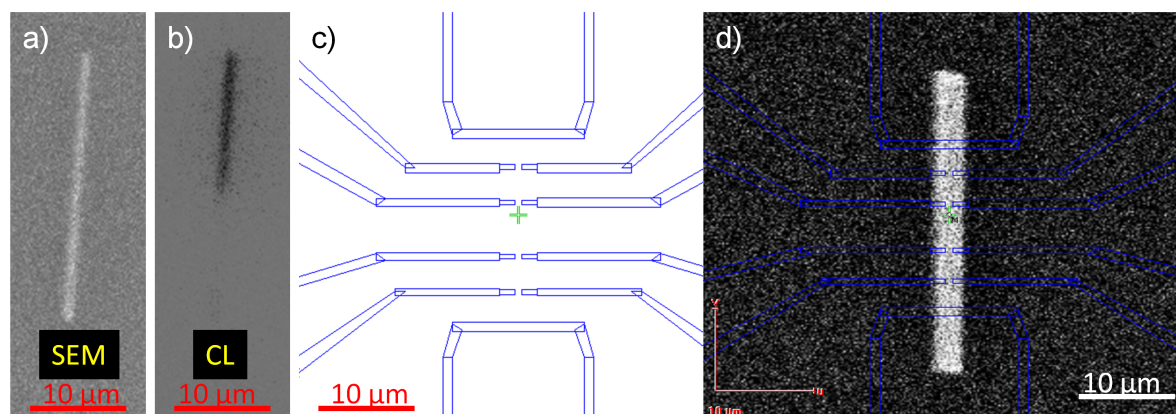


FIGURE 3.3 – Ensevelis sous la résine, les fils sont repérés par a) imagerie en électrons secondaires ou par b) leur signal de CL. En CL, une localisation spectrale est possible. c) Masque de lithographie électronique et d) son utilisation sur un fil.

Donatini. Sur les systèmes conventionnels, une étape de repérage des fils d'intérêt est nécessaire avant l'étalement de résine pour localiser les fils par rapport à des croix d'alignement existant sur le substrat. Grâce au système de CL, on se passe de cette étape en localisant les fils directement par leur émission de cathodoluminescence in situ à travers la résine [Donatini and Dang, 2010]. Sur les  $\mu$ fils, il est même possible de les voir en imagerie d'électrons secondaires lorsqu'ils sont ensevelis sous la résine (fig.3.3a). Le signal de CL permet néanmoins de localiser des régions spécifiques d'un fil grâce à leur intensité de luminescence particulière ou par filtrage spectral de l'émission de CL. Sur la figure 3.3b, l'émission du haut du fil est la bande jaune de GaN (à une longueur d'onde  $\approx 560$  nm), provenant seulement de la partie coeur 2 GaN:NID.

**Insolation et développement.** Le logiciel de lithographie permet le dessin du masque (figure 3.3c) qui représente les motifs ensuite reproduits sur les fils (fig.3.3d). En général, je créais deux masques correspondant à des champs de vue différents : l'un pour les motifs fins directement en contact avec le fil (champ :  $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ ) et l'autre pour réaliser les électrodes (champ :  $400 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ ) où seront posées les pointes lors des mesures électriques. Puisque la lithographie fonctionne en mode balayage (*raster*), le faisceau balaye toute la superficie du masque à réaliser qui est, par ailleurs, découpée en motifs élémentaires. Le faisceau est "coupé" électrostatiquement lorsqu'il passe d'un motif élémentaire à un autre. La taille du pixel lors de l'écriture dépend du champ de vue. La durée de l'insolation peut être alors diminuée en choisissant un grand champ de vue (au détriment de la précision), associé à un courant de faisceau important. En effet, la dose électronique que reçoit la résine est égale au temps d'exposition multiplié par le courant du faisceau divisé par la surface. Sur la figure 3.4a, un test de dose permet de connaître le seuil d'énergie ( $\approx 300 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) permettant la scission des chaînes polymères dans le PMMA, le rendant ainsi soluble dans le développeur. On se place donc juste au dessus de ce seuil pour ne pas surexposer la résine, ce qui diminuerait la résolution. Grâce à la simulation Monte-Carlo des trajectoires électroniques (logiciel CASINO<sup>2</sup>), la répartition spatiale de l'énergie absorbée par la résine pour un faisceau d'énergie 30 keV

2. <http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/>

est connue. On s'aperçoit sur la figure 3.4b que le faisceau s'élargit en traversant la résine. Cela montre clairement que la résolution accessible avec une résine épaisse de  $2\ \mu\text{m}$  est de l'ordre du  $\mu\text{m}$ .

L'étape de développement consiste à tremper l'échantillon irradié dans une solution MIBK:IPA (1:3) pendant 30 secondes puis dans l'IPA pendant 1 minute, et enfin de le sécher dans un flux d'azote gazeux. Sur les figures 3.4c et d, les profils d'insolation obtenus correspondent qualitativement aux simulations. Ces profils facilitent en tout cas le *lift-off*. En revanche, ils limitent la résolution car deux motifs dessinés trop proches pourraient induire des ponts de résine qui s'affaisseraient lors du développement et poseraient les problèmes lors du *lift-off*. Cet effet est également accentué par la couche de  $\text{SiO}_2$  qui empêche une extraction efficace des électrons (problème de charge de l'échantillon et de dérive du faisceau).

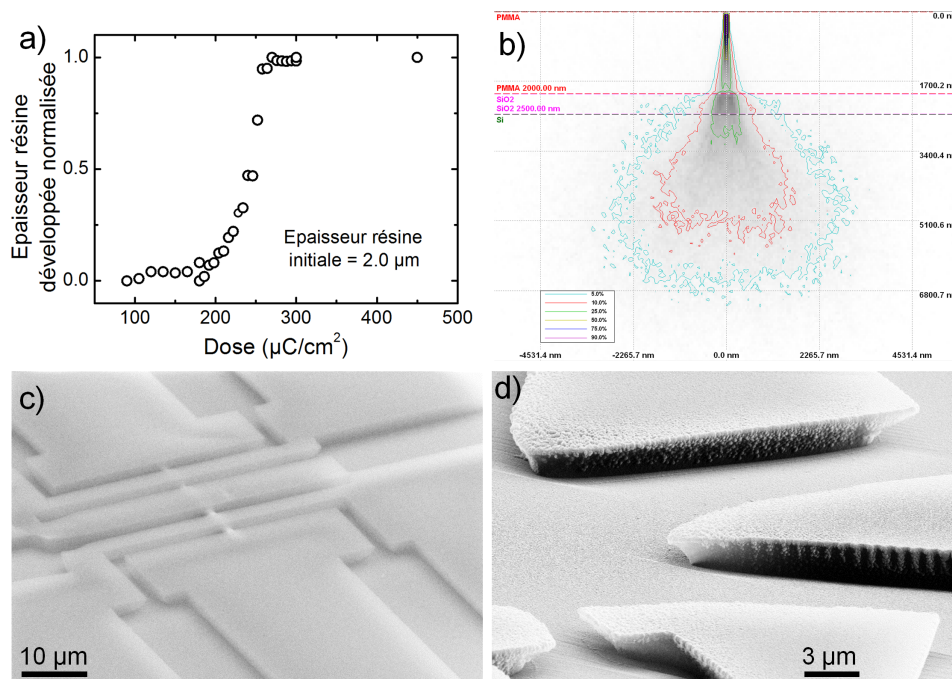


FIGURE 3.4 – a) Test de dose pour irradier la résine (seuil  $\approx 300\ \mu\text{C}.cm^{-2}$ ). b) Simulation Monte-Carlo des trajectoires électroniques dans l'empilement PMMA/ $\text{SiO}_2$ /Si pour une énergie de faisceau de 30 keV. Les électrons sont déviés de leur trajectoire initiale, élargissant le faisceau électronique. c) Image MEB avant *lift-off* après développement de la résine. d) Image MEB après dépôt de métal montrant la sur-creusement de la résine prévue par la simulation.

**Evaporation du métal et *lift-off*.** Après avoir irradié et développé avec succès les motifs, j'ai utilisé un évaporateur à faisceau d'électrons Plassys pour évaporer les métaux. Un dépôt sans incidence Ti/Al/Ni/Au (20/220/50/50 nm) a été utilisé pour un contact sur du n-GaN. L'étape de *lift-off* consistait ensuite à plonger l'échantillon dans l'acétone pour enlever la totalité de la résine constituant le masque. Une image MEB d'un dispositif après toutes les étapes de procédés technologiques est montrée sur la figure 3.5a.

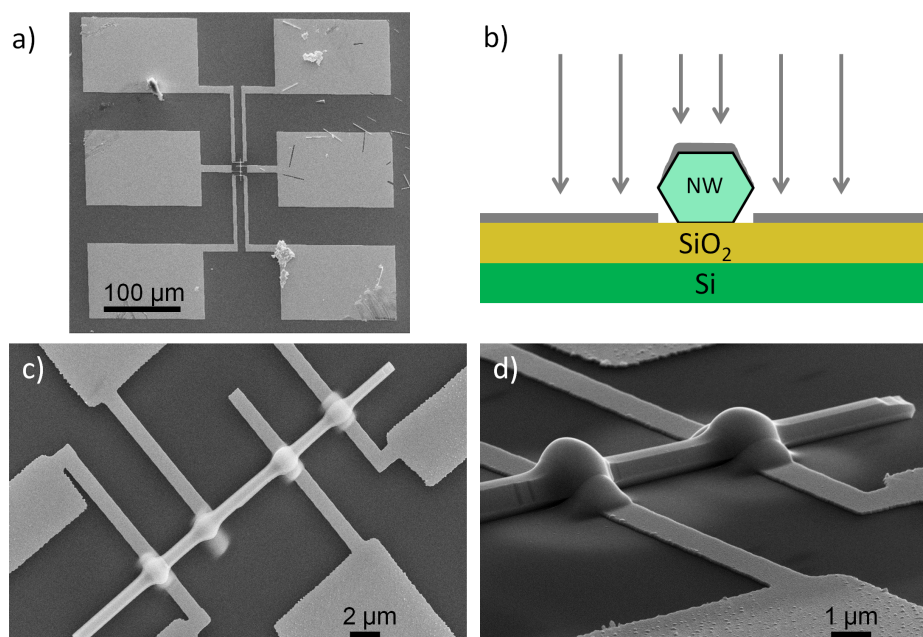


FIGURE 3.5 – a) Image MEB d'un fil connecté. b) Schéma d'un dépôt de métal sans incidence ne permettant pas d'obtenir un dépôt de métal continu. c) et d) Procédé de dépôt de Pt induit par faisceau d'électrons (*EBID*).

**Solutions pour le passage de marche.** Malheureusement, aucune connexion électrique n'est obtenue de cette manière sur des fils de diamètre  $1.5 \mu\text{m}$ . En effet, comme illustré sur la figure 3.5b, le dépôt directionnel de métal n'enrobe pas le fil (l'ombrage de la forme hexagonale produit une discontinuité du dépôt métallique). Il n'y a donc pas de contact électrique entre l'électrode métallique et le fil. Pour résoudre ce problème de discontinuité, une solution chronophage consiste à utiliser la technique d'*EBID* pour déposer du platine in-situ dans un MEB. Un précurseur organo-métallique gazeux à base de Pt est injecté localement sur l'échantillon à l'aide d'une micro-buse. Sous l'action du faisceau d'électrons, un dépôt carboné de Pt est réalisé localement sur les contacts métalliques déjà présents sur le fil. Les figures 3.5c et d montrent comment ce genre de contact assure une connexion électrique. En revanche, un halo est aussi observé, jetant le doute sur la limite réelle du dépôt. En raison de ce problème et surtout du temps nécessaire pour réaliser ces contacts (5 min d'exposition par contact), une autre méthode a été développée. La figure 3.6a montre comment, lors de l'évaporation du métal, une rotation permanente entre  $-75^\circ$  et  $+75^\circ$  recouvre les flancs du fils. Cela assure la conformité du contact sans allonger le process. La rotation (par rapport à l'incidence normale au substrat) s'effectue autour d'un axe défini par l'axe du fil. Une condition nécessaire au bon fonctionnement de cette technique est de choisir uniquement les fils reportés orientés selon un axe unique. Grâce à cette technique, des fils de diamètre  $3 \mu\text{m}$  ont été connectés en utilisant  $350 \text{ nm}$  de métal. Un exemple d'un fil connecté est illustré sur la figure 3.6b.

**La couche d'élévation : une solution pour une meilleure résolution spatiale.** Grâce au dépôt sous incidence, la passage de marche est rendue possible mais la résolution associée à cette technique est de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . En s'appuyant sur la littérature [Zimmler et al., 2008, Storm et al., 2012, Jacopin et al., 2012], nous avons employé



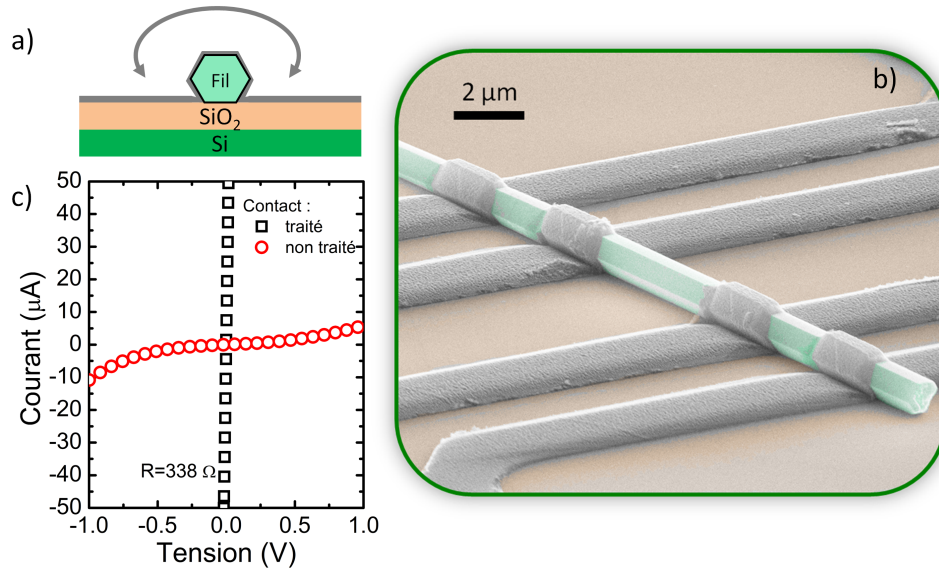


FIGURE 3.6 – a) Schéma du dépôt sous incidence pour réaliser un contact enrobant. b) Image MEB d'un  $\mu$ fil connecté (diamètre  $d = 1.5 \mu\text{m}$ ). c) Caractéristique I-V d'un contact sans traitement de surface (cercle) et dans le cas d'un traitement plasma "SF<sub>6</sub>" avant dépôt métal ou bien d'un recuit après dépôt métal (carré).

une couche d'élévation (figure 3.7) pour "enterrer" la majorité du  $\mu$ fil sous une couche passivante afin de se retrouver dans des conditions standard de lithographie électronique. La couche d'élévation peut être du *spin-on glass* [Zimmler et al., 2008, Jacopin et al., 2012] ou une résine photosensible [Storm et al., 2012]. On a choisi une résine photosensible S1805. Après dépôt par centrifugation ( $\approx 2 \mu\text{m}$ ) pour enterrer le fil, la résine est insolée "pleine plaque". Le développement dure seulement 5 secondes dans une solution micro-dev/eau DI (1:1) puis l'échantillon est rincé dans l'eau DI. Cette procédure retire moins de 200 nanomètres de résine et fait apparaître la surface des fils. Enfin, un recuit à 200 °C pendant 10 min stabilise la résine de manière permanente et la rend insoluble à l'acétone. On peut ensuite réaliser l'étape de lithographie électronique avec une bien meilleure résolution (fig.3.7). En revanche, il n'est pas possible de réaliser une technologie de contact s'appuyant sur un recuit puisque cette résine ne tiendrait pas des températures supérieures à 250 °C.

**Obtention de contacts ohmiques.** Les caractéristiques courant-tension (IV) sur ces fils n-GaN sont présentées sur la figure 3.6c. Si l'empilement métallique est déposé sans traitement de surface de GaN, la caractéristique IV n'est pas ohmique, ce qui empêche des mesures électriques fiables. Ce résultat surprend de prime abord, quand on sait que ces fils sont dopés fortement de type n (densité d'électrons dans la gamme  $10^{18}$ - $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) et que la couche d'accroche en Ti est la couche de référence pour obtenir des contacts ohmiques sur n-GaN. Ce comportement est attribué à une accumulation d'atomes de Si en surface et sera discuté en détail dans la section 4.7. Des contacts ohmiques sont nécessaires pour des mesures électriques fiables. Je résume dans le tableau 4.1 mes essais pour obtenir de tels contacts. Ils ont été réalisés sur des dispositifs avec la technique du dépôt sous incidence et donc ne contiennent pas de couche d'élévation. La gravure ionique réactive (RIE) à base

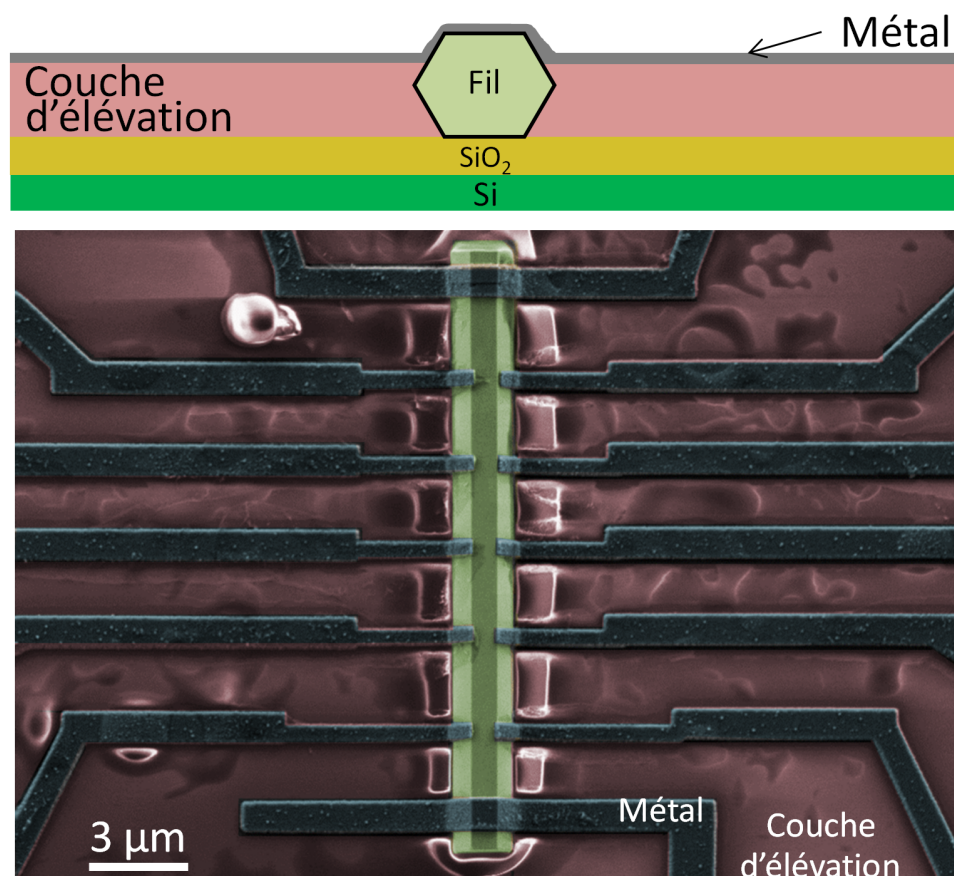


FIGURE 3.7 – Schéma en vue de coupe (haut) et image MEB vue de dessus (bas) d'un fil connecté en utilisant une couche d'élévation. Le fil a un diamètre typique de 2-3  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur de la couche d'élévation vaut typiquement la moitié de cette valeur. Les électrodes sur le fil font 400 nm de large.

d'un gaz  $\text{O}_2$  grave l'éventuel reste de résine mais ne permet pas d'obtenir des contacts ohmiques. Ce n'est donc pas un résidu de résine qui entrave le passage du courant. Le bain dans l'acide  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$  enlève l'éventuel oxyde natif [Lee and Kao, 2000]. On montre donc qu'il n'est également pas à l'origine du problème. La gravure RIE fluoré  $\text{SF}_6$  permet d'obtenir un contact ohmique reproductible. Ce type de plasma grave à la fois Si aussi bien que les composés nitrurés tels que SiN ou GaN. Utilisé avant le dépôt métallique pendant 5 s, il permet de graver localement au niveau des contacts seulement quelques nanomètres de matériau (la vitesse de gravure sur SiN de cette recette est  $50 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Un recuit RTA à 600 °C sous atmosphère  $\text{N}_2$  permet aussi d'obtenir un contact ohmique. J'ai utilisé la gravure fluorée pour effectuer les études électriques car elle était compatible avec l'emploi d'une couche d'élévation.

TABLE 3.2 – Essais de traitement pour obtenir des contacts ohmiques sur les fils n-GaN

| Type de traitement         | Avant ou après dépôt métal | Température (°C) | Durée | Autres détails                       | Ohmicité |
|----------------------------|----------------------------|------------------|-------|--------------------------------------|----------|
| Recuit RTA                 | Après                      | 600              | 1 min | sous N <sub>2</sub>                  | OUI      |
| Plasma RIE SF <sub>6</sub> | Avant                      | 15               | 5 s   | 20cc, 20 W,<br>10 <sup>-5</sup> mbar | OUI      |
| Plasma RIE O <sub>2</sub>  | Avant                      | 15               | 5 s   | 20cc, 50 W,<br>10 <sup>-5</sup> mbar | NON      |
| Acide HCl:H <sub>2</sub> O | Avant                      | ambiante         | 3 min |                                      | NON      |

### 3.3 Conclusion de chapitre

J'ai donc développé un procédé de fabrication pour la connexion électrique des  $\mu$ fils GaN couchés. L'utilisation d'un dépôt sous incidence est nécessaire pour connecter des  $\mu$ fils et la résolution spatiale est alors de l'ordre du  $\mu$ m. L'emploi d'une couche d'élévation permet d'obtenir une résolution de l'ordre de 300-400 nm. Une gravure fluorée est nécessaire avant le dépôt métallique pour obtenir un contact ohmique fiable. Nous allons utiliser la connexion électrique pour étudier les propriétés de transport dans les fils n-GaN coeur 1/coeur 2 (GaN:Si/GaN:NiD).

# Densité de porteurs et mobilité des microfils n-GaN

## Sommaire

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| <b>4.1</b> | <b>Introduction</b>  | <b>69</b>  |
| <b>4.2</b> | <b>Théorie du transport électrique</b>   | <b>70</b>  |
| 4.2.1      | Théorie du transport   | 71         |
| 4.2.2      | Mobilité des porteurs  | 76         |
| <b>4.3</b> | <b>Conductivité des microfils n-GaN</b>  | <b>79</b>  |
| 4.3.1      | Nécessité des mesures 4 pointes  | 79         |
| 4.3.2      | Résistance spécifique de contact   | 80         |
| 4.3.3      | Effets de surface dans les fils  | 81         |
| 4.3.4      | Résistivité dans les microfils n-GaN   | 84         |
| 4.3.5      | Comparaison avec la littérature sur couches planaires  | 86         |
| <b>4.4</b> | <b>Détermination de la densité de porteurs et de leur mobilité par une approche combinant mesures thermoélectrique et de résistivité</b> | <b>89</b>  |
| <b>4.5</b> | <b>Détermination de la densité de porteurs par <math>\mu</math>-Raman</b>  | <b>95</b>  |
| 4.5.1      | Principe de la spectroscopie Raman   | 95         |
| 4.5.2      | Mesures $\mu$ -Raman dans les fils GaN   | 101        |
| <b>4.6</b> | <b>Comparaison avec la littérature</b>   | <b>106</b> |
| 4.6.1      | Littérature couches planaires  | 106        |
| 4.6.2      | Littérature sur les fils   | 107        |
| <b>4.7</b> | <b>Homogénéité radiale du dopage</b>   | <b>108</b> |
| <b>4.8</b> | <b>Lien entre les niveaux de dopage et la croissance des microfils GaN</b>   | <b>109</b> |

## 4.1 Introduction

Dans les couches planaires épitaxiées, le niveau de dopage net  $N_d - N_a$  est évalué par des mesures capacitives, la densité de porteurs libres  $n$  par des mesures d'effet Hall (configuration Van de Pauw ou barre de Hall), et la mobilité  $\mu$  en combinant l'effet Hall à des mesures de résistivité. Dans le chapitre 1, j'ai décrit sur la figure 1.21 que ces mesures avaient été récemment démontrées sur des nanofils dans des articles pionniers. Cependant, les mesures capacitives sur fil sont extrêmement délicates en raison des faibles surfaces

mises en jeu. De plus, la géométrie filaire empêche les mesures d'effet Hall dans la configuration Van der Pauw. Quant à la configuration barre de Hall, elle a été démontrée récemment dans trois articles qui feront date en raison du défi technologique qu'il fallait surmonter [Storm et al., 2012, Blömers et al., 2012, DeGrave et al., 2013]. Néanmoins, une étude récente indique qu'utiliser les modèles analytiques traditionnels pouvait engendrer de larges erreurs dans les structures filaires [Barbut et al., 2014, Fernandes et al., 2014].

Nous avons commencé par une étude de résistivité des fils à l'échelle du fil unique. Ensuite, je couple la mesure de résistivité à une mesure thermoélectrique. Cette dernière sonde la densité d'électrons dans le fil. En combinant résistivité et densité d'électrons au même endroit d'un  $\mu$ fil, on détermine la mobilité dans les  $\mu$ fils GaN. Ces mesures chronophages sont alors confirmées par une étude optique par  $\mu$ -Raman. On quantifie ensuite l'homogénéité radiale du dopage dans les fils. Finalement, on conclut sur l'utilisation de fils n-GaN comme brique élémentaire pour réaliser le coeur de type n d'une structure coeur-coquille filaire.

Avant de présenter les mesures électriques, un rappel sur la théorie du transport est d'abord exposé. Cela va notamment permettre d'introduire le lien entre le coefficient Seebeck et la densité de porteurs.

## 4.2 Théorie du transport électrique

La conduction électrique d'un semi-conducteur est quantifiée grâce à la notion de résistivité. La résistivité  $\rho$  comprend deux termes, à savoir la densité de porteurs libres  $n$  et leur mobilité de dérive  $\mu$ .

$$\rho = \frac{1}{q \times n \times \mu} \quad (4.1)$$

où  $q$  est la charge électronique.

**Dynamique des porteurs libres.** Le dopage d'un semi-conducteur introduit un niveau énergétique dans le gap. Pour qu'un dopage soit efficace, il faut que ce niveau soit peu profond (*shallow*). Un bon exemple est le dopage Si dans GaN. A faible concentration du dopant ( $N_d < 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ), le niveau donneur engendré par le silicium se situe à une énergie  $E_d \approx 30 \text{ meV}$  sous la bande de conduction [Wolos et al., 2011].

La densité de porteurs libres dans un semi-conducteur est définie par l'équation de neutralité, qui régit la densité de dopants ionisés thermiquement et ainsi disponibles pour la conduction électrique. Cette densité de porteurs libres  $n$  dépend de l'énergie d'ionisation  $E_d$  du dopant, du niveau de dopage  $N_d$  ainsi que de la température  $T$ . Il faut bien noter que l'énergie d'ionisation du dopant n'est pas une constante car elle dépend également du niveau de dopage  $N_d$ .

Quand le dopage augmente, le niveau donneur  $D^0$  s'écarte d'un niveau ponctuel en énergie et s'élargit pour former une bande jusqu'à atteindre un régime de dégénérescence où la concentration en porteurs  $n$  se stabilise à  $n = N_d$  et ne dépend alors plus de la température [Ghazali and Serre, 1982]. L'énergie d'ionisation vaut alors 0 et tous les dopants sont ionisés. Cela correspond à la transition métal-non métal (MNM), appelée transition de "Mott".  $N_{MNM}$  est le niveau de dopage qui permet d'entrer dans le régime dégénéré. Pour GaN,  $N_{MNM} = 1,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [Wolos et al., 2011] et, tout comme les

métaux, les semi-conducteurs dégénérés ont une conduction finie à basse température (5-10 K).

La figure 4.1a montre l'évolution de la densité de porteurs simulée en fonction de la température pour différents niveaux de dopage  $N_d$  (compensation ici négligée). L'énergie d'ionisation choisie pour chaque niveau de dopage est illustrée sur la figure 4.1b qui correspond à des points expérimentaux dans des couches GaN:Si [Wolos et al., 2011]. A faible dopage ( $N_d < 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), j'utilise la distribution de Boltzmann pour calculer  $n$ . Quand la température augmente, la densité de porteurs libres augmente car les donneurs s'ionisent jusqu'à une saturation où  $n = N_d$ . La pente de la courbe correspond à l'énergie d'ionisation du dopant pour un dopage donné. A fort dopage,  $N_d > 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , je représente la densité de porteurs libres comme une constante puisque le dopage est supérieur à la transition de Mott. En résumé, l'évolution de la densité de porteurs libres avec la température dépend grandement du niveau de dopage.

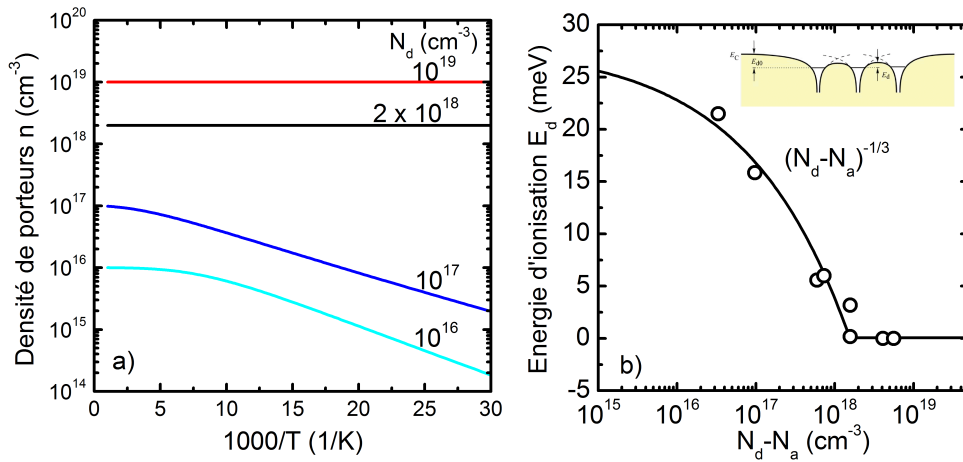


FIGURE 4.1 – a) Densité de porteurs simulée  $n$  en fonction de la température pour différents niveaux de dopage  $N_d$  (la compensation est ici négligée). b) Énergie d'ionisation du dopant Si dans GaN en fonction du niveau de dopage  $N_d - N_a$  [Wolos et al., 2011] dans un semi-conducteur compensé. L'encart est une illustration tirée de [Schubert, 2009].

### 4.2.1 Théorie du transport

Dans cette section, on rappelle les éléments majeurs de la théorie de transport des porteurs sous l'action d'un champ électrique ou d'un gradient de température.

On définit la fonction de distribution  $f_0$  d'un porteur comme la probabilité qu'un état d'énergie  $E$  soit occupé par ce porteur à la température  $T$ . A l'équilibre, cette distribution est la distribution de Fermi-Dirac :

$$f_0 = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-\xi}{k_B T}}} \quad (4.2)$$

où  $\xi$  est le potentiel électrochimique. La dénomination énergie de Fermi, même si elle est strictement valide seulement à  $T = 0 \text{ K}$ , sera également employée pour décrire  $\xi$ .

Dans un semi-conducteur, le niveau de Fermi est lié à la densité d'électrons par la relation

$$n = \int f(E)g(E)dE \quad (4.3)$$

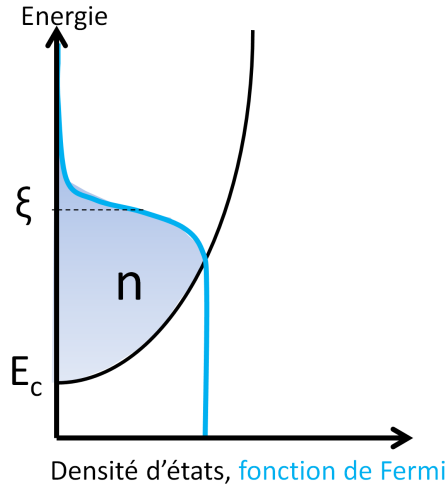


FIGURE 4.2 – Schéma de la fonction de Fermi et de la densité d'états dans la bande de conduction. Le niveau de Fermi est dans la bande de conduction indiquant un semi-conducteur dégénéré.

où  $g(E)$  est la densité d'états électroniques disponibles dans la bande considérée.

La figure 4.2 permet de visualiser la fonction de Fermi-Dirac et la densité d'états dans la bande de conduction d'un semi-conducteur dégénéré dopé n. Le semi-conducteur est dégénéré puisque le niveau de Fermi  $\xi$  se trouve dans la bande de conduction. La densité d'électrons  $n$  est représentée par l'aire colorée en bleu.

**Description qualitative du transport.** La figure 4.3 schématise la situation d'un dispositif connecté par des réservoirs métalliques ayant chacun leur état d'équilibre décrit par leur fonction de Fermi  $f_1(\xi_1, T_1)$  et  $f_2(\xi_2, T_2)$ . Dans cette situation, l'expression de Landauer-Boltzmann qui décrit le courant s'écrit [Datta, 2012] :

$$I \propto \frac{1}{q} \int \sigma(E)(f_1 - f_2)dE \quad (4.4)$$

où  $\sigma(E)$  est la conductivité différentielle du semi-conducteur (décrit plus tard dans l'équation 4.10).

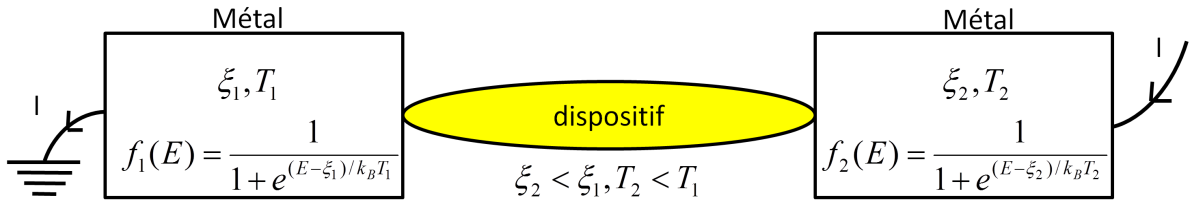


FIGURE 4.3 – Schéma d'un dispositif connecté par deux réservoirs d'électrons dont les conditions d'équilibre  $(\xi, T)$  sont différentes.

Qualitativement, cette équation montre qu'un courant circule lorsque  $f_1 - f_2 \neq 0$ . Proche de l'équilibre, l'application d'une tension  $V$  et d'un gradient de température  $\Delta T$  s'écrit [Datta, 2012] :

$$f_1 - f_2 \approx \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)qV + \left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)\frac{E - \xi}{T}\Delta T. \quad (4.5)$$

La figure 4.4a montre l'effet d'une tension appliquée entre les deux réservoirs. La différence dans les fonctions de Fermi donne lieu à un courant composé d'électrons, situés dans la fenêtre de Fermi, comme illustré sur la figure 4.4b. On remarque que la "force" exercée sur les électrons dans cette fenêtre est orientée dans la même direction pour tous les états électroniques ( $f_1 - f_2 > 0$ ).

Lorsqu'un gradient de température est appliqué, les figures 4.4c et d montrent clairement qu'un courant est présent puisque  $|f_1 - f_2| \neq 0$ . En revanche, le signe du courant dépend de la position des états électroniques par rapport au niveau d'équilibre. Cette dépendance est mathématiquement décrite par le second terme de l'équation 4.5. La pondération apportée par ce terme importe pour le calcul du courant net. Si l'on se réfère à l'équation 4.4, le sens global du courant électrique dû au gradient de température résulte donc de la dépendance en énergie de la conductivité différentielle autour du niveau de Fermi. Qualitativement, la conductivité différentielle dépend du nombre d'états participant à la conduction et à leurs mobilités. Si l'on considère un matériau dopé n, le nombre d'états disponibles au dessus (au-dessous) du niveau de Fermi correspond à l'aire colorée en rouge (bleu) sur la courbe de la densité d'états  $g(E)$  représentée sur la figure 4.4e. Du fait de la forme de la bande, il y a donc, dans ce matériau, plus d'états au dessus du niveau de Fermi qu'au dessous, donnant lieu à un courant d'électrons du réservoir 1 vers le réservoir 2. Dans un matériau de type p, le courant serait dans l'autre sens. Cela explique pourquoi l'application d'un gradient de température est une méthode de choix pour déterminer le type de dopage d'un semi-conducteur.

En circuit-ouvert avec  $T_1 > T_2$  et  $T_1 - T_2 = \Delta T$ , si le matériau est de type-n (type p), les électrons s'accumulent dans le réservoir 2 (1) et un champ électrique induit s'oppose alors à cette diffusion. Le potentiel sur le réservoir 1 est positif (négatif) par rapport au réservoir 2. En mesurant la tension thermoélectrique  $V_{th} = V_1 - V_2$ , on déduit le type de dopage.

Expérimentalement, le coefficient Seebeck  $S$  décrit cet effet thermoélectrique par :

$$S = -\frac{V_1 - V_2}{T_1 - T_2} = -\frac{V_{th}}{\Delta T} \quad (4.6)$$

Sous l'effet d'un gradient de température, le courant induit dépend des propriétés de conductivité du matériau autour du niveau de Fermi et donne lieu à l'apparition d'une tension thermoélectrique en circuit-ouvert. Puisque le coefficient Seebeck mesure cette réponse, l'approche thermoélectrique sonde l'asymétrie de la conductivité du matériau autour du niveau de Fermi. Une modélisation de la conductivité du matériau est donc nécessaire pour remonter au niveau de Fermi et à la concentration en porteurs du matériau.

**Description quantitative du transport.** La théorie de référence pour décrire les processus de transport est basée sur l'équation de Boltzmann [Nolas et al., 2001]. En présence d'une perturbation extérieure (par exemple un champ électrique ou un gradient de température), le système n'est plus à l'équilibre et l'équation de Boltzmann décrit ces variations :

$$\frac{\partial k}{\partial t} \cdot \nabla_k(f) + \frac{\partial r}{\partial t} \cdot \nabla_r(f) = \left[ \frac{df}{dt} \right]_{coll} \approx \frac{f(E) - f_0(E)}{\tau(E)} \quad (4.7)$$

où  $f$  est la fonction de distribution hors équilibre. L'effet des perturbations est représenté dans les deux premiers termes. Ces deux effets sont en équilibre avec les processus de



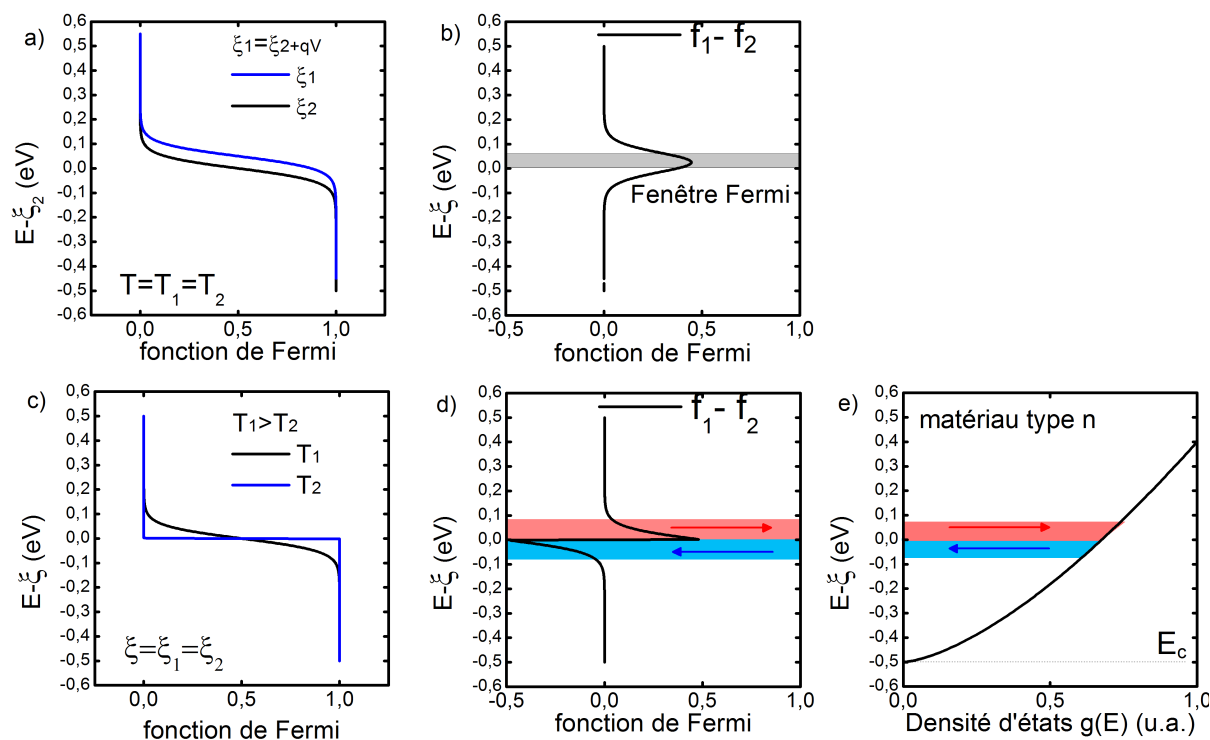


FIGURE 4.4 – a) Distributions de Fermi  $f_1$  et  $f_2$  pour des potentiels électrochimiques  $\xi_1$  et  $\xi_2$  différents dans les réservoirs 1 et 2. b)  $f_1 - f_2 \geq 0$  entraîne un mouvement des électrons du réservoir 1 vers le réservoir 2 comme indiqué par la fenêtre de Fermi. c) Distributions de Fermi  $f_1$  et  $f_2$  pour des températures  $T_1$  et  $T_2$  différentes dans les réservoirs 1 et 2. d)  $f_1 - f_2 \neq 0$  entraîne un mouvement des électrons dont la direction est déterminée par le signe de l'expression. e) La densité d'états dans un semi-conducteur de type n augmente avec l'énergie. Ici, le cas d'un semi-conducteur dégénéré est représenté car le potentiel électrochimique est dans la bande de conduction.

diffusion (collision) du porteur avec les vibrations, les défauts ou les impuretés du réseau. En supposant que les perturbations sont assez petites, on remplace  $f$  par  $f_0$  dans les deux termes de gradient. De plus, pour simplifier l'utilisation de cette équation, on utilise très souvent l'approximation du temps de relaxation, qui consiste à définir un temps  $\tau(E)$  pour représenter l'ensemble des processus de diffusion.

Dans le cas de l'application d'une tension et d'un gradient de température, l'équation 4.7 devient [Nolas et al., 2001] :

$$\frac{\Delta f(E)}{\tau(E)} = \frac{f(E) - f_0(E)}{\tau(E)} = v \times \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} \left( \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{E - \xi}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (4.8)$$

où  $v$  est la vitesse du porteur.

Le courant s'écrit :

$$I = q \int \Delta f(E) v(E) g(E) dE \quad (4.9)$$

$$I = q \int \sigma(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} \left( \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{E - \xi}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) dE \quad \text{avec } \sigma(E) = g(E) \times v(E)^2 \times \tau(E) \quad (4.10)$$

**Conductivité.** Pour calculer la conductivité, on néglige le terme de gradient de température dans l'équation 4.9 et on obtient l'équation 4.11 :

$$\sigma = \int \sigma(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE = \int g(E) \times v(E)^2 \times \tau(E) \times \frac{\partial f_0}{\partial E} dE \quad (4.11)$$

Une expression analytique de la conductivité nécessite une hypothèse pour traiter l'effet de  $\frac{\partial f_0}{\partial E}$ . Dans un matériau non dégénéré ( $\frac{\xi - E_C}{k_B T} \ll 1$ ), cela revient à utiliser la distribution de Boltzmann à la place de Fermi-Dirac. Dans un matériau dégénéré comme les fils de GaN de type n ( $\frac{\xi - E_C}{k_B T} \gg 1$ ), on effectue un développement limité [Wilson, 1965]. Pour la conductivité, un développement à l'ordre de 1 suffit pour obtenir :

$$\sigma = q \times n(\xi) \times \mu(\xi) \quad \text{et} \quad \mu(\xi) = q \times \frac{\tau(\xi)}{m^*(\xi)} \quad (4.12)$$

Cette approche basée sur l'équation de transport de Boltzmann montre que la conductivité est définie par  $\frac{\partial f_0}{\partial E}$  au niveau de Fermi. Néanmoins, la conductivité obtenue est similaire au modèle de Drude.

**Coefficient Seebeck.** Pour le calcul du coefficient Seebeck, on se place en circuit-ouvert ( $I = 0$ ) dans l'équation 4.9 et le coefficient Seebeck  $S$  est défini par [Nolas et al., 2001]

$$S = \frac{1}{q} \times \frac{\partial \xi}{\partial x} \times \left[ \frac{\partial T}{\partial x} \right]^{-1} \quad (4.13)$$

$$S = -\frac{1}{qT} \times \left[ \xi - \frac{\int_0^\infty g(E) \tau(E) v(E)^2 \times E \times \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} dE}{\int_0^\infty g(E) \tau(E) v(E)^2 \times \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} dE} \right] \quad (4.14)$$

Cette relation est valable pour tous les dopages ainsi que dans le cas de bandes non-paraboliques. Néanmoins, pour obtenir une expression analytique pour les matériaux

dégénérés, on utilise un développement limité à l'ordre 2 [Wilson, 1965]. On obtient alors l'équation de Mott pour décrire le coefficient Seebeck [Nolas et al., 2001] :

$$S = \frac{-\pi^2 k_B^2 T}{3q} \left[ \frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right]_{E=E_f} \quad (4.15)$$

Dans cette expression a été déjà faite l'approximation  $\xi = E_f$  (strictement vrai seulement à  $T = 0$  K) puisque le semi-conducteur est très dégénéré.

Pour obtenir une équation analytique, on considère un mécanisme de diffusion dominant de la forme  $\tau \propto E^{r-1/2}$  où  $r$  est le paramètre de diffusion associé à ce mécanisme de diffusion. Finalement, le développement limité permet d'écrire le coefficient Seebeck comme [Young et al., 2000] :

$$S = -\frac{8\pi(\frac{\pi}{3})^{\frac{5}{3}} k_B^2}{|q|h^2} \times \frac{T}{n^{\frac{2}{3}}} \times [m^*(r+1-\lambda)]_{E=E_F} \quad (4.16)$$

où  $\lambda = 3 \times \frac{n}{m^*} \times \frac{dm^*}{dn}$  représente l'effet de la non-parabolicité de la bande de conduction.

Cette relation analytique lie le coefficient Seebeck à la densité d'électrons dans le matériau. Néanmoins, elle nécessite de connaître le mécanisme de diffusion dominant. On discute ci-dessous des mécanismes qui limitent la mobilité dans le GaN.

## 4.2.2 Mobilité des porteurs

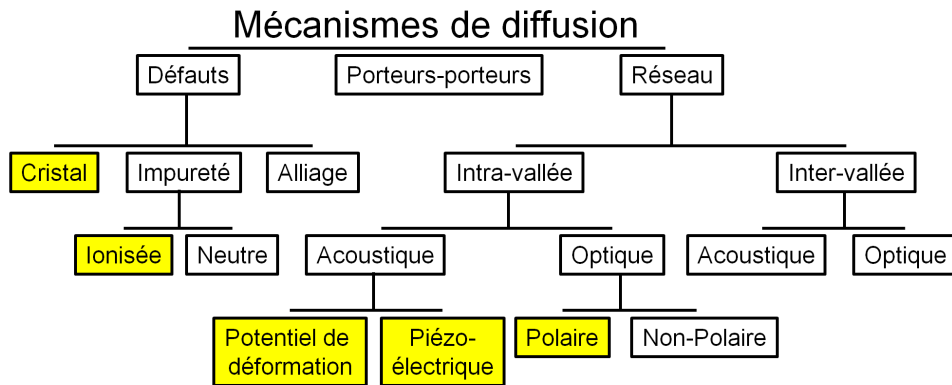


FIGURE 4.5 – Les différents mécanismes de diffusion de porteurs de charges libres. Les mécanismes prépondérants dans GaN sont en jaune.

La mobilité des porteurs évolue avec la température et dépend du dopage du matériau car les mécanismes de diffusion dépendent de ces deux variables. Les modèles théoriques pour chaque mécanisme de diffusion de porteurs sont récapitulés dans plusieurs ouvrages [Morkov, 2008] [Smith, 1993]. Les mécanismes de diffusion des porteurs libres peuvent être classés en trois catégories (figure 4.5) :

- les phonons du réseau cristallin, processus de diffusion intrinsèques au cristal,
- les imperfections du réseau cristallin (dopants ou dislocation), processus de diffusion extrinsèque,
- les interactions porteurs-porteurs (uniquement à très forte densité d'électrons),

Puisque les mécanismes de diffusion sont indépendants, on peut écrire le temps de relaxation total à l'aide de la règle de "Matthiessen" :

$$\tau_{total}^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1} \quad (4.17)$$

Les mécanismes prépondérants dans n-GaN sont la diffusion par les phonons acoustiques par le potentiel de déformation (def) et le potentiel piézoélectrique (piezo), la diffusion par les phonons optiques polaires (pop) et la diffusion par les impuretés ionisées (imp). L'influence des interactions porteurs-porteurs est notable seulement à très forte densité de porteurs dans les gaz 2D d'électrons et non pour le transport dans le massif [Morkov, 2008].

**Mobilité dans GaN faiblement dopé.** La figure 4.6 reprend des calculs combinant l'effet de ces mécanismes [Morkov, 2008]. Elle montre la mobilité totale (tot) en fonction de la température pour un niveau faible de dopage  $N_d = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Ce sont les phonons polaires qui limitent la mobilité à température ambiante. La figure illustre que la mobilité des porteurs dépend de la température puisque chaque mécanisme a sa propre dépendance en température [Morkov, 2008].

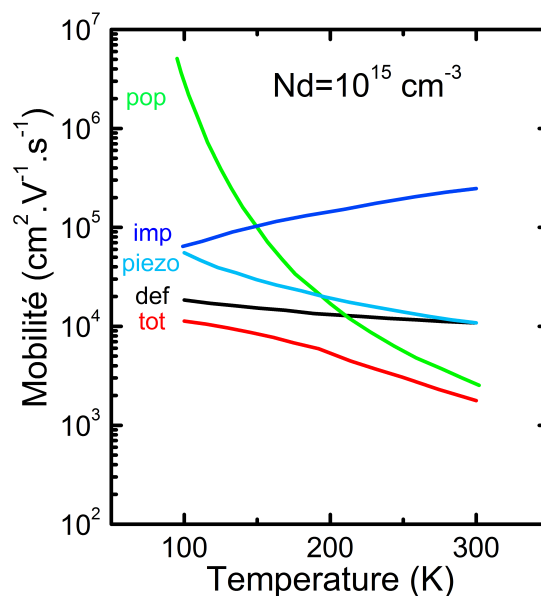


FIGURE 4.6 – Mobilité théorique des électrons dans GaN en fonction de la température pour un niveau de dopage  $N_d = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Les mécanismes de diffusion principaux sont les impuretés ionisées (imp), les phonons acoustiques avec le potentiel de déformation (def) et le potentiel piézoélectrique (piezo), les phonons optiques polaires (pop). Adapté de [Morkov, 2008].

**Mobilité dans GaN fortement dopé : la diffusion sur les impuretés ionisées.** On a vu qu'on pouvait utiliser l'équation de Boltzmann avec l'approximation du temps de relaxation  $\tau$ , où  $\tau$  représente l'intervalle de temps entre deux collisions du parcours d'un porteur libre. Le temps de relaxation se retrouve dans la mobilité des porteurs et

influe donc sur la conductivité du matériau. De plus, il intervient dans le calcul du coefficient Seebeck à travers le coefficient  $r$ . Il est donc primordial de modéliser le mécanisme de diffusion dominant dans les fils GaN pour obtenir une expression analytique du coefficient Seebeck en fonction de la densité de porteurs. Au vu des forts dopages de type n dans les fils GaN étudiés, la diffusion par les impuretés ionisées est le mécanisme de collision prédominant [Morkov, 2008]. Ainsi, nous allons uniquement considérer le temps de relaxation lié à ce mécanisme.

Dans un cristal, plusieurs types d'impuretés prennent la place des atomes principaux. Elles peuvent être introduites volontairement pour doper le matériau ou accidentellement pendant la croissance. Un matériau de type n dopé avec  $N_d$  donneurs et compensé par  $N_a$  accepteurs satisfait la relation  $N_d > N_a$ . Les impuretés compensatrices sont toujours ionisées alors que l'ionisation des dopants donneurs dépend de leur énergie d'ionisation et de la température. Dans le cas de fils GaN dégénérés où  $N_d$  est supérieur à la transition MNM ( $N_{MNM} \approx 1,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  dans GaN), tous les donneurs seront ionisés.

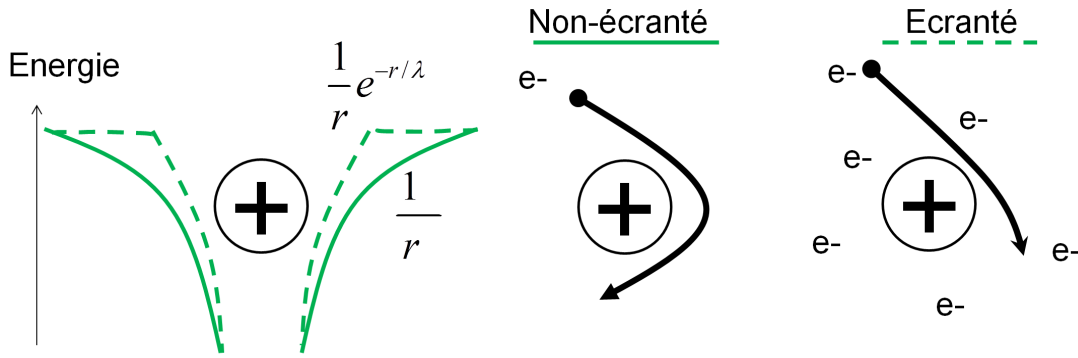


FIGURE 4.7 – Comparaison des profils d'énergie et des trajectoires électroniques près d'une impureté ionisée dans le cas écranté et non-écranté.

Un électron libre qui passe à proximité d'une impureté ionisée sera dévié par le champ électrique de l'impureté. Dans le cas non-écranté, la figure 4.7 illustre que le potentiel est considéré comme coulombien de la forme  $\propto 1/r$ , où  $r$  est la distance entre l'électron et le centre diffusant. Cette attraction coulombienne va attirer les électrons libres autour des impuretés. Cela a pour effet de réduire son efficacité car le terme d'attraction varie alors en  $\propto 1/r \exp(-r/\lambda)$ . Cette réduction correspond au phénomène d'écrantage avec la longueur d'écrantage  $\lambda$ . La figure 4.7 traduit ce phénomène sur la trajectoire d'un électron dans le cas écranté. Le temps de relaxation pour ce mécanisme s'écrit selon la formule [Brooks, 1955] de Brooks-Herring :

$$\tau_{ii}^{-1} = \frac{N_i e^4}{16\sqrt{2}\pi(\epsilon_r \epsilon_0)^2 m^{*1/2}} \left[ \ln(b+1) - \frac{b}{b+1} \right] E^{-3/2} \quad (4.18)$$

où  $N_i = N_d + N_a$  est la densité d'ions chargés et  $b = \frac{8m^* E}{h^2} \times \lambda^2$  avec  $\lambda$  la longueur d'écrantage. On remarque qu'il n'y a pas de dépendance en température dans le cas des semi-conducteurs dégénérés puisque  $N_i$  est constant. Cette formule est basée sur plusieurs hypothèses dont l'approximation de Born et la diffusion sur un seul ion. La validité de ces hypothèses a été discutée notamment dans les deux articles [Meyer and Bartoli, 1987], [Chattopadhyay and Q] et un modèle plus complet a été développé [Meyer and Bartoli, 1981].

Si l'on néglige l'écrantage fourni par le terme  $\ln(b+1) - \frac{b}{b+1}$ , alors  $\tau_{ii}(E) \propto E^{3/2}$ . Grâce à cette relation, on conclut que les électrons les plus énergétiques sont donc les moins déviés. Pour le calcul du coefficient Seebeck, on tiendra compte de l'écrantage.

Dans cette partie, on a décrit la théorie du transport électrique. Elle permet de lier le coefficient Seebeck et la densité de porteurs d'un matériau, ce qui va permettre de déduire la densité d'électrons dans les fils GaN. La dépendance en température de la densité de porteurs et de la mobilité a également été rappelé. Nous allons maintenant présenter des résultats de mesures de conductivité sur les fils GaN.

### 4.3 Conductivité des microfils n-GaN

L'étude des propriétés électriques des  $\mu$ fils n-GaN coeur 1/coeur2 (GaN:Si/GaN:NiD) a débuté par des mesures de résistivité. Dans cette section, nous discutons les particularités de la mesure de résistivité sur fil unique, puis les propriétés de conduction des fils sont étudiées. Pour savoir si la conduction est surfacique ou "massive", j'étudie la dépendance de la conductivité avec le diamètre des fils. Une étude de la conductivité en fonction de la température révèle ensuite les propriétés de conduction des deux parties du fil. Ces résultats seront alors comparés à la littérature des couches planaires.

#### 4.3.1 Nécessité des mesures 4 pointes

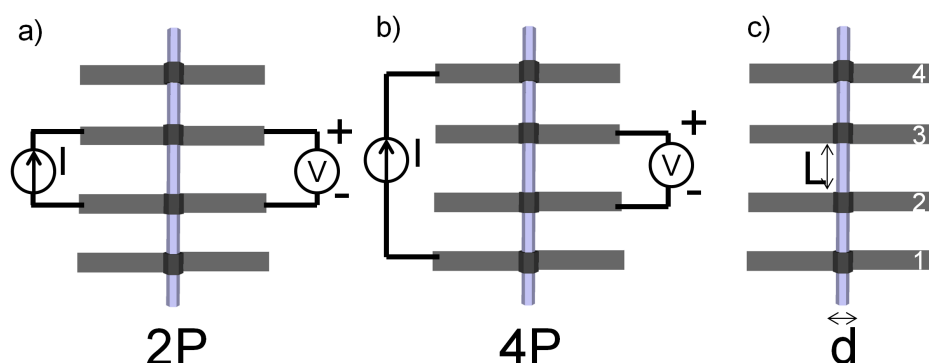


FIGURE 4.8 – Configuration de mesure a) 2 pointes et b) 4 pointes. Pour déterminer la résistivité à partir d'une mesure IV en configuration 4 pointes, le diamètre du fil  $d$  et l'espacement  $L$  entre les deux contacts internes doivent être déterminés.

Les deux configurations de mesure sur les fils sont les configurations 2 pointes (2P) et 4 pointes (4P) schématisées sur la figure 4.8. En configuration 2P, le courant est injecté et la tension mesurée en utilisant les deux mêmes électrodes. Dans ce cas, la résistance  $R_{2P}$  s'écrit

$$R_{2P} = 2 \times R_C + R_{GaN} \quad (4.19)$$

où  $R_C$  est la résistance de contact supposée identique pour les deux électrodes et  $R_{GaN}$ , la résistance du matériau GaN se trouvant entre les deux contacts. En configuration 4P, le courant est injecté par les électrodes externes 1 et 4 ( $I_{14}$ ) sur la figure 4.8b alors que la tension est mesurée entre les électrodes internes 2 et 3 ( $V_{23}$ ). On s'affranchit alors de

la résistance de contact car  $\frac{V_{23}}{I_{14}} = R_{GaN}$ . La résistivité  $\rho$  est donc déduite par :

$$\rho = R_{GaN} \times \frac{S}{L} \quad (4.20)$$

où  $S$  est la section conductrice du fil et  $L$  la distance entre les électrodes internes (fig.4.8c). Dans le cas idéal,  $S = \frac{3\sqrt{3}a^2}{2}$  est la surface d'un hexagone régulier de côté  $a$ . Les effets de surface sont cependant importants dans le cas des structures filaires (voir section 4.3.3).

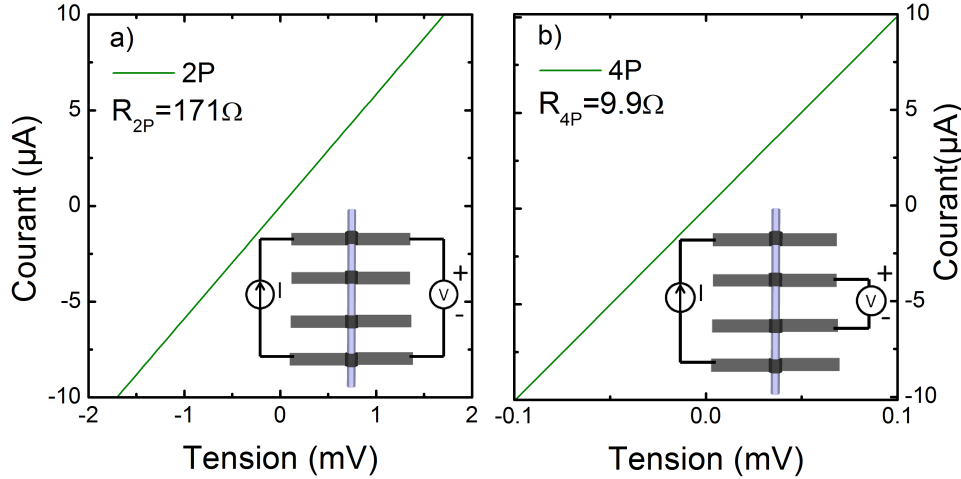


FIGURE 4.9 – Caractéristiques I-V en configuration a) 2 points et b) 4 points.

La figure 4.9 montre que les valeurs de résistance tirées des I-V en configurations 2P et 4P diffèrent par plus d'un ordre de grandeur. Les résistances de contact ne sont pas négligeables et représentent même la principale portion de la résistance mesurée. La mesure en configuration 4P est donc nécessaire pour déterminer la résistance du matériau GaN très conducteur.

### 4.3.2 Résistance spécifique de contact

En configuration 4P, la résistance due au contact  $R_C$  est déterminée. Cependant, sa valeur dépend de la surface de contact entre le métal et le matériau. On définit alors la résistance spécifique de contact  $\rho_C = R_C \times A$  (ohm.cm<sup>2</sup>) pour évaluer la qualité du contact indépendamment de sa géométrie.  $A$  représente la surface "active" pour le contact métal/semi-conducteur.

Mohney *et al.* [Mohney et al., 2005] ont décrit comment adapter les mesures TLM ("transmission line measurement") au cas des fils. En effet, selon la résistance de contact  $R_C$  et la résistivité du semi-conducteur  $\rho$ , une certaine longueur de transmission  $L_T$  est suffisante pour injecter le courant du métal vers le matériau. Dans ce cas, une partie du contact métallique ne "participe" pas, la surface  $A$  n'est alors plus égale à la surface physique du contact métal/semi-conducteur. Dans le cas des fils hexagonaux, on peut écrire :

$$R_C = \frac{\rho L_T}{S} \times \coth\left(\frac{l}{L_T}\right) \quad , \quad L_T = \sqrt{\frac{3\sqrt{3} \rho_C \times a}{10 \rho}} \quad (4.21)$$

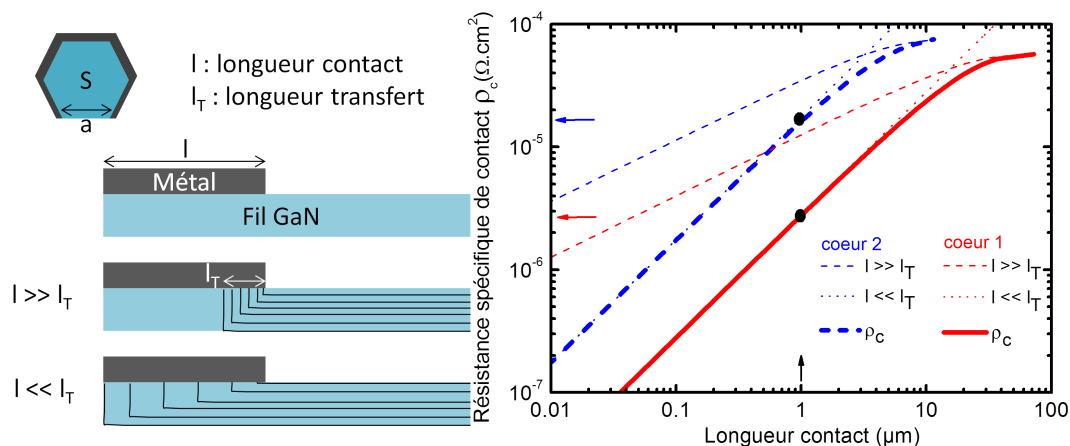


FIGURE 4.10 – Résistance spécifique de contact pour les fils coeur 1/coeur2 (GaN:Si/GaN:NiD).

où  $l$  est la longueur du contact métallique (figure 4.10) et  $\rho$  la résistivité du matériau GaN. Dans le cas  $l \gg L_T$ ,  $A = 5 \times a \times L_T$  alors que pour  $l \ll L_T$ ,  $A = 5 \times a \times l$ .

La figure 4.10 montre la variation de  $\rho_C$  en fonction de  $l$  dans le cas des fils dopés Si et NiD. Les valeurs nécessaires aux calculs sont présentées dans le tableau. La largeur du contact étant typiquement  $1 \mu\text{m}$ ,  $\rho_C$  est obtenu dans l'hypothèse  $l \ll L_T$  pour les fils dopés Si et ceux NiD. Cela signifie que tout le contact métallique participe à la "transmission" du courant avec  $A = 5 \times a \times l$ . Pour les fils GaN:Si,  $\rho_C \approx 2 \times 10^{-6} \Omega.\text{cm}^2$  alors que pour les fils GaN:NiD,  $\rho_C \approx 2 \times 10^{-5} \Omega.\text{cm}^2$ . Ces valeurs sont cohérentes avec la littérature pour un contact Ti/Al [Lin et al., 1994].

TABLE 4.1 – Propriétés des fils de rayon  $a = 0,7 \mu\text{m}$  pour le calcul de la résistance spécifique de contact.

| Dopage | résistivité $\rho$<br>( $\text{m}\Omega.\text{cm}$ ) | longueur de transfert<br>$l_T$ ( $\mu\text{m}$ ) | longueur de contact<br>métallique $l$ ( $\mu\text{m}$ ) | résistance spécifique de<br>contact $\rho_C$ ( $\Omega.\text{cm}^2$ ) |
|--------|--|--|---|---|
| NiD    | 15   | 2  | 1   | $2 \times 10^{-5}$  |
| Si     | 0,5  | 11   | 1   | $2 \times 10^{-6}$  |

Les mesures sur nanofils sont très souvent réalisées en configuration 2 pointes à cause de la résolution de l'outil de lithographie. Pour quantifier l'erreur dans cette configuration, on observe que :

$$\frac{R_{\text{GaN}}}{2 \times R_C} = \frac{5}{3\sqrt{3}} \times \frac{\rho}{\rho_C} \times \frac{L \times l}{a} \quad (4.22)$$

où  $S$  est la section conductrice du fil et  $L$  la distance entre les électrodes internes (fig.4.8c). Plus le fil est large, plus les contacts sont influents. Les mesures 2-pointes sont donc plus pertinentes pour les nanofils que pour les  $\mu$  fils. Évidemment, le ratio  $\frac{\rho}{\rho_C}$  reste le facteur dominant pour déterminer l'erreur commise par une simple mesure 2-pointes.

### 4.3.3 Effets de surface dans les fils

L'une des particularités des structures filaires réside dans leur forte dépendance aux phénomènes de surface. En effet, leur grand rapport de forme (surface/volume) rend les



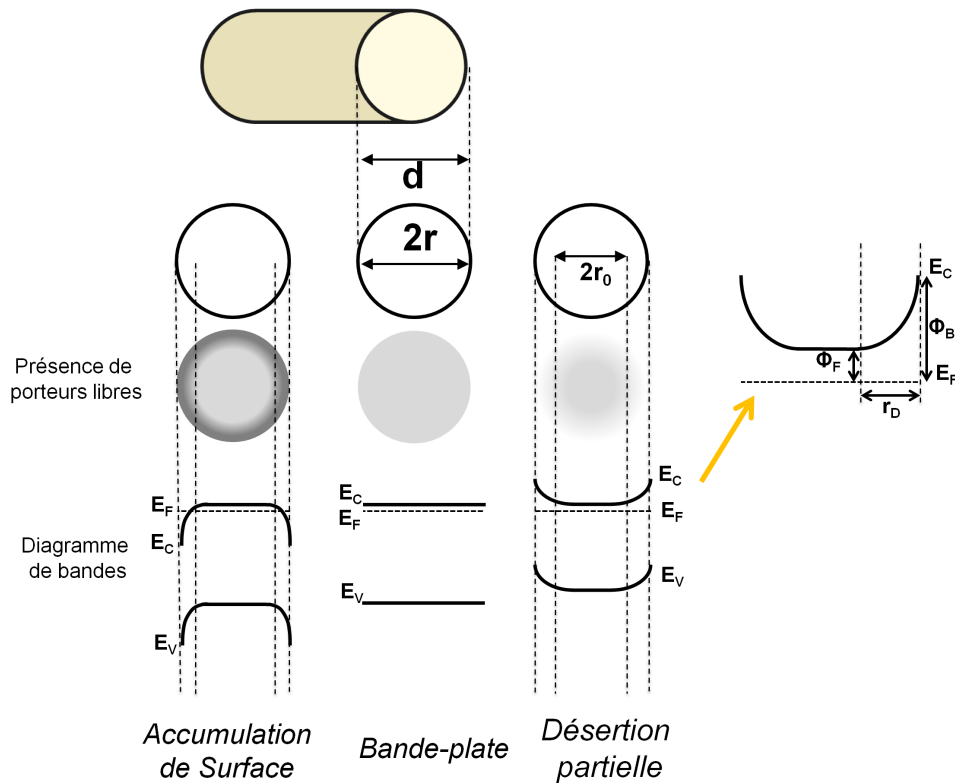


FIGURE 4.11 – Les trois situations possibles à la surface d'un fil dopé de type n sont l'accumulation d'électrons, la désertion d'électrons et une quantité identique d'électrons par rapport au massif (bandes plates). Elles sont décrites en terme de présence de porteurs de charges libres, et de diagramme de bande.

effets de surface souvent non négligeables. Il est donc important de quantifier cet effet dans nos fils. Les trois configurations possibles pour les porteurs libres à la surface d'un matériau sont la désertion, l'accumulation et la condition de bande-plate (fig.4.11).

**Bande-plate.** La conduction est similaire au comportement "massif" et la surface n'influe pas sur les propriétés de conduction. La section de conduction correspond à la section hexagonal du fil.

**Accumulation.** Des porteurs s'accumulent en surface créant un chemin de conduction en parallèle de la conduction massive. L'équation 4.20 ne tient pas compte de cette conduction de surface observée notamment dans des fils de InN [Werner et al., 2009] mais pas dans GaN.

**Désertion.** C'est le phénomène existant dans des fils GaN ainsi que dans la plupart des autres matériaux. La surface du matériau est désertée de porteurs libres et le rayon de conduction du fil est réduit à un rayon effectif  $r_0$ . Sur le diagramme de bande représenté pour un matériau dopé n (figure 4.11), cela se traduit par l'ancrage du niveau de Fermi dans le gap. Des états énergétiques apparaissent en effet dans le gap à cause de défauts à la surface. L'ancrage peut aussi provenir des molécules adsorbées en surface qui piègent les porteurs libres.

La figure 4.12 montre le rapport  $R/L$  en fonction du rayon des fils  $r$  ( $R$  est la résistance de GaN mesuré en configuration 4P et  $L$  la distance entre les électrodes internes). Une variation de  $R/L$  en  $1/r^2$  décrit un comportement "massif". C'est le cas des échantillons de fils GaN:Si représentés sur le graphe. Moins l'échantillon est dopé (haute résistivité), plus l'impact de la désertion de surface est important. Pour des fils de ZnO de résistivité 21 m $\Omega$ .cm, le comportement "massif" n'est plus du tout satisfait pour des rayons de fil inférieurs à 40 nm.

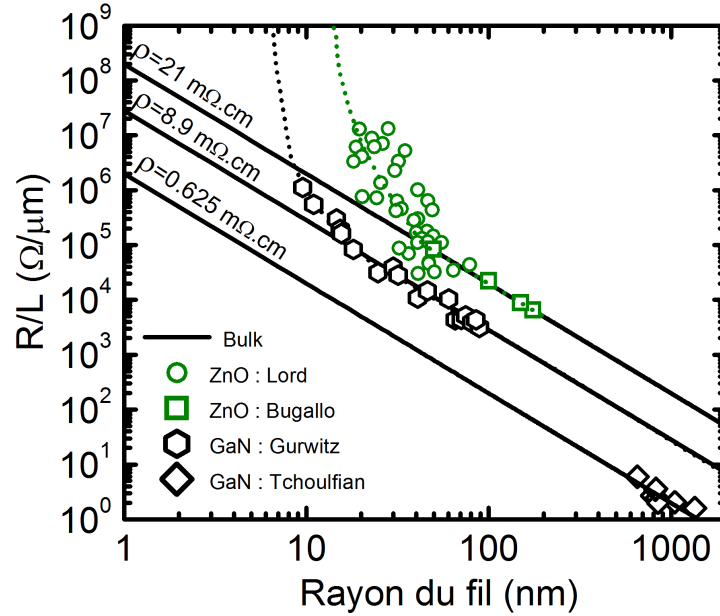


FIGURE 4.12 –  $R/L$  en fonction du diamètre du fil pour différents échantillons de fils ZnO<sup>2</sup> [Lord et al., 2013] et n-GaN [Gurwitz and Shalish, 2011, Tchoufian et al., 2013a]. Moins l'échantillon est dopé ( $R/L$  élevé), plus  $R/L$  dévie de la loi de résistivité "massive". Les lignes en pointillés sont de simples guides pour les yeux.

Pour quantifier cet effet dans les  $\mu$ fils de GaN, on calcule le rayon de désertion  $r_D$ , qui représente la distance sans porteurs libres dans un fil cylindrique

$$r_D = \sqrt{\frac{4\epsilon_r \times (\phi_B - \phi_F)}{q^2 N_d}} \quad (4.23)$$

où  $\phi_B$  et  $\phi_F$  (en eV) sont mesurés par rapport à  $E_C$  (fig.4.11).

Cette équation est valide strictement pour les fils non dégénérés de section cylindrique. Plus le dopage  $N_d$  est élevé, plus le rayon de désertion est négligeable. Comme dans la jonction Schottky, un dopage plus élevé réduit la largeur de désertion. Dans la littérature, les valeurs pour le potentiel de surface  $\phi_B$  dans GaN varie entre 0,1 et 1 eV suivant les échantillons et les conditions de mesures [Chevtchenko et al., 2006, Bertness et al., 2011, Gurwitz and Shalish, 2011]. D'après les estimations de CL, le matériau GaN est dégénéré dans les zones dopées Si et NID. On ne tient donc pas compte de  $\phi_F$  dans l'équation 4.23. Dans la partie GaN:Si ( $n \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  d'après la CL), un potentiel de surface  $\phi_B = 1 \text{ eV}$  donne  $r_D = 4 \text{ nm}$ , ce qui est négligeable pour un  $\mu$ fil. Dans les fils GaN:NID,  $n > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  d'après la CL. En prenant  $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\phi_B = 1 \text{ eV}$  correspond à  $r_d \leq 30 \text{ nm}$ . Pour un fil de rayon  $r = 0,7 \mu\text{m}$ , la surface de conduction effective est réduite de 8% dans ces

hypothèses de fort impact de la surface. Pour  $\phi_B = 0,2$  eV,  $r_d \leq 14$  nm (réduction de 4%).

D'après ce modèle, les effets de surface ont donc un impact négligeable pour le cas des  $\mu$  fils dopés Si et très faible pour les  $\mu$  fils NID. On prendra par la suite la section hexagonale du fil comme section de conduction.

#### 4.3.4 Résistivité dans les microfils n-GaN

**Fil coeur 1 GaN:Si.** Les mesures de résistivité ont été réalisées sur une vingtaine de fils provenant de trois échantillons GaN:Si dont les conditions de croissance sont similaires. L'impact du rayon sur la résistivité est présenté sur la figure 4.13. Le rayon des fils varie pour deux raisons. Le masque de croissance organisé comprenait des zones avec des ouvertures variables de  $1,5 \mu\text{m}$ ,  $2 \mu\text{m}$  et  $2,5 \mu\text{m}$ . Des variations de dimension autour de ces valeurs existent dans ces échantillons (croissance sur le masque).

Tout d'abord, on remarque que ces échantillons sont très conducteurs et surclassent les valeurs obtenues dans les couches planaires GaN:Si préparées par MOVPE (discuté plus en détail dans la section 4.3.5). L'échantillon le plus conducteur a une résistivité  $\rho = 0,37$  m $\Omega$ .cm. On remarque qu'il y a une certaine variation dans les valeurs de résistivité pour un même rayon. Cela peut venir d'une certaine inhomogénéité fil à fil mais surtout de la position de la mesure. La mesure CL a démontré une variation de dopage le long du coeur 1. De plus, la résistivité moyenne augmente légèrement avec le rayon, avec des valeurs variant de  $\rho = 0,47$  m $\Omega$ .cm pour des fils avec  $r \approx 0,7 \mu\text{m}$  jusqu'à  $\rho = 0,74$  m $\Omega$ .cm pour des fils avec  $r \approx 1,4 \mu\text{m}$ . On ne sait pas à quel point cette observation représente un effet physique. La section effective due à la désertion de surface n'explique pas cette observation. En effet, le comportement inverse aurait du être observé avec une augmentation apparente de la résistivité à "faible" rayon. Il s'agirait donc plutôt des procédés d'incorporation des dopants qui pourraient varier légèrement selon la largeur du fil.

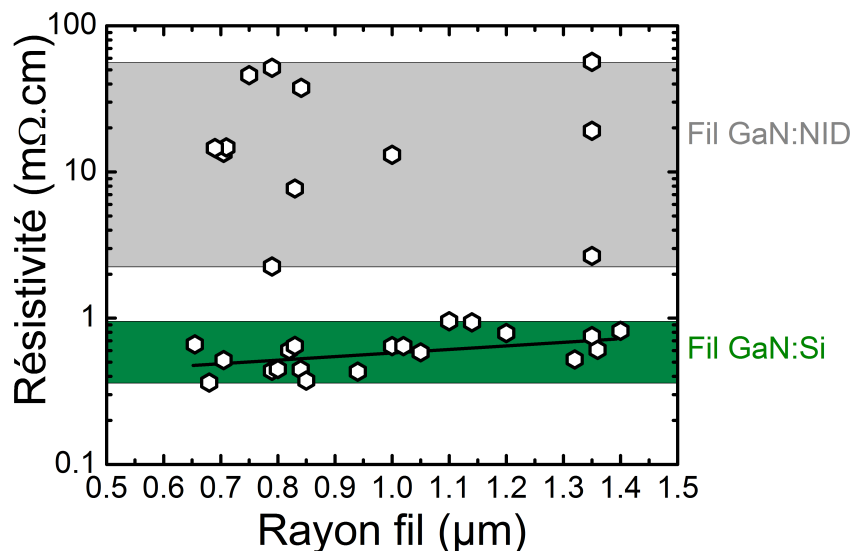


FIGURE 4.13 – Résistivité des fils coeur 1/coeur 2 (GaN:Si/GaN:NID) en fonction de leurs rayons.

**Fil coeur 2 GaN:NID.** La situation paraît moins claire dans les fils coeur 2. La dispersion est très importante puisque les valeurs de résistivité vont de  $\rho = 3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$  à  $\rho = 50 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ . Afin d'étudier cette inhomogénéité, nous avons fait une étude de mesure 4 points résolue spatialement.

**Gradient axial de résistivité dans les fils coeur 1/coeur 2 (GaN:Si/GaN:NID).** Les mesures de résistivité décrites jusqu'alors étaient réalisées sur une région d'un fil. Grâce à la position de la bande jaune en CL, la région sondée était alors attribuée facilement au coeur 1 ou 2.

L'utilisation de la couche d'élévation durant l'étape de lithographie améliore la résolution spatiale, ce qui a permis des mesures locales de résistivité des fils coeur 1/coeur 2. La figure 4.14 est une image MEB d'un dispositif où la résistivité est mesurée localement sur 4 segments du fil. En bas de l'image, le début de croissance est effectuée sous flux de Silane coeur 1 GaN:Si. Le matériau est alors très dopé de type n puisque les résistivités sont  $\rho = 0,5\text{-}0,6 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ . L'arrêt du flux de silane est indiqué par le changement de couleur sur l'image MEB. Il apparaît alors que le dopage NID décroît progressivement le long du fil puisque la résistivité évolue de  $\rho = 2,7 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$  à  $\rho = 19 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ . La dispersion dans les régions NID provient donc de l'existence d'un gradient de dopage le long du fil. Ces résultats électriques sont qualitativement en accord avec la tendance observée en CL où la largeur à mi-hauteur diminue le long du fil (fig.2.7). Pour en apprendre plus sur la conduction électrique de ces fils, des mesures en température ont été réalisées.

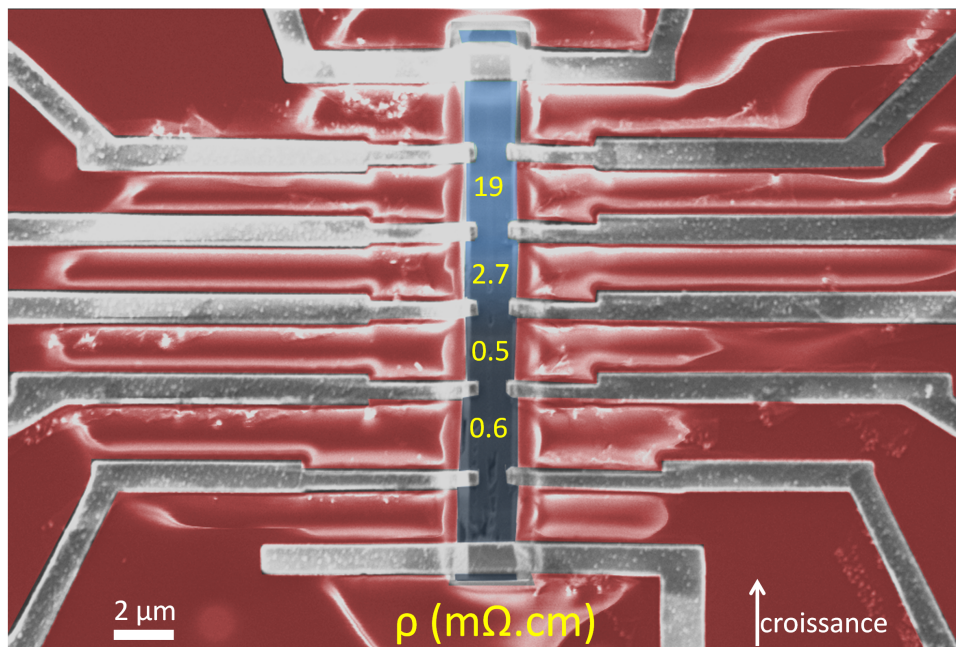


FIGURE 4.14 – Image MEB d'un fil de type coeur1-coeur2 sur lequel sont superposées les valeurs de résistivité déterminées localement.

#### 4.3.4.1 Résistivité en fonction de la température : preuve d'une conduction dégénérée

Comme la densité de porteurs et la mobilité varient avec la température, on espère en apprendre plus sur les propriétés de transport électrique dans les fils coeur 1 GaN:Si et coeur 2 GaN:NID en effectuant des mesures de résistivité en fonction de la température. La figure 4.15 montre la résistivité en fonction de  $1000/T$  pour trois échantillons. Les fils #2 et #3 (respectivement #1) représentent des zones coeur 1 GaN:Si (coeur 2 GaN:NID). Pour le fil coeur 1, la résistivité est constante en température. Le fil coeur 2 voit sa conductivité augmenter très légèrement sur la plage 50-300 K. Les trois fils ont donc une conduction dégénérée puisque leur résistivité est finie à basse température ( $T = 10$  K).

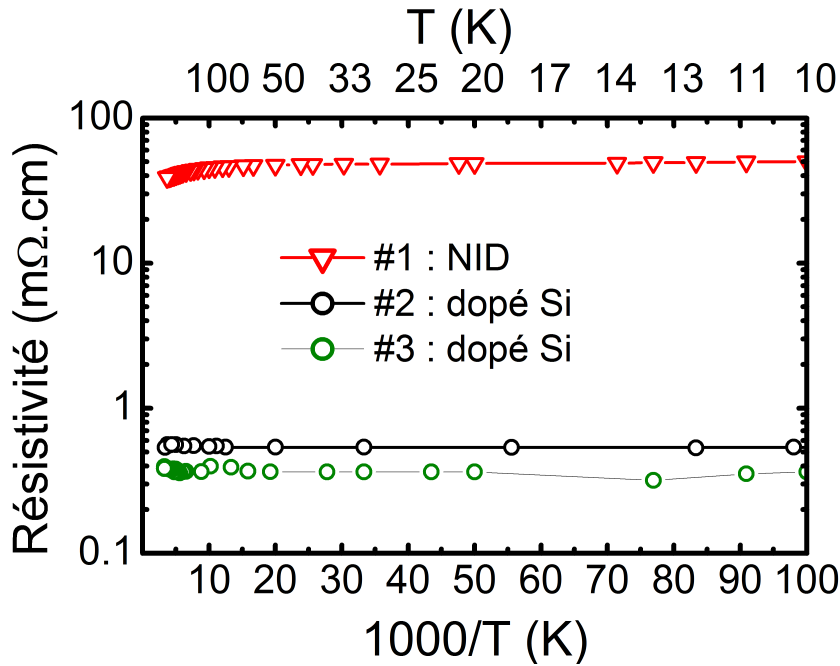


FIGURE 4.15 – Résistivité en fonction de la température pour deux fils coeur 1 GaN:Si et un fil coeur 2 GaN:NID.

La figure 4.16 montre des données expérimentales pour des couches planaires de GaN:Si épitaxiées par MOVPE [Wolos et al., 2011]. Sur la figure 4.16a la dépendance de la résistivité en fonction de  $1000/T$  est tracée pour des échantillons avec différentes densité de porteurs mesurées par effet Hall. Par modélisation de la dépendance en T, les auteurs déterminent  $N_d$  et  $N_a$  dans leurs couches. La conductivité des couches dopées vers  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  augmente sensiblement avec la température, ce qui correspond à l'ionisation thermique des dopants. L'énergie d'ionisation obtenue pour chaque échantillon est décrite sur la figure 4.16c en fonction du dopage. Expérimentalement, la transition MNM est trouvée à  $N_{MNM} \approx 1,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [Wolos et al., 2011]. Cela signifie que les fils coeur 1 GaN:Si et coeur 2 GaN:NID ont une concentration en porteurs  $n > 1,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

De plus, on remarque que l'échantillon coeur 2 GaN:NID possède la même dépendance en température que l'échantillon  $N_d-N_a = 5,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Dans cet échantillon, l'augmentation de la conductivité avec T entre 50 K et 300 K est due à l'augmentation de la mobilité limitée par les impuretés ionisées [Morkov, 2008]. On va maintenant comparer les valeurs de résistivité avec le reste de la littérature sur les couches planaires.

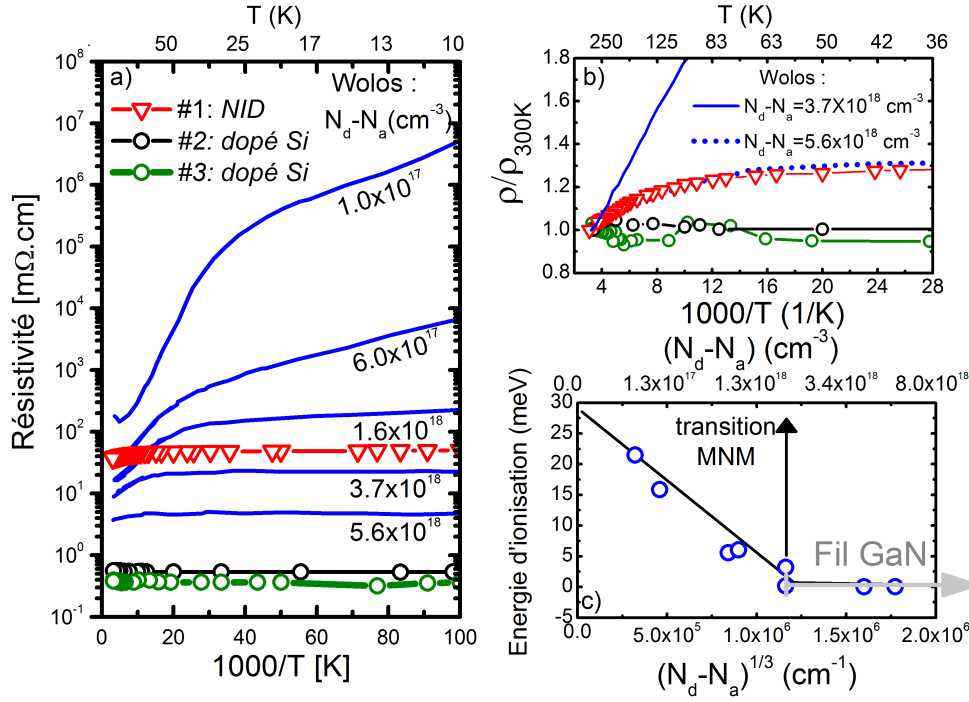


FIGURE 4.16 – a) Résistivité et b) résistivité normalisée en fonction de  $1000/T$  pour des couches planaires GaN:Si [Wolos et al., 2011] et les fils GaN. c) Les énergies d’ionisation mesurées dans les couches planaires GaN:Si définissent la transition métal/non-métal (MNM) à  $N_{MNM} = 1,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Puisque les fils GaN ont une résistivité constante avec la température, leurs densité de porteurs est supérieur à  $N_{MNM}$ .

### 4.3.5 Comparaison avec la littérature sur couches planaires

Puisque les fils ont des rayons de l’ordre du  $\mu\text{m}$ , on peut directement comparer leurs propriétés électriques à celles d’échantillons *massifs*. Sur la figure 4.17 est reportée la plage de valeurs de résistivité mesurées dans les fils coeur 1/coeur 2. La résistivité constante des fils GaN avec la température permet de fixer la densité de porteurs minimale à la valeur de la transition métal/non-métal ( $n_{MNM} \approx 1,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Il ressort de cette figure que les valeurs de densité de porteurs sont certainement  $n_{\text{GaN:Si}} > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et  $n_{\text{GaN:NID}} = 1,6 \times 10^{18} - 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Ces valeurs sont très cohérentes avec les valeurs estimées par CL.

On a vu que les fils GaN:Si atteignaient des valeurs de conductivité jamais rapportées dans le cas du GaN:Si épitaxié par MOVPE. En effet, les couches GaN:Si formées par MOVPE les plus conductrices ont une résistivité  $\rho = 0,9 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$  à comparer au fil GaN ( $\rho = 0,37 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ). Pour une concentration en électrons supérieure à  $n \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , la résistivité des couches augmente subitement. La couche GaN:Si est alors trop fortement contrainte de façon extensive et des *cracks* apparaissent [Fritze et al., 2012] pour relaxer. La rugosité de la couche devient alors micrométrique, ce qui empêche son utilisation dans un dispositif. [Fritze et al., 2012] Pour dépasser cette limitation dans les couches planaires, une recherche sur le fort dopage Ge existe à l’heure actuelle pour remplacer le dopage Si [Wieneke et al., 2013, Fritze et al., 2012] (commenté dans la section 4.6). Une approche alternative consiste à insérer 5% de Al dans GaN:Si [Sugiyama et al., 2013]. Les couches atteignent alors une résistivité  $\rho = 0,59 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$  en conservant une rugosité

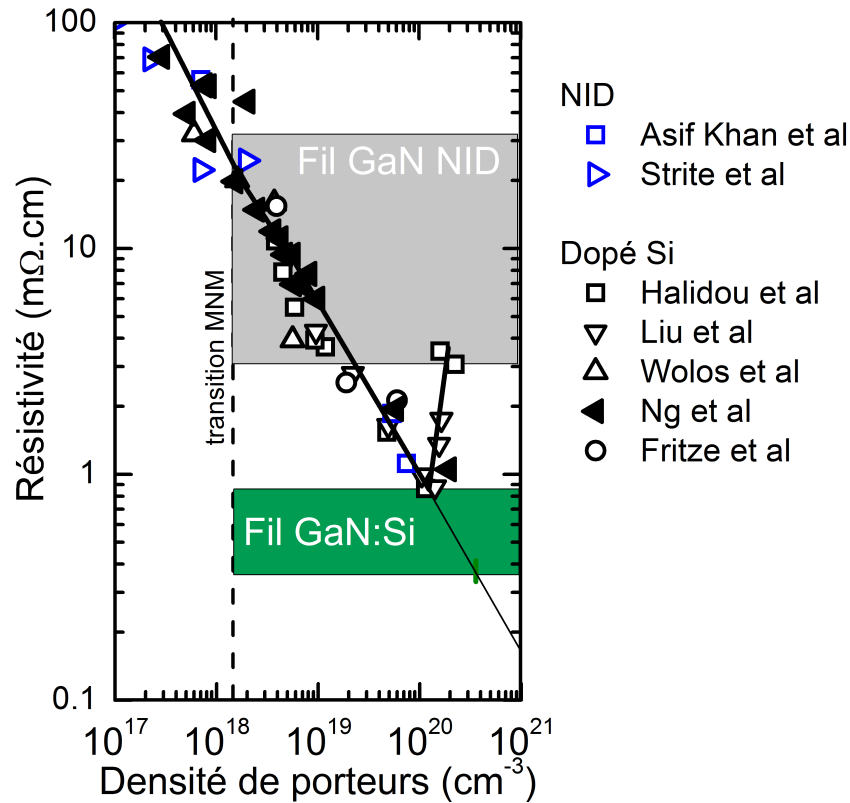


FIGURE 4.17 – Résistivité en fonction de la densité de porteurs. Comparaison entre les  $\mu$  fils coeur 1 GaN:Si et coeur 2 GaN:NID et les couches planaires épitaxiées par MOVPE (symbole vide) ou MBE (symbole plein) avec des dopages Si [Liu et al., 1998, Ng et al., 1998, Halidou et al., 2001, Wolos et al., 2011, Fritze et al., 2012] ou NID [Asif Khan et al., 1991, Strite, 1992].

acceptable.

La résistivité des fils coeur 1/coeur 2 (GaN:Si/GaN:NID) a été mesurée. La résistivité du coeur 1 ( $\approx 0.5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ) est plus faible que les couches planaires GaN:Si obtenues par MOVPE de densité de porteurs  $n \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , ce qui démontre la possibilité d'obtenir une forte conduction électrique dans les  $\mu$  fils GaN. Grâce à des mesures de résistivité sur différents segments du fil, un gradient axial de résistivité ( $\rho = 3\text{-}50 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ) est mis en évidence dans le coeur 2. Une conduction dégénérée est également démontrée dans les coeurs 1 et 2 par des mesures en température entre 10 et 300 K, ce qui fixe une valeur minimum de densité de porteurs  $n > \approx 1,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . D'après les abaques sur couches planaires, les densité de porteurs estimées sont en accord avec les résultats de CL. Puisque la résistivité  $\rho$  du matériau dépend à la fois de la concentration en porteurs  $n$  et leur mobilité  $\mu$ , il est impossible d'après les mesures de résistivité de distinguer la contribution respective de  $n$  et  $\mu$  sur les propriétés de conduction. A ce stade, cela limite l'explication des valeurs de conductivité unique pour les fils. Une technique alternative de mesure est nécessaire pour faire cette distinction et c'est le sujet de la prochaine section.

## 4.4 Détermination de la densité de porteurs et de leur mobilité par une approche combinant mesures thermoélectrique et de résistivité

Dans la section précédente, les valeurs de conductivité pour la structure coeur 1/coeur 2 ont été mesurées. Les fils coeur 1 GaN:Si atteignent des valeurs de conductivité jamais rapportées dans le cas du GaN:Si obtenu par MOVPE. La mesure de résistivité ne permet pas de déterminer indépendamment les valeurs de densité d'électrons  $n$  et de mobilité  $\mu$  et ainsi de conclure sur l'origine de cette conductivité unique. Dans ce chapitre, je présente tout d'abord une approche combinant une mesure de résistivité  $\rho$  et une mesure thermoélectrique du coefficient Seebeck  $S$  (approche  $\rho$ - $S$ ) dans la même région d'un fil unique GaN. Je détaille comment les mesures du coefficient Seebeck permettent de déduire la densité de porteurs libres. En couplant ces deux mesures dans la même région d'un fil, on détermine localement la résistivité et la densité de porteurs libres, ce qui permet de déduire la mobilité. Le couple  $(n, \mu)$  déterminé dans les fils coeur 1/coeur 2 sera alors comparé avec les valeurs de la littérature sur couches planaires GaN.

**Description de la mesure thermoélectrique sur fil.** La mesure du coefficient Seebeck est une sonde de l'asymétrie de la conductivité des porteurs au niveau de Fermi. Le coefficient reflète la variation de la densité d'états, de la vitesse et du temps de diffusion des porteurs au niveau de Fermi. En conséquence, la mesure du coefficient Seebeck  $S$  sonde le niveau de Fermi, qui est directement lié à la concentration en porteurs  $n$ . Dans un semi-conducteur dégénéré, il s'agit d'une relation du type (eq. 4.16) :

$$S = -\frac{V_{th}}{\Delta T} \propto \frac{1}{n^{2/3}} \quad (4.24)$$

où  $V_{th}$  est la tension thermoélectrique pour une différence de température  $\Delta T$ . Les mesures de coefficient Seebeck ont déjà été réalisées sur nanofils, en vue d'étudier leurs propriétés thermoélectriques [Lee et al., 2009a, Wu et al., 2012, Zuev et al., 2010, Moon et al., 2013]. Une revue sur ce type de mesure sur nanofil a été publiée en 2006 [Picht et al., 2006]. Avant ce travail de thèse, Lee *et al.* étaient les seuls à avoir étudié des nanofils de GaN mais les auteurs n'avaient pas combiné la mesure thermoélectrique avec une mesure de résistivité.

En mesurant  $S$  et  $\rho$  sur un même segment d'un fil, il est alors possible de déduire localement  $\mu$ . C'est le principe des mesures combinant thermoélectricité et résistivité décrites ci-dessous et rapporté récemment [Zuev et al., 2010].

La figure 4.18 montre une image MEB d'un dispositif réalisé pour effectuer les mesures  $\rho$ - $S$ . La technique de la couche d'élévation est utilisée pour accéder à la résolution spatiale nécessaire et le contact métallique est Ti/Al (30/300 nm). Dans ce dispositif, 4 électrodes sont placées sur le fil en vue de réaliser une mesure de résistivité 4-pointes (4P). Les électrodes internes sont également des thermomètres (Th1 et 2). La mesure en configuration 4P de leur résistance renseigne localement sur la température de la piste comme décrit ci-dessous. Enfin, un chauffage est placé à proximité du fil. En injectant un courant dans cette piste métallique, un gradient de température apparaît le long du fil avec le point chaud à proximité du chauffage et des lignes isothermes parallèles au chauffage le long du fil.



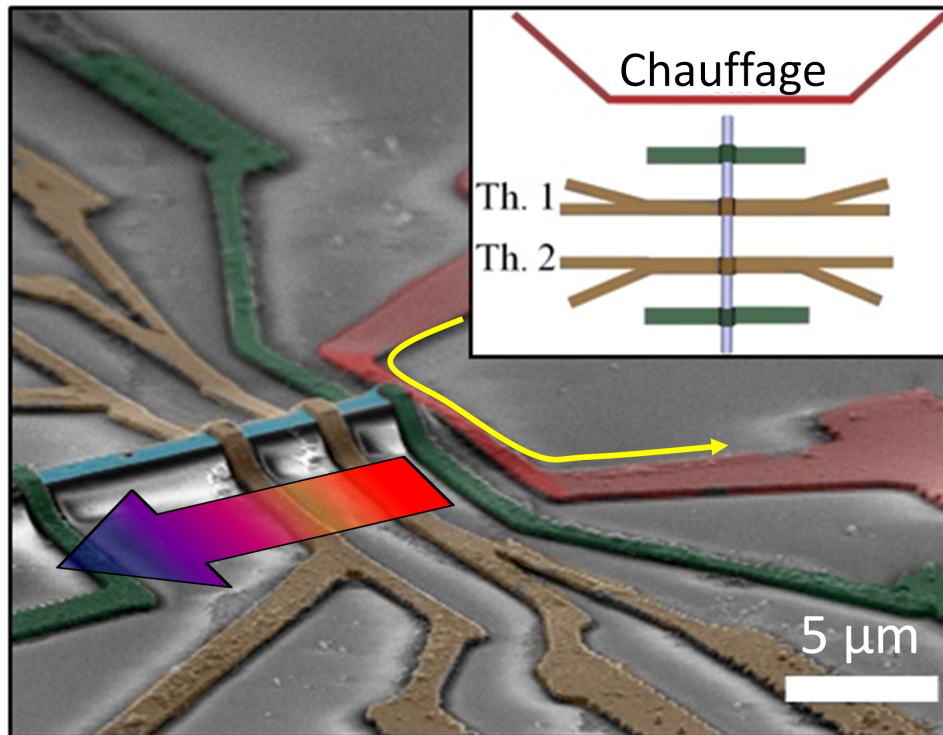


FIGURE 4.18 – Image MEB d’un dispositif pour réaliser une mesure combinant thermo-électricité et résistivité ( $\rho$ -S). La flèche variant du rouge au bleu indique la diminution de la température le long du fil.

Les différentes étapes de la mesure  $\rho$ -S sont maintenant décrites.

**Résistivité du fil.** Les figures 4.19a et c décrivent le schéma de mesure de la résistivité du matériau et la caractéristique I-V obtenue. L’approche est similaire aux mesures de résistivité décrites en section 4.3.4. En utilisant l’équation 4.20, la résistivité du matériau est alors déterminée.

**Calibration des thermomètres.** Pour se servir des électrodes métalliques comme thermomètre, une calibration de la résistance en température est nécessaire. La configuration de mesure pour le thermomètre 1 est illustrée sur la figure 4.19b. La configuration 4P est nécessaire quand on souhaite mesurer la résistance d’un métal car la résistance de contact pointe-métal est supérieure à la résistance de la couche métallique. Comme montré sur la figure 4.19d, la résistance 4P du métal varie linéairement avec la température appliquée sur le support de l’échantillon. J’ai normalisé la valeur de résistance à celle obtenue à  $T = 295,7 \text{ K} = 22,5^\circ\text{C}$  pour montrer que les deux pistes métalliques ont le même comportement avec la température. Les pistes métalliques sont larges de 800 nm environ. La résistance de cet empilement Ti/Al est alors modélisée par la pente  $\alpha = \frac{\delta R_{normalise}}{\delta T} = 3,4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Cette étape de calibration est nécessaire car la pente pouvait varier légèrement selon les échantillons. L’ordre de grandeur est proche des valeurs rapportées pour Ti<sup>3</sup>  $\alpha_{Ti} = 3,4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  et Al<sup>4</sup>  $\alpha_{Al} = 3,8\text{-}4,5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

3. <http://www.goodfellow.com>

4. <http://www.engineeringtoolbox.com/resistivity-conductivity-d418.html>

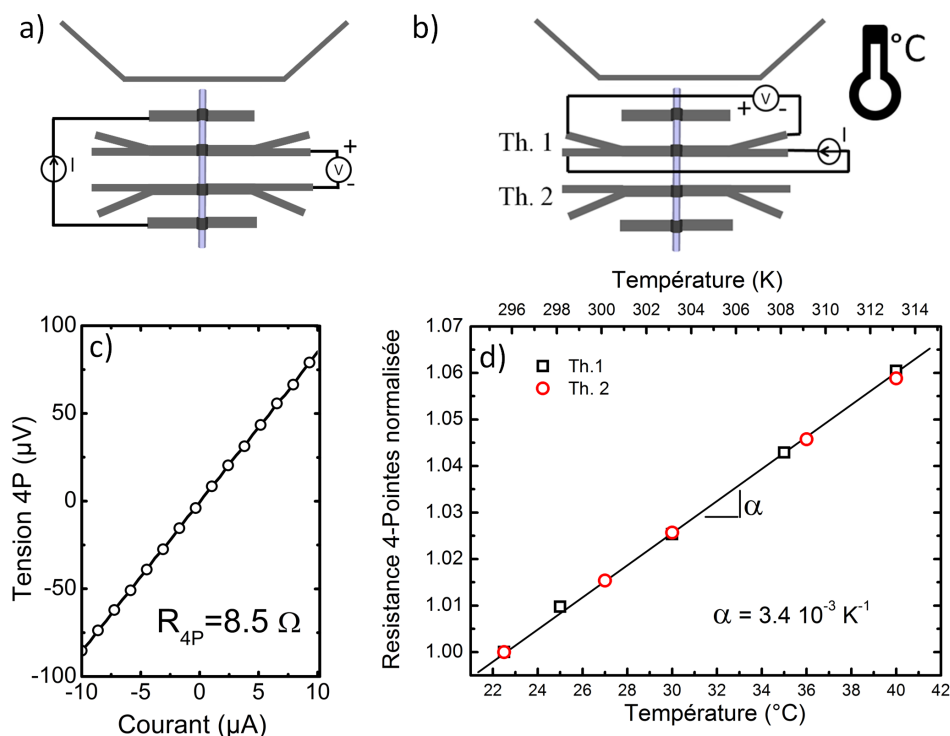


FIGURE 4.19 – a) Configuration de mesure de résistivité et c) caractéristique I-V obtenue. b) Configuration pour la calibration des thermomètres et d) dépendance de la résistance en fonction de la température.

**Mesure de la tension thermoélectrique.** La mesure thermoélectrique repose sur la création d'un gradient de température le long du fil. La figure 4.20a montre la configuration pour mesurer la tension thermoélectrique  $V_{TH}$ . La figure 4.20c montre, quant à elle, l'évolution de  $V_{TH}$  en fonction du courant de chauffe  $I_H$ . Sur les différents échantillons, la dépendance  $V_{TH} \propto I_H^\beta$  avec  $\beta = 2,0-2,6$  a été observée. La valeur de  $\beta \approx 2$  suggère un chauffage par effet Joule [Small et al., 2003]. Il faut noter que  $V_{TH}$  est de l'ordre de  $1-10 \mu V$ . L'utilisation d'un nanovoltmètre est donc nécessaire pour réaliser des mesures thermoélectriques (Keithley 2182).

**Mesure du gradient de température.** Il faut maintenant déterminer localement la différence de température entre les électrodes internes. La configuration de mesure est illustrée figure 4.20b pour le thermomètre 1. La figure 4.20d montre la variation de résistance de la piste métallique en fonction du courant de chauffe ainsi que la conversion en différence de température déterminée grâce à la calibration des thermomètres. La précision de la mesure sur la résistance dépend du courant injecté dans le thermomètre. La valeur du courant est un compromis entre la création d'une chute de tension mesurable le long de la piste et le risque d'un éventuel auto-échauffement. On évite l'auto-échauffement en vérifiant que la résistance ne varie pas avec le courant injecté.

**Mesure du coefficient Seebeck.** En réalité, on ne mesure jamais le coefficient Seebeck d'un matériau mais la différence de coefficient Seebeck du couple de matériau (GaN/métal dans nos cas) :  $\Delta S = S_{GaN} - S_{metal} = \frac{-V_{TH}}{\Delta T}$ . Les valeurs de coefficient Seebeck pour Ti

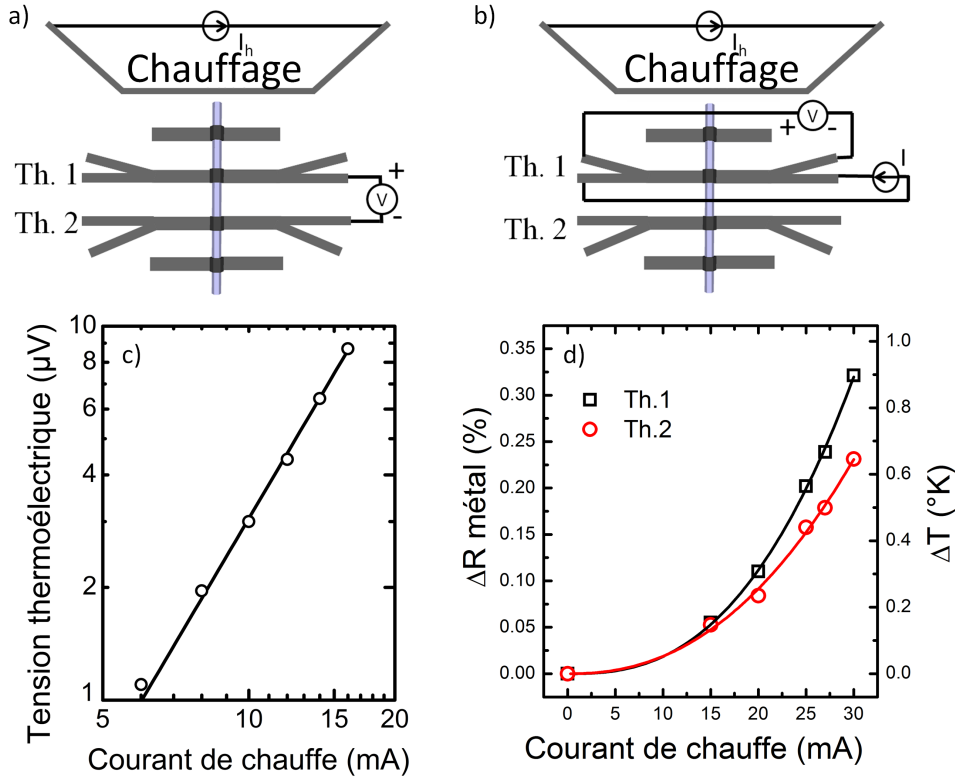


FIGURE 4.20 – a) Configuration de mesure de la tension thermoélectrique et c) tension thermoélectrique mesurée en fonction du courant de chauffe. b) Configuration pour la calibration des thermomètres et d) variation de la résistance des thermomètres en fonction du courant de chauffe.

ou Al sont de l'ordre de  $-2 \mu\text{V}.\text{K}^{-1}$  si bien que leur impact sera négligé par la suite. La figure 4.21 décrit la variation de  $V_{TH}$  en fonction de  $\Delta T$ . La relation linéaire confirme le protocole de mesure et notamment la diffusion de la chaleur le long de la structure. On obtient le coefficient Seebeck en mesurant la pente de cette droite ( $S = -58 \pm 3 \mu\text{V}/\text{K}$  dans cet échantillon). Le coefficient Seebeck a une valeur négative, ce qui indique que la diffusion provient d'électrons et que le matériau est de type n. Par le signe de ce coefficient, on peut donc déterminer directement le type de dopage d'un échantillon, une information souvent recherchée dans le cas des nanofils semi-conducteurs où les procédés de dopage ne sont parfois pas maîtrisés (exemple du dopage p dans les fils de ZnO).

**Modélisation du coefficient Seebeck.** A ce stade, le lien entre  $S$  et  $n$  a été décrit par l'équation 4.16 rappelée ci-dessous :

$$S = -\frac{8\pi\left(\frac{\pi}{3}\right)^{\frac{5}{3}}k_B^2}{|e|h^2} \times \frac{T}{n^{\frac{2}{3}}} \times [m_{NP}^*(r+1-\lambda)]_{E=E_F} \quad (4.25)$$

L'effet de la non-parabolicité intervient dans la masse effective  $m_{NP}^*$ , ce qui se traduit également dans  $\lambda = 3 \times \frac{n}{m_{NP}^*} \times \frac{dm_{NP}^*}{dn}$ . La non-parabolicité est incluse en utilisant la masse effective modélisée dans la référence [Shokhovets et al., 2008]  $m_{NP}^*(E) = m_0^* \times [1 + 2M_1E + 3M_2E^2 + 4M_3E^3]$  avec  $m_0^* = 0,183 m_0$  ( $m_0$  la masse de l'électron),  $M_1 = 0,177$ ,  $M_2 = -0,0169$ ,  $M_3 = 0,460$ . L'évolution de  $m_{NP}^*$  (respectivement  $\lambda$ ) avec la densité de

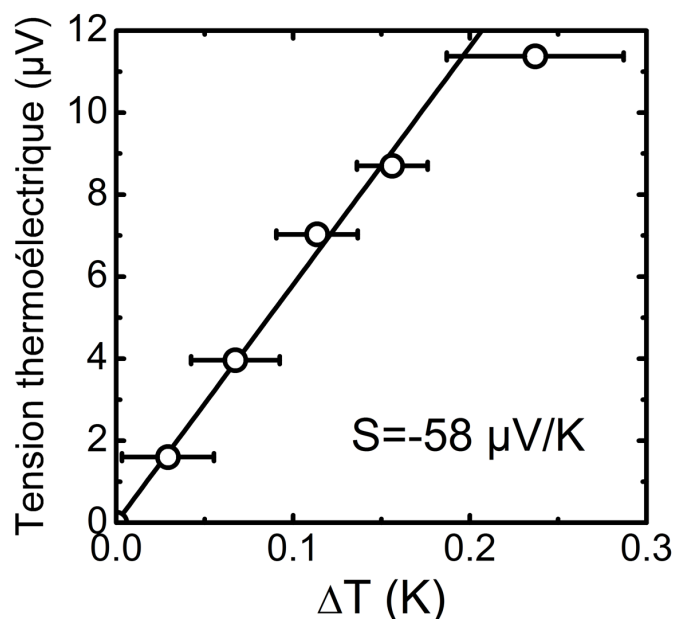


FIGURE 4.21 – Tension thermoélectrique en fonction du gradient de température.

porteurs est représentée sur la figure 4.22a (respectivement c). En inspectant quand  $\lambda$  dévie de la valeur 0, on remarque que les effets de la non-parabolicité apparaissent dès  $n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , et qu'ils deviennent encore plus importants pour  $n > 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . La dépendance du niveau de Fermi avec la densité de porteurs est simulée sur la figure 4.22b dans le cas parabolique (masse effective constante) et non-parabolique. En comparaison des matériaux à plus petit gap, GaN suit mieux l'approximation parabolique.

Dans l'expression du coefficient Seebeck, le mécanisme de diffusion des porteurs prédominant est défini par le coefficient  $r$ . Les impuretés ionisées dominent la diffusion des porteurs pour  $n \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  dans GaN [Morkov, 2008, Liu and Balandin, 2005]<sup>5</sup>. On utilise l'équation 4.18 pour évaluer numériquement la valeur de  $r$ . Ce calcul tient compte de l'écrantage des porteurs et de la correction multi-ions (discuté dans la section 4.2.2), ce qui explique pourquoi  $r \neq 2$  comme souvent cité pour les impuretés ionisées. L'évolution de  $r$  avec la densité de porteurs est retranscrite sur la figure 4.22c. Finalement, l'évolution de  $S$  avec la densité de porteurs est calculée selon différentes hypothèses pour voir leur impact sur la détermination de la densité de porteurs. La courbe noire correspond à cette étude, à savoir la diffusion sur les impuretés ionisées et la prise en compte de la non-parabolicité ( $r$  et  $\lambda$  variable). Sur les courbes rouge et bleue, la non-parabolicité n'est pas prise en compte et  $r$  dépend soit des impuretés ionisées (courbe rouge) ou bien  $r = 0,5$  est une constante (en bleu). Cette dernière hypothèse a été utilisée par Lee *et al* [Lee *et al.*, 2009a] et équivaut à considérer le temps de diffusion des porteurs indépendant de l'énergie. Leur mesure d'un coefficient Seebeck  $S = 35 \mu\text{V}/\text{K}$  correspond alors à  $n = 7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  avec leur hypothèse alors que ce serait  $n = 1,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  avec notre modèle plus complet. Ces trois modèles sont également en bon accord avec une

5. Pour un dopage entre  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , c'est strictement vrai lorsque le taux de dislocations est inférieur à  $10^9$ - $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  [Liu and Balandin, 2005]

couche planaire de GaN comportant une densité d'électrons  $n = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et dont le coefficient Seebeck vaut  $S = -330 \text{ } \mu\text{V/K}$  [Brandt et al., 1998].

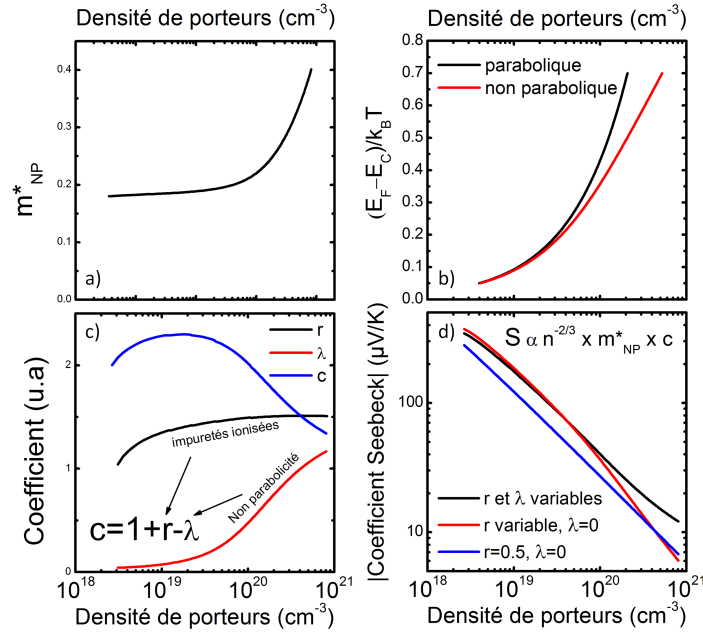


FIGURE 4.22 – Evolution en fonction de la densité de porteurs : a) de la masse effective, b) du niveau de Fermi, c) des coefficients liés au mécanismes de diffusion  $r$  et à la non-parabollicité  $\lambda$  et d) de la valeur du coefficient Seebeck selon les hypothèses du modèle (en noir ce travail, en bleu [Lee et al., 2009a]).

On utilise alors la modélisation du coefficient Seebeck pour déduire la densité de porteurs dans trois fils GaN (deux coeurs 1 GaN:Si et un coeur 2 GaN:NID). Les résultats sont tracés sur la figure 4.23. Le tableau 4.2 récapitule les propriétés thermoélectriques et électriques des trois fils GaN. L'incertitude sur la mesure dans le fil NID provient de la présence d'un bruit de mesure plus important sur l'un des deux thermomètres.

TABLE 4.2 – Propriétés thermoélectriques des fils GaN

| Dopage  | S<br>( $\mu\text{V/K}$ ) | n<br>( $\text{cm}^{-3}$ )                  | $\rho$<br>( $\text{m}\Omega.\text{cm}$ ) | $\mu$<br>( $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) |
|---------|--------------------------|--|--|--|
| NID     | $-270 \pm 50$            | $(5 \pm 2) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ | 13                                       | 96 [68-156]  |
| dopé Si | $-58 \pm 3$              | $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$         | 0,8-1,5 <sup>6</sup>                     | 70-130   |
| dopé Si | $-22 \pm 1$              | $2,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$       | 0,43                                     | 56   |

6. La surface de conduction n'était pas hexagonale sur ce fil. Enseveli sous la résine, sa détermination n'est donc pas précise.

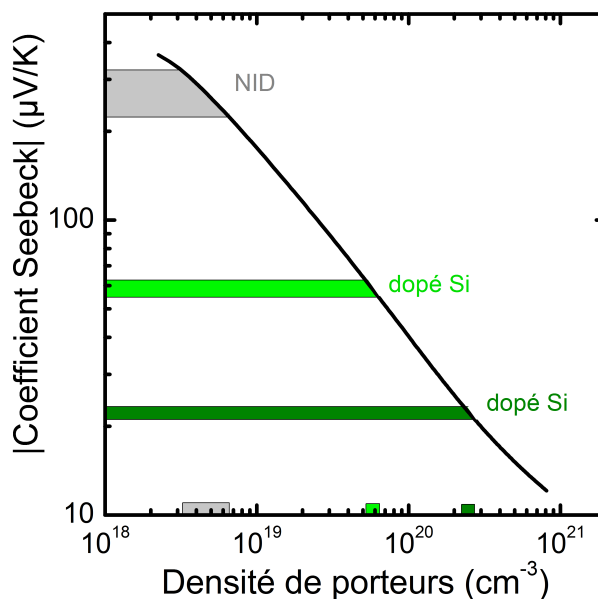


FIGURE 4.23 – Modélisation du coefficient Seebeck en fonction de la densité de porteurs.

Grâce à une approche combinant mesure thermoélectrique et résistivité, il est possible de déterminer localement la densité de porteurs et la mobilité dans des fils GaN coeur 1/coeur 2. Cette approche est intéressante, car elle tire parti notamment de la géométrie filaire, propice à l'établissement d'un gradient de température. La mesure confirme une densité de porteurs de l'ordre de  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  au sein d'un coeur 2 GaN:NID de résistivité  $13 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ . Pour le fil coeur 1 GaN:Si ayant une forte conductivité ( $0,43 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ), on obtient une densité d'électrons dans la gamme  $2-3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (mobilité  $\mu \approx 50-60 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Une approche moins chronophage que la lithographie électronique va être maintenant présentée. Il s'agit d'une mesure optique  $\mu$ -Raman, qui ne nécessite donc pas de contacts électriques.

## 4.5 Détermination de la densité de porteurs par $\mu$ -Raman

Je rappelle dans cette section le principe de la spectroscopie  $\mu$ -Raman puis je décris comment elle permet de déterminer la densité d'électrons dans n-GaN. Enfin, cette technique est appliquée aux échantillons fils GaN coeur 1/coeur 2 (GaN:Si/GaN:NID).

### 4.5.1 Principe de la spectroscopie Raman

L'effet Raman est un phénomène optique qui tire son nom de sa mise en évidence expérimentale par C. V. Raman en 1928. La mesure Raman a l'avantage d'être rapide, non destructive et de ne pas nécessiter de préparation spécifique d'échantillon.

**Description semi-classique.** Lorsqu'on éclaire un cristal par un rayonnement monochromatique, la lumière peut être transmise, réfléchi, absorbée ou diffusée par le milieu. Si le milieu n'est pas opaque au rayonnement incident, son interaction avec la matière

provoque l'oscillation des électrons. Dans le cas diffusif, ils se comportent alors comme des dipôles qui réémettent un rayonnement électromagnétique. Dans la majeure partie des cas, le rayonnement ré-émis est isotrope de même fréquence que l'onde incidente et la diffusion est alors élastique (effet Rayleigh). En revanche, dans une infime partie des cas (de l'ordre de  $1/10^6$  hors résonance), la lumière incidente est diffusée inélastiquement par les vibrations élémentaires de la matière (effet Raman).

Le phénomène de diffusion est représenté par la susceptibilité électrique  $\alpha$ , un tenseur qui exprime la faculté du nuage électronique à se déformer sous l'effet d'un champ électrique. Le moment dipolaire électrique induit  $\mathbf{P}$  sous l'effet d'un champ électrique incident  $\mathbf{E}$  s'écrit :

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (4.26)$$

où le champ  $E = E_0 \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - 2\pi v_i t)$  dépend du vecteur d'onde  $\mathbf{k}_i$ , de la fréquence  $v_i$  et la lumière incidente ainsi que de la position  $\mathbf{r}$  et du temps  $t$ . Les mouvements de vibration des atomes peuvent par exemple moduler cette susceptibilité électrique. Dans le cas le plus simple, on définit une vibration mécanique  $Q$  de fréquence  $v_0$  par  $Q = Q_0 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - 2\pi v_0 t)$  où  $\mathbf{q}$  est le vecteur d'onde de la vibration. Au premier ordre, la modulation de la susceptibilité électrique s'écrit :

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{d\alpha}{dQ} \right)_0 \times Q \quad (4.27)$$

En combinant les équations 4.26 et 4.27, le moment dipolaire induit s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathbf{P} = & \alpha_0 E_0 \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - 2\pi v_i t) + \\ & \frac{1}{2} \left( \frac{d\alpha}{dQ} \right)_0 \times Q_0 E_0 [\cos((\mathbf{k}_i + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - 2\pi(v_i + v_0)t) + \cos((\mathbf{k}_i - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - 2\pi(v_i - v_0)t)] \end{aligned} \quad (4.28)$$

Le champ électrique réémis étant proportionnel à  $\mathbf{P}$ , l'équation 4.28 montre qu'il comporte deux termes. Le premier terme correspond à la diffusion Rayleigh de fréquence  $v_i$  alors que le second terme correspond à la diffusion Raman avec deux raies, appelées Stokes et anti-Stokes, émettant respectivement à  $v_i - v_0$  et  $v_i + v_0$ . La figure 4.24a schématise un spectre Raman dont l'axe des abscisses est par habitude exprimé<sup>7</sup> en  $\text{cm}^{-1}$ . En général, on limite les mesures à la raie Stokes car son intensité d'émission est plus importante. D'après l'équation 4.28, il est clair que l'effet Raman n'existe que si la dérivée  $\frac{d\alpha}{dQ}$  est non nulle. Autrement dit, lorsque les vibrations considérées modifient la susceptibilité électrique du matériau. Cette condition est régie par des règles de sélection dans le cristal (discuté plus loin). On retrouve également les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion lors d'une diffusion Raman :

$$h\nu_d = h\nu_i \pm h\nu_0 \quad \text{et} \quad \hbar \mathbf{k}_d = \hbar \mathbf{k}_i \pm \hbar \mathbf{q} \quad (4.29)$$

où  $(v_i, \mathbf{k}_i)$  représente la fréquence et le vecteur d'onde du rayonnement incident,  $(v_d, \mathbf{k}_d)$  pour le rayonnement diffusé et  $(v_0, \mathbf{q})$  pour la vibration du réseau. Une étude en rétrodiffusion implique  $\mathbf{k}_d = -\mathbf{k}_i$  et donc  $\mathbf{q} \approx 0$ .

7. Il est courant de parler de "fréquence  $\omega$ ", ce qui désigne en fait le nombre d'onde tel que  $\omega = \nu/c$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

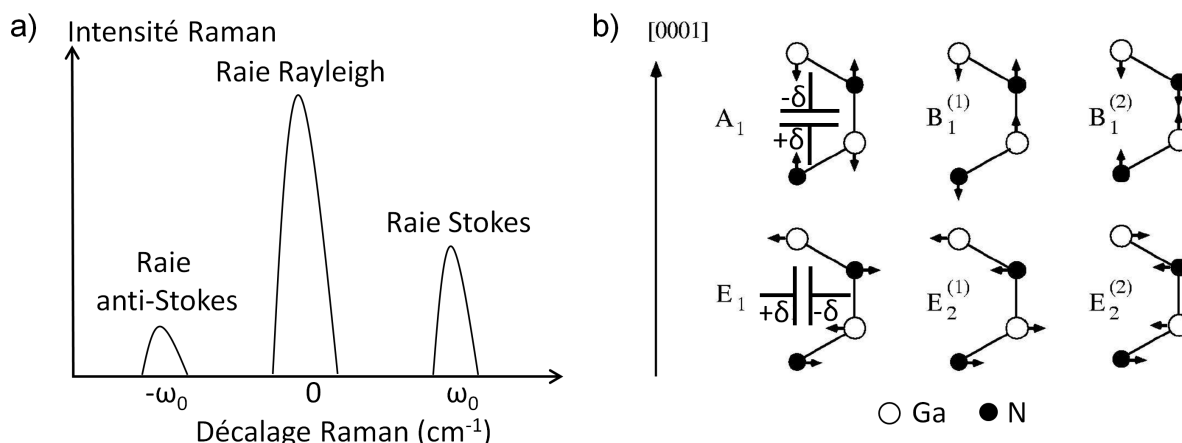


FIGURE 4.24 – a) Diffusion élastique et inélastique de la lumière. b) Représentation des modes phonons optiques de GaN hexagonal.

**Description quantique.** Une description quantique traite le phénomène Raman en termes de particules élémentaires. Les modes de vibration sont des phonons et les ondes lumineuses des photons. Puisque les fréquences des photons incidents sont bien supérieures à celles des phonons, la probabilité d'interaction directe photon-phonon est très faible. Hors résonance, un état intermédiaire virtuel impliquant un électron est nécessaire pour expliquer la diffusion Raman qui comporte donc trois étapes :

1. le photon incident excite un électron de son état fondamental vers un état excité.
2. l'électron est alors diffusé vers un autre état excité par un phonon.
3. l'électron retourne à son état fondamental en émettant un photon.

**Mode de vibrations.** La théorie des groupes a été développée dans le but de déterminer les symétries de vibrations d'un cristal. L'analyse des vibrations d'un cristal est en effet simplifiée si l'on tient compte de ses propriétés de symétrie. On utilise alors cette théorie pour déterminer les règles de sélection qui régissent les modes actifs en Raman. Le matériau GaN en phase wurtzite appartient au groupe d'espace (groupe ponctuel)  $C_{6v}^4$  (respectivement  $C_{6v}$ ). La majorité du signal Raman provient des phonons au centre de la première zone de Brillouin ( $q \approx 0$ ). A cet endroit, la réduction en représentations irréductibles du groupe ponctuel de symétrie  $C_{6v}$  s'écrit :  $A_1(z) + 2 B_1 + E_1(x,y) + 2 E_2$ . Les représentations schématiques des déplacements atomiques associés à ces modes de vibration sont présentées sur la figure 4.24b. Les représentations irréductibles  $A_1$  et  $B_1$ , unidimensionnelles, sont polarisées<sup>8</sup> selon l'axe cristallographique  $[0001]$ , alors que les modes  $E_1$  et  $E_2$ , bidimensionnels, sont associés à des vibrations dans le plan  $(xy)$ .

L'existence de modes  $A_1$  et  $E_1$  a pour origine l'anisotropie dans la position des atomes de GaN le long de l'axe  $\vec{c}$  par rapport aux deux autres directions du plan  $(xy)$ , propre à la structure wurtzite. Cela découle du rapport  $c/a$  (voir tableau 1.4) dans un cristal uniaxial comme GaN. De plus, les modes  $A_1$  et  $E_1$  sont polaires puisque les sous-réseaux N et Ga vibrent en opposition de phase en  $k = 0$ . Ceci est illustré sur la figure 4.24b par des capacités à l'échelle microscopique. La fréquence des phonons polaires "se dédouble"

8. On dit d'un phonon qu'il est polarisé selon un axe lorsqu'il vibre le long de cet axe.



| Configurations | $y(x,x)\bar{y}$                | $y(z,z)\bar{y}$  | $y(z,x)\bar{y}$  | $z(x,y)\bar{z}$ | $z(x,x)\bar{z}$                |
|----------------|--------------------------------|------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|
| Modes          | $A_1(\text{TO}), E_2^1, E_2^2$ | $A_1(\text{TO})$ | $E_1(\text{TO})$ | $E_2^1, E_2^2$  | $A_1(\text{LO}), E_2^1, E_2^2$ |

TABLE 4.3 – Règles de sélection Raman pour différentes configurations.

alors en une composante longitudinale (LO) et une composante transverse (TO). En effet, macroscopiquement, un champ électrique est associé au seul phonon longitudinal. Les phonons polaires sont sensibles au dopage du matériau (décrit en section 4.5.1.2) contrairement aux phonons non-polaires. En revanche, les modes  $E_2$  et  $B_1$  ne sont pas polaires : les deux ions de même nature de la maille primitive vibrent en opposition de phase, de sorte que les barycentres des charges positives et négatives restent confondus.

**Règles de sélection.** Un mode de vibration est dit Raman actif lorsqu'il est capable de moduler la susceptibilité électrique du matériau considéré ( $\frac{d\alpha}{dQ} \neq 0$ ). En revanche, un mode Raman actif n'est pas forcément observé expérimentalement. L'intensité de la radiation diffusée  $I$  est définie par :

$$I \propto |e_d R_k e_i|^2 I_0 \times \text{Im} \left( \frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad \text{avec} \quad R_k = \frac{d\alpha}{dQ} \times Q \quad (4.30)$$

où  $e_d$  et  $e_i$  sont respectivement les polarisations des photons incidents et diffusés,  $R_k$  le tenseur Raman correspondant au mode phonon,  $I_0$  l'intensité du photon incident. Pour chaque mode phonon, on utilise les expressions des tenseurs Raman issues de la théorie des groupes pour calculer l'intensité d'un mode actif :

$$\begin{array}{ccccc} \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} f & 0 & 0 \\ 0 & -f & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & -f & 0 \\ -f & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ A_1(z) & E_1(x) & E_1(y) & E_2(1) & E_2(2) \end{array} \quad (4.31)$$

Pour une étude plus complète, il est nécessaire de tenir compte de l'intensité additionnelle due à l'interaction electron-phonon lié au champ macroscopique associé aux phonons polaires (détaillée en section 4.5.1.2). L'équation 4.30 montre que les configurations géométriques jouent un rôle prépondérant dans l'observation expérimentale d'un signal Raman. On utilise les notations de Porto  $k_i(e_i, e_d)k_d$  pour décrire la configuration utilisée.  $k_i$  ( $k_d$ ) sont les directions de propagation du photon incident (respectivement diffusé) et  $e_i$  ( $e_d$ ) les directions de polarisation du photon incident (diffusé). Le plus souvent s'il s'agit d'un cristal, les vecteurs de la notation de Porto sont donnés dans le repère cristallographique de l'échantillon (voir fig.4.4).

Le tableau 4.3 montre les modes observables en Raman suivant la géométrie employée. La figure 4.25a illustre la conformité des spectres avec les règles de sélection (tableau 4.3) en fonction de la configuration de mesure [Haboeck et al., 2003]. Les fréquences mesurées sont reportées dans le tableau 4.4. Le mode  $E_1(\text{TO})$  est quand même visible sur le spectre en configuration  $z(x,x)\bar{z}$ , ce qui montre que les modes interdits peuvent néanmoins apparaître. Ceci est généralement attribué à des réflexions internes dues aux défauts et interfaces. Si l'on ne polarise pas la lumière (par exemple  $z(-,-)\bar{z}$ ), les contributions correspondant aux différentes polarisations se combinent dans le signal mesuré.

| Modes                           | $E_2^1$ | $A_1(\text{TO})$ | $E_1(\text{TO})$ | $E_2^2$ | $A_1(\text{LO})$ | $E_1(\text{LO})$ |
|---------------------------------|---------|------------------|------------------|---------|------------------|------------------|
| Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ ) | 145     | 533              | 560              | 567     | 735              | 742              |

TABLE 4.4 – Fréquence des modes Raman dans GaN hexagonal [Haboeck et al., 2003].

Dans notre étude, l'unique mode non polaire considéré est le mode  $E_2^2$ , que nous noterons simplement  $E_2$ . En effet, les phonons  $B_1$  sont silencieux en spectroscopie Raman et le mode  $E_2^1$ , dont la fréquence est relativement basse, ne sera pas observé dans nos conditions expérimentales.

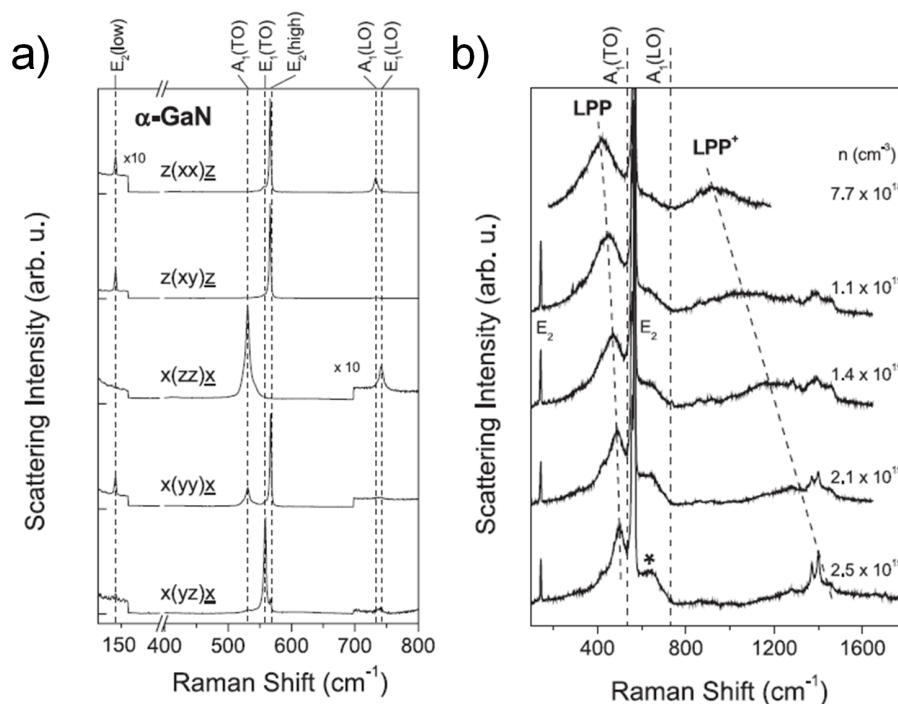


FIGURE 4.25 – a) Intensité Raman en fonction de la fréquence selon la géométrie de mesure. b) Spectre Raman des modes couplés plasmon-phonon  $A_1(\text{LO})$  LPP+ et LPP- dans n-GaN [Haboeck et al., 2003].

#### 4.5.1.1 Étude de l'état de la contrainte

Lorsqu'un matériau est sous contrainte, les fréquences des phonons changent via le potentiel de déformation du cristal. Néanmoins, tous les modes phonons ne sont pas appropriés pour la détermination de la distribution de la déformation car ils sont souvent porteurs d'une autre information comme la présence d'un plasmon (mode polaire). Le mode  $E_2$  n'étant pas polaire, il ne dépend pas du dopage des couches. Il est donc très souvent utilisé pour déterminer l'état de contrainte du matériau GaN par la relation :

$$\Delta\omega = K\sigma_{xx=yy} \quad (4.32)$$

où  $K = 4,2 \text{ cm}^{-1}.\text{GPa}^{-1}$  et  $\sigma_{xx=yy}$  la contrainte dans le plan (en GPa). La fréquence de  $E_2$  dans un matériau sans contrainte vaut  $E_2 = 567\text{-}567,5 \text{ cm}^{-1}$  [Tripathy et al., 2002].

### 4.5.1.2 Le couplage phonon-plasmon pour l'étude de la densité de porteurs

La figure 4.25b montre des spectres Raman obtenus sur des échantillons avec différentes densités d'électrons. Deux pics (LPP- et LPP+), non répertoriés dans le tableau 4.4 apparaissent sur ces spectres et leurs positions dépendent de la densité de porteurs de l'échantillon. Cette sonde de dopage repose sur le couplage phonon LO-plasmon dans GaN.

Dans une vue classique, les plasmons sont décrits comme une oscillation collective des électrons libres sous l'effet d'un champ par rapport aux ions fixes du matériau. L'interaction entre les plasmons et les phonons est décrit dans la fonction diélectrique [Harima et al., 1995] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left( 1 - \frac{\omega_p}{\omega(\omega + i\gamma)} + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \right) \quad (4.33)$$

où  $\omega_{LO}$  et  $\omega_{TO}$  sont les fréquences des phonons optiques longitudinaux et transverses,  $\varepsilon_{\infty}$  la constante diélectrique haute-fréquence.  $\Gamma$  et  $\gamma$  sont les constantes d'amortissements phonon et électron.  $\gamma$  dépend de la mobilité des porteurs  $\mu$  suivant la relation :

$$\gamma = \frac{q}{m^* \times \mu} \quad (4.34)$$

où  $q$  est la charge électronique,  $m^*$  la masse effective.

$\omega_p$  est la fréquence plasma définie par :

$$\omega_p = \frac{nq^2}{m^*\varepsilon} \quad (4.35)$$

où  $n$  est la concentration en électrons.

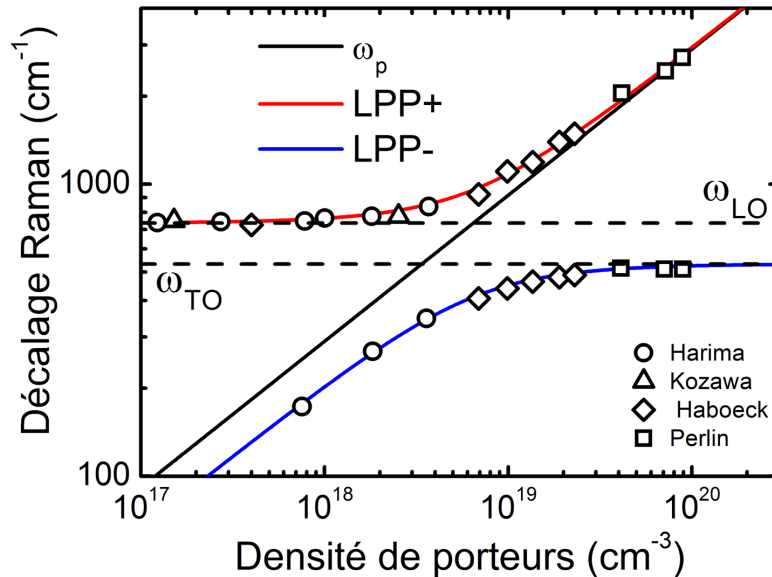


FIGURE 4.26 – Mode plasma  $\omega$  et modes couplés plasmon-phonon  $A_1(LO)$  LPP+ et LPP- en fonction de la concentration en porteurs dans n-GaN et comparaison avec des points expérimentaux [Harima et al., 1995, Haboeck et al., 2003, Perlin et al., 1995, Kozawa et al., 1994].

D'après l'équation 4.30, l'intensité du pic Raman est obtenue pour  $\text{Im}(\varepsilon(\omega)) = 0$ . Pour visualiser ce phénomène simplement, on néglige les amortissements, et l'on résout cette équation du second ordre. Les deux solutions sont alors les modes couplés LPP- et LPP+ :

$$(\omega_{LPP}^{\pm})^2 = \frac{1}{2} \left\{ \omega_{LO}^2 + \omega_p^2 \pm \left[ (\omega_{LO}^2 + \omega_p^2)^2 - 4\omega_{TO}^2\omega_p^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (4.36)$$

La figure 4.26 montre les fréquences calculées pour les modes LPP+, LPP- et plasma en fonction de la densité de porteurs dans n-GaN. A fort dopage, les porteurs libres écrantent totalement le champ électrostatique dû au phonon LO. En conséquence, on observe simplement le mode TO dans le matériau. La comparaison avec des points expérimentaux [Harima et al., 1995, Haboek et al., 2003, Perlin et al., 1995, Kozawa et al., 1994] montre que l'étude de ces modes couplés permet de déterminer la concentration en électrons dans n-GaN sur la gamme de densité de porteurs  $n > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Pour les dopages plus faibles, le décalage en fréquence est trop faible pour être mesurable.

La spectroscopie Raman est non-destructive et ne nécessite pas de préparation d'échantillon. Elle fournit des renseignements sur les propriétés de dopage de type n et l'état de contrainte du matériau considéré.

## 4.5.2 Mesures $\mu$ -Raman dans les fils GaN

L'approche combinant thermoélectricité et résistivité a permis de déterminer  $n$  et  $\mu$  dans les fils de GaN dopé Si et NID. Cette approche est cependant très chronophage en raison des étapes de lithographie de contacts et des multiples mesures impliquées. De plus, la résolution spatiale des mesures électriques correspond à l'espacement des deux sondes de tension, qui est typiquement de  $5 \mu\text{m}$ . Afin de confirmer les résultats électriques et de cathodoluminescence, la spectroscopie  $\mu$ -Raman a été employée. Cette technique a été employée plusieurs fois pour étudier le matériau n-GaN, pour analyser la contrainte des couches [Tripathy et al., 2002, Haboek et al., 2003] grâce à la position du mode  $E_2$ , ou la densité d'électrons libres  $n$  du matériau grâce au couplage phonon-plasmon [Wetzel et al., 1996, Frayssinet et al., 2001, Demangeot et al., 1997, Kozawa et al., 1994, Tripathy et al., 2002, Perlin et al., 1995].

### 4.5.2.1 Détails expérimentaux

J'ai utilisé un équipement situé à l'Institut Néel équipé d'un spectromètre micro-Raman confocal T64000 (Jobin-Yvon). Le microscope a un objectif X100 (ouverture numérique NA 0.9) qui sert à focaliser un laser Argon à  $514,5 \text{ nm}$  (ou une diode laser à  $488 \text{ nm}$ ) sur l'échantillon et à récupérer la lumière rétro-diffusée. La résolution est alors de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ . La puissance du laser est limitée en dessous de  $1,5 \text{ mW}$  pour ne pas chauffer le matériau comme mentionné lors d'études Raman sur nanofils [Wang et al., 2005, Jeganathan et al., 2009]. Cependant, dans l'une de ces références, [Wang et al., 2005] la puissance utilisée était bien plus importante ( $80 \text{ mW}$ ) et dans une autre, [Jeganathan et al., 2009] les nanofils étaient dispersés sur un substrat isolant thermique, ce qui empêchait la diffusion de la chaleur. Pour notre étude des  $\mu$ fils, des valeurs de fréquences phonons similaires aux valeurs du *massif* vont être déterminées, ce qui est cohérent avec un échauffement négligeable.

La lumière est collectée en géométrie rétro-diffusée et transmise dans un spectromètre Jobin-Yvon 64000 équipé d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. Les spectres sont enregistrés en configuration  $z(x,-)z$ , ce qui signifie le long de la direction de croissance (axe  $\vec{c}$ ) pour les couches ainsi que pour les fils. Les fils sont alors étudiés directement depuis leur substrat de croissance en position verticale.

#### 4.5.2.2 Mesure $\mu$ -Raman dans des couches planaires de GaN

Pour illustrer les deux types d'information obtenues grâce à la spectroscopie Raman, on trace sur la figure 4.27 les spectres Raman d'une couche de GaN:NID formée sur substrat saphir (dopage NID  $N_d = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), ainsi que la réponse d'un substrat autoporté de GaN de polarité azote utilisé pour la croissance des  $\mu$ -fils (résistivité  $\approx 10\text{-}15 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ). Dans les deux échantillons, les règles de symétrie sont bien respectées puisque l'on observe fortement les modes  $E_2$  et  $A_1(\text{LO})$  (ou ses modes couplés) alors que le  $E_1(\text{TO})$  est faible en comparaison du  $E_2$ .

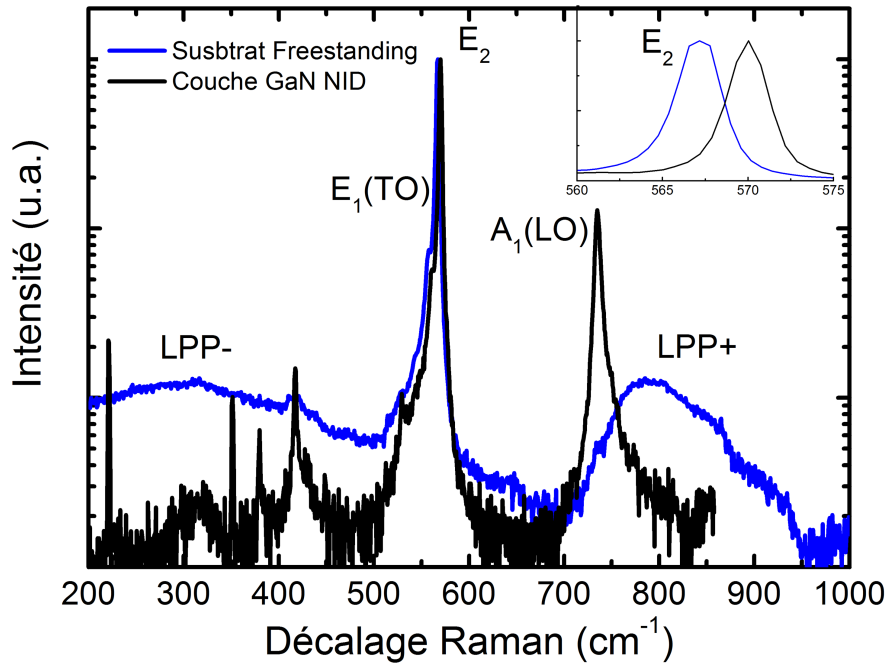


FIGURE 4.27 – Spectres Raman d'un substrat GaN auto-porté de polarité N dopé à  $2\text{-}3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et une couche NID crûe sur saphir.

L'état de contrainte de la couche est analysé grâce à la position du mode  $E_2$ . Il ressort que le substrat de GaN est relaxé car le pic de  $E_2$  apparaît à  $567 \text{ cm}^{-1}$  [Tripathy et al., 2002]. Par opposition, la couche sur saphir voit le maximum du mode  $E_2$  à  $570 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est cohérent avec une contrainte compressive. En utilisant l'équation 4.32, une valeur habituelle [Haboeck et al., 2003] pour la contrainte biaxiale imposée par le saphir est déterminée à  $0,7 \text{ GPa}$ .

La densité d'électrons libres ne peut pas être déterminée dans la couche NID sur saphir car c'est le mode non couplé  $A_1(\text{LO})$  qui ressort à  $734 \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur est cohérente avec les valeurs mesurées de dopage résiduel donneur inférieur à  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Le substrat, quant à lui, montre clairement le couplage phonon-plasmon puisqu'on repère les modes

LPP- ( $296 \text{ cm}^{-1}$ ) et LPP+ ( $797 \text{ cm}^{-1}$ ). En utilisant l'abaque 4.26 calculée en utilisant l'équation 4.36 qui néglige les amortissements, on obtient les valeurs de densité d'électrons  $n$  suivantes :  $n_{LPP-} = 2,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_{LPP+} = 2,1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Les deux valeurs sont proches et valident cette approche. D'après la résistivité des substrats ( $10\text{-}15 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ), on s'attend d'après les données de la littérature (fig.4.17) à une concentration en porteurs  $n_{\rho,litt} = 3 \pm 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Des mesures CL à basse température fournissent une largeur à mi-hauteur de  $40 \text{ meV}$ . En utilisant l'abaque CL (fig. 2.6), on détermine  $n_{CL} = 3\text{-}4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . En conclusion, il y a une grande cohérence entre les mesures optiques (CL, Raman) et électriques (résistivité) sur cet échantillon. Après avoir validé l'approche sur les couches planaires, je présente ci-après les résultats sur les fils GaN étudiés dans cette thèse.

#### 4.5.2.3 Mesure $\mu$ -Raman sur fil coeur 1 GaN:Si

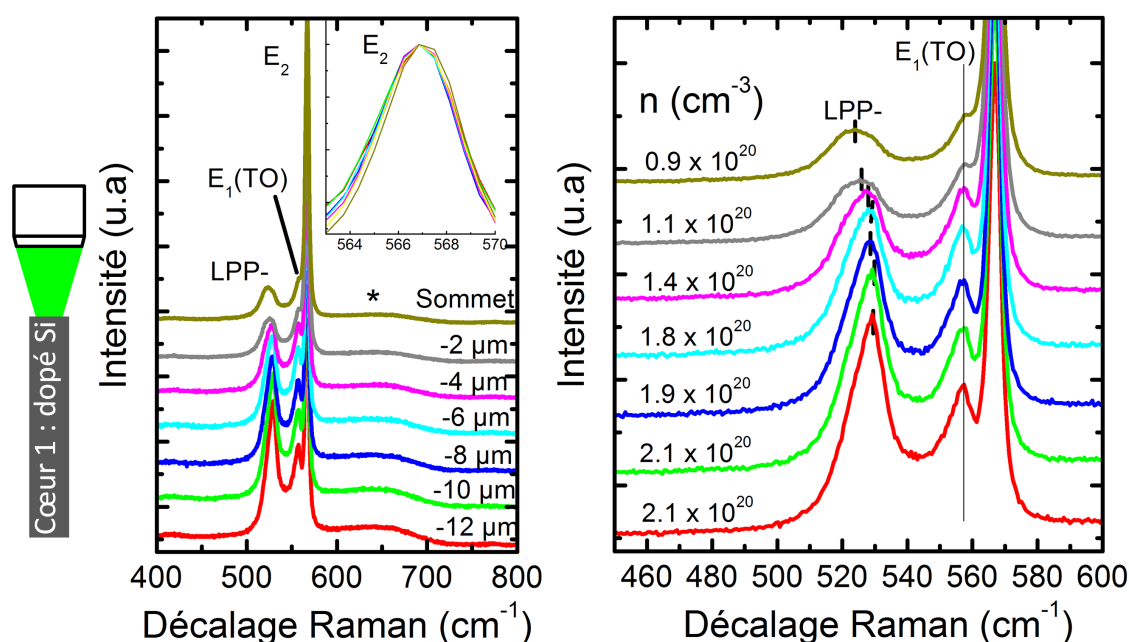


FIGURE 4.28 – Spectres Raman en géométrie  $z(x,-)\bar{z}$  pris le long d'un fil GaN:Si comme illustré schématiquement. L'encart montre le pic  $E_2$  et la figure de droite met en avant le couplage phonon-plasmon.

Je détaille d'abord un échantillon de fils GaN de type coeur 1 seulement. Il s'agit de fils GaN:Si (rapport V/III = 50 et flux de  $\text{SiH}_4$ ) épitaxiés sur le substrat auto-porté par une croissance localisée (diamètre des fils  $\approx 2 \mu\text{m}$  et longueur  $\approx 12 \mu\text{m}$ ). La configuration géométrique de mesure est illustrée sur la figure 4.28. Différents spectres Raman sont mesurés en focalisant le laser de plus en plus profond dans le fil (figure 4.28a). On remarque que le pic  $E_1(\text{TO}) = 558 \text{ cm}^{-1}$  est présent, bien qu'interdit par les règles de sélection. La géométrie filaire est propice à casser les règles de sélection en favorisant la diffusion de la lumière dans le fil.

Le pic  $E_2$  apparaît à  $567 \text{ cm}^{-1}$ , indiquant un matériau relaxé tout le long du fil. Il s'agit d'homoépitaxie, donc le substrat ne contraint pas le fil. On n'observe pas de

contrainte en tension lié au dopage Si comme mentionné dans des couches planaires GaN:Si [Fritze et al., 2012]. Ce serait une indication d'une relaxation des contraintes par les surfaces libres du fil.

On remarque un mode étendu aux alentours de  $650 \text{ cm}^{-1}$  marqué par une étoile. Ce mode est observé dans les échantillons n-GaN planaire avec  $n > 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [Kaschner et al., 2000]. Il s'intensifie avec la densité d'électrons. Il a été attribué à la relaxation de la conservation du vecteur d'onde à cause de défauts et son intensité dépendrait de la densité des phonons LO en interaction avec les porteurs libres [Demangeot et al., 1997].

En accord avec le mode à  $650 \text{ cm}^{-1}$ , le couplage phonon-plasmon est présent dans tout le fil à travers l'émergence du mode couplé LPP-. Sa position varie entre  $524 \text{ cm}^{-1}$  au sommet et  $529 \text{ cm}^{-1}$  à la base du fil. D'après l'équation 4.36, on déduit une forte densité d'électrons variant de  $0,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  au sommet à  $2,1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à la base. Dans ces conditions de croissance, un très fort dopage type n est atteint. Similairement, des densités de porteurs  $n = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ont été rapportées par spectroscopie Raman sur des couches planaires GaN:Si [Demangeot et al., 1997]. Le très fort dopage est en accord avec les résultats de CL (fig.2.7), ceux de résistivité (fig.4.13) et ceux de thermoélectricité (fig.4.23). La variation de densité de porteurs le long du fil avec une base plus dopée est également en accord avec les résultats de CL (fig.2.7) et la mesure localisée de résistivité le long du fil (fig.4.14). Malgré le flux de dopant constant, une variation de densité de porteurs le long du fil est donc mise en évidence.

Il est même possible d'estimer la mobilité  $\mu$  des électrons. Pour cela, déterminer le maximum du pic ne suffit pas. Une simulation de la forme du signal LPP- est nécessaire. On utilise toujours la formule 4.33 décrivant la contribution du potentiel de déformation et des mécanismes électro-optiques sur la permittivité. En revanche, les amortissements phonons  $\Gamma = 6 \text{ cm}^{-1}$  [Demangeot et al., 1997] et plasmon  $\gamma = \frac{q}{m^*} \times \mu (\text{cm}^{-1})$  doivent cette fois-ci être pris en compte. L'efficacité de diffusion Raman I est alors décrite par

$$I(\omega) \propto [1, C, C^2] \times \text{Im} \left( \frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (4.37)$$

où  $C = -5,2$  est le coefficient Faust-Henry [Wetzel et al., 1996]. Sa valeur a cependant peu d'importance quand on simule seulement un des deux modes couplés LPP. La simulation comporte deux paramètres ajustables : la densité d'électrons  $n$  (au travers de la fréquence plasma  $\omega_p$ ) et la mobilité  $\mu$  (au travers de l'amortissement plasmon  $\gamma$ ). La non-parabolicité est prise en compte dans la valeur de la masse effective (de manière similaire à la section mesure thermoélectrique).

La figure 4.29a montre un spectre Raman représentatif d'un fil GaN:Si et d'un fil GaN:NiD. Le fil GaN:NiD définit le mode  $A_1(TO)$  à  $533 \text{ cm}^{-1}$  comme attendu, alors que le mode couplé LPP- domine dans le fil GaN:Si. Trois jeux de paramètre ( $n, \mu$ ) sont utilisés pour simuler le LPP-. Le jeu #3 reprend les valeurs déterminées par les mesures combinant thermo-électricité et résistivité ( $n = 2,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\mu = 56 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). L'écart entre la simulation et les points expérimentaux a été évalué par le calcul de l'écart-type. Le résultat est illustré sur la figure 4.29b par une cartographie sur une large plage de densité de porteurs et mobilité. Les jeux de paramètres les plus probables sont en bleu foncé. Le meilleur accord est obtenu pour le jeu #2 ( $n = 2,1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\mu = 65 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Des valeurs probables se situe entre ( $n = 1,77 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\mu = 77 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et ( $n = 2,7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\mu = 44 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Bien que moins précises, les valeurs de  $\mu$ -Raman sont en très bon accord avec celles des mesures  $\rho$ -S.

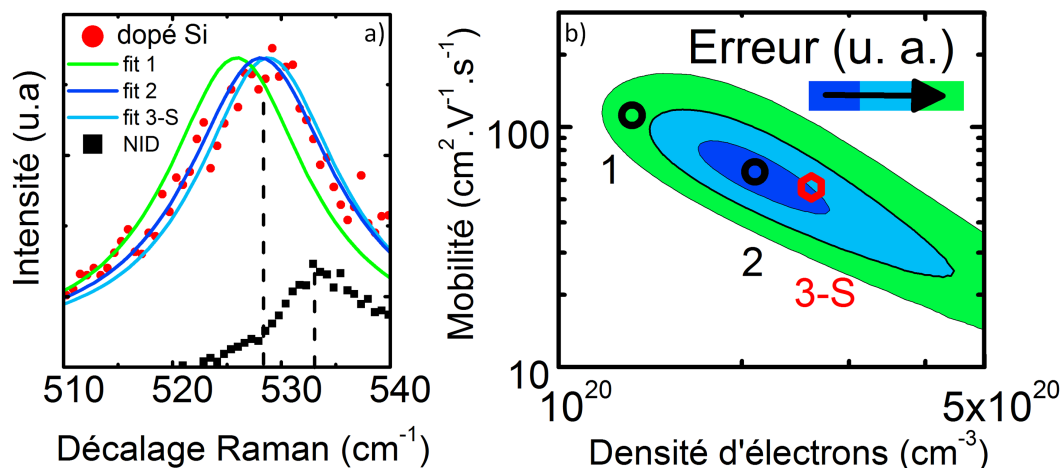


FIGURE 4.29 – a) Spectre Raman de trois simulations du LPP- correspondant à trois jeux de paramètres ( $n, \mu$ ). b) Cartographie de l'adéquation entre la simulation et l'expérience. Le point rouge correspond au jeu de paramètres déterminé par l'approche  $\rho$ -S.

#### 4.5.2.4 Mesure $\mu$ -Raman Fil coeur 1/coeur 2 (GaN:Si/GaN:NID)

La technique  $\mu$ -Raman étant maintenant bien établie, je présente l'étude de deux fils de type coeur1-coeur2 (GaN:Si/GaN:NID avec le même rapport  $V/III = 50$  pendant la croissance). Le but est de déterminer les propriétés électriques du GaN:NID du coeur 2. La figure 4.30 montre un schéma de mesure et une série de spectres Raman le long du fil. Le mode  $E_2$  à  $567 \text{ cm}^{-1}$  tout le long du fil indique un matériau relaxé. Regardons de plus près autour du mode  $A_1(\text{TO})$  (fig.4.30b) : on distingue alors trois zones le long du fil. Au sommet, le mode couplée LPP- à  $515 \text{ cm}^{-1}$  signifie qu'une zone fortement dopée avec  $n \approx 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  existe. Il s'agit probablement d'un dopage résiduel Si provenant d'un réservoir dû au fort flux de silane injecté lors la première partie de la croissance. A la fin de la croissance, les atomes de silicium encore "présents dans le réservoir" s'incorporent au sommet du fil. Dans le reste du coeur 2, on observe le mode non-couplé  $A_1(\text{TO}) \approx 533 \text{ cm}^{-1}$ . Enfin, dans le coeur 1, le mode couplé LPP- est de nouveau visible à  $525\text{-}530 \text{ cm}^{-1}$ , synonyme de densité de porteurs supérieur à  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Cela valide la résolution spatiale du banc  $\mu$ -Raman puisqu'on peut sonder en profondeur au sein d'un fil.

Dans le coeur 2, on observe également le mode non-couplé Q(LO) à  $740 \text{ cm}^{-1}$ . La géométrie filaire casse les règles de sélection. On observe alors ce mode mixte situé entre le mode non couplé  $A_1(\text{LO})$  à  $735 \text{ cm}^{-1}$  et l'autre mode non couplé  $A_1(\text{LO})$  à  $742 \text{ cm}^{-1}$ . Ces modes non couplés désignent une région où règne une densité de porteurs inférieure à  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . On l'attribue à la présence d'une désertion à la surface des fils. Sur ce fil, on évalue le maximum du mode couplée LPP+ à  $864 \text{ cm}^{-1}$  (non montrée sur la figure) indiquant une densité de porteurs dans le coeur 2 GaN:NID autour de  $n = 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

On a étudié un autre fil (fig.4.31). Sur le sommet, des pics sûrement liés à la densité d'états phonons sont visibles. Néanmoins, le mode LPP+ est clairement visible à mesure que l'on descend le long du fil. Il fournit une densité de porteurs variant de  $n \approx 1,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  à  $n \approx 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  le long du coeur 2.



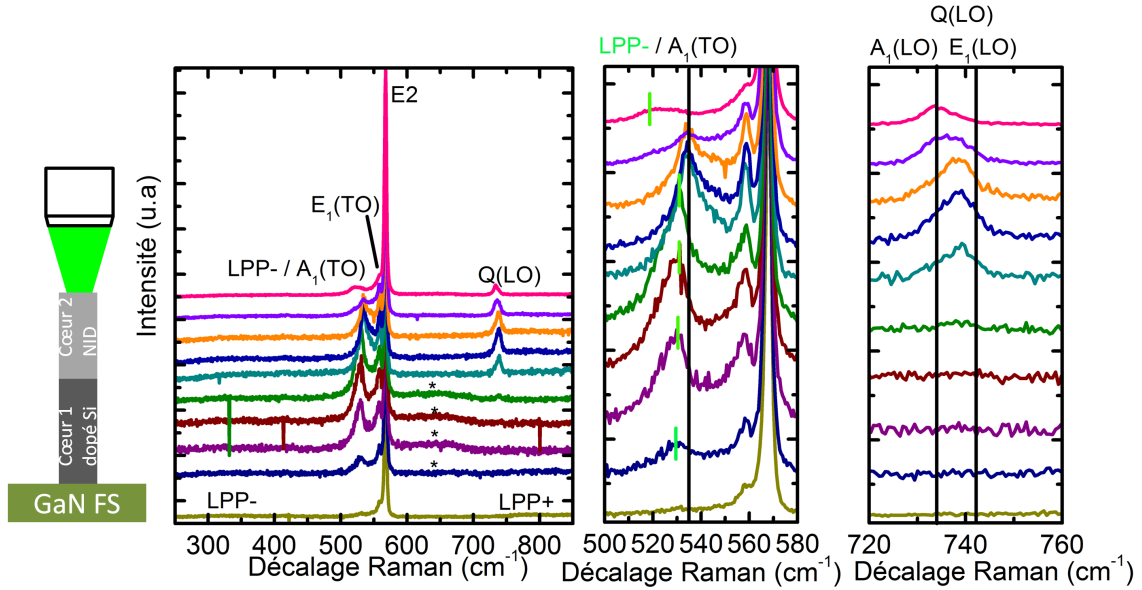


FIGURE 4.30 – a) Spectres Raman en géométrie  $z(x,-)\bar{z}$  pris le long d'un fil type coeur 1-coeur 2 comme illustré schématiquement. Mise en évidence b) du couplage phonon-plasmon et c) du mélange des phonons  $A_1(LO)$  et  $E_1(LO)$ .

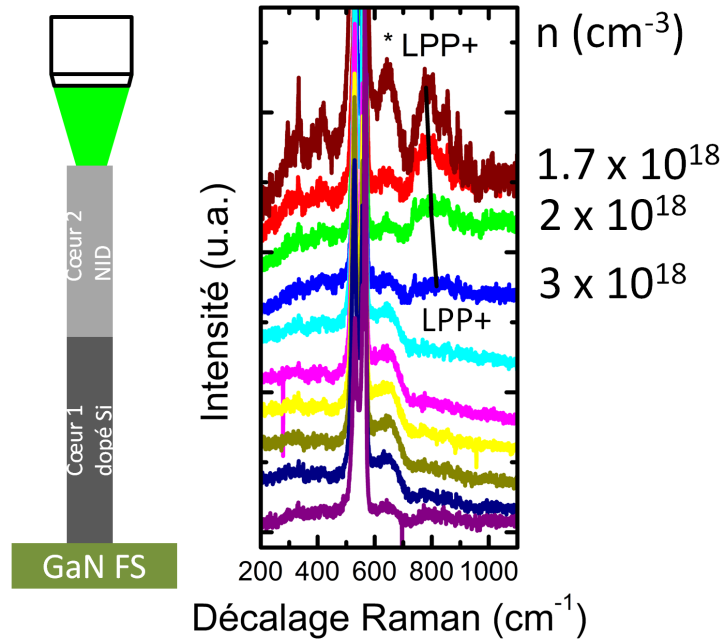


FIGURE 4.31 – Spectres Raman en géométrie  $z(x,-)\bar{z}$  pris le long d'un fil type coeur 1-coeur 2 comme illustré schématiquement. En utilisant le mode couplé LPP+, la densité d'électrons le long du coeur 2 est déduite.

## 4.6 Comparaison avec la littérature

Les valeurs de densité de porteurs et de mobilité à température ambiante ont donc été déterminées dans les fils coeur 1/coeur 2. Nous allons les comparer aux valeurs mesurées

dans des couches planaires de GaN ainsi qu'à la littérature sur les fils GaN.

### 4.6.1 Littérature couches planaires

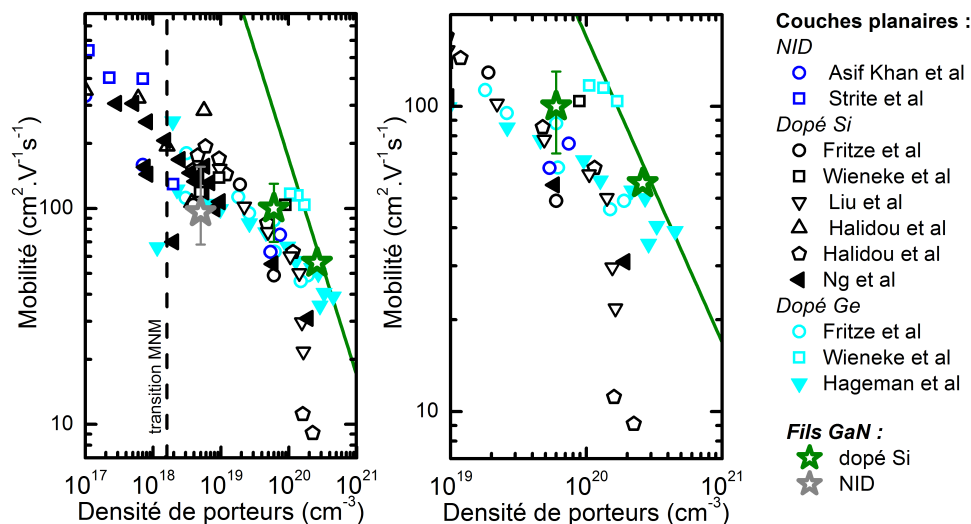


FIGURE 4.32 – Synthèse des mesures de mobilité en fonction de la densité de porteurs dans des couches planaires n-GaN issus de la littérature (dopage non-intentionnel [Asif Khan et al., 1991, Strite, 1992], silicium [Strite, 1992, Ng et al., 1998, Liu et al., 1998, Halidou et al., 2001, Wolos et al., 2011, Fritze et al., 2012] ou germanium [Hageman et al., 2004, Fritze et al., 2012, Wieneke et al., 2013]). Les symboles vides (pleins) représentent des croissances par MOVPE (MBE). Pour comparaison avec nos mesures sur  $\mu$ fils (étoiles vertes et grises).

La figure 4.33 présente des données expérimentales de mobilité en fonction de la densité de porteurs pour des couches planaires de n-GaN avec un dopage non-intentionnel [Asif Khan et al., Strite, 1992], silicium [Strite, 1992, Ng et al., 1998, Liu et al., 1998, Halidou et al., 2001, Wolos et al., 2011, Fritze et al., 2012] ou germanium [Hageman et al., 2004, Fritze et al., 2012, Wieneke et al., 2013]. Les symboles vides (pleins) représentent des croissances par MOVPE (MBE). On place alors nos valeurs obtenues pour les fils GaN déterminées par l'approche  $\rho$ -S (étoiles vertes et grises). On note tout d'abord un accord global entre les données de la littérature et les fils GaN. Ce n'est pas surprenant car les fils sont de taille micrométrique. On ne s'attend donc pas à des effets liés aux dimensions nanométriques sur la mobilité.

Ensuite, il faut remarquer que les échantillons planaires GaN:Si voient leur mobilité brusquement chuter au delà de  $n = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . C'est ce qui explique la forte hausse de résistivité observée sur la figure 4.17. Le film est sous forte tension, des "cracks" apparaissent avec le début d'une croissance de type 3D (Stransky-Krastanow). Il n'est alors plus possible d'utiliser ces films pour réaliser des dispositifs.

Dans la section 4.3.4, la conductivité mesurée pour les fils était meilleure que celles des couches GaN:Si obtenues par MOVPE. La meilleure valeur ( $\rho = 0,37 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ) est tracée comme un droite sur la figure 4.33. On note qu'un fil mesuré par l'approche  $\rho$ -S présente un résistivité proche. La valeur unique de conductivité s'explique donc par une combinaison d'une densité de porteurs élevée ( $n = 2,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) avec une mobilité

( $\mu = 56 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) qui n'est pas fortement dégradée à ce fort dopage, contrairement aux couches minces.

Les valeurs de mobilité sont alors cohérentes avec celles trouvées pour GaN:Ge. Le dopage Ge a attiré beaucoup d'attention récemment car il permet d'obtenir des conductivités inatteignables par le dopage Si sans détériorer la rugosité de la couche [Wieneke et al., 2013, Fritze et al., 2012]. Cela a un avantage certain en vue de réaliser de meilleurs contacts électriques et des couches de répartition de courant. Néanmoins, il faut bien noter que des concentrations molaires de précurseurs 1000 X supérieures doivent être utilisées pour réaliser un fort dopage Ge en comparaison du dopage Si. Les effets mémoires dans le bâti doivent alors être très importants.

#### 4.6.2 Littérature sur les fils

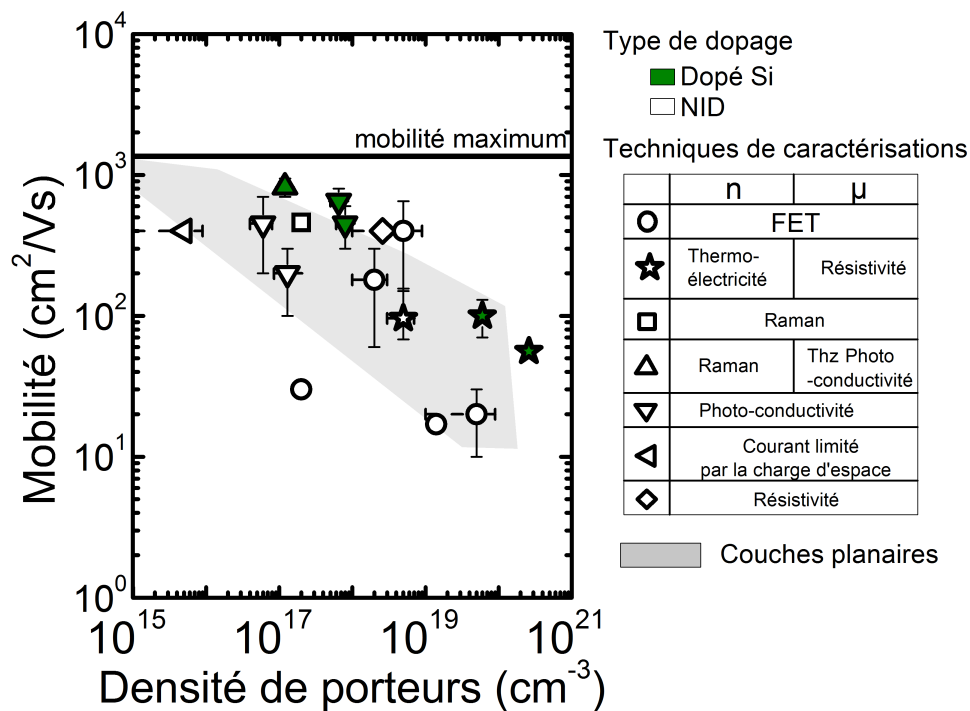


FIGURE 4.33 – Comparaison des mobilités en fonction de la densité de porteurs dans des nano- et microfils n-GaN ainsi que la technique de mesure employée.

Depuis une dizaine d'années, plusieurs groupes ont rapporté des mesures de transport sur fils GaN. La figure 4.33 illustre les données expérimentales de mobilité en fonction de la concentration en porteurs obtenues sur des fils GaN. Différentes techniques de mesures ont été utilisées. Il y a bien sûr l'approche  $\rho$ -S pour nos points expérimentaux [Tchoulfian et al., 2013a]. Il s'agit sinon de mesures FET (configuration transistor à effet de champ) [Huang et al., 2002, Motayed et al., 2007, Stern et al., 2005], de mesures  $\mu$ -Raman [Jeganathan et al., 2009], de mesures combinées résistivité-photovoltage [Gurwitz and Shalish, 2009], de mesures combinées Raman-photo-conductivité THz, [Parkinson et al., 2012] de mesures de photoconductivité en fonction du diamètre du fil [Parkinson et al., 2012], et enfin de mesure de courant limité par la zone de charge d'espace [Talin et al., 2008].

Les points expérimentaux suivent la tendance observée dans les couches planaires (zone grisée). Ils s'étendent sur toute la gamme de dopage entre  $n = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et  $n$

$\geq 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . L'intérêt d'utiliser des fils n'est pas seulement évident à très fort dopage comme sur nos  $\mu$ -fils. Cela a été également mis en évidence pour des dopages  $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [Parkinson et al., 2012]. Les auteurs démontrent alors une mobilité améliorée dans les fils ( $\mu = 820 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) à comparer à une couche planaire de même dopage ( $\mu = 590 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). En revanche, dans d'autres publications, un mécanisme accru de diffusion des porteurs à la surface a été mentionné [Motayed et al., 2007]. La mobilité des porteurs diminue alors à mesure que le diamètre du fil est réduit. Cependant, le problème majeur dans l'obtention de dispositifs optoélectroniques filaires efficaces est à chercher du côté du dopage de type p (détaillé dans le chapitre 5). A l'heure actuelle, aucun article détaillant les propriétés de transport (concentration en trous et mobilité) d'une région p-GaN dans un fil n'a été publié.

## 4.7 Homogénéité radiale du dopage

A ce stade, un gradient axial de dopage entre le coeur 1 et le coeur 2 a été démontré. La croissance sous fort flux de silane mène à un très fort dopage du coeur 1 et une très forte concentration en atome de silicium [Si] est présente dans le bâti. Dans les nanofils silicium obtenus par le procédé VLS ("vapor-liquid-solid"), des gradients radiaux de dopage ont été déterminés où la surface est plus dopée que le coeur [Perea et al., 2009, Allen et al., 2009, Koren et al., 2010, Amit et al., 2013]. Nous étudions la situation dans les  $\mu$ fils GaN en comparant des résultats de microscopie Auger avec des mesures de TOF-SIMS.

On fournit maintenant un résumé des mesures et résultats dont le détail se trouve en annexe C. La microscopie Auger et la mesure TOF-SIMS s'accordent sur la présence d'une couche GaSiN (ou éventuellement d'une couche  $\text{Si}_x\text{N}_y$ ) à la surface des fils GaN coeur 1/coeur 2 car des concentrations surfaciques de Si supérieures à  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  sont mesurées. D'après les mesures Auger, la concentration en atomes [Si] est néanmoins deux fois plus importantes dans le coeur 1 que dans le coeur 2, en accord qualitatif avec les résultats TOF-SIMS. Les mesures TOF-SIMS montrent que cette couche est surfacique puisqu'une forte diminution de [Si] (2 ordres de grandeur puis limite de détection) est observée en quelques secondes de gravure. Dans la coquille GaN, aucune accumulation de Si n'est visible dans la limite de nos conditions expérimentales.

## 4.8 Lien entre les niveaux de dopage et la croissance des microfils GaN

La figure 4.34 récapitule les concentrations en électrons et en atome de Si mesurées dans cette étude. Elle fournit une vue d'ensemble sur les inhomogénéités axiales et radiales mise en évidence dans les fils n-GaN. Il est maintenant possible de faire le lien entre la croissance des fils GaN et les densités d'électrons observées.

**Coeur 1 GaN:Si.** La croissance des fils de polarité N requiert un rapport V/III faible (typiquement 50) et un fort flux de silane. La densité d'électrons dans le coeur 1 ( $n > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) résulte donc simplement du dopage intentionnel Si du matériau. Les mesures Auger et TOF-SIMS prouvent que le flux de silane entraîne une accumulation d'atomes de Si à la

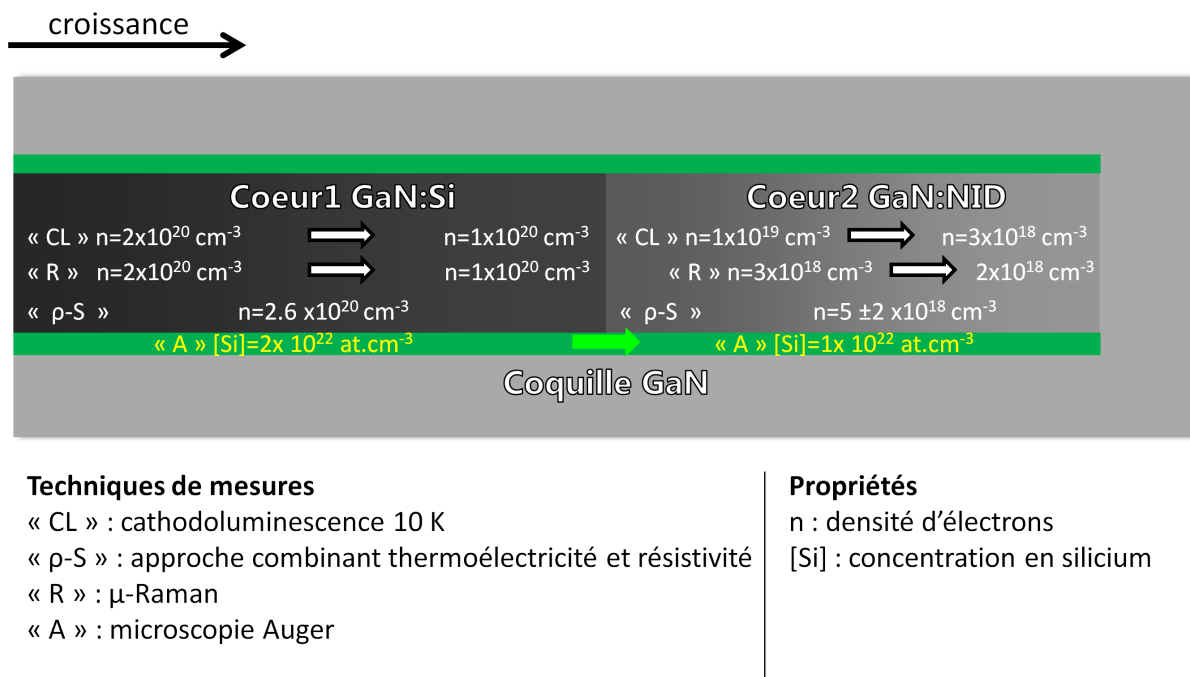


FIGURE 4.34 – Récapitulatif des mesures de dopages dans les  $\mu$ -fils n-GaN.

surface du coeur 1 ( $[\text{Si}] \approx 10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$ ). Il se forme alors une couche GaSiN (ou éventuellement une couche  $\text{Si}_x\text{N}_y$  à la surface). Le pouvoir anti-surfactant du Si est bien connu puisqu'il est à la base de toutes les croissances localisées par des masques en SiN. Récemment, il a été finalement attribué à la création d'une monocouche  $\text{SiGa}_3\text{N}_3$  [Markurt et al., 2013]. Dans les fils, la couche surfacique GaSiN joue le rôle d'anti-surfactant à la croissance latérale, ce qui promeut la géométrie filaire [Tessarek et al., 2014]. En plus de cette référence récente, la question a déjà été discutée dans les thèses sur la croissance des fils à l'INAC [Chen, , Salomon, 2013]. Le modèle décrit par Tessarek *et al.* est intéressant. Ils postulent que leur croissance sans catalyseur sous flux de silane est en fait auto-catalysée par une goutte de Ga liquide au sommet des fils [Tessarek et al., 2013]. La croissance des fils GaN serait alors une croissance de type VLS [Wagner and Ellis, 1964]. L'incorporation de Si et N est plus faible au sommet par rapport au flanc du fil car la solubilité de ces atomes est moindre dans Ga liquide [Stoica et al., 2008, Wu et al., 1998]. Cette faible solubilité expliquerait pourquoi il n'y a pas de passivation du plan c pendant la croissance. Ce principe d'une zone très riche en Ga au sommet des fils pendant la croissance est probable dans notre cas. Cependant, sans flux de silane, la géométrie filaire n'est pas obtenue. C'est donc l'association de condition riche en Ga (faible rapport V/III) et du flux de silane pour passiver les plans m, qui permet la croissance filaire. Dans cette thèse, le flux de silane employé pour le coeur 1 provoque une concentration en électrons de l'ordre de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Il est cependant possible de diminuer le flux de silane (et la concentration en électrons d'un ordre de grandeur), tout en conservant la géométrie fil.

**Coeur 2 GaN:NID.** Lorsque l'on coupe le flux de silane, les fils continuent de pousser un certain temps pour former un coeur 2 GaN:NID. Les propriétés de transport indiquent une densité d'électrons diminuant le long du coeur 2 avec des valeurs évoluant de  $n \approx$

$10^{19} \text{ cm}^{-3}$  à  $n \approx 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . En revanche, les mesures Auger et TOF-SIMS indiquent une forte concentration en Si à l'extrême surface.

Pour expliquer le dopage NID du coeur 2, une première idée est de considérer l'incorporation d'impuretés comme l'oxygène durant la croissance sur la polarité N. Cependant, la variation de dopage pendant la croissance du coeur 2, alors même que les conditions de croissance restent stables n'est pas en faveur d'un dopage non intentionnel de ce type. La deuxième hypothèse est la diffusion de Si dans le fil en provenance du coeur 1. Je reprends alors les arguments détaillés dans la thèse de Damien Salomon (CEA INAC-LETI). La diffusion peut se faire soit rapidement par des défauts étendus comme des dislocations ou des joints de grain, ou alors lentement par des défauts ponctuels (lacunes) ou par diffusion interstitielle. Cependant, dans les fils GaN, les défauts étendus ne sont pas présents. Le mécanisme lent repose sur un coefficient de diffusion  $D$ . Il a été mesuré dans des couches planaires de GaN plan c GaN:Si [Jakiela et al., 2006] que  $D = 8 \times 10^{-6} \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$  à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pour un fil d'empiètement  $1 \mu\text{m}^2$  et une croissance d'une durée  $t = 200 \text{ s}$ , la diffusion du Si serait de  $L = \sqrt{D} \times \sqrt{t} = 40 \text{ nm}$ . C'est insuffisant pour expliquer le dopage NID sur les  $10 \mu\text{m}$  du coeur 2.

Il s'agirait donc plutôt d'un effet réservoir dû au fort flux de silane en début de croissance. Cette hypothèse fonctionne avec l'observation d'atomes de Si à la surface des fils coeur 1/coeur 2. Le dopage du coeur 2 GaN:NID serait alors dû à Si. La quantité de dopants diminuerait pendant la croissance du coeur 2 car la quantité dans le réservoir chuterait au fur et à mesure. C'est en accord aussi avec la forte densité d'électrons trouvée en Raman au sommet du coeur 2. A la fin de la croissance, les atomes de Si restant s'accumulent sur le haut du fil.

**Coquille GaN.** La croissance de la coquille GaN est facilitée sur le coeur 2 en comparaison du coeur 1. Cela peut être expliqué par l'argument de l'effet anti-surfactant du Si. Puisque la concentration en Si est plus élevée à la surface du coeur 1, l'effet anti-surfactant est plus important, ce qui explique la sélectivité dans la croissance de la coquille. En choisissant des conditions de croissance adéquates, il est néanmoins possible de croître une coquille tout le long de la structure coeur 1/coeur 2 (utilisé dans le chapitre 6).

Dans cette première partie, les propriétés électriques des fils n-GaN ont été étudiées. Du point de vue du dispositif, le fort dopage du coeur 1 GaN:Si facilite l'injection verticale du courant à travers le substrat. De plus, la résistance associée à cette partie du fil est faible. Enfin, ce fort dopage augmente la transparence du coeur 1 à la lumière émise par les puits quantiques. Le coeur 1 et le coeur 2 présentent des mobilités similaires (ou meilleures) à (que) celles des couches planaires de même densité de porteurs. Cela montre qu'il est possible d'obtenir du matériau filaire avec des propriétés électriques satisfaisantes. L'ensemble coeur 1/coeur 2/coquille GaN forme la première brique de la structure fil LED coeur-coquille. Dans la prochaine partie du manuscrit, on s'intéresse tout d'abord à une étape cruciale dans la réalisation de LED, à savoir le dopage de type p de la coquille. Enfin, la zone active InGaN/GaN sera ajoutée et l'on caractérisera un dispositif LED à base de fil GaN coeur-coquille.



## Deuxième partie

Microfil GaN coeur-coquille : de la  
jonction p-n à la LED





# Imagerie de la jonction p-n dans des microfils GaN coeur-coquille

---

## Sommaire

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| <b>5.1</b> | <b>Introduction</b>  | <b>115</b> |
| <b>5.2</b> | <b>Structure des jonctions p-n en microfils GaN coeur-coquille</b>   | <b>117</b> |
| 5.2.1      | Croissance des jonctions p-n en microfils GaN coeur-coquille   | 117        |
| 5.2.2      | Structure des échantillons   | 117        |
| 5.2.3      | Propriétés optiques  | 118        |
| <b>5.3</b> | <b>Localisation de la jonction p-n dans les microfils GaN coeur-coquille</b>   | <b>119</b> |
| 5.3.1      | Principe de la mesure du courant induit par faisceau électronique  | 119        |
| 5.3.2      | Cartographie de la jonction coeur-coquille   | 121        |
| 5.3.3      | Théorie de la jonction p-n abrupte   | 123        |
| <b>5.4</b> | <b>État d'activation des dopants Mg dans le p-GaN</b>  | <b>123</b> |
| <b>5.5</b> | <b>Longueur de diffusion et largeur de la zone de désertion dans les fils GaN coeur-coquille</b>   | <b>126</b> |
| 5.5.1      | Modélisation du courant induit par faisceau électronique   | 126        |
| 5.5.2      | Détermination des longueurs de diffusion et de la largeur de désertion dans les microfils GaN coeur-coquille                             | 132        |
| <b>5.6</b> | <b>Niveaux de dopage donneur et accepteur à proximité de la jonction p-n des microfils GaN coeur-coquille</b>                            | <b>134</b> |
| 5.6.1      | Principe du contraste de tension des électrons secondaires   | 134        |
| 5.6.2      | Contraste de tension des électrons secondaires dans les microfils GaN coeur-coquille   | 137        |
| 5.6.3      | Niveaux de dopage donneur et accepteur dans les microfils GaN coeur-coquille   | 138        |
| 5.6.4      | Comparaison des valeurs déterminées par le courant induit par faisceau électronique et le contraste de tension des électrons secondaires | 141        |
| 5.6.5      | Discussion sur les niveaux de dopage donneur et accepteur  | 142        |
| <b>5.7</b> | <b>Conclusion du chapitre</b>  | <b>143</b> |

---

Dans la première partie du manuscrit, nous avons détaillé les étapes de croissance et leurs impact sur les propriétés électriques de  $\mu$ fils n-GaN. Dans cette seconde partie de manuscrit, la structure filaire est complétée brique par brique pour finalement réaliser une LED à base de  $\mu$ fils GaN coeur-coquille. Dans ce chapitre, on présente l'étude d'une jonction p-n coeur-coquille pour en apprendre plus sur le dopage de type p dans les fils. Finalement, la zone active InGaN/GaN sera ajoutée dans le chapitre 6 et les propriétés électro-optiques de la LED seront étudiées.

## 5.1 Introduction

Les dispositifs à base de fils sont une approche prometteuse pour réaliser les dispositifs électriques et optoélectroniques. En effet, ils cumulent intrinsèquement des avantages tels qu'une faible empreinte sur le substrat et une meilleure relaxation des contraintes [Qian et al., 2005, Li et al., 2006b, Koester et al., 2011, Gutsche et al., 2012, Lu et al., 2013, Nguyen et al., 2013, Dey et al., 2013, Kempa et al., 2013]. Cela permet notamment la croissance sur des substrats à fort désaccord de maille ou écart dans le coefficient de dilatation thermique comme le Si.

Les fils offrent également des degrés de liberté supplémentaires pour la croissance d'hétérostructures avec par exemple la croissance sélective sur certaines facettes des fils [Kempa et al., 2013]. De plus, ces structures peuvent être de géométrie axiale ou radiale ou bien même combiner les deux dans une géométrie coeur-coquille (fig.1.17 dans l'état de l'art). Un design approprié des niveaux de dopage et des compositions d'alliages dans les deux directions au sein d'un fil unique offrent également des possibilités nouvelles par rapport aux couches planaires [Qian et al., 2005, Koester et al., 2011, Bavencove et al., 2011a, Kempa et al., 2013, Dey et al., 2013, Nguyen et al., 2013, Ra et al., 2014].

Des jonctions p-n filaires à géométrie axiale [Gutsche et al., 2012, Nguyen et al., 2013, Ra et al., 2014] ou radiale [Qian et al., 2005, Koester et al., 2011, Bavencove et al., 2011a][Jacopin et al., 2012, Salomon et al., 2013] ont déjà été publiées. Elles représentent la brique de base des dispositifs optoélectroniques. Les fils étudiés dans cette thèse possèdent la géométrie coeur-coquille illustrée en figure 5.1. Une jonction p-n tridimensionnelle (3D) existe dans ces structures où le coeur de type n est recouvert d'une coquille p à la fois sur les flancs ainsi qu'au sommet. Le grand facteur de forme de la structure ainsi créée augmente la surface de la région active. Dans les LEDs, cela devrait atténuer l'effet du "droop" en réduisant les densités de courant au niveau de la jonction. Dans les cellules solaires, une augmentation de la quantité de lumière absorbée est espérée. L'utilisation des facettes latérales du fil pour l'émission de lumière est également prometteuse. Ces facettes correspondent au plan m non polaire. Elles sont alors des supports de choix pour l'épitaxie de puits quantiques dont l'émission de lumière n'est pas entravée par les effets de polarisation présents le long de l'axe c dans les matériaux III-N [Qian et al., 2005, Koester et al., 2011, Jacopin et al., 2012, Ra et al., 2013, Ra et al., 2014].

Comme dans le cas de l'épitaxie planaire, la mesure des propriétés telles que les niveaux de dopage et les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires/excitons est essentielle pour fabriquer des dispositifs optoélectroniques efficaces. Les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires dans des fils ont été sondées en utilisant différentes méthodes comme la CL [Hwang et al., 2011, Gustafsson et al., 2010, Caneau et al., 2011], le courant induit par faisceau électronique (EBIC) [Allen et al., 2008, Gutsche et al., 2012], la spectroscopie de photocourant résolue en temps (SPCM) [Graham et al., 2011], le SPCM combiné à la microscopie optique en champ proche (SNOM) [Kelzenberg et al., 2008, Dan et al., 2011, Gu et al., 2006], une approche combinant SNOM et microscopie à force atomique (AFM) [Baird et al., 2011], ou la microscopie optique ultra-rapide [Seo et al., 2012]. Cependant, aucune étude de la longueur de diffusion n'a été publiée sur des structures filaires à jonction p-n de type coeur-coquille en GaN.

Les propriétés électriques d'une coquille dopée p ont été récemment mesurées dans un nanofil InP en utilisant une mesure d'effet Hall sur nanofil unique [Storm et al., 2012]. Les mesures électriques du p-GaN filaire sont inexistantes dans la littérature. Ce n'est

pas surprenant, car l'obtention d'un dopage p efficace est une difficulté connue dans GaN avec l'étape de recuit d'activation supplémentaire dans le cas d'une épitaxie par MOVPE. Des mesures d'EBIC révélant la structure coeur-coquille de fils GaN ont été présentées<sup>1</sup>

Les interrogations liées à la réalisation du dopage p dans nos fils GaN coeur-coquille sont multiples :

- Est-ce qu'une jonction p-n est réalisée avec succès ?
- Où se situe-t-elle dans cette géométrie 3D ?
- Est-elle abrupte ?
- Est-ce que les dopants Mg sont activés électriquement pour former un matériau p-GaN avec une grande quantité de trous disponibles ?
- Quelles sont localement les niveaux de dopages accepteur et donneur à proximité de la jonction ?
- Quelles sont les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires/excitons à proximité de la jonction ?

Dans ce chapitre, je vais présenter une approche expérimentale qui permet de répondre à ces questions par imagerie de la jonction. Il s'agit d'étudier par des techniques de microscopie électronique un fil coeur-coquille clivé en deux. En raison de leur géométrie en 3D, le plein potentiel des dispositifs filaires coeur-coquille repose en effet sur une analyse résolue spatialement à l'échelle nanométrique [Parkinson et al., 2013, Riley et al., 2013, Howell et al., 2013].

Je décris d'abord la structure étudiée et présente le processus d'intégration en dispositif. Puis des résultats de caractérisation structurale par CL seront décrits. Ensuite, je présente les techniques de microscopie à sonde électronique utilisées sur des fils clivés pour imager la jonction 3D. Dans ces fils clivés, l'EBIC permet de vérifier dynamiquement l'activation des dopants Mg dans p-GaN ainsi que de délimiter spatialement la jonction p-n. La possibilité de mesurer à la fois la longueur de diffusion des porteurs minoritaires/excitons et la largeur de désertion est également illustrée. Enfin, le contraste de tension des électrons secondaires ("*secondary electron voltage contrast*" ou SEVC) est utilisé pour décrire le potentiel électrostatique au voisinage de la jonction. En utilisant la théorie classique de la jonction p-n abrupte, les niveaux de dopage donneur et accepteur proches de la jonction p-n sont évalués et comparés aux niveaux de dopage déduits des résultats EBIC. Les descriptions des expériences et les modèles nécessaires à la compréhension de ces caractérisations sont introduits au fur et à mesure du chapitre.

## 5.2 Structure des jonctions p-n en microfils GaN coeur-coquille

### 5.2.1 Croissance des jonctions p-n en microfils GaN coeur-coquille

Chaque fil GaN coeur-coquille comprend une jonction p-n. Tout d'abord une structure dopée de type n similaire à celle décrite au chapitre 2 coeur1/coeur2/coquille est formée en utilisant la croissance MOVPE sans catalyseur [Koester et al., 2010, Chen et al., 2010], soit sur un substrat GaN auto-porté de polarité N (échantillon #1-GaN), soit sur substrat

---

1. J. Ledig, "*Local electrical characterization of single LED structures*" (2011), présentation dans le cadre du projet européen SMASH.

n-Si (100) (échantillon #2-Si). Comme le montre la figure 5.1c, une croissance localisée grâce à un masque de SiN a été utilisée pour faire croître le coeur des fils avec un rayon choisi dans la gamme de 500-1200 nm (défini comme étant la longueur du côté de l'hexagone) et une hauteur totale choisie dans la gamme 5-10  $\mu\text{m}$ . Une coquille de type p GaN:Mg est déposée sur les flancs et le sommet formant respectivement une jonction radiale et axiale. Les sources de III-V sont le triméthylgallium (TMG) et  $\text{NH}_3$ , alors que les gaz  $\text{SiH}_4$  et  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  sont les précurseurs permettant le dopage n (respectivement p). Enfin, sauf indication contraire, un recuit ex-situ pour activer les dopants Mg est effectué.

Pour étudier le dopage p dans les fils de GaN, une première idée est de faire croître directement des fils GaN:Mg et d'appliquer les méthodes décrites pour le dopage n. Néanmoins, les conditions de croissance des fils sont basées sur l'emploi d'un fort flux de  $\text{SiH}_4$  qui empêche toute obtention d'un dopage de type p. De plus, la croissance filaire est obtenue pour des ratios V/III très faibles ( $\approx 50$ ) qui ne correspondent pas aux conditions de croissance de la coquille de type p ( $\approx 1000-10000$ ). Il serait alors inutile de mesurer un matériau formé dans des conditions différentes. Pour déterminer les propriétés du p-GaN, il faudra donc utiliser des méthodes de caractérisation adaptées à la géométrie coeur-coquille.

### 5.2.2 Structure des échantillons

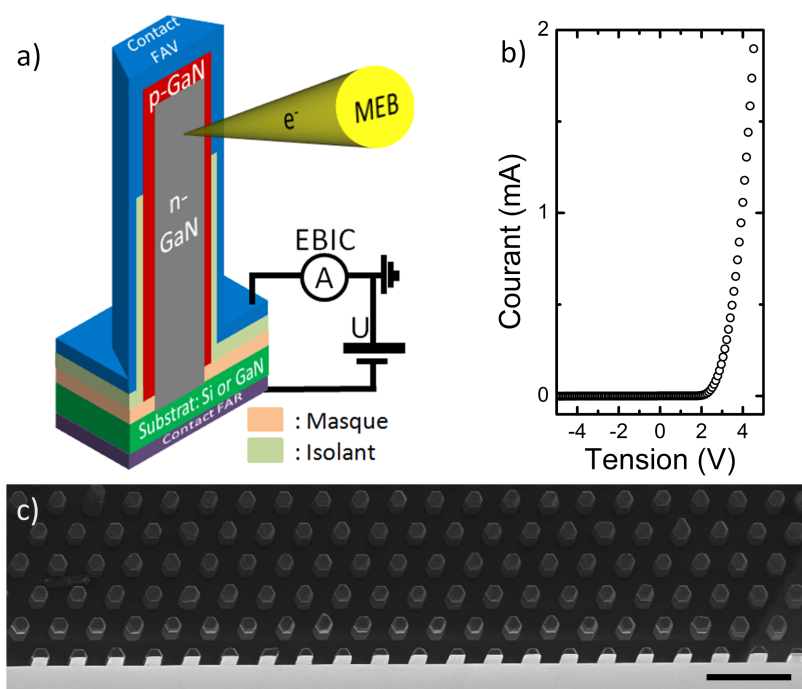


FIGURE 5.1 – a) Schéma d'un fil clivé après les étapes technologiques permettant les mesures basées sur une sonde électronique. b) Caractéristiques courant-tension de l'échantillon #2-Si. c) Image MEB vue de dessus obtenue après clivage de  $\mu$ fils de GaN de l'échantillon #1-GaN (échelle 20 $\mu\text{m}$ ).

Afin d'utiliser les techniques EBIC et SEVC, des contacts électriques sont nécessaires pour connecter électriquement la jonction p-n. Le procédé de contact a été développé au

sein du laboratoire commun Aledia/CEA. Un contact face avant (FAV) à base d'ITO est déposé de manière conforme sur la coquille p-GaN des fils. Un contact face arrière (FAR) à base de Ti permet l'injection de courant directement par le substrat conducteur (GaN ou Si). Les dispositifs comprennent alors des fils en parallèle (typiquement 100-10000). La structure obtenue après ces étapes technologiques est schématisée sur la figure 5.1a. Contrairement aux mesures réalisées au chapitre 2, il n'est pas nécessaire de connecter un fil unique. Une caractéristique I-V typique d'un dispositif (environ 100 fils) de l'échantillon #2-Si démontre une rectification claire des jonctions p-n (fig.5.1b).<sup>2</sup>

Pour profiter de la résolution spatiale de la microscopie électronique sur des structures coeur-coquille, il est nécessaire de "faire apparaître" la jonction, préalablement enterrée sous la coquille. Nous avons remarqué qu'après les procédés technologiques, un clivage manuel permettait statistiquement d'obtenir des fils clivés en deux comme illustré par une vue MEB de dessus (fig.5.1c). L'amélioration du maintien mécanique obtenue grâce aux dépôts successifs facilitent le clivage. Cette technique fonctionne à la fois sur les substrats GaN et sur les substrats Si.

### 5.2.3 Propriétés optiques

Des mesures de CL à basse température ont tout d'abord été réalisées sur ces fils clivés pour déterminer leurs propriétés de luminescence. La mesure est réalisée dans un MEB FEI Inspect F50 (effet de champ de type Schottky) situé à l'Institut Néel sous la responsabilité de Fabrice Donatini. Il est équipé d'un système de CL et d'une platine refroidie à l'hélium liquide. Pour cette mesure, le courant de faisceau est de 20 pA, la tension d'accélération de 5 keV et la température maintenue à 10 K. A 5 keV, 90 % de l'énergie du faisceau est déposée dans un rayon de 30 nm. Le bord de bande apparaît clairement à 3,47 eV (357 nm) et provient de n-GaN. Il s'agit de l'exciton lié sur un donneur neutre. La transition dominante à 3,27 eV (379 nm) est attribuée à la recombinaison donneur-accepteur (DAP) dans p-GaN. Comme souvent observé sur les couches planaires, celle-ci est accompagnée de deux répliques décalées vers les basses énergies et espacées chacune de 91 meV, l'énergie du phonon  $A_1(\text{LO})$  dans le GaN [Morkov, 2008].

Il a été montré que le signal de CL à basse température (10 K) était sensible à la présence d'un champ électrique existant à proximité d'un contact Schottky dans les nanofils de ZnO, et cela a été utilisé pour mesurer la longueur de diffusion des excitons et la largeur de la zone de désertion [Hwang et al., 2011]. Il est cependant difficile d'appliquer facilement cette méthode sur les jonctions p-n en GaN. En effet, à 10 K, le matériau p-GaN est isolant en raison de la profondeur de l'accepteur Mg alors qu'à température ambiante la luminescence de DAP s'affaiblit considérablement à mesure que les accepteurs deviennent thermiquement ionisés [Zhou et al., 2013]. Plutôt que d'utiliser la CL, des mesures d'EBIC ont été ainsi employées pour cartographier le champ électrique. On décrit maintenant le principe de cette technique.

---

2. La mesure est réalisée en injection continue grâce à un sourcemètre Keythley 2611.

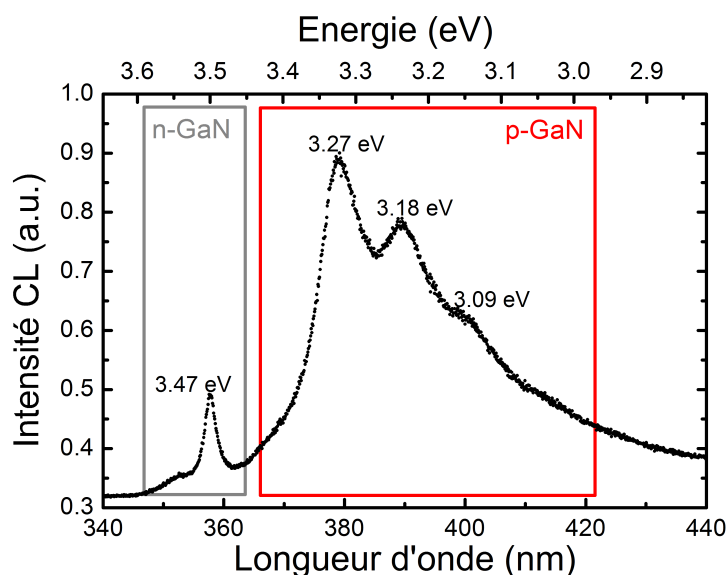


FIGURE 5.2 – Spectre de cathodoluminescence obtenu à 10 K sur tout un fil clivé.

## 5.3 Localisation de la jonction p-n dans les microfils GaN coeur-coquille

### 5.3.1 Principe de la mesure du courant induit par faisceau électronique

Deux configurations de mesure EBIC existent (fig.5.3a et fig.5.3b). Elles sont adaptées aux dispositifs possédant intrinsèquement une région de collecte de charge, c'est à dire typiquement une jonction p-n ou Schottky. En effet, lorsqu'une paire électron-trou (ou un exciton) entre dans une région où un champ électrique est présent (respectivement suffisant), il y a séparation de l'électron et du trou sous l'action du champ, donnant lieu à un courant (EBIC). Cette méthode était originellement employée en microélectronique sur Si puis a connu un regain d'attention pour les dispositifs optoélectroniques fondés sur les alliages II-VI et III-V [Vanzi et al., 2013]. L'EBIC est similaire au photocourant émanant d'un photo-détecteur à la différence que les photons incidents sont remplacés par le faisceau électronique. Puisque le faisceau d'électrons est localisé, on peut alors réaliser des cartographies représentant l'activité du champ électrique dans l'échantillon et la diffusion des porteurs minoritaires/excitons.

L'imagerie est réalisée selon plusieurs géométries : en vue de plan (fig.5.3a et fig.5.3c) ou en coupe transversale (fig.5.3b et fig.5.3d), ce qui ne fournit pas les mêmes informations. En imagerie en vue de plan où la jonction est enterrée, l'imagerie s'appuie sur les variations du contraste EBIC. Un signal constant d'EBIC indique une jonction homogène alors que des zones localisées avec un signal plus faible sont signes de recombinaisons (radiative ou non-radiatives) accrues dans cette région [Wallace et al., 2014]. Les points noirs de la figure 5.3c sont par exemple attribués par l'auteur à des dislocations traversantes, siège de recombinaisons non-radiatives [Parish, 2006]. Dans le cas d'une coupe transversale, l'accès direct à la jonction révèle le champ électrique. Les images d'EBIC permettent rapidement d'obtenir des informations cruciales mais qualitatives sur l'activité électrique

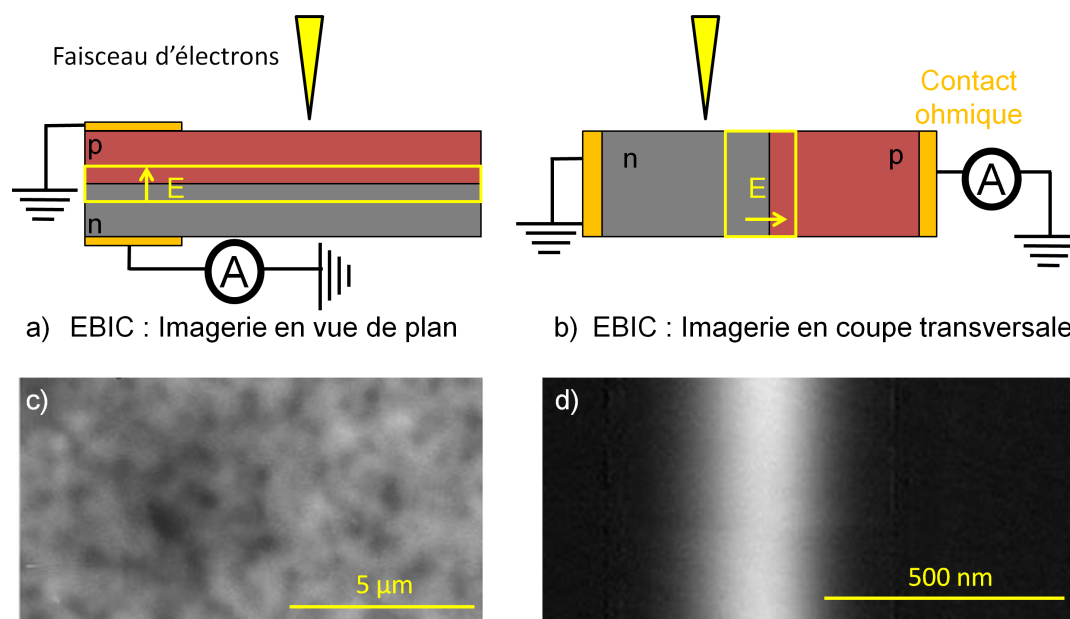


FIGURE 5.3 – Configurations d'imagerie EBIC en vue de plan (a et c [Parish, 2006]) et en coupe transversale (b et d [Parish, 2006]). La coupe transversale fournit un accès direct à la jonction.

de la jonction et la présence de défauts électriquement actifs.

En revanche, une analyse quantitative du signal d'EBIC est nécessaire pour déterminer les propriétés du semi-conducteur comme la largeur de désertion et les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires/excitons dans le cas d'une jonction p-n. Pour déterminer ces propriétés, la simulation du profil d'EBIC nécessite une modélisation du volume d'excitation (détaillé dans la section 5.5.1).

Dans les dispositifs à fils coeur-coquille, la configuration immédiate est toujours celle vue de plan. Le signal EBIC prouve alors la présence d'une jonction p-n fonctionnelle à condition que le fil soit électriquement connecté. Cela a été publié dans des jonctions coeur-coquille en Si [Yu et al., 2013]. La figure 5.4a le montre également dans nos fils puisque des zones sans signal EBIC apparaissent là où il n'y pas de continuité électrique. Les images EBIC (figure 5.4b et d) démontrent la présence d'une jonction radiale. Cependant ce sont seulement les fils clivés au premier rang (figure 5.4d) qui révèlent également l'existence d'une jonction axiale au sommet du fil.

La connaissance de la distribution de porteurs en excès est essentiel pour comprendre la collecte de charge. Sous cet angle d'incidence, les porteurs en excès générés dans le contact métallique ne donne pas de signal EBIC. L'approche fil clivé correspond à la configuration coupe transversale décrite précédemment. Ainsi, on voit facilement la présence d'une coquille p-GaN également sur le sommet du fil, ce qui démontre l'existence d'une jonction axiale.

### 5.3.2 Cartographie de la jonction coeur-coquille

Dans cette partie, on démontre que les mesures EBIC et SEVC permettent de localiser la jonction p-n 3D. La figure 5.5 montre à nouveau la structure coeur-coquille avec ses



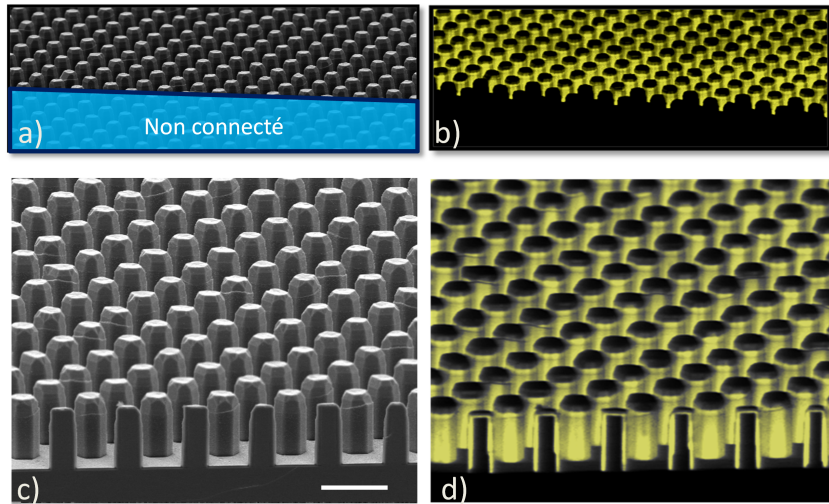


FIGURE 5.4 – Images MEB d’une assemblée de fils de l’échantillon #1-GaN (a et c) et les images EBIC correspondantes (b et d) (échelle 10  $\mu\text{m}$ ). Sur c) et d) les fils du premier rang sont clivés, révélant la jonction enterrée.

jonctions p-n radiale (plan m) et axiale (plan c) et les résultats d’EBIC et SEVC.

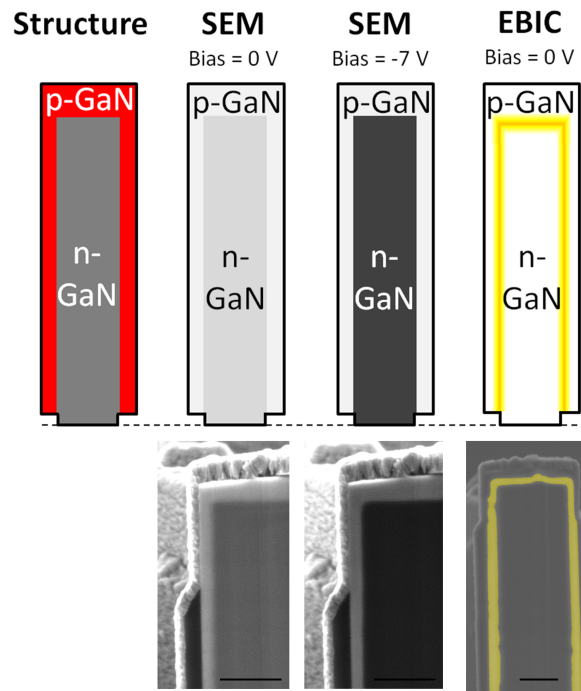


FIGURE 5.5 – Structure schématisée d’un fil coeur-coquille clivé. Les deux schémas (en haut) et les images MEB (en bas) illustrent l’augmentation du contraste par polarisation de la jonction en inverse. L’imagerie MEB permet à la fois de délimiter la jonction 3D et de cartographier le potentiel électrostatique à proximité de la jonction. Le schéma (en haut) et l’image expérimentale (en bas) d’EBIC montre une autre manière d’observer la jonction 3D en cartographiant le champ électrique. Echelle : 1  $\mu\text{m}$  dans toutes les images.

Une image d’EBIC est illustrée schématiquement (en haut) et expérimentalement (en bas). La jonction p-n 3D est cartographiée par cette technique. En effet, le signal d’EBIC

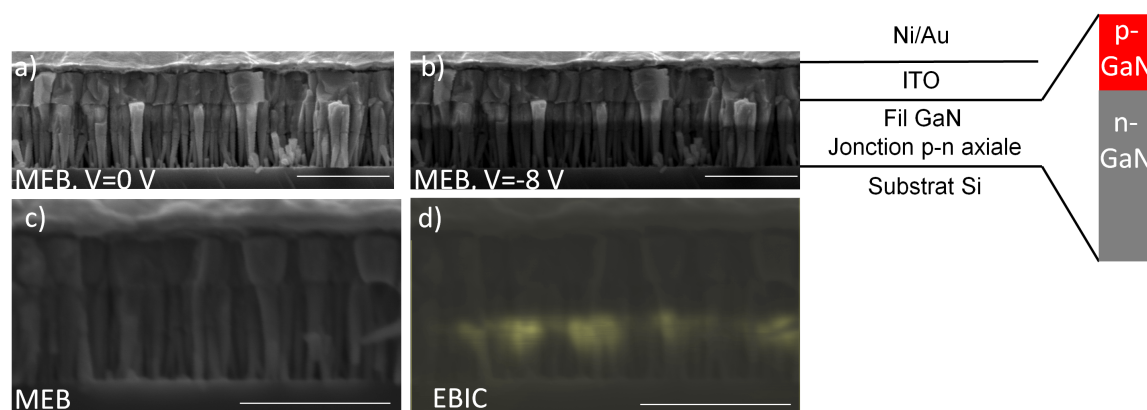


FIGURE 5.6 – Contraste d'électrons secondaires d'un dispositif LED à base de nanofils en géométrie axiale épitaxiés par MBE soumis à une tension de polarisation de a) 0 V et b) -8 V. c) Image MEB et d) EBIC du même dispositif. Toutes ces images ont la même barre d'échelle de  $1\mu\text{m}$ .

provient en première approximation des zones où un champ électrique existe dans la structure. Dans une jonction p-n, il s'agit de la zone de désertion située de part et d'autre de la jonction métallurgique (modélisée dans la section 5.3.3). La jonction p-n 3D est également délimitée grâce aux images MEB par SEVC utilisant le détecteur d'électrons secondaires Everhart-Thornley. La figure 5.5 représente schématiquement cet effet (en haut) et le démontre expérimentalement (en bas). Un contraste de rendement des électrons secondaires existe en effet entre n-GaN et p-GaN. Ce contraste est exacerbé quand on polarise en inverse la jonction (ici la tension appliquée vaut  $U = -7\text{ V}$ ). L'électrostatique de la jonction p-n importe donc pour expliquer pourquoi p-GaN apparaît toujours plus clair que n-GaN (modélisé dans la section 5.6.1). Cependant, une simple image SEVC permet déjà de déterminer l'épaisseur de p-GaN déposée sur les différents plans du fil et ainsi vérifier l'homogénéité de la croissance radiale.

Cette technique est applicable à d'autres échantillons à nanofils. La figure 5.6 montre que les deux techniques permettent également de délimiter la jonction p-n axiale dans un dispositif LED nanofil obtenu par MBE.<sup>3</sup>

Les techniques EBIC et SEVC démontre l'existence d'une jonction p-n dans des structures filaires. Pour tirer plus de renseignements des signaux EBIC et SEVC, une modélisation fondée sur l'électrostatique d'une jonction p-n abrupte va être utilisée. On rappelle ci-dessous succinctement la théorie correspondante.

### 5.3.3 Théorie de la jonction p-n abrupte

On considère une jonction p-n abrupte dans un matériau non dégénéré avec l'hypothèse de désertion complète des porteurs libres dans la zone de désertion. A l'équilibre (fig.5.7), une zone de désertion composée uniquement de charges fixes suit l'équation de neutralité :

$$N_a \times W_p = N_d \times W_n \quad (5.1)$$

3. Échantillon réalisé dans le cadre des thèses de Gabriel Tourbot (croissance) et Anne-Laure Baven-cove (caractérisation), résultant d'une collaboration entre le CEA-LETI et le CEA-INAC.

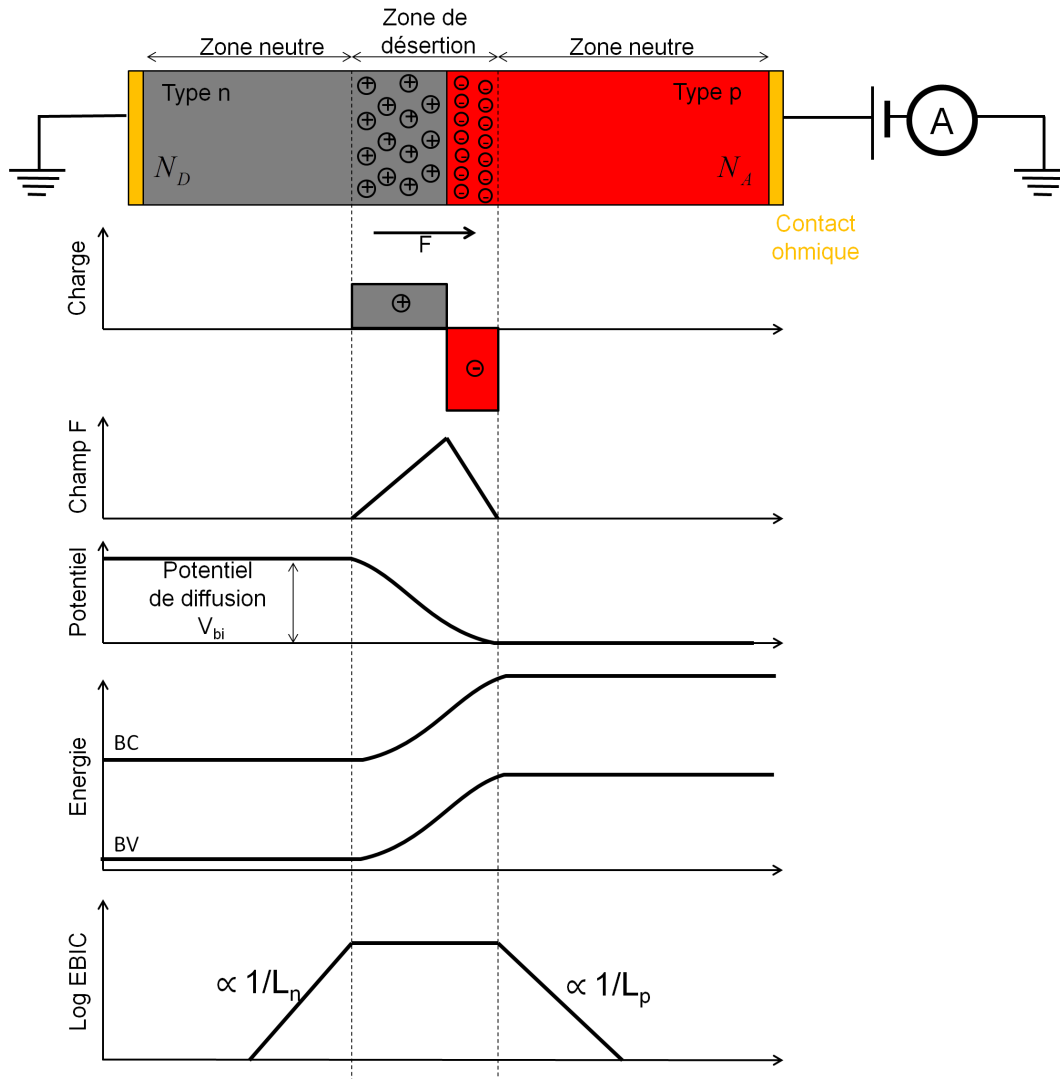


FIGURE 5.7 – Répartition spatiale au sein de la jonction de la densité volumique de charges, du champ électrique  $F$ , du potentiel, des bandes d'énergies et du courant EBIC (échelle log).

où  $W_n$  ( $W_p$ ) est la largeur de désertion côté n (respectivement p) et  $N_a$  ( $N_d$ ) les niveaux de dopage accepteur (donneur). La largeur de désertion totale  $W$  vaut  $W = W_n + W_p$ . Le champ électrique  $F$  et le potentiel  $\phi$  sont calculés au sein de la structure à partir de l'équation de Poisson en 1D et de l'hypothèse que le champ électrique est négligeable dans les zones neutres :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{\rho}{\epsilon_{GaN}} \quad (5.2)$$

où  $\epsilon_{GaN} = 9 \times \epsilon_0$  la permittivité du GaN, et  $\rho$  la densité volumique de charge.

A partir de cette équation, on peut montrer que la largeur de zone de désertion s'écrit :

$$W = \left[ \frac{2\epsilon_{GaN}(V_{bi} - U)}{q} \times \frac{1}{N_{eff}} \right]^{1/2} \quad (5.3)$$

où la tension appliquée est  $U$ (V), le niveau de dopage effectif  $N_{eff} = \frac{N_a N_d}{N_a + N_d}$ ,<sup>4</sup> et  $V_{bi}$

4. Les niveaux de dopage indiqués doivent être interprétés comme des niveaux nets de dopage tenant

$= \frac{k_b T}{q} \times \ln\left(\frac{n \times p}{n_i^2}\right)$  le potentiel de diffusion et où  $k_b$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température (en K) et  $n_i = 1,9 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-3}$  la concentration de porteur intrinsèque du GaN. On peut noter que  $V_{bi} \approx 3,2 \text{ eV}$  pour  $n = p \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et varie peu avec le dopage.

## 5.4 État d'activation des dopants Mg dans le p-GaN

Maintenant que le lien entre largeur de désertion et niveaux de dopage a été rappelé dans le cas d'une jonction p-n abrupte, nous montrons comment une mesure d'EBIC permet de vérifier l'activation des dopants Mg dans p-GaN.

L'échantillon #1-GaN présenté sur la figure 5.8 n'a pas été recuit ex-situ pour activer les dopants Mg. En conséquence, le signal EBIC sur les fils clivés est présent dans tout le p-GaN ( $\approx 500 \text{ nm}$ ). En utilisant l'équation 5.3, le niveau de dopage dans le p-GaN non recuit ex-situ est estimé inférieur à  $N_a = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , en supposant  $N_d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

La figure 5.8a représente le schéma d'une jonction coeur-coquille où la région supérieure définie par le rectangle noir a été plus intensément irradiée par le faisceau électronique que le reste du fil. En conservant les mêmes paramètres d'imagerie ( $E_b = 5 \text{ keV}$ ,  $I_b = 50 \text{ pA}$ ), l'augmentation de la dose à la valeur typique de  $10^4 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  (zone de l'image  $\approx 4 \mu\text{m}^2$ ) a permis d'observer l'activation dynamique des dopants Mg sur une échelle de temps de quelques secondes. Sur la figure 5.8b, la cartographie EBIC après exposition complète de la région définie par le rectangle noir révèle un signal EBIC beaucoup plus localisé dans la région exposée.

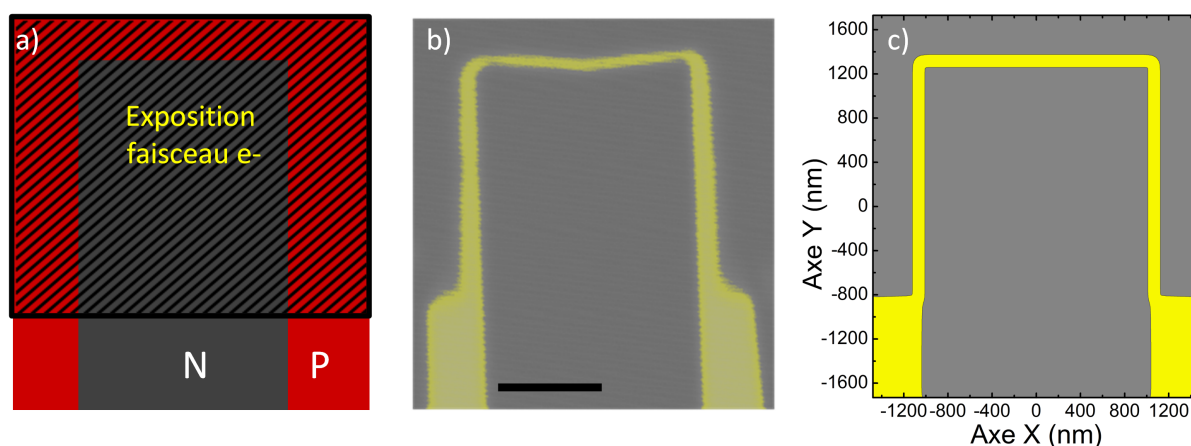


FIGURE 5.8 – a) Schéma d'un fil coeur-coquille où la partie supérieure du fil est soumise à une exposition supplémentaire par le faisceau d'électrons. b) L'image EBIC montre que les dopants Mg ont été activés dans la partie supérieure car le signal EBIC est plus localisé (échelle  $1 \mu\text{m}$ ). c) Simulation du champ électrique où le coeur n est dopé à un niveau  $N_d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  alors que le dopage p de la coquille vaut  $N_a \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (région non activée) et  $N_a \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (région activée).

Puisque le signal EBIC cartographie en première approximation le champ électrique compte de la compensation. Ici  $N_d = N_{d,n} - N_{a,n}$  où  $N_{d,n}$  ( $N_{a,n}$ ) est la densité de donneurs (accepteurs) du côté n. C'est défini similairement pour  $N_a$  côté p.

existant dans la zone de désertion de largeur  $W$ , un plus grand niveau de dopage accepteur à niveau de dopage donneur constant mène à une augmentation de  $N_{eff}$ . En utilisant l'équation 5.3, il est clair que  $W$  diminue à mesure que  $N_{eff}$  augmente. Le signal étroit d'EBIC dans la zone exposée met en évidence l'activation des dopants Mg induite par le faisceau, avec pour conséquence une augmentation du dopage de type p.

La figure 5.8c est une simulation utilisant le logiciel NextNano++<sup>5</sup> du champ électrique dans une telle structure où le dopage du coeur  $N_d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  est constant alors que le dopage de la coquille est  $N_a = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  pour la région non activée et  $N_a = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour la région activée par LEEBI ("*low-energy electron beam irradiation*"). La simulation ne tient pas compte de la diffusion des porteurs minoritaires/excitons à proximité de la zone de désertion, qui contribue à la largeur apparente du signal EBIC. La simulation reproduit bien l'impact de deux dopages différents côté p. L'écart entre la simulation et l'expérience à la frontière entre la région activée et non activée pourrait être attribuée aux effets de diffusion.

L'obtention d'un dopage de type p dans GaN a été historiquement un défi de taille. Au cours de la croissance MOVPE de couches dopées au Mg, il a été montré que de l'hydrogène est incorporé en site interstitiel, créant un complexe H-Mg qui passive l'accepteur [Nakamura et al., 1991, Götz et al., 1996]. Cette incorporation d'hydrogène apparaît même nécessaire pour atteindre une forte incorporation de Mg [Castiglia et al., 2011]. Ce problème retarda notamment le développement des dispositifs bipolaires jusqu'au début des années 1990 et la découverte de l'activation par faisceau électronique (historiquement appelé LEEBI) [Amano et al., 1989] et un peu plus tard par recuit thermique [Nakamura et al., 1994]. Ce fut une étape clé pour le développement de dispositifs bipolaires en GaN comme les LEDs.

Grâce à l'approche fil clivé, la caractérisation EBIC est donc efficace pour vérifier l'activation des dopants Mg dans les fils formés par MOVPE et contrôler de façon dynamique le processus d'activation. Puisque les conditions de croissance de p-GaN en fil diffèrent de celles de couches planaires sur saphir, il est important d'avoir un outil pour vérifier l'efficacité du recuit d'activation des dopants Mg, d'autant plus que la technique SIMS n'est pas applicable aux fils en géométrie coeur-coquille. On va ci-après déterminer d'autres propriétés de semi-conducteur grâce à la modélisation des profils d'EBIC.

## 5.5 Longueur de diffusion et largeur de la zone de désertion dans les fils GaN coeur-coquille

### 5.5.1 Modélisation du courant induit par faisceau électronique

#### 5.5.1.1 Conditions d'injection

**Calcul de l'injection.** Le signal d'EBIC dépend du faisceau d'électrons incident car ses propriétés (énergie  $E_0$  et courant  $i_B$ ) déterminent la répartition spatiale de l'énergie déposée par les électrons. Cette énergie déposée est proportionnelle à la densité volumique de porteurs en excès  $\Delta n, p$  engendrée dans le matériau. Ces porteurs en excès vont donner lieu à des paires électron-trou ou à des excitons. Par souci de simplicité, nous parlerons seulement de paires électron-trou par la suite et préciserons quand une différenciation

5. <http://www.nextnano.de/> développé au Walter Schottky Institute.

s'impose. Un modèle de référence pour calculer le nombre de paires électron-trou a été proposé par Newbury *et al.* [Newbury *et al.*, 2003] :

$$\Delta n, p = \frac{E_0(1-n)}{V} \times \frac{1}{3E_g} \times \frac{i_B \times \tau}{q} \quad (5.4)$$

où  $n = 0,176$  [Parish, 2006] est le coefficient de rétro-diffusion,  $\tau$  est le temps de vie incluant les recombinaisons radiative et non radiative (cf section 2.3.1.3) et  $E_g$  le gap du GaN. Dans ce modèle,  $\frac{E_0(1-n)}{V}$  est l'énergie déposée par le faisceau dans le volume d'interaction  $V$ . Il est ensuite considéré qu'un électron du faisceau aura cédé une énergie moyenne valant  $3 \times E_g$  pour chaque paire électron-trou créée. Cette énergie moyenne permet de ne pas traiter en détail les nombreuses interactions électron-matière. Enfin la pondération par  $\frac{i_B \times \tau}{q}$  permet de relier l'énergie à la densité de porteurs en excès.

Pour avoir une estimation du volume d'excitation  $V$ , on utilise le diamètre Kanaya-Okayama  $D_{K-O}$  [Kanaya and Okayama, 1972] défini comme :

$$D_{K-O} = \frac{27,6 \times A \times (E_0)^{1,67}}{Z^{0,89} \times d} \quad (nm) \quad (5.5)$$

où  $\langle A \rangle = 41,5$  g/mol est la masse atomique moyenne dans GaN,  $\langle Z \rangle = 19$  le numéro atomique moyen,  $d = 6,15$  g/cm<sup>3</sup> la densité du matériau et  $E_0/q$  la tension d'accélération en kV. Il ressort que la résolution spatiale s'améliore à basse énergie de faisceau.

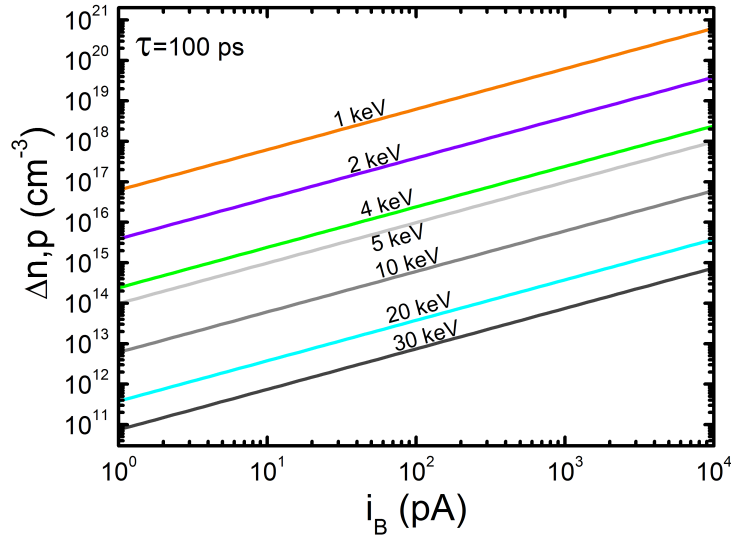


FIGURE 5.9 – Densité volumique de porteurs en excès  $\Delta n, p$  en fonction du courant de faisceau  $i_B$  pour différentes énergies de faisceau.

Une première estimation de  $\Delta n, p$  consiste à remplacer le volume d'excitation  $V$  par une sphère d'interaction dont le diamètre est  $D_{K-O}$ . On considère alors que la création de porteurs est homogène dans ce volume d'interaction. En choisissant une valeur  $\tau = 100$  ps, on trace  $\Delta n, p$  en fonction de  $E_0$  sur la figure 5.9. Un résultat contre-intuitif est que la densité de paires électron-trou engendrée diminue avec l'augmentation de l'énergie du faisceau  $E_0$ . En effet, alors que le nombre de paires varie linéairement avec  $E_0$ , le volume excité  $V$  varie en  $E_0^5$  car  $V \propto D^3$  avec  $D \propto E_0^{1,67}$ .

Une modélisation plus précise du volume d'interaction est possible en utilisant une simulation Monte-Carlo des trajectoires électroniques. Le logiciel CASINO simule l'énergie

absorbée par le matériau GaN, modélisé dans les simulations<sup>6</sup> uniquement par sa densité  $d = 6,15 \text{ g/cm}^3$ . Les figures 5.10a (vue de dessus) et 5.10b (vue de côté) représentent le résultat de la simulation pour un faisceau d'énergie 4 keV (énergie utilisée pour notre étude). Le point d'impact du faisceau est le point de départ du calcul de la distribution des électrons. La valeur de chaque région représente le pourcentage d'énergie non compris à l'intérieur de la région. Ces simulations quantifient spatialement la quantité d'énergie déposée dans le matériau. Les figures 5.10c et d sont des sommes cumulatives de l'énergie déposée en moyennant sur deux directions, en fonction de la troisième direction. Cela confirme que plus le faisceau est énergétique, plus le volume d'excitation est grand, que l'on considère la distribution radiale ou la variation en profondeur.

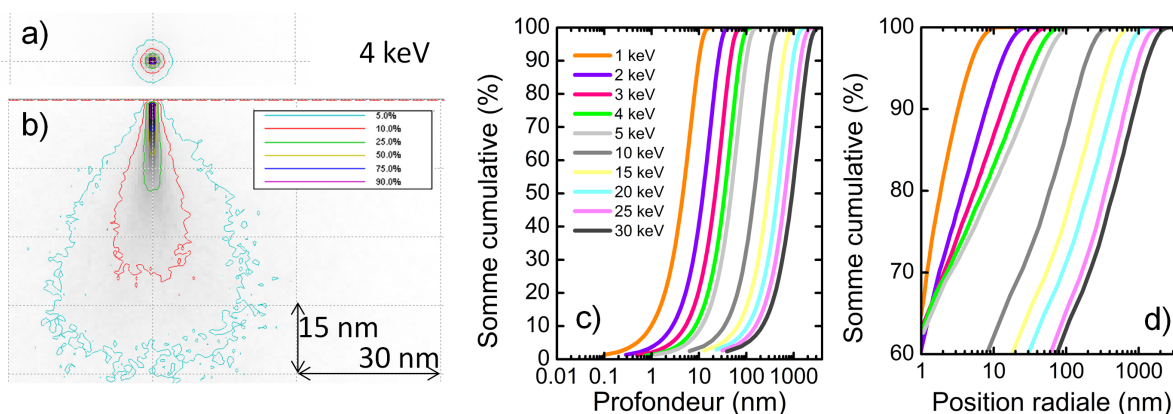


FIGURE 5.10 – Vue de dessus a) et en coupe b) de l'énergie absorbée dans GaN pour un faisceau de 4 keV en utilisant le logiciel CASINO [Drouin et al., 2007]. Les valeurs représentent le pourcentage d'énergie **non** compris dans la surface délimitée par la ligne. Somme cumulative de l'énergie déposée en fonction de la profondeur c) et la position radiale d) pour différents énergies de faisceau.

**Condition d'injection faible.** On cherchera à se placer dans des conditions d'injection faible pour les porteurs minoritaires. Cela signifie que la densité de porteurs minoritaires engendrés dans le matériau par le faisceau électronique est plus faible que la densité de porteurs majoritaires. Cela simplifie l'analyse des signaux d'EBIC car on mesure alors la diffusion provenant uniquement des porteurs minoritaires. De plus, on ne risque pas de saturer les pièges et d'ainsi changer le comportement du matériau. Dans le cas de l'injection forte, on risque également de modifier le diagramme de bande obtenu à l'équilibre [Nichterwitz and Unold, 2013]. La procédure pour démontrer que l'on travaille bien en condition d'injection faible est décrite en Annexe A.

### 5.5.1.2 Simulation du signal EBIC

Une fois créés, les porteurs minoritaires diffusent dans le matériau. L'équation de continuité qui régit une zone neutre bombardée par un faisceau électronique est [Donolato, 1994] :

$$D\nabla^2\Delta p(x, y, z) - \frac{1}{\tau}\Delta p(x, y, z) + g(x, y, z) = 0 \quad (5.6)$$

6. Dans ces simulation, on ne tient pas compte du caractère cristallin du matériau.

où  $\Delta p$  est la densité de porteurs minoritaires,  $D$  le coefficient de diffusion (en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $\tau$  le temps de vie des porteurs minoritaires et  $g(x,y,z)$  décrit la génération de porteurs minoritaires. Le premier terme représente la diffusion, le second décrit le processus de recombinaison (radiatif et non-radiatif) et le troisième terme correspond à la génération de porteurs en excès comme décrit précédemment.

Pour résoudre cette équation, nous allons suivre la démarche décrite par Bonard et Ganière [Bonard and Ganière, 1996] qui consiste à déterminer le profil de création de porteurs minoritaires dans le matériau et de calculer la probabilité de collection de ces porteurs. D'après la figure 5.12a, le dispositif est invariant par translation selon l'axe  $y$ . Après intégration selon cet axe, le problème est ramené à deux dimensions selon  $x$  et  $z$ . La génération de porteurs minoritaires par un faisceau en collision avec la surface en  $x = 0$  dans un volume  $dx dz$  s'écrit :

$$h(x, z) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}\sigma_x\sigma_z^3} \times \exp\left(-\frac{x^2}{\sigma_x^2}\right) \times z^2 \exp\left(-\frac{z}{\sigma_z}\right) dx dz \quad (5.7)$$

où  $\sigma_x$  et  $\sigma_z$  décrivent l'élargissement du faisceau dans le matériau. Parish *et al.* ont préconisé de déterminer ces paramètres grâce aux simulations Monte-Carlo présentées dans la section 5.5.1.1 [Parish and Russell, 2006]. A partir de simulations Monte-Carlo réalisées pour un faisceau d'énergie 4 keV, on détermine les paramètres d'élargissement en écrivant :

$$h(x, z) = k(x)j(z) \quad k(x) = A \exp\left(-\frac{x^2}{\sigma_x^2}\right) \quad \text{et} \quad j(z) = B z^2 \exp\left(-\frac{z}{\sigma_z}\right) \quad (5.8)$$

Après "linéarisation" de ces expressions (fig.5.11a et b), on déduit que, dans ce modèle, l'évolution selon  $x$  est plus fidèlement reproduite que la variation selon  $z$ . On détermine  $\sigma_x = 38$  nm et  $\sigma_z = 12$  nm.

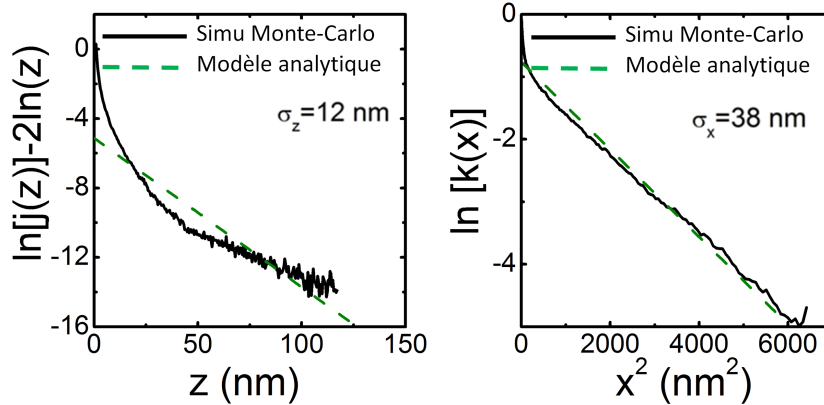


FIGURE 5.11 – Linéarisation selon a) l'axe  $x$  et b) selon  $z$  de la fonction représentant la densité d'énergie absorbée.

La même procédure est répétée pour des énergies de faisceau variant de 1 keV à 10 keV. Les résultats sont indiqués dans le tableau 5.1.

La résolution de l'équation de continuité en 2D fournit le courant d'EBIC le long de l'axe  $x$  [Bonard and Ganière, 1996] :

$$I_{EBIC}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{x} \int_0^{\infty} h(\tilde{x} - x, \tilde{z}) \varphi(\tilde{x}, \tilde{z}) d\tilde{z} \quad (5.9)$$



TABLE 5.1 – Paramètres d'élargissement du faisceau d'électrons en fonction de l'énergie du faisceau

| Energie (keV)   | 1   | 2   | 3   | 4  | 5  | 6  | 7  | 8   | 9   | 10  |
|-----------------|-----|-----|-----|----|----|----|----|-----|-----|-----|
| $\sigma_x$ (nm) | 5   | 12  | 23  | 38 | 55 | 74 | 95 | 118 | 150 | 166 |
| $\sigma_z$ (nm) | 1,7 | 4,5 | 7,1 | 11 | 17 | 23 | 27 | 37  | 44  | 52  |

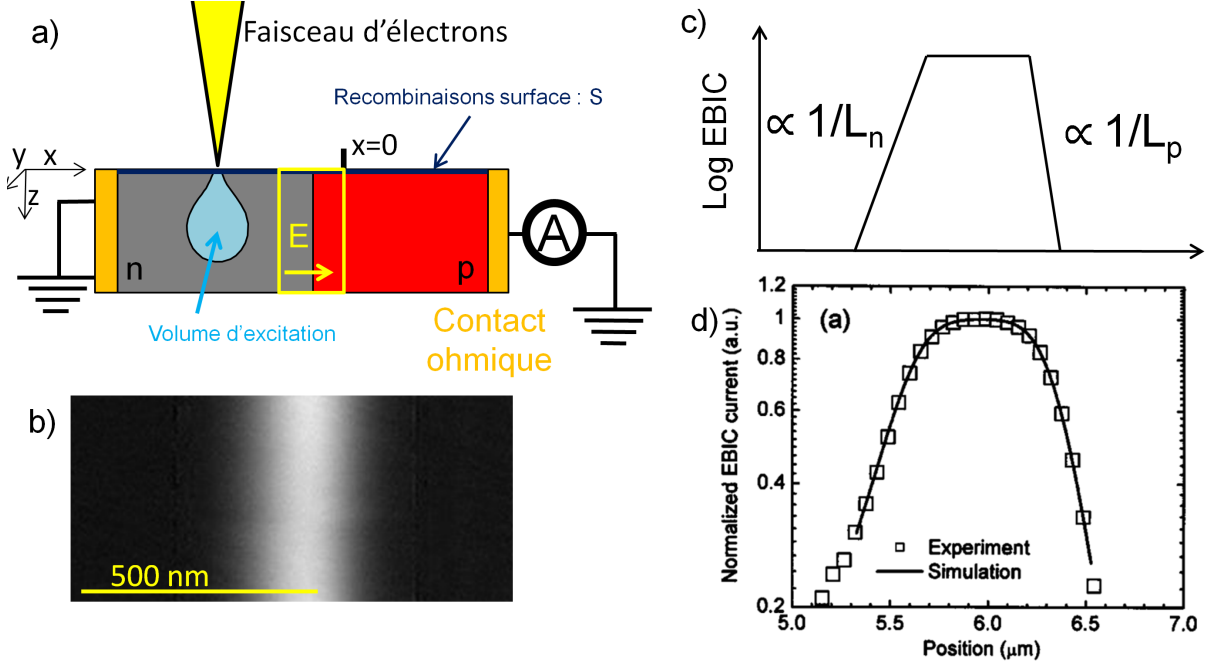


FIGURE 5.12 – a) Configuration d'une mesure EBIC avec b) l'image EBIC et c) le profil EBIC correspondant. d) Comparaison entre le modèle et le signal EBIC dans une jonction p-n composée d'un super-réseau InAs/GaSb [Li et al., 2004].

où  $\varphi$  est l'efficacité de collection des porteurs engendrés. Des conditions aux limites appropriées pour l'équation 5.6 doivent être définies pour calculer cette efficacité de collection, qui dépend donc de la géométrie étudiée. En vue de coupe transverse comme illustré sur la figure 5.12a, la condition aux limites à la surface s'écrit [Donolato, 1994] :

$$\frac{\partial p}{\partial z}\Big|_{z=0} = s \times p|_{z=0} \quad (5.10)$$

Ici,  $s$  est défini par  $s = \frac{v_s}{D}$  où  $v_s$  est la vitesse de recombinaison des porteurs minoritaires à la surface ( $\text{cm.s}^{-1}$ ). Elle comprend la recombinaison et le piégeage des porteurs minoritaires à la surface. En raison de la rupture de symétrie ou de la présence d'impuretés et de défauts, la recombinaison à la surface peut-être très différente de celle du matériau massif. Au niveau de la zone de désertion, la condition aux limites est [Donolato, 1994] :

$$p|_{x=0} = 0 \quad (5.11)$$

Cette équation repose sur l'hypothèse que toutes les paires électron-trou arrivant au niveau de la zone de désertion sont séparées puis collectées par le champ électrique et donnent lieu à un courant. Pour un exciton, une étape de dissociation est préalable au

processus de séparation/collection. La dissociation a lieu seulement si le champ électrique local est supérieur au champ d'ionisation de l'exciton (typiquement  $100 \text{ kV.cm}^{-1}$  dans le GaN).

Pour les porteurs créés dans la zone de désertion,

$$\varphi(x, z) = 1 \quad -W \leq x \leq 0. \quad (5.12)$$

Pour les porteurs créés dans la zone neutre côté n

$$\varphi(x, z) = \frac{2s_n}{\pi} \int_0^\infty \exp(-\mu(k, L_n)(x+W)) \times \frac{[\cos(kz) + (s_n/k)\sin(kz)]}{k^2 + s_n^2} dk \quad x \leq W. \quad (5.13)$$

Pour les porteurs créés dans la zone neutre côté p

$$\varphi(x, z) = \frac{2s_p}{\pi} \int_0^\infty \exp(-\mu(k, L_p)x) \times \frac{[\cos(kz) + (s_p/k)\sin(kz)]}{k^2 + s_p^2} dk \quad x \geq 0. \quad (5.14)$$

où  $\mu(k, L) = \sqrt{k^2 + 1/L^2}$ .

Si l'on néglige l'effet des recombinaison à la surface, la résolution de l'équation de continuité dans le cas le plus simple montre que le courant d'EBIC dans une zone neutre et éloignée d'une jonction est défini par :

$$I_{EBIC}(x) \propto \exp(-x/L) \quad \text{avec} \quad L = \sqrt{D\tau} \quad (5.15)$$

où L est la longueur de diffusion, D la diffusivité et  $\tau$  le temps de vie du porteur minoritaire/excitons.

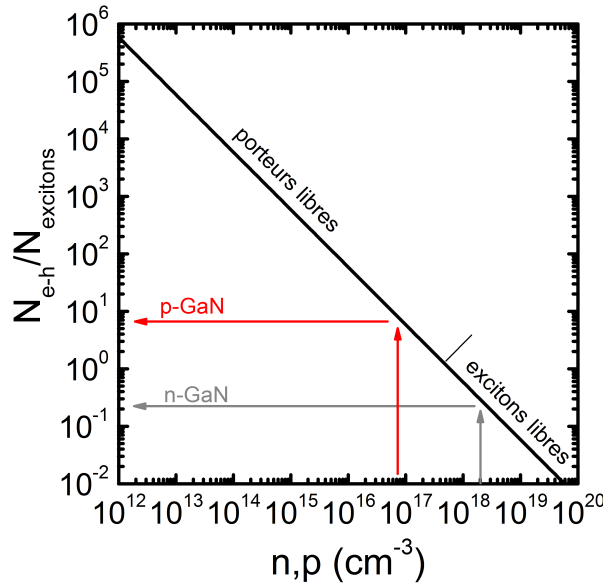


FIGURE 5.13 – Proportion de densité de porteurs  $N_{eh}$  et excitons  $N_{excitons}$  en fonction de la densité de porteurs dans le matériau.

**Longueur de diffusion.** La grande énergie de liaison de l'exciton ( $\approx 25 \text{ meV}$ ) du GaN rend possible l'existence simultanée des excitons libres et des paires électron-trou à température ambiante.

En étudiant la variation de photoluminescence en fonction de la puissance de l'excitation laser à différentes températures, une étude [Chen et al., 2006] montre que la recombinaison à température ambiante tire son origine à la fois des recombinaisons des paires électron-trou et des excitons libres. Les recombinaisons bande à bande seraient quand même majoritaires.

Une loi d'équilibre "*mass-action law*" peut être utilisé pour évaluer les concentrations relatives en paire électron-trou  $N_{e-h}$  et excitons libres  $N_{exciton}$  en fonction de la densité de porteurs de la couche [Im et al., 1997]. La figure 5.13 représente la proportion  $\frac{N_{e-h}}{N_{exciton}}$  en utilisant cette relation. En anticipant sur les résultats de dopage obtenus dans les fils, on remarque qu'une densité de trous  $p < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  favorise clairement les recombinaisons bande à bande alors qu'une densité d'électrons  $n \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  favorise les excitons libres. Cependant, la densité d'électrons est proche de la transition de MNM ( $n_{MNM} \approx 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) [Wolos et al., 2011]. L'occupation des états électroniques de bas de bande, sur lesquels l'exciton se construit, favorise les recombinaisons bande à bande. De plus, la présence d'une grande densité de porteurs favorise l'écrantage des excitons libres. En conséquence, dans p-GaN, la diffusion est clairement due aux électrons minoritaires alors qu'il est plus difficile de trancher dans n-GaN.

Dans tous les cas, la longueur de diffusion  $L$  dépend du coefficient de diffusion et du temps de vie du porteur/excitons.  $L$  est relié à la mobilité  $\mu$  par la relation d'Einstein  $D = \mu \times \frac{k_B T}{q}$  et dépend donc du dopage dans la couche. De plus,  $L$  dépend du temps de vie du porteur minoritaire/exciton, qui représente l'ensemble des recombinaisons radiatives et non-radiatives d'un matériau.

**Comparaison expérience et modèle.** La figure 5.12b illustre une image EBIC d'une jonction p-n. Le signal EBIC est localisé au niveau de la zone de désertion et son profil a typiquement la forme décrite sur la figure 5.12c si l'on néglige les recombinaisons de surface. Loin de la jonction la diffusion domine alors que la collection des porteurs est constante dans la zone de désertion. La figure 5.12d montre la modélisation du signal EBIC dans une jonction p-n composée d'une super-réseau InAs/GaSb [Li et al., 2004]. C'est proche de la jonction que l'effet du volume d'excitation est visible en arrondissant la variation de signal. Dans le cas d'une jonction p-n dopée où la largeur de désertion est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, une modélisation précise sera donc nécessaire aux alentours de la jonction.

Plusieurs modes et géométries d'EBIC sont disponibles. Dans le mode le plus répandu, une imagerie en coupe transversale permet de cartographier le champ électrique dans le matériau dans le but de localiser la jonction p-n et d'éventuels défauts électriquement actifs. En choisissant des conditions d'injection appropriées, la modélisation du signal d'EBIC fournit les longueurs de diffusions  $L$  et la largeur de désertion  $W$ . Ces propriétés sont liées au taux de recombinaison (pour  $L$ ) et au dopage (pour  $L$  et  $W$ ) existant dans les deux régions de la jonction p-n. Dans la prochaine section, le modélisation du signal EBIC est appliquée au cas des fils.

### 5.5.2 Détermination des longueurs de diffusion et de la largeur de désertion dans les microfils GaN coeur-coquille

Afin de déterminer les longueurs de diffusion et la largeur de désertion, une version ajustée du modèle de Bonard et Ganière [Bonard and Ganière, 1996] a été employée. Le modèle tient alors compte de la géométrie particulière dans la jonction radiale. Dans les jonctions planaires, les niveaux de dopage des deux côtés de la jonction sont déterminés par des mesures de capacité, des mesures SIMS, ou des mesures d'effet Hall. Les mesures d'EBIC se concentrent généralement sur l'évaluation de  $L_n$ ,  $L_p$  et parfois  $v_n$  et  $v_p$  [Moldovan et al., 2007]. En revanche, dans le cas des fils, l'évaluation de la largeur de désertion est pertinente pour estimer les niveaux de dopage a priori inconnus. Comme expliqué précédemment, l'énergie du faisceau d'électrons doit donc être choisie suffisamment faible pour permettre la détermination précise de  $W$ . Pour cette raison, une énergie de 4 keV a été choisie afin de fournir une bonne résolution spatiale tout en offrant un signal suffisant. Cela correspond alors aux paramètres d'élargissement  $\sigma_x = 38$  nm et  $\sigma_z = 12$  nm dans le modèle décrit précédemment. Les valeurs de la littérature pour GaN concernant les vitesses de recombinaison de surface sont dans la gamme  $v = 10^4$  cm.s<sup>-1</sup> [Onuma et al., 2012]. Étant deux ordres de grandeur plus faibles que dans GaAs [Gutsche et al., 2012], les recombinaisons de surface ne jouent pas de rôle dans l'ajustement du profil d'EBIC à 4 keV quand les longueurs de diffusion sont de l'ordre de 50 nm comme dans nos fils. On peut donc négliger cet effet dans la simulation. Une étude dans les dispositifs planaires a également conclu à une recombinaison de surface négligeable [Gonzalez et al., 2001]. Les auteurs l'ont attribué à la passivation de la surface par la polymérisation de la couche d'hydrocarbures produite lors du balayage du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon.

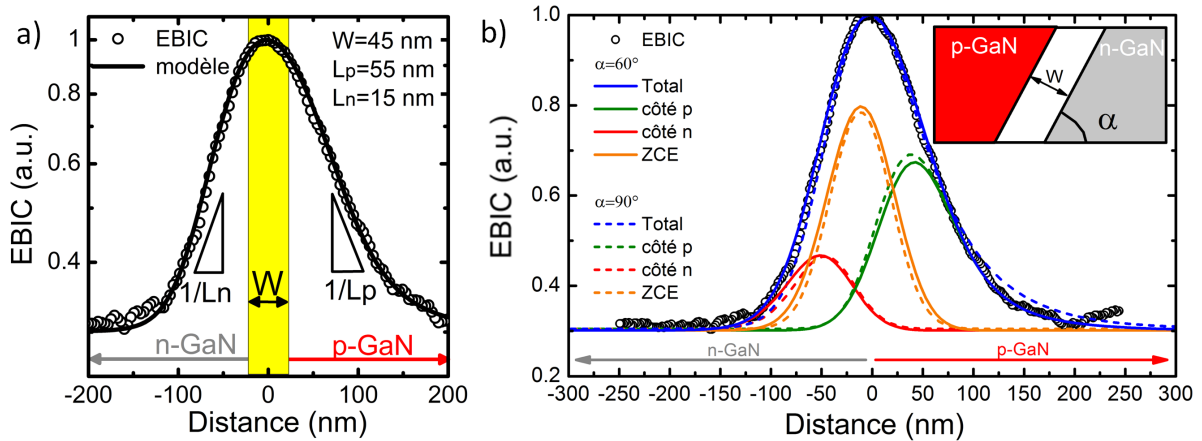


FIGURE 5.14 – a) Profil d'EBIC dans une jonction radiale. Sa modélisation fournit  $W = 45$  nm,  $L_n = 15$  nm et  $L_p = 55$  nm. b) La différence entre la géométrie fil ( $\alpha = 60^\circ$ ) et planaire ( $\alpha = 90^\circ$ ) calculé avec les mêmes paramètres est faible à cette énergie de faisceau.

La figure 5.14a illustre un profil d'EBIC obtenu le long de la jonction radiale d'un fil GaN coeur-coquille clivé. La figure 5.14b montre que la géométrie du fil n'impacte pas sensiblement la modélisation d'EBIC. En effet, l'encart montre la géométrie de la jonction radiale vue de dessus ( $\alpha = 60^\circ$ ) à comparer au cas classique ( $\alpha = 90^\circ$ ). L'uti-

lisation des mêmes paramètres donne sensiblement le même résultat. La modélisation du profil de la figure 5.14 fournit une longueur de désertion  $W = 45 \pm 8$  nm, une diffusion du côté p  $L_p = 55$  nm et du côté n  $L_n = 15$  nm. Les valeurs des longueurs de diffusion mesurées sont en accord avec les valeurs de la littérature à faible énergie (1 keV) ( $L_p = 23$  nm,  $L_n \approx 30$  nm) sur des coupes transversales dans des jonctions p-n en GaN [Moldovan et al., 2007] mais des valeurs plus grandes ( $L_p = 80-950$  nm,  $L_n = 70-250$  nm) ont été aussi signalées dans les études avec de plus grandes énergies (5-10 keV) [Kumakura et al., 2005, Gonzalez et al., 2001]. Bunker *et al.* ont étudié un même échantillon par EBIC à différentes énergies de faisceau et ont utilisé une modélisation de type  $\exp(-x/L)$ . Les auteurs concluent que l'utilisation de ce modèle mène à des longueurs de diffusion surestimées pour des énergies supérieures à 7 keV en raison du large volume d'excitation [Bunker, 2004]. Dans tous les cas, il faut également garder en tête que les valeurs des longueurs de diffusion sont liées à la structure de mesure (dans notre cas, une jonction p-n) [Duboz et al., 1997].

**Influence de la tension de polarisation.** L'effet de la tension de polarisation appliquée sur la jonction  $U$  a également été étudié. Pour les mesures EBIC sous polarisation, on utilise une détection synchrone pour extraire le signal EBIC (typiquement 1 nA) du courant traversant la diode sans illumination (6 nA à -1 V, 30 nA à -2 V et 200 nA à -3V). Pour ce faire, un générateur de créneaux SR-DG535 module un "beam blanker" en envoyant des signaux à une fréquence de l'ordre 2-5 kHz, ce qui permet de synchroniser le faisceau d'électrons et la détection synchrone et enfin extraire le signal EBIC.

Lors d'une même acquisition d'image ( $\approx 500$  nm le long de la jonction), les valeurs de polarisation inverse sont modifiées par pas de 1 V de 0 V à -3 V. Les quatre courbes obtenues sont tracées sur la figure 5.15a. La modélisation fournit  $W$ ,  $L_p$  et  $L_n$  pour chaque courbe. Ces paramètres sont retranscrits sur la figure 5.15b. Les longueurs de diffusion ne dépendent pas de la tension appliquée  $U$ . Dans la région neutre, la diffusion des porteurs domine sur la dérive dans cette plage de tension, en accord avec le modèle utilisé. De plus, l'évolution de  $W$  en fonction de  $U$  peut-être modélisée par une dépendance de type  $\sqrt{V_{bi} - U}$ . La théorie de jonction p-n abrupte (dopage constant) explique nos données. En utilisant cette théorie, on déduit de la modélisation la longueur de désertion pour  $U = 0$  V,  $W(0 \text{ V}) = 45$  nm (correspondant à  $N_{eff} = 1,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ).

Dans la théorie de la jonction abrupte, l'équation 5.3 montre que la largeur de désertion  $W \propto \sqrt{(N_a + N_d)/(N_a N_d)}$ . Si  $N_a \gg N_d$  (respectivement  $N_d \gg N_a$ ),  $(N_a + N_d)/(N_a N_d) \approx 1/N_d$  ( $1/N_a$ ). En choisissant  $W = 45$  nm, la valeur minimum de dopage d'un côté en considérant la contribution de l'autre côté négligeable donne  $N_{a,d}^{min} = 1,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Les profils d'EBIC ont permis de déduire la valeur de la largeur de désertion  $W = 45$  nm et les longueurs de diffusion côté n  $L_n = 15$  nm et côté p  $L_p = 55$  nm dans la jonction radiale. L'évolution de ces valeurs avec l'application d'une tension de polarisation peut être modélisée en utilisant un modèle de jonction abrupte. Bien que des valeurs de largeur de désertion peuvent être mesurées grâce à l'EBIC, il n'est pas possible d'évaluer les valeurs exactes de dopage de part et d'autres sans hypothèse. Afin d'évaluer les niveaux de dopage accepteur et donneur indépendamment, une autre technique de caractérisation doit être employée. Pour cette raison, les mesures de contraste de tension d'électrons secondaires (SEVC) ont été réalisées.

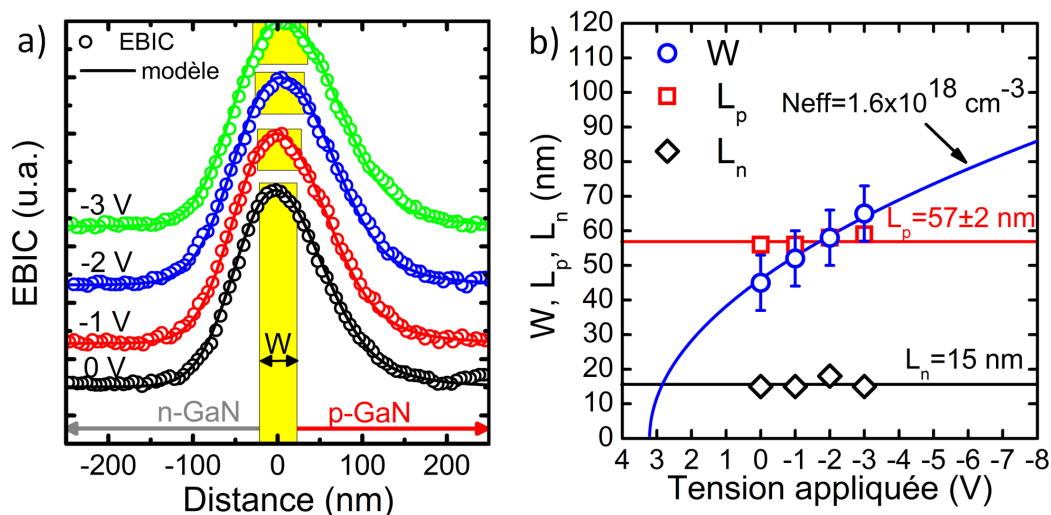


FIGURE 5.15 – a) Profil EBIC de la même jonction radiale en fonction de la tension appliquée. Les meilleurs paramètres de modélisation  $W$ ,  $L_n$  et  $L_p$  pour chaque courbe sont reportés sur la figure b).

## 5.6 Niveaux de dopage donneur et accepteur à proximité de la jonction p-n des microfils GaN coeur-coquille

La détermination des niveaux de dopage à proximité de la jonction p-n nécessite une modélisation du contraste SEVC. La section suivante décrit le principe de la mesure et puis l'on présente la modélisation sur les fils GaN coeur-coquille.

### 5.6.1 Principe du contraste de tension des électrons secondaires

Le MEB est l'outil le plus utilisé pour la visualisation à l'échelle nanométrique. Les électrons secondaires (SE) sont principalement employés pour détecter les variations de topographie dans un échantillon. Pourtant, le contraste d'électrons secondaires est aussi sensible à la nature du matériau, à l'orientation cristallographique et au potentiel de surface. Depuis des décennies, le contraste de tension des électrons secondaires (SEVC) est régulièrement signalé. Récemment, cela a permis de distinguer les nanotubes de carbone métalliques de ceux semi-conducteurs [Vijayaraghavan et al., 2011]. Néanmoins, les articles sur ce sujet ont principalement cherché à imager des niveaux de dopages relatifs dans des semi-conducteurs et des jonction p-n [Perovic et al., 1995, Elliott et al., 2002, Kaestner et al., 2004, Chee et al., 2008, Heath et al., 2012, Lu et al., 2013], ou de résoudre spatialement de fines régions dopées de type puit quantique [Barkay and Grunbaum, 2004]. Du point de vue technologique, une technique d'imagerie pour quantifier le dopage à l'échelle nanométrique est en effet très recherchée.

Malgré ces résultats obtenus dans de nombreuses configurations expérimentales, le (les) phénomène(s) physique(s) qui régit(ent) le contraste de tension est (sont) toujours en discussion. Puisqu'il s'agit de détecter les électrons secondaires, des phénomènes existant à la proche-surface (10 nm) sont en jeu. Cependant, la valeur de contraste mesurée est

influencée par plusieurs paramètres expérimentaux tels que la dose électronique, l'énergie du faisceau, la distance de travail, tension d'extraction du détecteur, et le traitement de surface comme indiqué précédemment par plusieurs groupes [Volotsenko et al., 2010]. Il est donc difficile d'utiliser directement le rendement des SE pour déterminer le dopage d'un échantillon de dopage unique. Nous allons montrer comment l'étude d'une jonction p-n facilite l'étude des niveaux de dopage de part et d'autre de la jonction p-n.

Des travaux théoriques [Volotsenko et al., 2010, Cazaux, 2010, Chee et al., 2011] proposent des mécanismes pour expliquer la différence de collection des SE. Les notions d'affinité électronique effective (AEE) et de champs électriques locaux ont été invoqués. L'AEE correspond à la différence de potentiel entre un électron situé dans la proche surface du matériau et un plan équipotentiel correspondant à une probabilité forte de détection par le détecteur du MEB comme montré sur la figure 5.16a. En conséquence, un électron se trouvant dans bande de valence dans la région n ou p n'a pas la même probabilité d'être détecté, d'où le contraste dans l'image MEB d'une jonction p-n. Volotsenko *et al.* expliquent que la courbure de bande à la surface pourrait également jouer un rôle [Volotsenko et al., 2010], au moins en réduisant la différence de contraste observée entre la zone n et p mais aussi en exerçant une force additionnelle sur les électrons (fig.5.16b). Cette force aurait pour effet, soit d'expulser les électrons vers le détecteur (cas du p-GaN) ou de les piéger dans l'échantillon (pour le n-GaN). Le potentiel existant dans le vide tout autour de l'échantillon est également suspecté de jouer un rôle dans la valeur du contraste (fig.5.16c) [Chee et al., 2011].

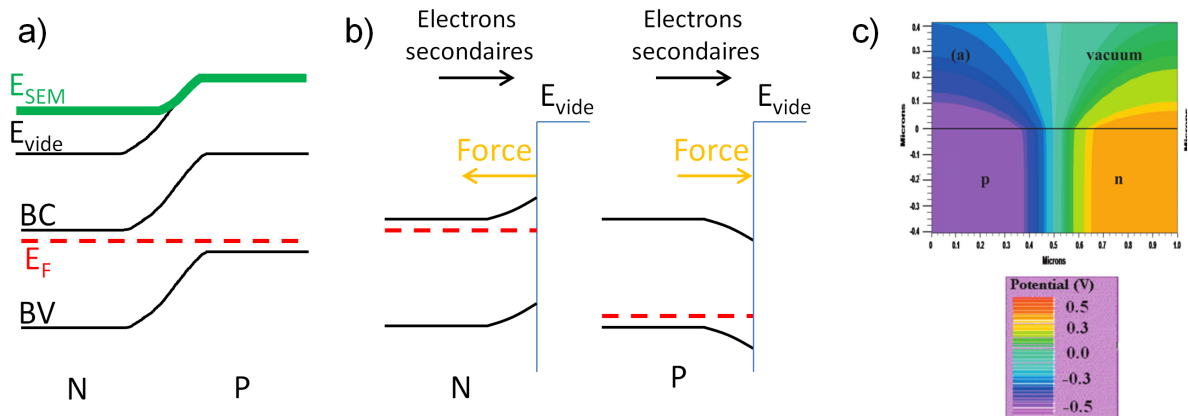


FIGURE 5.16 – a) L'énergie nécessaire pour un électron de la bande de valence pour atteindre une forte probabilité de détection varie entre la zone n et p [Cazaux, 2010, Volotsenko et al., 2010]. b) La courbure de bande pouvant exister à la surface du matériau agit sur les électrons secondaires. Ils sont alors propulsés hors de (retenu dans) l'échantillon dans p-GaN (respectivement n-GaN) [Volotsenko et al., 2010]. c) Le potentiel existant en dehors de l'échantillon devrait être pris en compte dans l'obtention du contraste d'électrons secondaires selon cette étude [Chee et al., 2011].

En résumé, même si un consensus n'existe pas à l'heure actuelle, tous les travaux étudiant des jonctions p-n ont observé que le rendement de détection des SE était supérieur dans p-GaN. Des expériences pionnières ont montré qualitativement que la polarisation de la jonction modifiait la valeur du contraste [Elliott et al., 2002]. Plus récemment, Heath *et al.* [Heath et al., 2012] ont étudié des jonctions p-n en Si et en GaAs/GaInP comme

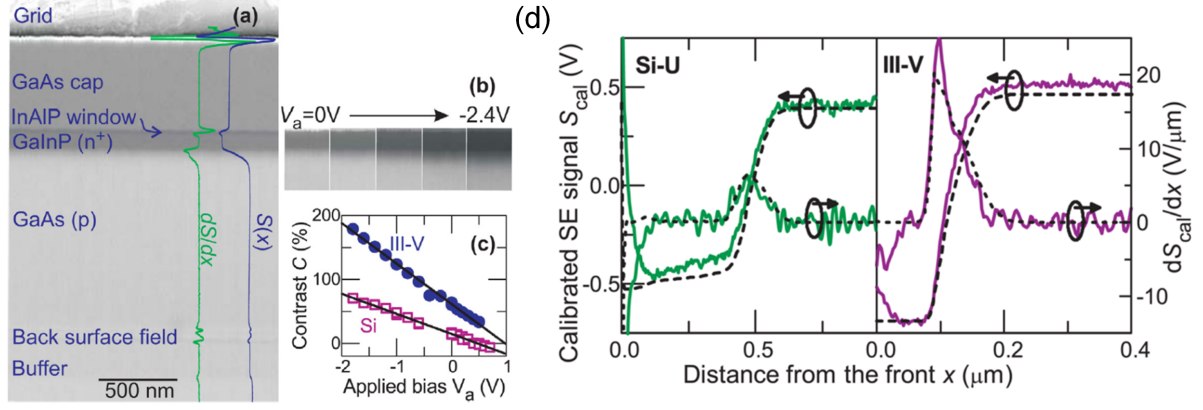


FIGURE 5.17 – a) Image MEB d’un échantillon massif avec une jonction p-n en matériau III-V [Heath et al., 2012]. b) Images MEB et c) calcul du contraste pour montrer l’augmentation du contraste entre la zone n et p par la polarisation de la jonction en inverse.

illustré sur la figure 5.17a. En polarisation inverse, la chute de tension au sein de la jonction augmente, ce qui renforce le contraste (fig.5.17b et fig.5.17bc). Heath *et al.* ont également montré que le contraste des SE reproduisait le potentiel électrostatique au sein de la jonction p-n. Après une procédure de calibration, la figure 5.17c illustre que le contraste des SE et sa dérivée spatiale correspondent respectivement à l’énergie potentielle des électrons et au champ électrique. Dans cet article, les auteurs démontrent que les niveaux de dopage trouvés par SEVC sont en accord avec les valeurs identifiées dans ces couches planaires. Tout récemment, cette technique a été utilisée pour obtenir les niveaux de dopage dans un nanofil de GaN comprenant une jonction p-n axiale, un dispositif où les niveaux de dopage étaient inconnus [Lu et al., 2013].

### 5.6.2 Contraste de tension des électrons secondaires dans les microfils GaN coeur-coquille

Dans cette section, j’adapte cette technique au cas des fils GaN coeur-coquille en tirant avantage de la configuration fil clivé, en utilisant un MEB à effet de champ et son détecteur Everhart-Thornley avec une polarisation de grille de 258 V, une distance de travail typique de 5 mm, un faisceau d’électrons d’énergie 4-5 keV et de courant 20 pA. La résolution spatiale de la technique est limitée soit par le MEB ou par la longueur de Debye dans le semi-conducteur. La longueur de Debye<sup>7</sup> a été estimée à 2 nm pour un niveau de dopage dans la gamme  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  de telle sorte que la résolution est limitée essentiellement par le MEB (et donc inférieure à 10 nm).

Tout d’abord, nous avons vérifié que, dans nos conditions expérimentales, l’image SEVC représentait une cartographie du potentiel électrostatique au voisinage de la jonction. De multiples images à fort grossissement au même endroit induisent une contamination de surface qui change la valeur du contraste entre la région de type n et celle de type p. Cela empêche une véritable comparaison. Afin de se débarrasser de ce problème et garder un niveau constant de contamination, une procédure d’acquisition avec une

7. longueur de Debye  $Ld = (\frac{\epsilon_{GaN} \times k_B T}{q^2 \times n})^{1/2}$  où n est la concentration de porteurs dans le matériau.



seule image a été utilisée. De manière similaire à l'imagerie EBIC, on modifie la tension appliquée au cours de l'acquisition d'une seule image. Cela signifie que l'effet de la tension appliquée est déduit, dans une région de longueur de quelques centaines de nanomètres le long de la jonction étudiée.

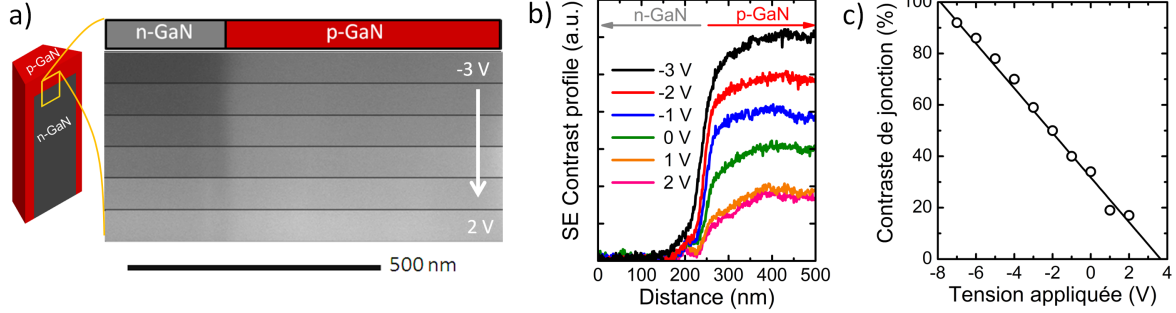


FIGURE 5.18 – a) Image MEB et b) profil de contraste SE d'une jonction axiale d'un fil GaN clivé en fonction de la polarisation de la jonction. c) Variation linéaire du contraste de tension des SE avec la tension appliquée.

Le signal  $S$  mesuré par le MEB dans la jonction axiale d'un fil clivé de l'échantillon #2 –  $Si$  est montré sur la figure 5.18a où la polarisation varie de  $U = -3$  V à  $U = 2$  V. Le contraste  $C$  est généralement défini par [Heath et al., 2012] :

$$C = \frac{S - S_{ref}}{S_{ref}} = \frac{S - S_p}{S_p} \quad (5.16)$$

où  $S_p$  ( $S_n$ ) est la valeur du signal de rendement des SE dans la zone neutre côté p (respectivement côté n). Le signal de référence  $S_{ref}$  est choisi dans cette étude comme le signal dans la région neutre côté p neutre  $S_p$ . La figure 5.18b montre alors le contraste calculé  $C$  en fonction de la distance le long de la jonction pour différentes tensions appliquées  $U$  (décalées pour plus de clarté au même niveau de contraste sur le côté n). On peut en déduire que le rendement de détection des SE est toujours plus grand (signal plus clair) du côté p, tel que rapporté dans la littérature. La figure 5.18b montre alors le contraste calculé  $C$  en fonction de la distance le long de la jonction pour différentes tensions appliquées  $U$  (décalées pour plus de clarté au même niveau de contraste sur le côté n). On peut en déduire que le rendement de détection des SE est toujours plus grand (signal plus clair) du côté p, tel que rapporté dans la littérature.

Un contraste de jonction  $C_{pn}(U) = (S_n(U) - S_p(U))/S_p(U)$  est définie pour quantifier cet effet. La dépendance de  $C_{pn}$  avec la tension appliquée  $U$  est montrée sur la figure 5.18c.  $C_{pn}$  tend vers 0 quand  $U \rightarrow V_{bi}$ . Ceci démontre que le contraste SE observé est dû à la tension appliquée qui "chute" directement dans la zone de désertion de la jonction pn (et donc avec une chute de tension négligeable dans les contacts). En utilisant l'approche de Heath *et al.* [Heath et al., 2012], le profil SE est transformé en énergie potentielle en modélisant  $C_{pn}(U)$  tel que  $C_{pn}(U) = a \times U + b$  et ensuite en définissant l'énergie calibrée que  $S_{cal} = C/a$  où  $S_{cal}$  est en eV.

Les états de surface ont été signalés comme jouant un rôle pour les dispositifs en silicium dans la réduction apparente de la tension de diffusion [Elliott et al., 2002, Heath et al., 2012] alors que leur rôle était négligeable dans un matériau III-V (GaInP/GaAs) [Heath et al., 2012].

Dans notre cas, le contraste obtenu pour  $U = 1$  V et  $U = 2$  V est quasi-similaire. Cela pourrait refléter qu'en polarisation directe le contraste entre la partie p et n diminue et les états de surface finissent par dominer le contraste. Cependant, la forte augmentation du contraste obtenue quand on polarise en inverse et l'accord entre le potentiel de diffusion apparent par la modélisation et la valeur théorique ( $V_{bi} \approx 3,2$  V) démontre que le signal SEVC représente le potentiel électrostatique de la jonction p-n pour des tensions appliquées inférieures à 1 V.

### 5.6.3 Niveaux de dopage donneur et accepteur dans les microfils GaN coeur-coquille

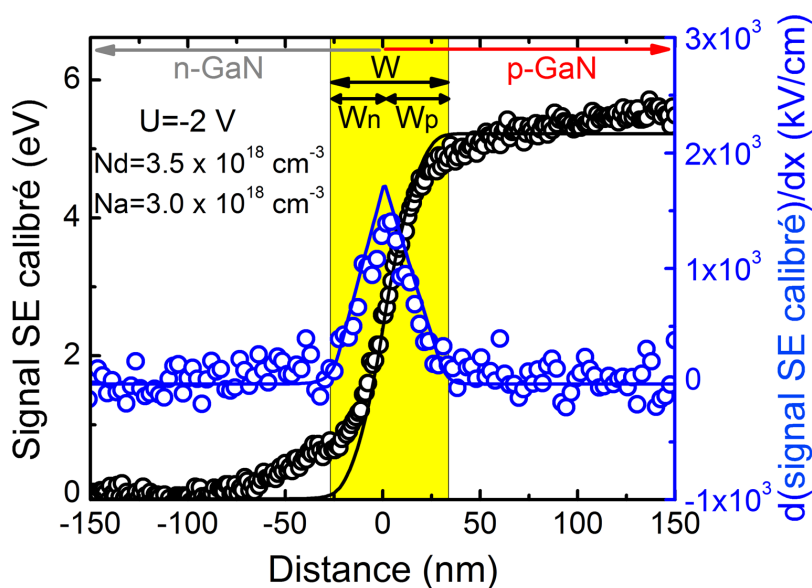


FIGURE 5.19 – Profil de contraste SE et sa dérivée pour une tension  $U = -2$  V. Un accord expérience-théorie est atteint pour  $N_a = 3,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et  $N_d = 3,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Le signal SE calibré en unité d'énergie et sa dérivée spatiale sont présentés sur la figure 5.19 pour une polarisation  $U = -2$  V. Le champ électrique est défini comme  $F = 1/q \times dE/dx$  où  $E$  est l'énergie et  $x$  la position. La dérivée spatiale du signal SE calibré en eV représente donc une mesure du champ électrique. Les largeurs de désertion de chaque côté de la jonction p-n sont alors directement extraites à partir du profil du champ électrique.

La figure 5.20a montre la largeur totale de désertion  $W$  et celle du côté n notée  $W_n$  et côté p notée  $W_p$  en fonction de la tension appliquée dans la même jonction axiale.  $W$ ,  $W_p$  et  $W_n$  présentent une variation en  $\sqrt{V_{bi} - U}$  en accord avec la théorie de jonction abrupte. En outre, le rapport  $r = W_p/W_n = N_d/N_a = 1,2$  est constant comme prévu par la condition de neutralité des charges. Connaissant  $r$ , l'équation 5.3 est finalement utilisée pour déterminer  $W$ . On obtient  $N_a = 3,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et  $N_d = 3,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Ce sont les niveaux de dopage existant à proximité de la jonction abrupte (entre 0 et 35 nm de distance de la jonction).

Les courbes simulées à l'aide des niveaux de dopage déterminés sont comparées au signal SE expérimental calibré sur la figure 5.19. Un bon accord est obtenu, sauf en

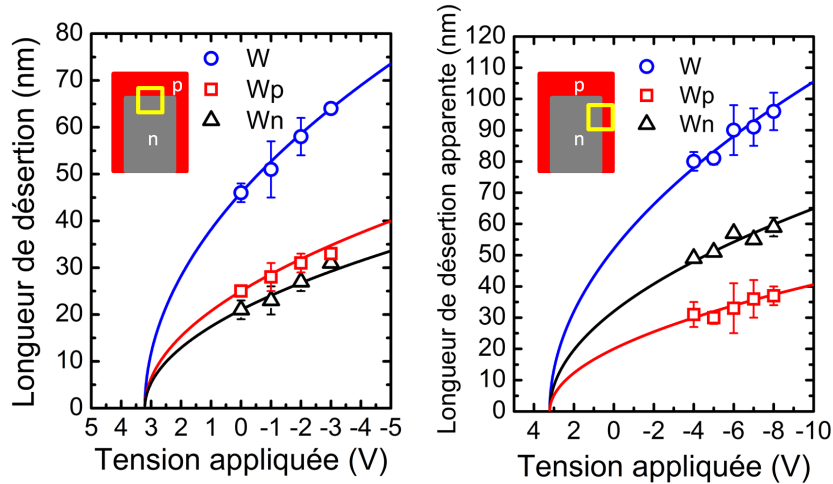


FIGURE 5.20 – Largeurs de désertion total  $W$ , du côté p  $W_p$  et n  $W_n$  mesurées dans le cas d'une jonction a) axiale et b) radiale en fonction de la tension appliquée.

bordures de la zone de désertion. Cet effet a déjà été observé et a été attribué à l'effet des champs de surface ("patch fields") existant juste au dessus de la surface de l'échantillon [Heath et al., 2012].

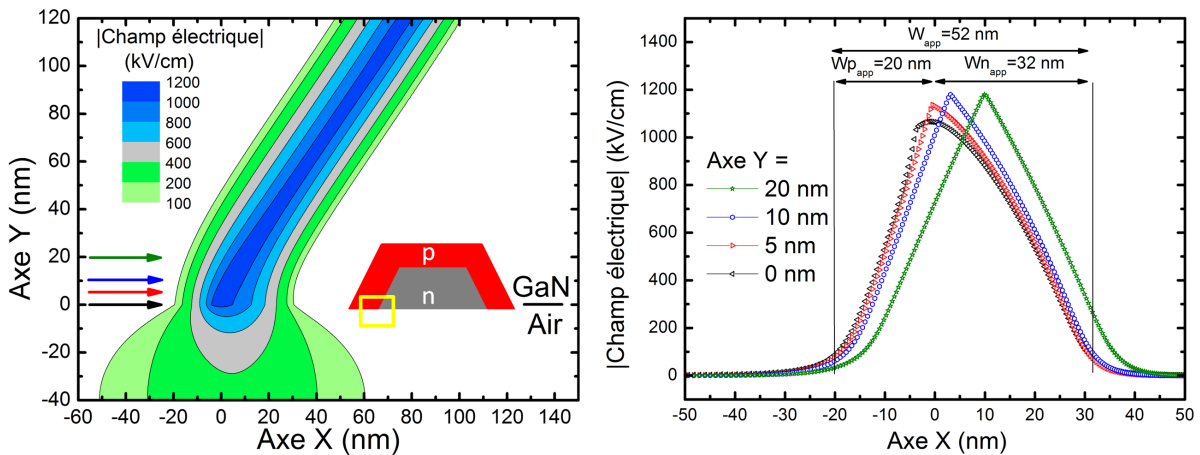


FIGURE 5.21 – a) Cartographie du champ électrique d'un fil clivé coeur-coquille (montré dans l'encart) avec  $N_a = 2,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et  $N_d = 3,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Le champ électrique correspond à sa composante le long de l'axe X. b) Profils de cette composante de champ électrique pour différentes profondeurs Y indiquées par les flèches en a).

La figure 5.20b montre les mesures de  $W$ ,  $W_n$  et  $W_p$  pour une jonction radiale dans le même échantillon #2-Si. Dans la jonction radiale, une polarisation inverse  $U < -4 \text{ V}$  est nécessaire pour que le contraste SE domine sur les autres sources de contraste. Tout comme pour l'EBIC, la géométrie particulière doit être prise en compte dans le cas d'une jonction radiale. En utilisant Nextnano++, nous avons simulé le champ électrique pour notre structure coeur-coquille clivée (fig.5.21) dont la géométrie est illustrée dans l'encart de la figure. La composante du champ électrique le long de l'axe X est tracée sur la figure 5.21b pour des valeurs spécifiques de l'axe Y. Les électrons secondaires sont

émis proches de la surface de l'échantillon ( $0 \text{ nm} < Y < 10 \text{ nm}$ ). Il est intéressant de tracer des profils à  $Y = 0 \text{ nm}$ ,  $5 \text{ nm}$  et  $10 \text{ nm}$  en dessous de la surface. Ces trois profils sont assez similaires. Toutefois, ils ne correspondent pas à ce qui serait obtenu dans le cas planaire habituel pour les niveaux de dopage utilisés dans cette simulation. Le changement induit par la géométrie dans le profil du champ électrique n'est donc pas négligeable dans les premiers  $10 \text{ nm}$  en dessous de la surface. En conséquence, les largeurs de désertion apparentes mesurées par SEVC dans la jonction radiale ne peuvent pas être directement utilisées pour estimer les niveaux de dopage.

En effectuant des simulations avec  $N_a$  et  $N_d$  comme paramètres libres, nous avons déterminé les niveaux de dopage dont le profil à  $Y = 5 \text{ nm}$  correspond aux largeurs de désertion apparentes mesurées dans la jonction radiale :  $W_{app} = 52 \text{ nm}$ ,  $W_{n,app} = 32 \text{ nm}$ ,  $W_{p,app} = 20 \text{ nm}$  (comme le montre la figure 5.20b). Les niveaux de dopage  $N_a = 2,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et  $N_d = 3,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  permettent d'obtenir les largeurs de désertions apparentes et sont donc les niveaux de dopage du matériau à proximité de la jonction radiale. Ces valeurs sont similaires aux niveaux de dopage déterminés dans la jonction axiale.

Une fois que les niveaux de dopage sont déterminés, on peut estimer la largeur de désertion totale  $W_{estim}(0 \text{ V}) = 47 \text{ nm}$ , sur le côté n  $W_{n,estim}(0 \text{ V}) = 21 \text{ nm}$  et côté p  $W_{p,estim}(0 \text{ V}) = 26 \text{ nm}$  associé à ces niveaux de dopage dans le cas normal d'une jonction p-n. Afin d'estimer les largeurs de désertion pour une tension appliquée de  $U$  volts, nous avons utilisé la relation  $W_{estim}(U \text{ V}) = W_{apparent}(U \text{ V}) \times W_{estim}(0 \text{ V}) / W_{apparent}(0 \text{ V})$ . Ces largeurs de désertion estimées peuvent être alors directement comparées avec les valeurs selon le plan c.

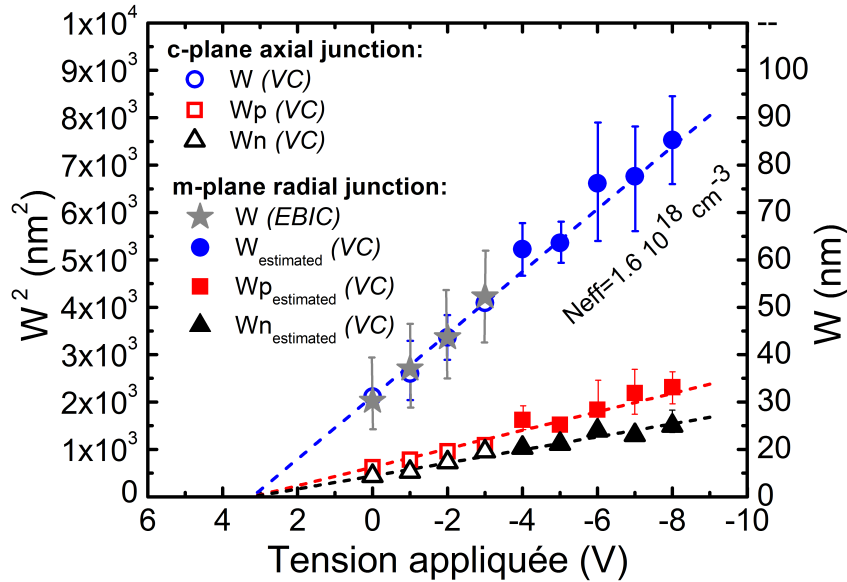


FIGURE 5.22 – Largeurs de désertion totale ( $W$ ), du côté n ( $W_n$ ) et du côté p ( $W_p$ ) obtenues le long de l'axe m et c par SEVC en fonction de la tension appliquée  $U$ . Les valeurs du plan m sont estimées grâce à un modèle prenant en compte la géométrie de mesure du fil. La relation linéaire entre  $W^2$  et  $U$  démontre la validité de l'emploi de la théorie de la jonction abrupte. Les valeurs expérimentales obtenues par EBIC sont en accord avec les résultats SEVC.

### 5.6.4 Comparaison des valeurs déterminées par le courant induit par faisceau électronique et le contraste de tension des électrons secondaires

Une comparaison entre les différentes largeurs de désertion ( $W$ ,  $W_n$ ,  $W_p$ ) dans les jonctions axiales et radiales est représentée sur la figure 5.22. Sur cette figure, l'axe des ordonnées est linéaire avec  $(W)^2$ , de sorte que les caractéristiques linéaires obtenues démontrent que la théorie de la jonction abrupte est appropriée. De plus, les valeurs de largeur de désertion dans la jonction radiale (plan m) obtenues par SEVC (cercles bleus pleins) se trouvent en bon accord avec les valeurs obtenues à partir de l'EBIC (étoiles grises), ce qui démontre la cohérence des deux approches.

Dans les jonctions radiales et axiales, nous avons démontré que l'électrostatique de la jonction était décrite de manière satisfaisante par un modèle simple de jonction p-n abrupte avec des niveaux de dopage donneur et accepteur constants. Cela signifie que les dopages accepteur et donneur sont constants au voisinage de la jonction métallurgique (entre 0 et au moins  $\approx 35$  nm). De plus, pour chaque jonction, les niveaux de dopage sont constants le long de la jonction métallurgique, au minimum sur les quelques centaines de nanomètres utilisées pour cette technique d'imagerie. Une évaluation résolue spatialement des niveaux de dopage est possible à partir d'une seule image MEB avec la jonction p-n polarisée en inverse pour augmenter le contraste. La capacité de mesurer localement des niveaux de dopage est une indication essentielle pour améliorer les dispositifs coeur-coquille. Ici, aucune différence de niveau de dopage n'a par exemple été trouvée entre le plan m et c.

Dans cette étude, les niveaux de dopage des matériaux de GaN sont d'environ  $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$  ( $W$  dans la gamme de 40 à 70 nm). Pour un faisceau d'énergie 4 keV et de courant 20 pA, les techniques SEVC et EBIC sont donc suffisamment sensibles pour quantifier la désertion. Pour les matériaux avec des niveaux de dopage inférieurs, les deux techniques peuvent être facilement appliquées. Pour des niveaux de dopage supérieurs, une certaine prudence s'impose. Dans la technique EBIC, le choix de l'énergie est un compromis entre un grand rapport signal sur bruit (grande énergie) et le volume d'interaction faible (faible énergie). L'augmentation du courant de faisceau fournit également un meilleur rapport signal sur bruit. Pour de plus grands niveaux de dopage ( $W < 30$  nm), une énergie de faisceau plus faible serait nécessaire afin de déduire avec précision  $W$ . Dans l'imagerie SEVC, la résolution est limitée soit par la longueur de Debye ( $\approx 2$  nm), soit par la résolution du FESEM. C'est donc toujours la résolution du MEB qui limite les niveaux de dopage mesurables.

### 5.6.5 Discussion sur les niveaux de dopage donneur et accepteur

**Discussion sur le dopage n.** La valeur effective de dopage donneur  $N_d = 3,5 \times 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$  trouvée dans cet échantillon indique un dopage de type n élevé à proximité de la jonction p-n avec ces conditions de croissance. Pour la réalisation d'une LED, le dopage de type n est bien plus faible à proximité de la jonction. Cette mesure permet un retour sur les conditions de croissance dans les structures filaires.

**Discussion sur le dopage p.** Un niveau effectif de dopage accepteur  $N_a = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  a été mesuré dans cet échantillon. Il s'agit d'une mesure du niveau de dopage à proximité de la jonction. D'après la mesure, celui-ci apparaît constant dans les 35 nm suivant la jonction métallurgique. En conséquence, selon la raideur de profil de dopage [Mg], cette valeur ne représente pas forcément la valeur maximale de dopage présente dans toute la coquille p-GaN.

Une publication récente de SEVC dans un nanofil de GaN à jonction p-n axiale [Lu et al., 2013] utilise la même approche à l'exception que les auteurs croient évaluer directement la concentration en électrons n et trous p en lieu et place du niveau de dopage donneurs  $N_d$  et accepteurs  $N_a$ . Bien que le niveau de dopage donneur  $N_d$  correspond à la concentration en électrons n à température ambiante, il existe une différence significative dans le cas d'un dopage p, en raison de la grande énergie d'ionisation de l'accepteur Mg dans GaN (100-200 meV) [Brochen et al., 2013]. Cette étude sur couches planaires p-GaN formées par MBE selon l'axe c montre que, dans nos échantillons,  $N_a = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  correspond probablement à la concentration de trous p  $\approx 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

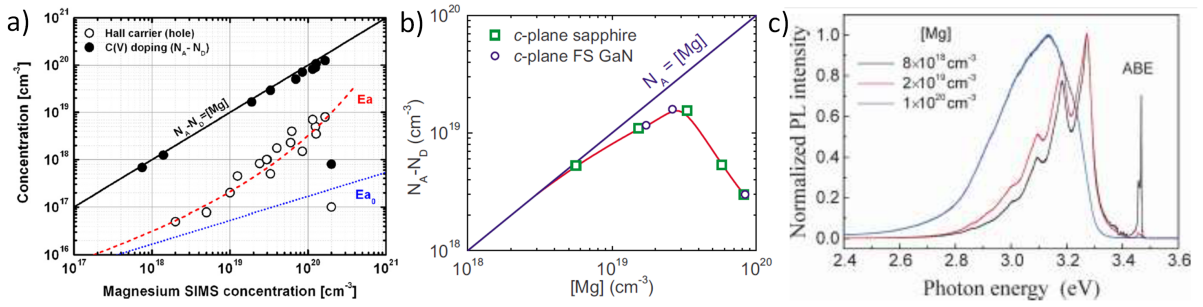


FIGURE 5.23 – a) Niveau de dopage effectif  $N_a - N_d$  (cercles pleins) et densité de trous (cercles vides) en fonction de [Mg] mesurée par SIMS dans des couches GaN:Mg épitaxiées par MBE [Brochen et al., 2013]. b) Niveau de dopage effectif  $N_a - N_d$  en fonction de [Mg] mesurée par SIMS dans des couches GaN:Mg plan c obtenues par MOVPE [Castiglia et al., 2011]. c) Spectres de photoluminescence pour trois échantillons GaN :Mg plan m formés par MOVPE.

En outre, l'imagerie SEVC ne fournit aucune information sur la concentration d'atomes de Mg. Pour estimer la concentration [Mg], on utilise la littérature sur des couches de p-GaN crûes sur plan c par MOVPE [Castiglia et al., 2011] (figure 5.23b). Selon cette étude, un dopage accepteur  $N_a = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  indique soit  $[Mg] \approx N_a = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ou  $[Mg] \approx 8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . En effet, pour les larges [Mg] seulement une fraction des atomes dopants est effectivement incorporée sous forme de complexes Mg-H tandis que la partie restante intègre probablement le matériau GaN sous la forme de "cluster" de Mg ou de Mg pur en raison d'une compensation accrue [Castiglia et al., 2011]. Cependant, il est possible de distinguer ces deux possibilités grâce à la figure 5.23c qui illustre les propriétés optiques de couches de GaN plan m pour différentes valeurs de [Mg] [Monemar et al., 2011]. Dans nos fils GaN, l'émission DAP dans le p-GaN est centrée à 3,27 eV comme montrée sur la figure 5.2. Cette position de l'énergie de DAP souligne que la valeur  $[Mg] \approx N_a = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  est bien plus probable que  $[Mg] \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . En effet, la DAP se décale vers les hautes énergies pour des forts dopage  $[Mg] \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

## 5.7 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté une approche d'imagerie de la jonction p-n 3D des fils GaN coeur-coquille. Cette approche emploie une sonde électronique sur un fil clivé afin de réaliser une analyse résolue spatialement. Grâce aux mesures EBIC et SEVC, on démontre la réalisation avec succès d'une jonction p-n à la fois sur le plan m (jonction radiale) et le plan c (jonction axiale). L'imagerie EBIC permet de vérifier l'état d'activation des dopants Mg dans le p-GaN. Par la modélisation du profil EBIC, la largeur de désertion  $W$  et les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires/excitons de part et d'autre de la jonction sont déterminées. La technique SEVC fournit alors les niveaux de dopage donneur et accepteur à proximité de la jonction p-n. Cette approche fournit des renseignements précieux sur les propriétés électriques des fils GaN coeur-coquille. Le prochain chapitre va s'appuyer sur ce travail pour caractériser les LEDs à base de fil GaN coeur-coquille.

# LEDs à base de microfils GaN coeur-coquille

## Sommaire

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| <b>6.1</b> | <b>Introduction</b>  | <b>145</b> |
| <b>6.2</b> | <b>Structure des LEDs à base de microfil GaN coeur-coquille</b>          | <b>145</b> |
| <b>6.3</b> | <b>Position des multi-puits quantiques par rapport à la jonction p-n</b> | <b>146</b> |
| <b>6.4</b> | <b>LED à base de microfil GaN coeur-coquille</b>                         | <b>148</b> |
| 6.4.1      | Propriétés optiques de microfil LED                                      | 148        |
| 6.4.2      | Propriétés électro-optiques de microfils LED                             | 150        |
| <b>6.5</b> | <b>Du microfil unique au dispositif LED</b>                              | <b>154</b> |
| <b>6.6</b> | <b>Conclusion du chapitre</b>  | <b>157</b> |

## 6.1 Introduction

Dans ce chapitre, on étudie une structure LED à base de fils GaN coeur-coquille. En insérant une région composée de multi-puits quantiques InGaN/GaN entre le coeur n-GaN et la coquille p-GaN, on fabrique une zone active qui sera le lieu de l'émission de lumière. Cette étude va s'attacher à évaluer spatialement les propriétés d'émission de ces puits quantiques et faire le lien avec les propriétés électriques.

Comme dans les chapitres précédents, la caractérisation a lieu à l'échelle du fil unique. Il faut alors utiliser des techniques de mesure adaptées. Dans un premier temps, je décris les deux types de structure LED que j'ai caractérisés. Ces structures diffèrent par l'extension de la coquille p-GaN le long du fil.

La position de la zone active dans la jonction est un paramètre influant grandement l'efficacité de luminescence d'une LED. On démontre que le couplage entre les techniques résolues spatialement comme la CL et l'EBIC permet de déterminer la position de la zone active par rapport à la jonction métallurgique.

Ensuite, je présente une étude couplée réalisée sur une LED en fil unique. La polarisation de la LED est rendue possible par la réalisation de contacts électriques par lithographie électronique. Les propriétés électro-optiques (caractéristique courant-tension-luminescence IVL, et EBIC) seront alors comparées aux résultats de caractérisation structurale par CL et TEM.

Enfin, je discute du lien entre fils uniques et dispositifs complets à base de fils en parallèle et termine sur les défis à relever pour réaliser un dispositif efficace.



## 6.2 Structure des LEDs à base de microfil GaN coeur-coquille

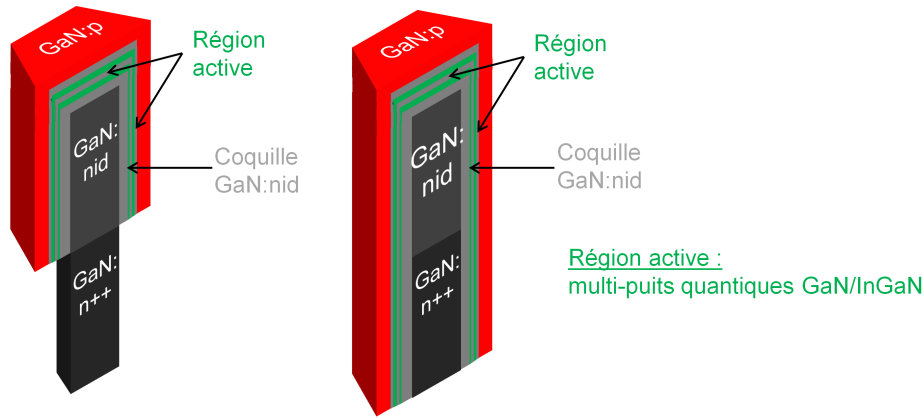


FIGURE 6.1 – Schémas des deux structures possibles pour une LED à base de fil GaN coeur-coquille. Les conditions de croissance de la coquille GaN définissent le recouvrement partiel (gauche) ou total (droite) du fil par la zone active et la coquille p-GaN.

Dans le chapitre précédent, j'ai présenté des techniques d'imagerie de la jonction p-n se basant sur l'étude de fil clivé. Pour réaliser une LED, une zone active est ajoutée au niveau de la jonction métallurgique pour permettre la recombinaison radiative des porteurs (cf. 1.1.3.1). Aujourd'hui, il s'agit en général d'une série de multi-puits quantiques  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  auquel on ajoute une couche de blocage des électrons (EBL) p-AlGaN. Dans les structures  $\mu\text{fils-LED}$  illustrées sur la figure 6.1, cette zone active est un ensemble de multi-puits quantiques  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  (sans EBL) que l'on a fait croître sur la coquille GaN. La température de croissance de la coquille GaN définit son degré de recouvrement sur le fil coeur 1/coeur 2. Il est même possible de faire croître la coquille seulement sur le coeur 2 GaN:NID en profitant de la sélectivité apportée par la couche "GaSiN" de surface existante principalement sur le coeur 1 GaN:Si.

## 6.3 Position des multi-puits quantiques par rapport à la jonction p-n

Le rendement d'une LED dépend grandement du design de la zone active et de sa position par rapport à la jonction métallurgique. On rappelle que le taux de recombinaison radiative  $R$  s'écrit

$$R \propto n \times p \quad (6.1)$$

où  $n$  et  $p$  sont les densités d'électrons et de trous présents à cet endroit.

Pour réaliser une LED efficace ( $R$  grand), la zone de recombinaison forme une région de confinement des porteurs pour augmenter localement leurs concentrations  $n$  et  $p$ . Pour qu'une injection simultanée d'électrons et de trous soit possible, les puits quantiques sont situés à proximité de la jonction métallurgique [Wang et al., 2008]. Après la croissance des puits, le positionnement de la jonction p-n est contrôlé par le dopage de type p de la

couche GaN:Mg. Un fort dopage (typiquement  $[Mg] = 1-3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) est primordial afin "d'apporter" les trous nécessaires à l'émission de lumière. Néanmoins, une diffusion de Mg dans un puits entraîne des recombinaisons non-radiatives qui diminuent son efficacité quantique interne (*IQE*) [Köhler et al., 2005]. Le profil de dopage Mg nécessite donc d'être abrupt. Dans le cas des LEDs planaires, une information sur ce profil de dopage est obtenue par des mesures SIMS des espèces chimiques [Wei et al., 2014]. Cette technique n'est pas applicable aux fils coeur-coquille. On présente maintenant une étude couplée CL-EBIC pour positionner les puits InGaN/GaN par rapport à la jonction métallurgique.

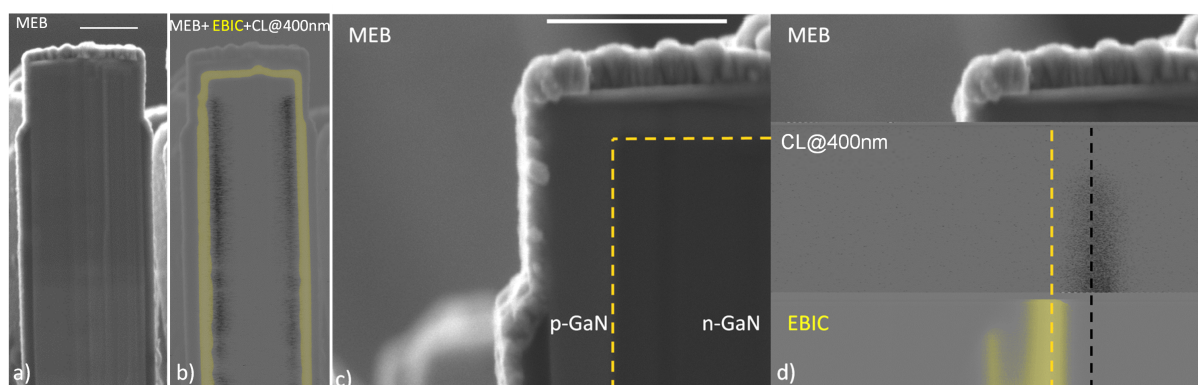


FIGURE 6.2 – a) Image MEB et b) superposition des images MEB+EBIC+CL@400 nm (en noir) montrant que la zone active InGaN/GaN ne se situe pas dans la zone de charge d'espace le long de ce fil-LED non optimisé (échelle :  $1 \mu\text{m}$ ). c) Image MEB ( $E_b = 4 \text{ keV}$ ) à plus fort grossissement et d) superposition MEB+EBIC+CL@400 nm. Les mesures de CL sont réalisées à température ambiante.

Une plaque de  $\mu$  fils LED épitaxiés sur substrat de Si (100) est clivée après les étapes technologiques collectives sur un ensemble de fils. On trouve alors des fils clivés et connectés électriquement. La connexion électrique permet de réaliser des mesures EBIC. Les puits quantiques sur plan m émettent à une longueur d'onde de 400 nm. Dans le même MEB, une acquisition simultanée du signal de CL est réalisée. Les figures 6.2a et 6.2c représentent des images MEB de ce fil réalisées à deux grossissements différents à une énergie de 4 keV. Les figures 6.2b et d sont une superposition au même endroit du signal EBIC et du signal CL à 400 nm. Le signal EBIC (en jaune) localise le champ électrique dans la structure. C'est donc une cartographie de la jonction p-n métallurgique dans la structure clivée. On reconnaît la jonction p-n 3D à la fois axiale et radiale détaillée au chapitre 5. Sur la figure 6.2c, le contraste de tension des électrons secondaires permet également de séparer la région n de la région p, en accord avec le signal EBIC (fig.6.2d). Étonnamment, le signal de CL (en noir) émanant des puits à 400 nm est présent loin de cette jonction métallurgique. Le maximum du signal CL est clairement discerné en dehors du signal EBIC avec un décalage de l'ordre de 150 nm. Le profil de dopage Mg apparaît donc peu abrupte dans cet échantillon non optimisé, une situation possiblement renforcée par un dopage de type n élevé à proximité de la jonction. Dans cet échantillon non optimisé, la diffusion des trous en provenance de p-GaN est alors difficile jusqu'aux puits, notamment en considérant la longueur de diffusion côté n, déterminée à  $L_n \approx 15 \text{ nm}$ . On remarque finalement sur la figure 6.2b que cette observation est homogène le long du fil sur les deux côtés visibles.

En localisant la jonction métallurgique par EBIC ou contraste de tension et les puits par CL, la position des puits dans la jonction p-n est donc déterminée et peut être alors optimisée. On s'intéresse maintenant aux propriétés d'électroluminescence d'un fil LED où la zone active est bien placée.

## 6.4 LED à base de microfil GaN coeur-coquille

### 6.4.1 Propriétés optiques de microfil LED

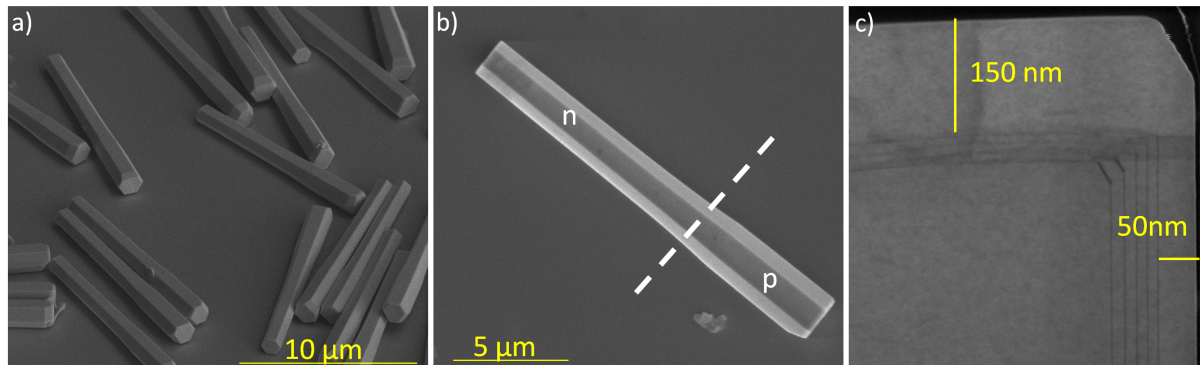


FIGURE 6.3 – Images MEB a) et b) d'un fil LED où la coquille p-GaN recouvre partiellement le fil. c) Image TEM montrant la zone active InGaN/GaN composée de 5 puits quantiques et les épaisseurs de p-GaN correspondant aux plans c et m.

Nous avons étudié des fils issus d'une croissance organisée sur un substrat GaN autoporté (polarité N). Comme illustré sur la figure 6.3a et 6.3b, les fils ont pour diamètre  $1,5 \mu\text{m}$  et longueur  $15 \mu\text{m}$ . Les fils sont plus larges sur les  $5 \mu\text{m}$  du haut des fils. Comme cela va être démontré par la suite, il s'agit de la zone comprenant la croissance de la zone active et de la coquille p-GaN. Dans ces conditions de croissance, l'image TEM (fig. 6.3c) montre une zone active dans le plan m plus homogène que celle dans le plan c. La croissance axiale de la coquille p-GaN (épaisseur de  $150 \text{ nm}$ ) est trois fois plus rapide que la croissance radiale (épaisseur de  $50 \text{ nm}$ ). Les vitesses de croissance diffèrent selon l'axe du cristal.

Une étude de CL à basse température ( $T = 10 \text{ K}$ ) réalisée sur cet échantillon est présentée sur la figure 6.4. Le faisceau électronique a pour énergie  $E_b = 30 \text{ keV}$  et courant  $I_b \approx 100 \text{ pA}$ . A cette énergie, le faisceau excite tout le fil en profondeur. Chaque spectre représente une acquisition intégrée sur le cadre de la couleur correspondante. Les pics à  $357 \text{ nm}$ ,  $374 \text{ nm}$ ,  $385 \text{ nm}$ ,  $436 \text{ nm}$  et  $550 \text{ nm}$  sont visibles sur chaque spectre mais leurs intensités relatives varient clairement. Les cartographies monochromatiques à ces longueurs d'onde aident à localiser l'origine de ces composantes. La composante à  $357 \text{ nm}$  ( $3,47 \text{ eV}$ ) reflète le bord de bande du GaN et plus précisément l'exciton lié sur un donneur neutre  $D^0X$ . Il est visible tout le long du fil et son intensité est logiquement plus importante dans les zones non couvertes par une coquille. En comparaison avec les fils ultra-dopés (fig.2.7), le coeur 1 GaN:Si ne présente pas le fort décalage vers les hautes énergies dû à l'effet de remplissage des bandes. La bande jaune à  $550 \text{ nm}$  ( $2,2 \text{ eV}$ ) est principalement visible sur le haut du fil. Comme démontré lors de l'étude des fils n-GaN sur la figure 5.2,

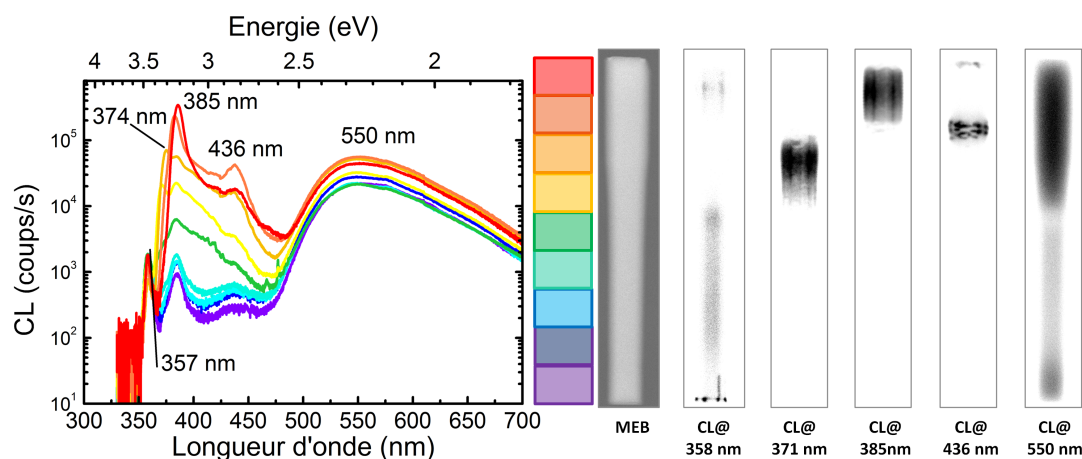


FIGURE 6.4 – Spectres de CL à 10 K le long d'un fil LED révélant différents canaux de recombinaisons radiatives. L'imagerie monochromatique localise ces canaux dans des régions distinctes du fil.

cette bande jaune est associée au coeur 2 GaN:NiD. Les trois dernières composantes à 371 nm, 385 nm et 436 nm sont attribuées à l'émission des puits quantiques (expliqué plus loin). Chacune de ces composantes provient d'une zone différente du fil. Au contraire de l'émission à 371 nm et 385 nm, l'émission à 436 nm est particulièrement localisée. On peut relever que l'émission des puits situés dans le plan  $c$  n'apparaît pas comme une composante monochromatique intense. Il semble néanmoins qu'en se rapprochant du haut du fil, la plage d'émission 460-480 nm augmente en intensité. En revanche, nous n'avons pas mis en évidence la présence d'une recombinaison donneur-accepteur. Ce n'est néanmoins pas étonnant du fait de la finesse de la coquille p-GaN alors que le faisceau à 30 keV sonde en profondeur sur plus d'un  $\mu\text{m}$ . De plus, cette émission pourrait être cachée par celle des puits InGaN émettant dans la même gamme de longueur d'onde.

Pour évaluer la reproductibilité des propriétés structurales des  $\mu$ fil LED, nous avons cartographié les mêmes composantes sur une dizaine d'autres fils. L'homogénéité de fil à fil est illustrée en figure 6.5 où l'on voit que les fils ont bien les mêmes caractéristiques, notamment en ce qui concerne la zone d'émission localisée à 436 nm.

L'étude de CL a permis de confirmer la présence d'une structure coeur-coquille avec une zone active uniquement déposée à l'emplacement du coeur 2. Sur cet échantillon, la croissance des puits apparaît non-uniforme, avec notamment la présence d'une zone de transition à l'émission localisée.

### 6.4.2 Propriétés électro-optiques de microfils LED

**Connexion électrique du  $\mu$ fil LED.** Un fil LED du même échantillon est connecté électriquement pour étudier ses propriétés d'électroluminescence. La lithographie électronique est la technique de choix pour réaliser une lithographie avec une souplesse dans le dessin de motifs submicroniques.

Trois contacts métalliques composés d'un empilement Ni/Au (60 nm/400 nm) sont déposés par évaporation en utilisant la technique du dépôt sous incidence pour obtenir un contact enrobant (voir section 3.2.3). Je n'ai pas fait de préparation de surface particulière

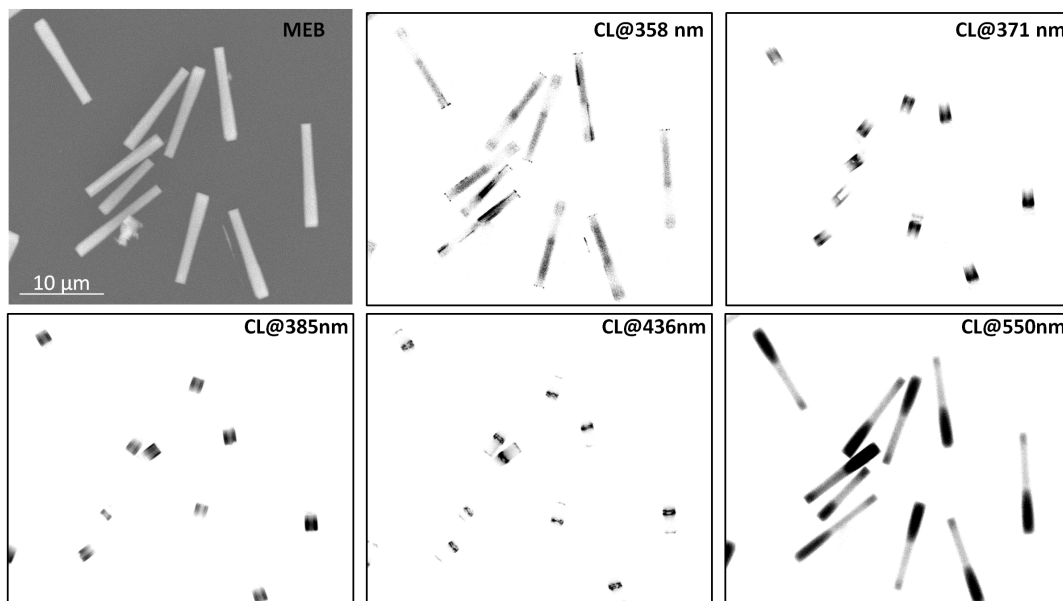


FIGURE 6.5 – Imagerie monochromatique de CL à basse température illustrant l’homogénéité de luminescence entre fils LED sur cet échantillon.

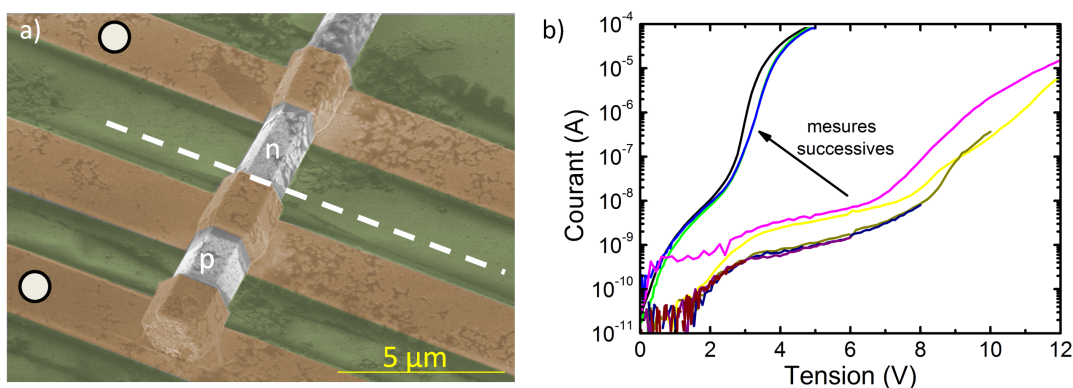


FIGURE 6.6 – a) Image MEB d’un fil LED connecté électriquement par lithographie électronique. La ligne en pointillés montre le début de la coquille p-GaN. Deux contacts sont définis sur la partie p-GaN alors que le troisième se trouve sur la zone n-GaN. b) Mesures I-V successives entre les électrodes marquées d’un point blanc.

avant dépôt métallique et aucun recuit de contact. La figure 6.6a est une image MEB obtenue après les étapes technologiques de connexion. Sur un échantillon fil coeur 1 GaN:Si, j’ai auparavant vérifié que l’empilement Ni/Au formait un contact ohmique sur ce matériau abondamment dopé. Utilisant un électromètre Keithely 6517B, j’obtiens les caractéristiques I-V (en injection continue) entre les électrodes marquées d’un point blanc (fig. 6.6b). On constate que la caractéristique I-V évolue au cours de mesures successives, puis se stabilise. Cela signifie qu’au moins un élément limitant initialement le passage du courant a évolué vers un état plus conducteur. Nos premiers soupçons se focalisent sur le contact p-GaN/Ni. Puisqu’aucun recuit de contact n’a été réalisé, il est très probable que ce contact métallique ait évolué.

**Analyse couplée EBIC-CL-TEM.** La connexion électrique du fil permet de réaliser une cartographie EBIC. Les figures 6.7a et 6.7c sont alors des images MEB du fil alors que les figures 6.7b et 6.7d sont les cartographies EBIC correspondantes qui montrent clairement qu'un champ électrique intense existe seulement sur la partie supérieure du fil. C'est en accord avec la présence d'une jonction p-n coeur-coquille et avec les résultats de CL qui indiquent que les puits se trouvent exclusivement dans cette région. La figure 6.7d montre que le signal d'EBIC est plus faible dans une zone localisée du fil. De manière très logique, il s'agit de la zone où les recombinaisons radiatives sont privilégiées d'après les résultats de CL (fig.6.7e). Par imagerie TEM (fig.6.7f), cette zone est attribuée à un dépôt des puits sur une zone de transition (assimilable à un plan semi-polaire).

Cet échantillon avait pour but le développement d'une coquille GaN sur le coeur 2. Il est alors possible qu'une coquille ne se soit réellement déposée que sur la partie haute du fil comme illustré sur la figure 6.7g. Cela expliquerait pourquoi la longueur d'émission  $\lambda$  des puits non-polaires change suivant s'ils sont crûs sur cette région ( $\lambda = 385$  nm) ou non ( $\lambda = 370$  nm). Il faudrait vérifier si ce décalage provient d'une épaisseur plus fine des puits ou d'une incorporation plus importante d'indium vers le haut du fil (dûe à une température de croissance localement plus faible).

L'analyse couplée EBIC-CL-TEM a permis de mieux appréhender la structure de cet échantillon. Il est alors temps de caractériser ses propriétés électriques et électro-optiques.

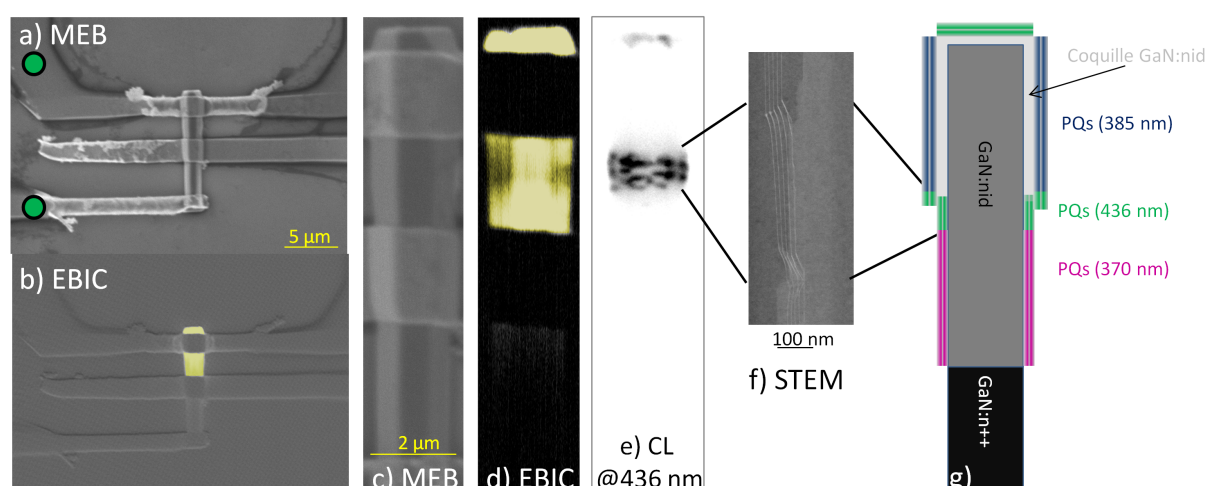


FIGURE 6.7 – Image MEB a) et EBIC b) prise avec un faisceau d'énergie  $E_b = 10$  keV révélant la présence d'une jonction radiale sur le haut du fil. Image c) MEB, d) EBIC et e) CL@436 nm pour  $E_b = 5$  keV du même fil. Une zone de recombinaison accrue est localisée grâce à l'EBIC et la CL. f) L'image STEM illustre l'existence d'une zone de transition et g) un modèle de croissance est proposé où la coquille GaN ne recouvre que partiellement le fil.

**Propriétés électriques d'un  $\mu$ fil LED.** Je reporte sur la figure 6.8a la caractéristique I-V stabilisée en échelle linéaire (courbe noire) et logarithmique (courbe bleue). On note une rectification claire avec un courant inverse inférieur au bruit de l'appareil de mesure ( $10^{-12}$  A) jusqu'à -5 V. La résistance série apparaît à partir d'environ 3 V en polarisation directe. C'est cohérent avec la tension de seuil associée à une LED GaInN dont les contacts

ne forment pas de larges barrières Schottky ou résistance série. L'équation du courant pour une diode s'écrit :

$$I = I_0 \left[ \exp \left( \frac{q \times V}{n \times k_B T} \right) - 1 \right] \quad (6.2)$$

où  $I_0$  est le courant de saturation de la diode et  $n$  le facteur d'idéalité.

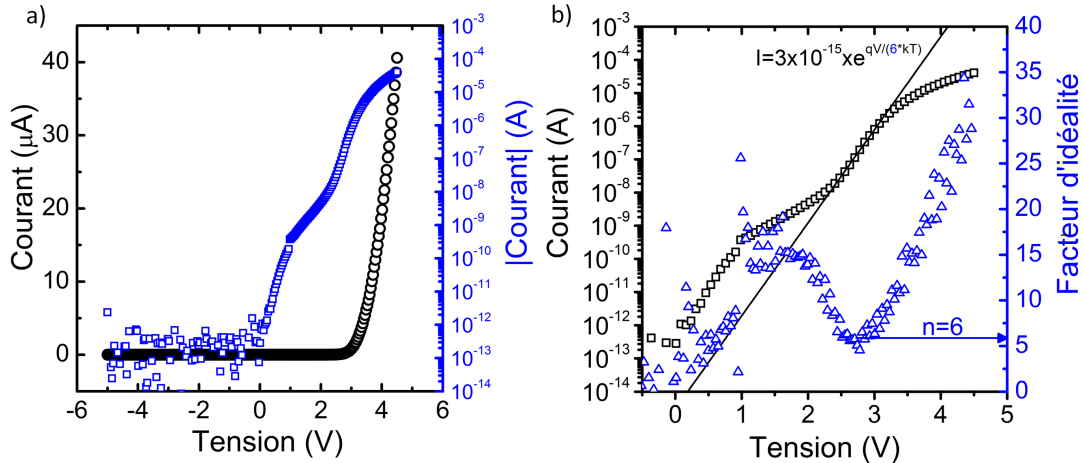


FIGURE 6.8 – a) Caractéristiques I-V d'un  $\mu$ fil-LED et b) calcul du facteur d'idéalité d'après l'équation 6.2

L'équation 6.2 décrit correctement l'évolution du courant avec un comportement de diode sur la plage de tension [2-3] V (à plus haute tension la résistance série prend le dessus). Sur cette gamme de tension, on détermine le facteur d'idéalité de la diode  $n = 6$  en utilisant le premier terme de l'équation 6.2. Un facteur d'idéalité  $n = 1$  symbolise un courant de diffusion ou une recombinaison bande à bande [Binder et al., 2013a]. Dans le cas d'un plan de recombinaison de type SNS (Sah–Noyce–Shockley [Sah et al., 1957]) dans la zone de désertion, le facteur d'idéalité vaut  $n=2$  [Masui, 2011]. Cette théorie a été développée dans le cas de Si avec des recombinaisons non-radiatives sur un piège situé au milieu de gap. Dans le cas d'une LED nitrure, la présence d'une hétérostructure de confinement comme zone dominante de recombinaison nécessite d'adapter le modèle SNS. Il est alors possible de justifier des facteurs d'idéalité jusqu'à 3 [Masui, 2011]. Expérimentalement, des facteurs d'idéalité entre 1.1 et 7 ont été reportés (récapitulé dans [Binder et al., 2013a]).

Dans les puits quantiques, plusieurs explications ont été également avancées : des profils de bandes modifiés par la polarisation piézoélectrique, un effet tunnel assisté par les défauts, du "current crowding" ou la fuite de porteurs dans le p-GaN (phénomènes résumés dans [Binder et al., 2013a]).

Plusieurs diodes (jonction p-n et contact Schottky) en série expliquent également un fort facteur d'idéalité [Shah et al., 2003]. Il est très probable que cette dernière explication s'applique dans notre cas où le contact n'a pas été optimisé. Récemment, Binder *et al.* ont démontré l'obtention d'un facteur d'idéalité  $n = 1$  dans une gamme de la caractéristique I-V et l'ont corrélé au régime de densité de courant correspondant au maximum d'efficacité de luminescence de la LED [Binder et al., 2013a].



**Propriétés électro-optiques d'un  $\mu$ fil LED.** La figure 6.9 montre les spectres d'électroluminescence (EL) à température ambiante de ce fil LED pour différents courants injectés dans le fil (de  $0,05 \mu\text{A}$  à  $110 \mu\text{A}$ ). Quatre pics principaux (387 nm, 442 nm, 475 nm, 563 nm) dominent les spectres. La dépendance de l'intensité de ces pics d'EL en fonction du courant est illustrée sur la figure 6.10.

On décrit le fil LED comme quatre LEDs en parallèle émettant chacune à une longueur d'onde. Dans des fils à géométrie coeur-coquille, un modèle à deux diodes en parallèle (émission radiale et axiale) a été présenté [Jacopin et al., 2012]. Ce sont les composantes à hautes longueurs d'onde qui luminescent normalement en premier puisque la tension permettant l'électroluminescence est moindre. Logiquement, l'émission à 563 nm domine pour des courants  $I < 2 \mu\text{A}$  (fig. 6.10). Aucune émission de puits en CL n'a été observée à cette longueur d'onde. Il est alors probable qu'elle soit associée à la recombinaison d'électrons, fuyant dans le p-GaN et se recombinant sur les défauts profonds. Dans la gamme  $2 \mu\text{A} < I < 30 \mu\text{A}$ , la composante autour de 477 nm domine la luminescence. Même si on ne peut pas exclure une émission sur des défauts [Cao et al., 2002], il s'agit probablement de l'émission de puits déposés sur le plan *c*, comme suggéré par la CL. Le décalage vers le bleu de 5 meV (9 nm) avec l'injection du courant est cohérent avec la présence d'un effet Stark quantique confiné en accord avec une émission d'un puit déposé sur un plan polaire. Enfin, pour des courants  $I > 30 \mu\text{A}$ , les composantes des puits sur plan *m* à 387 nm et surtout 442 nm (visibles en CL) prennent le dessus sur l'émission de lumière. On observe la composante à 370 nm comme un épaulement sur la figure 6.9. Puisque l'électrode contactant p-GaN est localisée sur le haut du fil, l'injection du courant dans la région identifiée à 370 nm est clairement limitée par la conductivité de p-GaN.

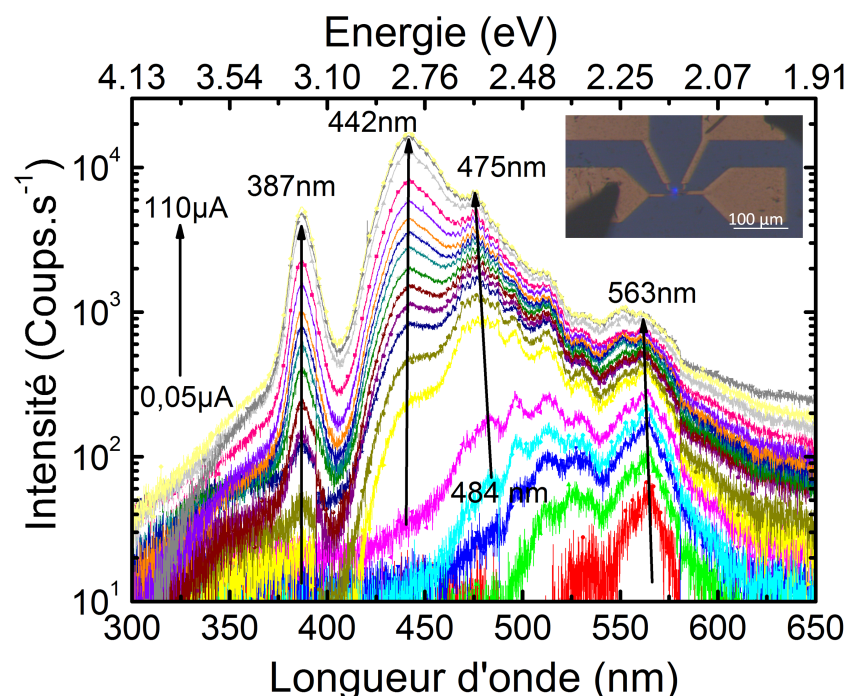


FIGURE 6.9 – Spectres d'électroluminescence d'un fil-LED à différents courants d'injection. Plusieurs pics sont visibles et proviennent de régions distinctes de la structure. L'encart est une image de microscopie optique du même fil pour  $I = 60 \mu\text{A}$ .



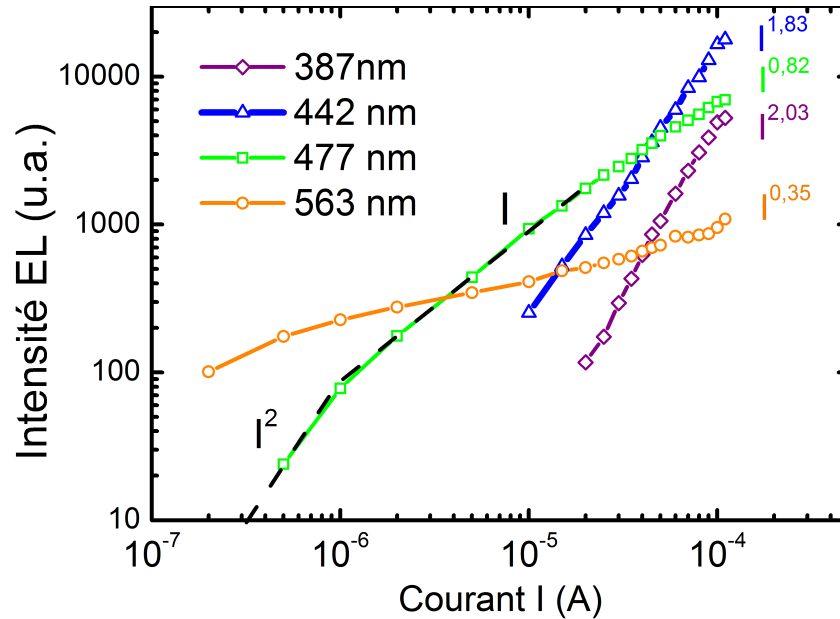


FIGURE 6.10 – Dépendance de l'intensité des pics d'EL en fonction du courant. Une dépendance en  $I^2$  suggère la prépondérance de mécanismes de recombinaisons non-radiatifs.

Il est alors tentant d'utiliser le modèle ABC pour déterminer le régime d'injection de porteurs [Shen et al., 2007, Laubsch, 2009]. Lorsque la densité de courant augmente, l'intensité d'EL varie d'abord en  $I^2$ , équivalent au régime d'injection dominé par les recombinaisons non-radiatives. A plus forte densité de courant (typiquement  $1 \text{ A/cm}^2$  dans les LEDs commerciales), l'intensité d'EL varie linéairement avec  $I$ , indiquant le régime où la recombinaison radiative est dominante. Enfin, à forte densité de courant, la variation devient sublinéaire ( $I^{0,66}$ ) avec l'apparition du "droop". Puisque le système filaire étudié est composé de 4 LEDs en parallèle, il est impossible de savoir où le courant est en fait injecté. Étudier la dépendance en courant est difficile dans un tel système où l'on ne connaît pas la densité de courant localement. Néanmoins, si nous supposons qu'à fort courant  $I = 100 \mu\text{A}$  la densité de courant donnant lieu aux deux composantes sur plan  $m$  (387 nm et 442 nm) évolue proportionnellement au courant total  $I$ , la dépendance de l'intensité d'EL en  $I^2$  indique deux propriétés. La recombinaison est principalement non-radiative et la zone active est bien placée dans la jonction [Galler et al., 2013]. L'efficacité de l'empilement InGaN/GaN est donc à améliorer pour observer la dépendance linéaire à bien plus faible courant.

L'étude couplée CL-EBIC-TEM-IVL a permis de lier les propriétés structurales du fil LED à ses propriétés d'électroluminescence. Dans cet échantillon non optimisé, cette étude a notamment mis en avant que la croissance homogène d'une série de multi-puits quantiques nécessitait une coquille uniforme. L'injection des porteurs dans la zone active est démontrée avec succès. Les puits quantiques InGaN/GaN sont placés correctement mais la recombinaison est toujours dominée par les recombinaisons non-radiatives même à  $100 \mu\text{A}$ . Dans la prochaine section, on discute des défis associés du passage d'un  $\mu\text{fil}$  LED à une LED basée sur une assemblée de fils GaN coeur-coquille.

## 6.5 Du microfil unique au dispositif LED

Plusieurs défis sont à relever pour réaliser des LEDs efficaces à base d'une assemblée de fils GaN coeur-coquille. Ils se répartissent de l'épitaxie aux procédés d'intégration en dispositifs.

**Efficacité de luminescence.** Pour les applications LEDs blanches, une technologie à base de fils ne peut être compétitive que si son coût (en \$/lm) est inférieur aux dispositifs sur couches planaires. Une technologie de fils développé sur substrat Si (100) 200 mm est une solution pertinente car elle permet de diminuer les coûts de fabrication. Néanmoins, le rendement WPE des fils reste un point crucial. A ce jour, les valeurs d'IQE dans le "bleu" reportées dans la littérature sur les fils sont dans la gamme 20-40 % [Hong et al., 2011], loin des valeurs pour les couches planaires (IQE  $\approx$  90-95 %). Cependant, Glo AB a rapporté<sup>1</sup> récemment une LED verte (500 nm) dont l'EQE maximal vaut 28% à 2 A/cm<sup>2</sup>. Ces résultats sont à l'état de l'art et démontrent qu'une technologie efficace à base de fils est possible. L'efficacité d'extraction de la lumière des structures filaires est également un point à étudier. La réabsorption des puits sur plans m est en effet bien plus importante que celle sur plan c [Kölper et al., 2012].

**Injection du courant.** Les choix du substrat de croissance modifie les contraintes pour l'obtention d'un bon contact avec n-GaN. Les fils formés sur une couche tampon de GaN sur substrat saphir ont une continuité électrique assurée par la couche tampon de n-GaN. Cette couche n'est cependant accessible qu'après gravure. L'approche GaN sur saphir est poursuivie sur substrat 2" par Glo AB et sur substrat 4" par OSRAM. Lors de l'utilisation d'un substrat conducteur Si (100) et d'une couche de nucléation (approche d'Aledia sur substrat 8"), l'injection des électrons est verticale à travers le substrat. La continuité électrique à travers cet empilement doit présenter la résistance d'accès la plus faible. Dans ce manuscrit, le fort dopage de type n déterminé dans le coeur 1 GaN:Si facilite ainsi la continuité électrique. Néanmoins, c'est la couche de nucléation qui détermine principalement la résistance. Par exemple, un empilement SiN/AlN ne procure pas une continuité électrique suffisante [Salomon et al., 2013, Bavencove et al., 2011a].

Pour le contact p, un oxyde transparent conducteur (TCO), typiquement l'ITO, doit assurer la répartition du courant le long du fil. Cette couche doit permettre un bon contact avec p-GaN, être la plus transparente possible pour ne pas absorber la lumière émise, et être suffisamment conductrice pour permettre la répartition du courant dans toute la structure. L'étude du fil LED connecté par lithographie électronique par des électrodes localisées a bien montré que l'injection dans les puits (370 nm) situés loin du contact était difficile. Des simulations ont également confirmé l'utilité de cette couche de répartition du courant ("*spreading layer*") dans les fils [Kölper et al., 2012], nécessaire pour profiter de la grande surface active dans la géométrie coeur-coquille. Il y a cependant un compromis à trouver entre son épaisseur et sa transmission optique.

**Compétition entre jonction axiale et radiale.** Dans le chapitre 5, la présence d'une jonction axiale et d'une jonction radiale au sein d'un unique fil coeur-coquille a été dé-

---

1. La conférence *International Workshop on Nitrides 2014* (IWN 2014) s'est tenu du 24 au 29 août 2014 à Wrocław, Pologne

montrée. De plus, nous avons montré que la longueur d'onde d'émission était plus grande sur les plans  $c$  que sur les plans  $m$  (chapitre 6). Une première approche serait de réaliser un dispositif dont la longueur d'onde d'émission serait choisie par le courant traversant le fil [Hong et al., 2011]. Cela permettrait d'avoir le choix dans la couleur d'émission de la lumière à l'échelle micrométrique ouvrant des perspectives intéressantes. Néanmoins, cette approche ne profite pas de la plus grande région active due à la géométrie coeur-coquille. De plus, l'optimisation de l'IQE de puits de différentes longueurs d'onde ne paraît pas évidente.

Dans le but de réaliser une LED monochromatique, il est plus logique d'optimiser les puits sur les plans  $m$  pour qu'ils émettent sur les six facettes à une longueur d'onde unique. Pour ne pas perdre en efficacité, il faut alors limiter le courant traversant la jonction axiale ou faire disparaître cette jonction... Un brevet contenant une série de mesures pour régler ce problème a notamment été publié récemment par Glo AB [Svensson and Gardner, 2012]. Les auteurs proposent de profiter de l'épitaxie anisotrope d'une couche d'AlGaIn selon les plans  $m$  et semi-polaire (pointe du fil) pour faire croître une région isolante seulement sur la pointe du fil. En ce qui concerne les procédés technologiques, un dépôt d'un oxyde isolant localement sur le dessus du fil est proposé pour éviter l'injection dans la jonction située au sommet.

**Homogénéité des fils.** Du fait de la géométrie des fils, un dispositif s'appuyant sur une assemblée de LEDs est en fait composé de milliers de fils LED en parallèle. L'homogénéité de la structure est alors à deux niveaux. A l'échelle intra-fil, six facettes émettent de la lumière. Pour bénéficier de la large surface active, la répartition du courant doit être la plus uniforme possible au sein des facettes. A l'échelle du wafer, l'homogénéité inter-fils est nécessaire pour obtenir une longueur d'onde d'émission unique sur un dispositif. De plus, l'homogénéité géométrique facilite les étapes de procédés technologiques. En effet, les procédés de prise de contacts s'accommodent mal de fils de hauteurs différentes.

**Caractérisations des dispositifs.** Dans cette thèse, des techniques de caractérisations à l'échelle du fil unique ont été développées. Pour développer un produit à base de fil sur wafer 200 mm, des caractérisations dédiées sont réalisées à cette échelle. Il s'agit alors de caractérisations optiques telles que la photoluminescence pour contrôler l'homogénéité sur la surface d'un wafer. Les propriétés électro-optiques sont quant à elles évaluées sur testeur automatique, ce qui permet d'évaluer la distribution statistique et spatiale. Alors que l'amélioration de l'efficacité est plus pertinente à l'échelle du fil unique, une caractérisation à l'échelle du wafer est nécessaire pour évaluer l'homogénéité des composants. Lors d'IWN 2014<sup>2</sup>, Glo AB a présenté pour la première fois des résultats sur la fiabilité de ses LEDs vertes. Après 2000 h de test à 90 °C et 20 A/cm<sup>2</sup>, la luminescence, et la tension de seuil ne sont pas modifiées de plus de 5% et la longueur d'onde d'émission n'est pas décalée. Leur conclusion est alors que leurs dispositifs à base de fils répondent aux spécifications du marché du rétro-éclairage.

---

2. La conférence *International Workshop on Nitrides 2014* (IWN 2014) s'est tenu du 24 au 29 août 2014 à Wrocław, Pologne

## 6.6 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons décrit la structure  $\mu$ fil LED coeur-coquille. Une approche couplée CL-EBIC a été proposée pour évaluer le positionnement de la zone active par rapport à la jonction p-n métallurgique, une donnée cruciale pour améliorer l'efficacité de luminescence. Un échantillon fil LED a ensuite été caractérisé. Une étude structurale de CL basse température a mis en avant l'inhomogénéité dans l'incorporation d'indium dans cette structure non-optimisée, attribuée à un dépôt non conforme de la coquille GaN. Un fil LED du même échantillon a été connecté par lithographie électronique. La caractéristique IV est rectificatrice avec un courant inverse négligeable. En polarisation directe, la résistance série est présente dès 3 V, indiquant une technologie de contact sur fil unique sans barrière Schottky significative. Par des mesures IVL sur ce même fil, l'électroluminescence est démontrée. Les composantes observées corroborent les pics obtenus en CL. L'intensité d'EL en fonction du courant indiquerait toutefois que l'émission sur les plans m est dominée par une composante non-radiative sur la gamme de courant étudiée. Enfin, ce chapitre est conclu par une discussion sur les défis à relever pour réaliser un dispositif LED à base d'une assemblée de fils LEDs.



# Conclusion générale

Cette thèse avait pour but de contribuer au développement d'une filière de LEDs à base de fils  $\mu$ GaN pour l'éclairage. Chaque dispositif LED est composé d'une assemblée de  $\mu$ fils LED connectés électriquement en parallèle. La démarche de cette thèse a consisté à étudier les propriétés électriques, optiques et électro-optiques de ces fils GaN à l'échelle du fil unique pour mieux appréhender la conception d'une LED basée sur un ensemble de fils.

**Résultats majeurs de la thèse.** Chaque fil LED coeur-coquille est constitué d'un ensemble de briques élémentaires qui ont été étudiées par des méthodes de caractérisations adaptées à la géométrie filaire.

Dans une **première partie**, nous avons étudié les propriétés de dopage de la structure coeur 1/coeur 2 (GaN:Si/GaN:NID) de type n. La croissance des fils GaN par MOVPE sans catalyseur repose sur l'utilisation simultanée d'un faible rapport V/III  $\approx 50$  et d'un fort flux de Silane. On répond maintenant aux questions en lien avec le dopage de type n exposées dans l'introduction (**Chapitre 2, 3 et 4**).

**Quelles sont les caractéristiques du dopage de type n dans ces fils formés dans des conditions de croissance éloignées de celles des couches planaires ?**

L'étude couplée  $\rho$ -S, la mesure  $\mu$ -Raman et la CL basse température convergent vers un dopage GaN:Si très élevé avec  $n \approx 2 - 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  dans le coeur 1. D'après le Raman et la CL, ce dopage diminuerait d'un facteur 2 entre le pied du fil et le sommet du coeur 1. Le coeur 2 est quant à lui moins dopé avec  $n \approx 2 \times 10^{18} - 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , en accord avec une résistivité constante sur la gamme de température 10 K-300 K, indiquant un matériau GaN dégénéré. Le dopage du coeur 2 diminue le long de l'axe de croissance d'après les résultats de CL, SCM, Raman et résistivité.

**Quelle conduction électrique (combinant la densité d'électrons et leur mobilité) dans ces fils de type n ?**

Le coeur 1 GaN:Si est plus conducteur ( $\rho \approx 0,4 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ) que les couches planaires GaN:Si épitaxiées par MOVPE ( $\rho \approx 0,9 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ). Cela démontre une conductivité record dans les fils, facilitant ainsi l'injection du courant à travers le substrat et diminuant la résistance série dans la structure. Le coeur 2 GaN:NID possède une résistivité variant le long de l'axe de croissance de  $\rho = 3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$  à  $\rho = 40 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ . Les valeurs de densité de porteurs évaluées par l'approche  $\rho$ -S, CL et  $\mu$ -Raman sont proches des valeurs attendues en couche planaires pour ces résistivités.

**Quel lien entre le niveau de dopage des fils n et la croissance filaire ?**

Les analyses de surface Auger et TOF-SIMS ont montré la présence d'une accumulation d'atomes de Si en surface sur les facettes non polaires des fils coeur 1/coeur 2 ( $[\text{Si}] \approx 10^{22} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Durant la croissance, cette couche surfacique GaSiN agit comme un anti-surfactant et promeut la croissance verticale. Lorsqu'on coupe le flux de silane, le coeur 2 continue de croître tant qu'un réservoir d'atomes de Si est disponible pour passer les facettes du coeur 2.

On s'intéresse maintenant aux questions en lien avec le dopage de type p (**Chapitre 5**) et l'insertion d'une zone active (**Chapitre 6**).

**Est-ce qu'une jonction p-n peut être réalisée avec succès ? Si oui, où se situe-t-elle dans ce fil coeur-coquille ?** Les techniques d'imagerie EBIC et SEVC appliquées sur fil clivé confirment la présence d'une jonction p-n 3D dans le fil. Elle est formée d'une jonction radiale (plan m) et une jonction axiale (plan c).

**Est-ce que les dopants Mg sont activés électriquement pour former un matériau p-GaN avec une grande quantité de trous disponibles ?** Nous avons démontré que l'imagerie EBIC permet de vérifier l'activation électrique des dopants Mg dans une fil coeur-coquille. Cette information est importante puisque les mesures CV ne sont pas facilement accessibles sur fil.

**Quelles sont localement les niveaux de dopage accepteur et donneur proche de la jonction ?** La technique SEVC a permis de déduire les niveaux effectifs de dopage donneur  $N_d = 3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et  $N_a = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour la jonction axiale et pour la jonction radiale. Ces résultats fournissent une largeur totale de désertion  $W$  qui est en accord avec celle mesurée par EBIC ( $W \approx 45 \text{ nm}$ ).

**Quelles sont les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires/excitons proche de la jonction ?** Les profils EBIC fournissent une longueur de diffusion du côté n  $L_n = 15 \text{ nm}$  et du côté p  $L_p = 55 \text{ nm}$ , dans la gamme des valeurs de la littérature sur couches planaires étudiées à faible tension d'accélération (1-3 kV);

**Quelle va être l'efficacité d'injection électrique : où se situe la région active par rapport à la jonction p-n ?** La position de la zone active dans la jonction est un paramètre influant grandement sur l'efficacité d'une LED. On démontre que le couplage entre les techniques résolues spatialement comme la CL (recombinaison radiative dans les puits) et l'EBIC (champ électrique dans la jonction) permet de déterminer la position de la zone active par rapport à la jonction métallurgique. Sur l'échantillon mesuré, la zone active n'est pas placée correctement auprès de la jonction. Ceci est attribué à un profil non abrupt de dopage Mg possiblement accentué par un dopage résiduel de type n élevé ( $\approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) dans cet échantillon non optimisé.

**Quel comportement électro-optique pour les fils LED ?** L'étude couplée CL-EBIC-TEM-IVL a permis de lier les propriétés structurales du fil LED à ses propriétés d'électroluminescence. Dans cet échantillon non optimisé, cette étude a notamment mis en avant que la croissance homogène d'une série de multi-puits quantiques nécessitait une couche tampon uniforme. L'injection des porteurs dans la zone active est démontrée avec succès. Les puits quantiques InGaN/GaN sont placés correctement mais les recombinaisons non-radiatives semblent toujours dominantes à  $100 \mu\text{A}$ .

**Perspectives.** Hormis les perspectives détaillées dans la section "du microfil unique au dispositif LED" (section 6.5), plusieurs développements pourraient être poursuivis à

l'issue de ce travail. La méthode de connexion sur fil unique de type n pourrait être adaptée aux jonctions p-n coeur-coquille pour étudier les propriétés électriques de la coquille p-GaN plus en détail. En effet, la mobilité dans ce matériau est toujours inconnue. De plus, il serait également possible d'évaluer la qualité de contacts de divers TCO en les utilisant comme contacts électriques sur p-GaN. Sur un fil LED unique connecté, une mesure absolue de l'efficacité de luminescence serait également un développement intéressant. Les mesures EBIC et SEVC pourraient être approfondies sur un fil LED pour appréhender l'impact de l'ajout d'une zone active.

**Suite de ce travail.** Dans ce travail, nous avons donc analysé les propriétés électriques des fils n-GaN et les propriétés électro-optiques des  $\mu$  fils LED. Cette thèse a été l'occasion de développer et/ou d'utiliser des méthodes de caractérisation adaptées à la géométrie filaire. Ce travail de thèse a trouvé un écho à deux niveaux.

D'un point de vue académique, Zhihua Fang a démarré une thèse en octobre 2013 sur la croissance et la caractérisation de nanofils (Al)GaN épitaxiés par MBE dans le cadre d'une collaboration CEA-INAC/Institut Néel. J'espère que les méthodes développées l'aideront à élucider les propriétés de transport dans ces nanofils.

D'un point de vue industriel, j'ai également présenté mes résultats à ALEDIA au fur et à mesure de leur avancée (tous les deux mois en moyenne). Ce travail a donc permis de fournir un retour régulier sur les points qui paraissent à optimiser. Au vu des résultats, la caractérisation EBIC a par exemple été instaurée de manière régulière pour évaluer les dispositifs. Ma contribution permet ainsi de faciliter le développement des dispositifs pour obtenir des produits à bas coût compétitifs face à la concurrence sur fils et couches planaires.





# Conditions d'injection faible

---

Dans les caractérisations utilisant un faisceau électronique, on cherchera à se placer dans des conditions d'injection faible pour les porteurs minoritaires. Cela signifie que la densité de porteurs minoritaires engendrés dans le matériau par le faisceau électronique est plus faible que la densité de porteurs majoritaires. Cela simplifie l'analyse des signaux d'EBIC car on mesure alors la diffusion provenant uniquement des porteurs minoritaires. La densité de porteurs en excès engendrés  $\Delta n, p$  est évaluée en utilisant l'équation :

$$\Delta n, p \approx \left( \frac{E_0}{3E_g} \frac{1}{V} \right) \times \left( \frac{I_b \times \tau_{n,p}}{q} \right) \quad (\text{A.1})$$

where  $E_0/V$  est la distribution volumique d'énergie absorbée par le matériau (fig.A.1),  $E_g = 3.4$  eV est le gap du GaN,  $q$  la charge électronique,  $I_b = 20$  pA le courant de faisceau and  $\tau_{n,p}$  le temps de vie des porteurs minoritaires/excitons.  $\tau_{n,p}$  est calculé à partir  $L_{n,p} = \sqrt{D_{n,p}\tau_{n,p}}$  où  $L_{n,p}$  est la longueur de diffusion trouvée par EBIC ( $L_{n,p} \approx 30$  nm) et  $D_{n,p}$  le coefficient de diffusion pour le porteur minoritaire/exciton. Pour les porteurs minoritaires,  $D_{n,p}$  prend des valeurs entre 0.26-2.6  $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$  si l'on considère des mobilités probables entre 10-100  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Cela correspond à  $\tau_{n,p}$  dans la gamme 10-35 ps. Pour l'exciton libre, une valeur à T = 200 K,  $D_{FX} = 0.2$   $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$  [Rakovich et al., 2001] a été mentionnée dans la même gamme. Pour  $\tau_{n,p}$  dans la plage 10-35 ps, le maximum de densité de porteurs normalisée  $\Delta n, p$  reporté sur la figure A.1 correspondrait à  $\Delta n, p = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ - $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . C'est alors proche de la concentration en trous attendu en utilisant les mesures SEVC ( $p = 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). Cependant, cette valeur correspond au maximum de cette distribution inhomogène d'énergie déposée. C'est donc une valeur maximum pour  $\Delta n, p$  car les phénomènes de diffusion ne sont pas pris en compte.

Un calcul où cette fois, le volume d'excitation est choisie comme une sphère de diamètre Kanaya-Okayama (140 nm pour  $E_b = 4$  keV), donne  $\Delta n, p \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Puisqu'il n'est pas clair que les conditions d'injection faible soient remplies, une approche expérimentale est utilisée. La variation du signal EBIC avec le courant de faisceau est tracée sur la figure A.2. Puisque cette relation est linéaire, la condition d'injection faible est bien valide.

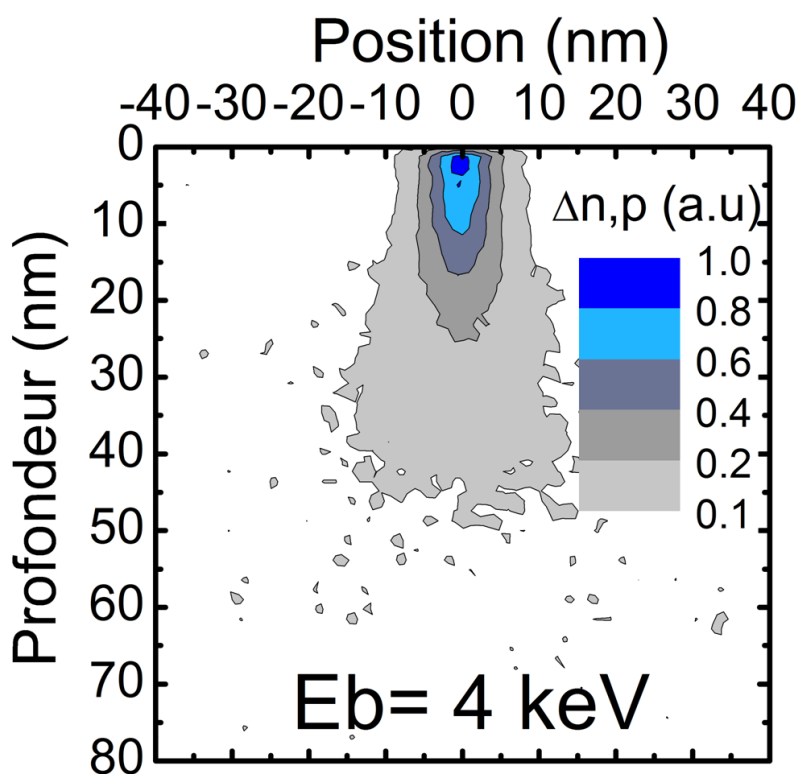


FIGURE A.1 – Distribution de l'énergie déposée par un faisceau d'énergie 4 keV dans du GaN. On en déduit la densité relative de porteurs en excès  $\Delta n, p$ .

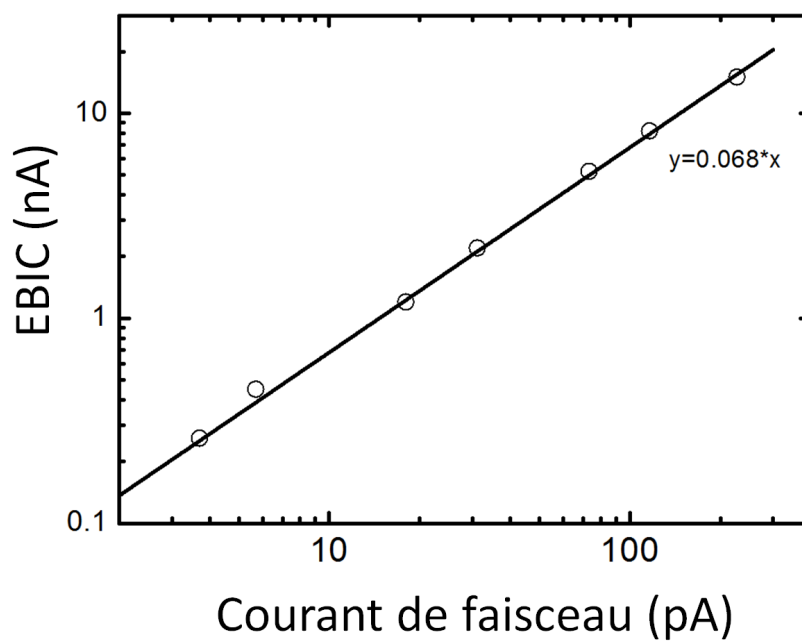


FIGURE A.2 – Signal EBIC en fonction du courant de faisceau pour un faisceau d'énergie 4 keV.

# Caractéristiques des LEDs blanches

---

Dans cette section, quelques détails supplémentaires concernant les caractéristiques des LEDs blanches sont fournies.

**Durée de vie.** La durée de vie des LEDs est bien supérieure aux autres technologies d'éclairage. En conséquence, la mesure de temps de vie ne peut pas être étalonnée selon les protocoles d'évaluation standards. Des modèles permettent d'extrapoler que 70 % du flux lumineux initial sera toujours émis après 50 000 heures de fonctionnement <sup>1</sup>.

**Température de couleur.** Le corps noir est une source de rayonnement théorique dont le spectre d'émission est déterminé par sa température (Max Planck, 1900). Par analogie, la température de couleur d'une LED blanche est définie comme la température d'un corps noir qui possède les mêmes coordonnées chromatiques sur le diagramme de chromaticité de la CIE (fig.B.1a). La température de couleur d'une source lumineuse émettant une lumière blanche caractérise sa teinte. Les lumières de type blanc chaud ont des températures de couleur inférieures à 3300 K et les lumières de type blanc froid des températures de couleur supérieures à 4700 K (fig.B.1c).

**Sensibilité de l'oeil humain.** Le flux lumineux en lumen (lm) est la quantité de lumière émise par la LED et perçue par l'être humain. On l'obtient en convoluant le spectre d'émission avec la courbe de sensibilité de l'oeil humain représentée sur la figure B.1b.

**L'indice de rendu des couleurs.** L'indice de rendu des couleurs ("*Color rendering index*", CRI) est un chiffre compris entre 0 et 100, qui décrit l'aptitude d'une source de lumière à restituer les couleurs d'un objet par rapport à celles produites par une source de référence.

---

1. <http://colorkinectics.com/support/whitepapers/ledlifetime.pdf>

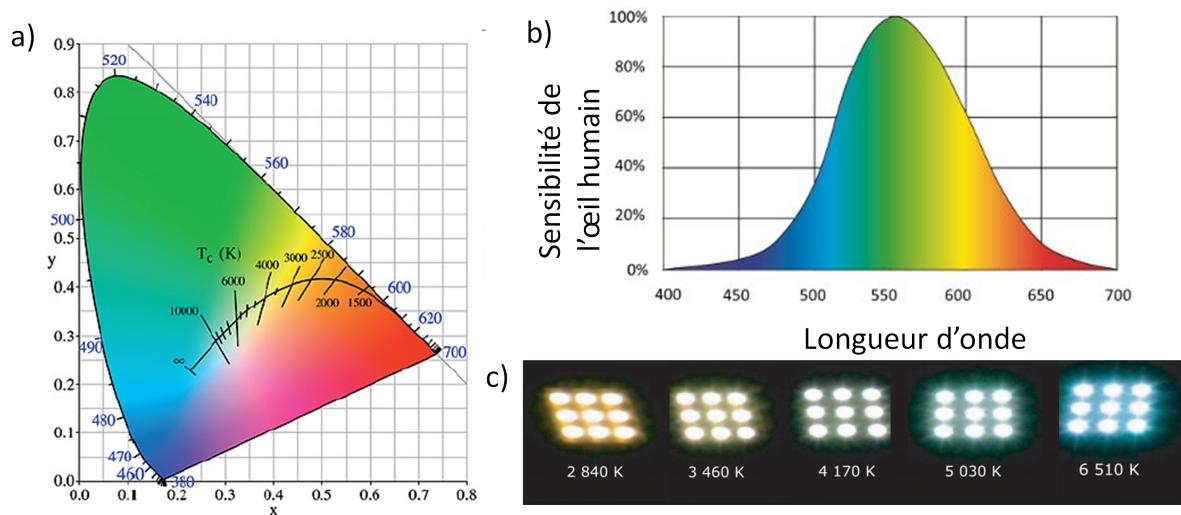


FIGURE B.1 – a) Echelle de température de couleur représentée sur le diagramme CIE. b) Sensibilité de l'œil humain à la longueur d'onde d'un rayonnement. c) Des lumières blanches avec des températures de couleur différentes.

# Homogénéité surfacique du dopage dans les microfils GaN

---

La microscopie Auger ("*Scannig Auger microscopy*", SAM), la spectromicroscopie de photo-électrons ("*X-ray photo-emission electron microscopy*", XPEEM) et la spectrométrie de masse d'ions secondaires ("*Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*", TOF-SIMS) ont été utilisées pour évaluer la concentration d'atomes dopants en surface des fils GaN. Alors que le TOF-SIMS et l'Auger représente la densité totale d'atomes Si présents en surface, l'XPEEM permet de distinguer les atomes de Si incorporés dans le site substitutionnel Ga, électriquement actif pour le dopage n du GaN:Si.

Un article (soumis à Ultramicroscopy) traitant des résultats Auger et X-PEEM est inclus à la fin de cette thèse. Dans cette section, on récapitule alors brièvement les résultats Auger et X-PEEM et l'on décrit plus les mesures TOF-SIMS.

**Microscopie Auger.** La microscopie Auger est une technique de caractérisation sensible à la surface des matériaux car elle repose sur l'analyse des électrons Auger émis depuis une profondeur  $\approx 1-2$  nm sous la surface. Ces électrons sont notamment engendrés sous irradiation par un faisceau d'électrons (taille de sonde  $> 10$  nm, énergie comprise entre 5 et 30 keV) qui ionise les atomes présents. L'émission Auger résulte de la désexcitation non-radiative des atomes ionisés, processus le plus probable pour les éléments légers ( $Z < 30$ ). L'électron Auger est émis avec une énergie cinétique caractéristique de l'élément présent dans le volume sondé, dont on peut mesurer avec une précision comprise entre 5 et 15 % la concentration atomique relative. La microscopie Auger permet donc une analyse élémentaire quantitative de surface au niveau local, avec une limite de détection typique de 0.5at.%. Dans le cas de GaN dopé Si, ceci correspond à une incorporation de silicium en surface de  $4.10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup>. Dans le cadre de notre collaboration, Julien Morin a réalisé ces mesures (plus de détails sur la technique dans son manuscrit de thèse[Morin, 2013]).

La figure C.1 montre les concentrations en espèces chimiques détectées le long d'un fil GaN coeur 1/coeur 2 (GaN:Si/GaN:NiD). Il est issu d'une croissance employant un fort flux de silane, similairement au fil présentant une conductivité unique. Tout d'abord, on note la détection d'une grande quantité de carbone. Il s'agit d'un phénomène connu dans ce type de mesure et qui n'est pas lié spécifiquement au matériau GaN. La surface du fil de GaN est déficitaire en azote dans les deux zones ( $Ga/Ga+N=0.6$ ). L'oxygène est très présent en surface du matériau. Il provient probablement d'une couche oxydée à la surface du matériau. Ensuite, il apparaît que la concentration en Si est très importante et diffère selon la région du fil. En ne tenant pas compte du carbone et de l'oxygène, on obtient une concentration relative  $[Si]_{coeur1} = 18$  at.% et  $[Si]_{coeur2} = 8$  at.%.

**La spectromicroscopie de photo-électrons.** Des analyses complémentaires des états chimiques du Si incorporé en surface, utilisant un microscope à photoémission d'électrons

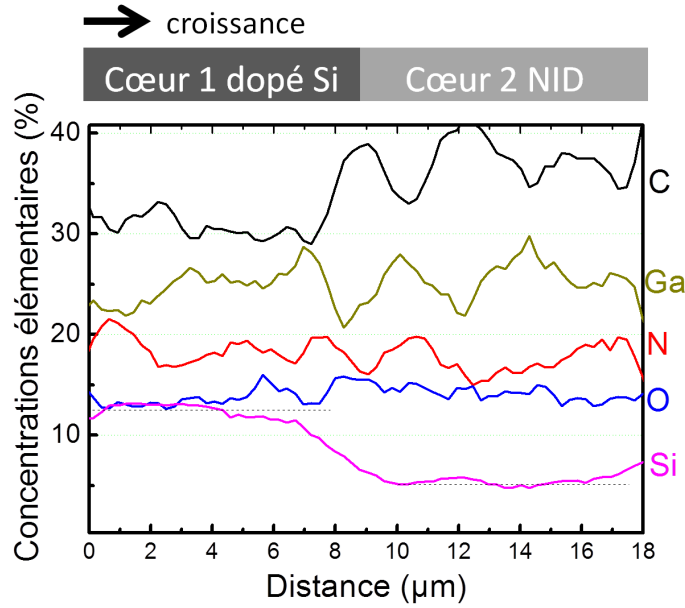


FIGURE C.1 – Profil en concentration atomique relative des éléments présent en surface le long d'un fil GaN coeur 1/coeur 2 par microscopie Auger.

par rayons X (XPEEM) ont été réalisées pour comprendre ce chiffre très élevé. Ces mesures permettent l'acquisition de spectres de photoémission des électrons de coeurs caractéristiques de Si, Ga, et N présent en surface et sub-surface (jusqu'à 3 nm) du fil. Elles ont montré que la majeure partie (jusqu'à 80%) du Si détecté en surface par microscopie Auger se trouve sous forme oxydée, ainsi que sous la forme d'agrégats de silicium. Les atomes de Si en site substitutionnel Ga, c'est-à-dire représentatif du dopage intentionnel de type n des fils, ne contribuent que pour moins de 10% au total du Si mesuré en Auger. Une grande quantité de Si est toujours présente même à la surface du coeur 2 dans cet échantillon. Cette observation explique pourquoi il était impossible d'obtenir des contacts ohmiques sans gravure préalable de la surface (illustré sur la figure 3.6). Pour savoir dans quelle mesure il s'agit d'une couche localisée à la surface, des mesures additionnelles TOF-SIMS ont été réalisées.

**Spectrométrie de masse à ionisation secondaire.** Des mesures de spectrométrie de masse d'ions secondaires avec analyseur à temps de vol (TOF-SIMS) ont été réalisées. Il s'agit d'une collaboration avec J.P. Barnes (CEA-LETI) qui a effectué les mesures sur un spectromètre IonTof. Le SIMS est une technique d'analyse des espèces chimiques présentes en extrême surface du matériau. Couplé à un mécanisme de gravure du matériau, l'analyse en volume du matériau est alors possible. Dans notre étude, un faisceau pulsé d'ion primaire Bismuth ( $\text{Bi}^+$ ) d'énergie 25 keV pulvérise la première monocouche de l'échantillon (fig.C.2a). Des ions secondaires issus du matériau sont alors expulsés. Ces ions secondaires sont focalisés et accélérés avec une même énergie cinétique  $E_c$ . La détection de leur temps de vol  $t_v$  dans un tube de longueur  $s$  permet de distinguer les différentes espèces chimiques. En effet, on peut écrire l'équation

$$E_c = \frac{1}{2}m \times v^2 \quad , \quad t_v = s\sqrt{\frac{m}{2E_c}} \quad (\text{C.1})$$

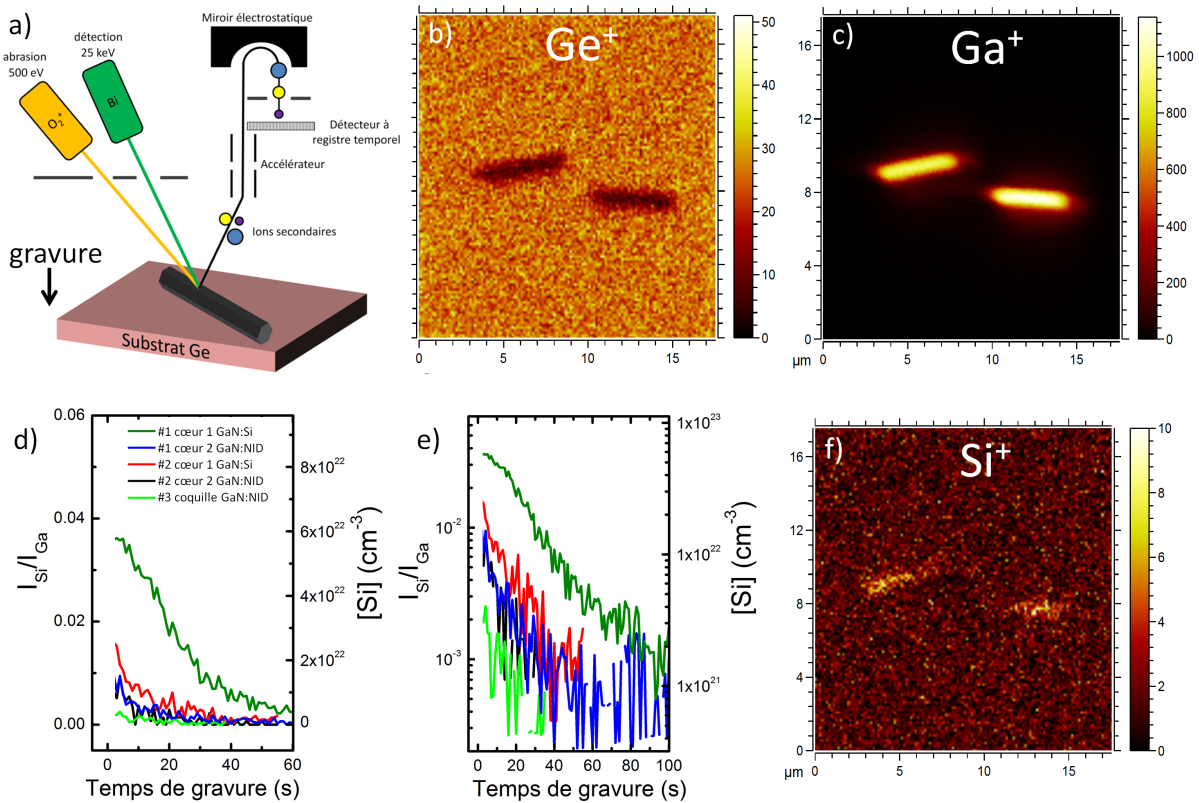


FIGURE C.2 – a) Schéma de la mesure TOF-SIMS. Cartographie de l'intensité des ions b) Ge<sup>+</sup>, c) Ga<sup>+</sup> et f) Si<sup>+</sup>. Intensité du signal Si normalisé sur le signal Ga en fonction du temps d'abrasion (échelle linéaire en d) et log en e).

où  $m$  est la masse de l'ion et  $v$  sa vitesse.

Le temps de vol renseigne donc sur la masse de l'ion, qui est la propriété physique qui permet de séparer les espèces chimiques. Les ions légers sont donc toujours détectés les premiers dans une expérience de TOF-SIMS. Entre deux analyses, le matériau est gravé par une source d'ions oxygène O<sub>2</sub><sup>+</sup> d'énergie 500 eV. Ce profilage en profondeur est réalisé à une faible énergie pour garantir une gravure lente généralement de l'ordre de 1 Å/s [0.1-10 Å/s]. La résolution en profondeur est donc inférieure au nanomètre. La taille de la sonde Bi<sup>+</sup> détermine la résolution spatiale lors des cartographies et la quantité de signal obtenue. Il y a toujours un compromis entre une grande résolution spatiale et une bonne résolution en masse. Typiquement, nous allons voir que pour réaliser des cartographies sur  $\mu$  fils GaN:Si avec une résolution de 200 nm, la limite de détection est  $[\text{Si}] \approx 10^{21}$  at.cm<sup>-3</sup>.

La technique TOF-SIMS est peu adaptée aux échantillons non planaires. Puisque les canons d'ions sont obliques, des effets d'ombrage apparaissent sur les cartographies des fils comme illustré sur la figure C.2b. Il est alors important d'analyser seulement les régions planes situées sur le dessus du fil. D'un point de vue expérimental, des fils de GaN de type coeur 1/coeur 2 ont été reportés mécaniquement sur un substrat de Ge. Des cartographies qui somment l'ensemble du signal en profondeur sur un même pixel sont présentées sur les figures C.2b, C.2c et C.2f pour les ions Ge<sup>+</sup>, Ga<sup>+</sup> et Si<sup>+</sup>. Les images de Ge<sup>+</sup> et Ga<sup>+</sup> sont complémentaires comme attendu. Là où il n'y a pas de fil, aucun signal Ga<sup>+</sup> n'est collecté. L'image du Si<sup>+</sup> montre clairement deux zones sur chaque



fil correspondant respectivement au coeur 1 GaN:Si et coeur 2 GaN:NID. En effet, ces cartographies font ressortir le signal  $\text{Si}^+$  seulement sur une moitié du fil. Les mesures TOF-SIMS illustrent donc l'inhomogénéité axiale dans la quantité de Si incorporée en surface pendant la croissance.

Deux questions persistent à ce stade. Est-ce qu'une accumulation d'atomes de Si existe également dans la zone coeur 2 GaN:NID et/ou dans la coquille GaN:NID ? Et, quel est le profil en profondeur des atomes de Si dans le fil ? Pour répondre à ces questions, nous avons étudié trois échantillons. L'échantillon #1 est une croissance fil coeur 1/coeur 2 (GaN:Si/GaN:NID) crû sous un fort flux de silane similaire au fil où l'on obtient la conductivité record. L'échantillon #2 comporte la même structure mais le flux de silane est nettement plus faible lors de la croissance du coeur 1. Enfin, l'échantillon #3 correspond à l'échantillon #2 sur lequel a été crûe une coquille GaN:NID.

On sauvegarde le signal de  $\text{Si}^+$  et  $\text{Ga}^+$  obtenu à chaque acquisition entre deux gravures pour tracer finalement sur les figures C.2d et C.2e l'intensité normalisée de  $\text{Si}^+$  par rapport à  $\text{Ga}^+$  en fonction du temps de gravure pour les régions coeur 1 GaN:Si, coeur 2 GaN:NID et coquille GaN:NID. Chaque point expérimental représente une mesure. Les signaux obtenus pour des temps de gravure inférieurs à 3 s ne sont pas indiqués car ils représentent de la contamination d'extrême surface. Comme attendu, le coeur 1 de l'échantillon #1 présente la concentration en Si la plus importante. Elle décroît avec le temps de gravure mais reste toujours supérieure au seuil de détection après 100 s de gravure. Puisque nous n'avons pas de calibration de la vitesse de gravure, il est difficile d'évaluer précisément l'épaisseur gravée. Cependant, en prenant une valeur typique de 1 Å/s, 10 nm serait gravée en 100 s.

L'évaluation quantitative des intensités SIMS se base en général sur l'utilisation d'un échantillon de référence mesuré dans les mêmes conditions. Dans un échantillon dopé à  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , le facteur sensibilité relatif (RSF) du [Si] par rapport au [Ga] a été évalué à  $\text{RSF} = 1.6 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ . En théorie, cela donne un lien direct pour quantifier [Si] dans les fils. Malheureusement, cette approche marche bien seulement pour des dopages inférieurs à  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . En effet les rendements d'ionisation par faisceau d'ion d'un dopant dans un matériau peuvent changer lorsque celui-ci est très présent dans le matériau ("effet de matrice"). Néanmoins, cette variation éventuelle est impossible à quantifier et l'on s'en tiendra donc à l'utilisation du RSF pour acquérir une idée des concentrations d'atomes dopants existant. Par cette méthode, on détermine d'ailleurs le seuil de détection aux alentours de  $10^{21} \text{ at.cm}^{-3}$ .

On remarque alors que que la concentration en atomes de silicium dans le coeur 1 de l'échantillon #1 serait supérieure à  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  (10% at.) dans les premiers nanomètres de l'échantillon, en accord avec la formation d'une couche GaSiN. En comparaison, le coeur 1 de l'échantillon #2 apparaît très dopé également mais [Si] chute beaucoup plus rapidement pour atteindre le seuil de détection au bout de 40 s. L'accumulation de [Si] dépend donc du flux de silane mis en jeu lors de la croissance. Dans la zone coeur 2 GaN:NID, des atomes de Si sont présents à la surface mais leur concentration diminue drastiquement pour devenir indétectable après 30-40 s.

Enfin, l'ajout d'une coquille supplémentaire de GaN:NID autour du coeur 1 et 2 ne souffre pas d'accumulation de Si dans la limite de détection de la technique à  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . En effet, le signal obtenu est similaire à celui du substrat Ge.

En conclusion, la microscopie Auger et la mesure TOF-SIMS s'accorde sur la présence d'une forte concentration en Si ( $[Si] \approx 10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$ ) à la surface des fils GaN coeur 1/coeur 2. La concentration d'atomes [Si] est néanmoins au moins deux fois plus importante dans le coeur 1. Les mesures TOF-SIMS montrent que cette couche est surfacique puisqu'une forte diminution de [Si] est observée après quelques secondes de gravure. Dans la coquille GaN:NID, cet effet n'est pas visible.



# Liste des communications

## Articles scientifiques.

Renault, O., Morin, J., **Tchoulfian, P.**, Chevalier, N., Feyer, V., Schneider, C.M. & Pernot, J., (2014). Spectroscopic XPEEM of highly conductive Si-doped GaN wires (soumis)

Robin, I. C., Ferret, P., Dussaigne, A., Bougerol, C., Salomon, D., Chen, X. J., Charles, M., **Tchoulfian, P.**, Gasse, A., Lagrange, A., Consonni, M., Bono, H., Levy, F., Desieres, Y., Aitmani, A., Makram-Matta, S., Bialic, E., Gorrochategui, P. Mendizabal, L. (2014). Complete solid state lighting (SSL) line at CEA LETI. In SPIE Optical Engineering+Applications.

**Tchoulfian, P.**, Donatini, F., Levy, F., Dussaigne, A., Ferret, P., & Pernot, J. (2014). Direct imaging of pn junction in core-shell GaN wires. Nano letters. 14(6), pp 3491–3498

**Tchoulfian, P.**, Donatini, F., Levy, F., Amstatt, B., Dussaigne, A., Ferret, P., Bustarret, E., & Pernot, J. (2013). Thermoelectric and micro-Raman measurements of carrier density and mobility in heavily Si-doped GaN wires. Applied Physics Letters, 103(20), 202101.

**Tchoulfian, P.**, Donatini, F., Levy, F., Amstatt, B., Ferret, P., & Pernot, J. (2013). High conductivity in Si-doped GaN wires. Applied Physics Letters, 102(12), 122116.

## Chapitre de livre.

Pernot, J., Donatini, F., **Tchoulfian, P.** (2014). Doping and Transport. Wide Band Gap Semiconductor Nanowires 1, 99-123.

## Conférences nationales

**Tchoulfian, P.**, Donatini, F., Levy, F., Amstatt, B., Dussaigne, A., Ferret, P., Bustarret, E., & Pernot, J.(2013) Carrier Concentration and Mobility Determination in heavily Si-doped GaN Wires , Ecole d'été GANEX. **Oral**

**Tchoulfian, P.**, Donatini, F., Levy, F., Amstatt, B., Dussaigne, A., Ferret, P., Bustarret, E., & Pernot, J.(2013) Forte Conductivité dans des Microfils de GaN dopés Si, 6ème Journées Nationales du Réseau Doctoral en Micro-nanoélectronique (JNRDM). **Oral**

## Conférences internationales

**Tchoulfian, P.**, Donatini, F., Levy, F., Dussaigne, A., Ferret, P., & Pernot, J. (Wroclaw, Pologne, 2014). The International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN). **Oral invité.**

**Tchoulfian, P.**, Donatini, F., Levy, F., Amstatt, B., Dussaigne, A., Ferret, P., Bustarret, E., & Pernot, J.(Annecy, France, 2013). Carrier Concentration and Mobility Determination in heavily Si-doped GaN Wires , 5th International Conference on One dimensional Nanomaterials (ICON). **Poster**

**Tchoulfian, P.**, Donatini, F., Levy, F., Amstatt, B., Dussaigne, A., Ferret, P., Bustarret, E., & Pernot, J.(Kyoto, Japon, 2013). High Conductivity in Si-doped GaN Wires , Japan Society of Applied Physics (JSAP) and the Materials Research Society (MRS) Autumn Meeting (JSAP-MRS). **Oral**

**Tchoulfian, P.**, Donatini, F., Levy, F., Amstatt, B., Ferret, P., & Pernot, J. (Washington, USA, 2013). High Conductivity in Si-doped GaN Wires. 10<sup>th</sup> International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS). **Oral**

## High conductivity in Si-doped GaN wires

P. Tchoulfian,<sup>1,2,a)</sup> F. Donatini,<sup>2</sup> F. Levy,<sup>1</sup> B. Amstatt,<sup>1</sup> P. Ferret,<sup>1</sup> and J. Pernot<sup>2,3,b)</sup>

<sup>1</sup>CEA-LETI, MINATEC Campus, 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9, France

<sup>2</sup>Institut Néel, CNRS and Université Joseph Fourier, 25 rue des Martyrs, BP 166, F-38042 Grenoble Cedex 9, France

<sup>3</sup>Institut Universitaire de France, 103 boulevard Saint-Michel, F-75005 Paris, France

(Received 21 February 2013; accepted 19 March 2013; published online 29 March 2013)

Temperature-dependent resistivity measurements have been performed on single Si-doped GaN microwires grown by catalyst-free metal-organic vapour phase epitaxy. Metal-like conduction is observed from four-probe measurements without any temperature dependence between 10 K and 300 K. Radius-dependent resistivity measurements yield resistivity values as low as 0.37 mΩ cm. This is in agreement with the full width at half maximum (170 meV) of the near band edge luminescence obtained from low temperature cathodoluminescence study. Higher dopant incorporation during wire growth as compared to conventional epitaxial planar case is suggested to be responsible for the unique conductivity. © 2013 American Institute of Physics.

[<http://dx.doi.org/10.1063/1.4799167>]

GaN is a wide band gap III-V semiconductor ( $\sim 3.4$  eV) currently used as the basic material for planar UV and visible commercial optoelectronic devices. Nanowire-based devices are a promising route towards improved electronics and opto-electronics applications. In recent years, GaN-based nanowires have, therefore, attracted considerable interest due to their desirable intrinsic properties, such as small footprint, increased active region area in core-shell structures, and improved strain relaxation.<sup>1-3</sup>

Heavily n-doped GaN material is today obtained mostly, thanks to silicon doping using silane as a low-cost precursor. As in planar epitaxial case, large carrier concentration is necessary in wire-based devices to decrease series resistance and to improve current injection schemes into the wires. Consequently, control of doping and understanding of electrical conduction are also essential to realize high-performance wire-based devices. The large surface to volume ratio of wires induces different optical and electrical properties and offers design possibilities that are not available in films. In this framework, specific phenomena have to be considered. Fermi-level pinning at nanowire surface has been reported to prevent ohmic conduction in thin GaN wires,<sup>4</sup> whereas surface conduction has been evidenced in other nanowires.<sup>5</sup> From a device point of view, microwires can thus be a promising intermediate solution providing the potential advantages of wires but still avoiding an excessive surface sensitivity.

In this Letter, we report on the effect of silicon doping on the electrical properties of single GaN microwires grown by catalyst-free metal-organic vapour phase epitaxy (MOVPE). Numerous Si-doped GaN wires were studied by means of optical and electrical measurements. In a first part, an estimation of carrier concentration in the wires is reported using a low-temperature cathodoluminescence (CL) study. In a second part, temperature-dependent four-probe resistivity measurements are presented and resistivity dependence

on wire radius is then discussed. Finally, resistivity as low as 0.37 mΩ cm is discussed in terms of an improved silicon incorporation during this wire growth and/or an increased mobility of the wires compared to thin film counterpart.

Si-doped wurtzite GaN wires with “radius”  $r$  ranging from 650 nm to 1.3  $\mu\text{m}$  (defined as hexagon side length) and length  $l \sim 20 \mu\text{m}$  were grown in the same reactor using catalyst-free MOVPE<sup>3,6,7</sup> on N-polar GaN free standing substrate. Wires were grown along  $[000\bar{1}]$  (N-polarity)<sup>6</sup> at 1000 °C using trimethylgallium and ammonia precursors while silane flux was used as precursor to achieve n doping.

First, low temperature CL was used to structurally characterize the GaN material and evaluate the carrier concentration. CL is produced by the radiative recombination of the excess electron hole pairs created during e-beam exposure. It is a suitable technique to probe microstructures, thanks to its nanometer resolution. Low temperature (10 K) CL spectra were taken with a 20 keV electron beam with spot size of 50 nm and current around 100 pA. A representative spectrum for the Si-doped GaN wires is reported in Figure 1. Near

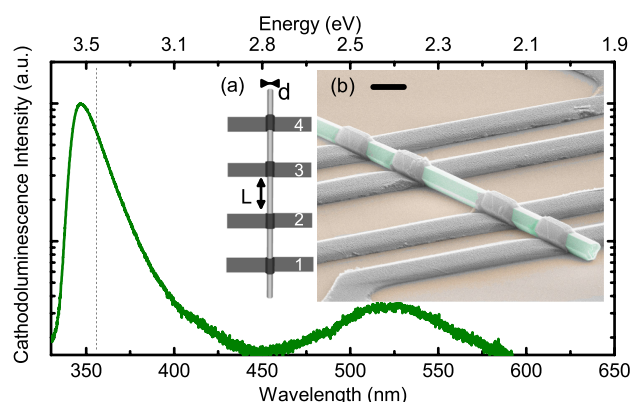


FIG. 1. Low temperature (10 K) cathodoluminescence spectrum for a Si-doped GaN wire. Near-band edge for relaxed non-intentionally doped bulk GaN (dashed line). Inset: (a) schematic view of a microwire in a four-probe configuration and (b) FESEM image of a connected microwire after completion of the contacting process steps (scale bar 2  $\mu\text{m}$ ).

<sup>a)</sup>Electronic mail: pierre.tchoulfian@cea.fr

<sup>b)</sup>Electronic mail: julien.pernot@grenoble.cnrs.fr

band edge (NBE) luminescence energy ( $E \sim 3.57$  eV) is revealed on the spectrum. The wire exhibits a weak defect-related band (“yellow band”) centered at 525 nm. The latter is generally assigned to gallium vacancies or oxygen complexes.<sup>8</sup> The asymmetric and broad NBE emission is blue-shifted compared to relaxed non-intentionally doped bulk GaN ( $E = 3.472$  eV (Ref. 9)). The NBE peaks at 3.57 eV with full width at half maximum (FWHM) of 170 meV. This blue shift is consistent with band filling (Burstein Moss) effect resulting from high carrier concentration in the conduction band and has been reported in the case of films<sup>10</sup> and recently GaN nanowires.<sup>11</sup> Based on photoluminescence studies of peak position<sup>12</sup> and FWHM<sup>13</sup> in Si-doped GaN thin films, both the NBE peak position and the FWHM suggest carrier concentration above  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>. The estimated carrier concentrations at 10 K are consistent with the observed metallic conduction (discussed later).

In the case of wire-shaped devices, one cannot easily access the important electrical transport parameters such as mobility and carrier concentration as generally measured by Hall measurements in thin films. Field-effect transistor is a helpful device generally used to evaluate the carrier concentration. However, it cannot be applied here due to the micro-scale of the wires and the too highly doped material. In any case, accuracy relies on the difficult estimation of the gate capacitance and interface charges. To strengthen the results from cathodoluminescence, resistivity measurements have, therefore, been performed. A specific e-beam lithography setup has been used to connect single microwires in a single-step electron beam lithography using CL mapping.<sup>14</sup> First, wires were mechanically dispersed on 100 nm (thermally grown) SiO<sub>2</sub>/Si (p-type,  $\rho = 1$  Ω cm) and buried under 2 μm-thick PMMA resist. Then, wires were located under the resist using CL signal, and the resist was exposed according to the lithography pattern. Finally, evaporation of Ti/Al (60 nm/300 nm) and subsequent lift-off were carried out. Room temperature electrical measurements were performed using a standard probe station, whereas low temperature ones use a liquid helium stage and an electrical probing system setup inside a SEM.

Inset of Figure 1 shows a field-emission scanning electron microscope (FESEM) picture of a wire after completion of the process steps (b) and a sketch of the electrodes pattern to perform four-probe measurements (a). A current ( $I_{14}$ ) is forced through the outer metallic electrodes (1 and 4) while the voltage drop between the inner electrodes (2 and 3) is measured. The resistivity  $\rho$  is then calculated using the equation

$$\rho = V_{23}/I_{14} \times S/L,$$

where  $L$  is the distance between the two inner electrodes and  $S = 3\sqrt{3}/2 \times (d/2)^2$  is the section of a regular hexagon with side length  $d/2$ . Figure 2 shows the I-V characteristics in two-probe (2P) (a) and four-probe (4P) (b) configurations. The linear characteristics reveal the ohmic behavior of the contacts and the satisfactory contacting of microwires using standard electron-beam lithography techniques. Current density was limited to 600 A/cm<sup>2</sup> to avoid Joule heating related effect. Reverse polarity measurements were performed to get rid of potential offsets.

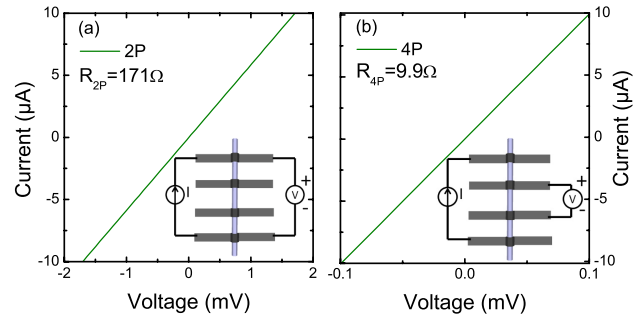


FIG. 2. (a) Two-probe (2P) and (b) four-probe (4P) ohmic I-V characteristics of a Si-doped GaN microwire with diameter  $d = 1.72$  μm and inner-electrodes distance  $L = 5$  μm.

Using the 4P configuration, measurements of eight wires yield resistivities in the range (0.37–0.75) mΩ cm. Figure 3(a) shows the room-temperature resistivity versus wire radius. A nearly constant resistivity is observed for radii varying between 650 nm and 1.3 μm. This is consistent with a homogeneous radial carrier concentration within the wires where surface-related effects on conduction are negligible. Using a reported model for the Fermi-level pinning<sup>15</sup> with value of surface potential barrier for air-exposed wires<sup>16</sup>  $\phi_B = 0.2$  eV, one obtains a high estimation of the depletion region close the surface. This value is found to be lower than 4 nm for Si-doped GaN wires assuming a carrier concentration  $n = 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>, in agreement with negligible surface effects.<sup>17</sup>

Once the resistivity is known, one can deduce the resistance due to contacts  $R_{c,i}$  ( $i$  is the contact number) in a 2P configuration assuming a symmetrical contact resistance ( $R_c = R_{c,2} = R_{c,3}$ ):  $R_{2P} = \rho \times L/S + 2 \times R_c$ .

$R_c$  can be as high as 80 Ω in comparison with wire resistance (typically  $\sim 10$  Ω). Contrary to nanowires where the resistance obtained from 2P measurements could be a good approximation for the intrinsic wire resistance, 4P measurements are mandatory for conductive microwires. Using the method described by Mohny *et al.*,<sup>18</sup> one can calculate specific contact resistances  $\rho_c = R_c \times S_c$  where  $S_c = 5/2 \times d \times w$  is the contact area and  $w$  is the metal-microwire contact length.  $\rho_c$  was found to be in the range ( $5 \cdot 10^{-6} - 10^{-5}$ ) Ω cm<sup>2</sup>. Specific contact resistances reported here are

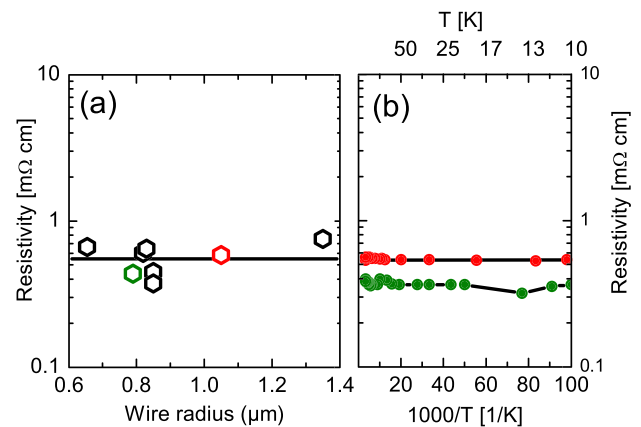


FIG. 3. (a) Room-temperature resistivity versus wire radius and (b) temperature-dependent resistivities for Si-doped GaN wires.

consistent with the literature on n-GaN films<sup>19</sup> with (Ti/Al) metallization. The quality of our contacting technique is thus confirmed even on microscale devices and allows reliable 4P resistivity measurements.

Room-temperature resistivity measurements however do not provide information about the conduction regime occurring in a semiconductor. For this purpose, temperature-dependent resistivity measurements have been performed in order either to determine ionization energies or to evidence a metal-like conduction depending on the doping level. It is well known that the activation energy decreases with increasing silicon doping.<sup>20</sup> The latter has actually the effect to broaden the donor band  $D_0$  from an isolated donor level up to a degeneracy regime<sup>21</sup> where the carrier concentration is constant versus temperature. Experimental work for the metal-nonmetal transition gives doping density of  $N_{MNM} = 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .<sup>20</sup> Figure 3(b) shows that the resistivity of the wires is not temperature dependent over the studied temperature range 10 K-300 K. The electrical conduction is therefore, purely metal-like with carrier concentration well above  $N_{MNM}$ .

Due to the microscale of the studied wires, one can use the resistivity dependence on carrier concentration from GaN films in order to estimate the carrier concentration in the wires. The room temperature carrier concentration dependence of mobility in n-type GaN films has been reported in the literature. Chin *et al.*<sup>22</sup> calculated electron mobility using a variational approach taking into account dominant scattering mechanisms (ionized impurity, piezoelectric, acoustic deformation potential, and polar-mode optical phonon). Resistivity  $\rho$  can be deduced from calculated mobility  $\mu$  (Ref. 22) using  $\rho = 1/(\mu \times q \times n)$ , where  $n$  is the electron carrier concentration and  $q$  is the electronic charge.

Resistivity versus carrier concentration for a range of compensation ratios  $K$  (defined as the acceptor concentration divided by the donor concentration) is illustrated by the blue area in Figure 4. This blue area is limited by a bottom border ( $K=0$ ) and a top border ( $K=0.9$ ) and illustrates the combined effect of compensation and doping on mobility. Experimental data for n-doping with different dopants (non-intentional, Si, Ge) are also reported. Figure 4 illustrates how the modeling with  $K=0.6$  (thick line) is consistent with experimental data from the literature. Silicon doping (open symbols<sup>20,25-27</sup>) is shown to be effective for carrier concentration up to  $n \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  in decreasing the resistivity with the lowest resistivity value of  $0.9 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ . However, for higher doping levels, self-compensation dominates<sup>26</sup> resulting in a drastic increase of  $K$  and a higher resistivity. Germanium-doped sample with  $n = 1.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (star<sup>27</sup>) follows the modeling trend with  $K=0.6$ .

Although it has been recently reported,<sup>28</sup> direct measurement of the carrier concentration through Hall effect measurements are difficult on wires. In this work, resistivity for a Si-doped GaN wire is thus compared as a horizontal line in order to evaluate the carrier concentration in the wires. This graph allows one to gain a direct insight into the link between measured resistivity of samples and carrier concentration.

The resistivities measured here for Si-doped wires are lower than reported in Figure 4 for other wurtzite n-doped

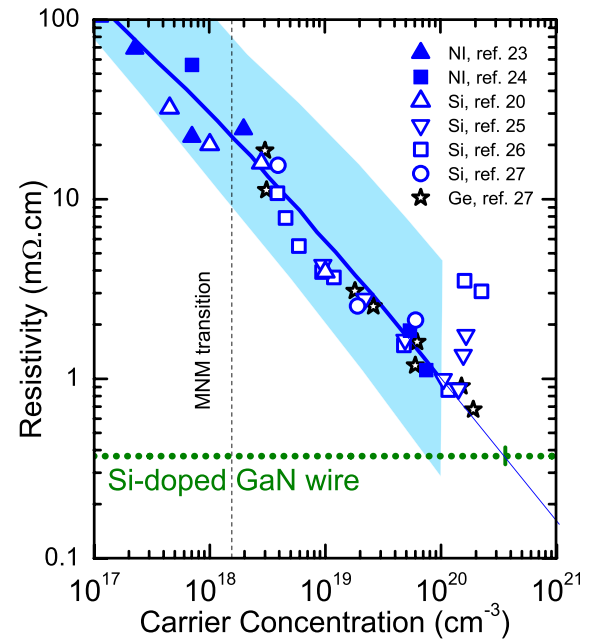


FIG. 4. Room temperature resistivity as a function of electron concentration in n-doped GaN. Calculated resistivities<sup>22</sup> versus carrier concentration from  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  to  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  are reported by the blue area illustrating different compensation levels  $K$  from 0 (bottom border) to 0.9 (top border). The thick solid line represents  $K=0.6$  for carrier concentration from  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  to  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  while the thin line is a guide to the eye linear extrapolation up to  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Experimental resistivities are reported for films grown by MOVPE with non intentional (NI),<sup>23,24</sup> silicon,<sup>20,25-27</sup> and germanium<sup>27</sup> doping. Resistivity for the most conductive Si-doped GaN microwire is plotted as a horizontal line.

GaN material grown by MOVPE. In order to explain the high conductivity measured in Si-doped wires, one can first consider ideally no compensation ( $K=0$ ). Following this hypothesis, the lower bound in carrier concentration would be  $n = 8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  for the wire reported in Figure 4. Corresponding mobilities would be larger than  $200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (twice the reported values in GaN films in Figure 4). On the contrary, considering  $K=0.9$  would lead to dopant incorporation above  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  corresponding to an alloy Ga(Si)N.

The actual situation lies somewhere between these two extreme cases. The high conductivity in the Si-doped wires suggests, therefore, either an improved incorporation of silicon atoms compared to bulk case and/or a higher mobility in GaN microwire in comparison to bulk material. However, the large wire diameter (more than  $1 \mu\text{m}$ ) does not allow to consider any quantum improvement effect on the mobility. It is not straightforward either how compensation in heavily doped semiconductors could be weakened due to the microwire geometry. The real compensation ratio being between the two extrema, effective carrier concentration is more likely to be close to  $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  assuming  $K=0.6$  and using Figure 4.

An improved silicon incorporation in substitutional Ga site could then be responsible for the large carrier concentration. Silicon incorporation in GaN films is well-controlled but limited to typical value of  $5 \times 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . For silicon doping level larger than  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , some cracks have been reported in wurtzite GaN<sup>29</sup> and the surface roughens on a micrometer scale in order to relax strain in the



layer.<sup>27</sup> On the contrary, Fritze *et al.*<sup>27</sup> reported growth of Ge-doped GaN films (star in Figure 4) with  $n = 1.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  and resistivities of 0.7 m $\Omega$  cm. They demonstrated that incorporation of germanium was not resulting in additional stress in the layer, hence the ability to characterize electrically such highly doped material. In the case of wire growth, the use of heavily Si-doped GaN material is not hampered by the appearance of cracks. Additionally, the wire growth along [000 $\bar{1}$ ] (N-polarity) should favor the incorporation of silicon dopants compared to growth along [0001] (Ga-polarity) as shown in Ref. 12 on homoepitaxial GaN layers. This result points out the crucial role of polarity and supports the interest for research in this field.<sup>30</sup>

To summarize, carrier concentration in numerous Si-doped GaN microwires grown by catalyst-free MOVPE has been electrically investigated by 4P resistivity measurements and optically by cathodoluminescence. Single microwires are contacted and exhibit metal-like conduction without any temperature dependence between 10 K and 300 K. Measurements yield room-temperature resistivity never reported with values as low as 0.37 m $\Omega$  cm. Near band edge luminescence was found to be asymmetric and broad, with full width half maximum of 170 meV, suggesting band filling effect. From these two results, a carrier concentration around  $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  is likely to be achieved assuming a compensation ratio of 0.6. An improved silicon incorporation in GaN wires compared to film case is suggested to be responsible for the high conductivity. The improved silicon incorporation has been discussed in terms of N-polarity. Such a high conductivity demonstrates the interest of microwires and paves the way to more efficient current injection schemes and improved series resistances in wire-based devices.

The authors acknowledge G. Feuillet for fruitful discussions and the Nanofab team at Institut Néel for the use of their facilities and their technical assistance. Research was partially supported by the French National Research Agency within the FIDEL Project (ANR-11-NANO-27).

<sup>1</sup>Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, and C. M. Lieber, *Nano Lett.* **2**, 101 (2002).

<sup>2</sup>A. L. 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, *Electron. Lett.* **47**, 765 (2011).

<sup>3</sup>R. Koester, J. J.-S. Hwang, D. Salomon, X. Chen, C. Bougerol, J.-P. Barnes, L. S. Dang, L. Rigutti, A. de Luna Bugallo, G. Jacopin, M. Tchernycheva, C. Durand, and J. Eymery, *Nano Lett.* **11**, 4839–4845 (2011).

<sup>4</sup>R. Calarco, M. Marso, T. Richter, A. I. Aykanat, R. Meijers, A. V. D. Hart, T. Stoica, and H. Lüth, *Nano Lett.* **5**, 981 (2005).

<sup>5</sup>F. Werner, F. Limbach, M. Carsten, C. Denker, J. Malindretos, and A. Rizzi, *Nano Lett.* **9**, 1567 (2009).

<sup>6</sup>X. J. Chen, G. Perillat-Merceroz, D. Sam-Giao, C. Durand, and J. Eymery, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 151909 (2010).

<sup>7</sup>R. Koester, J. S. Hwang, C. Durand, L. S. Dang, and J. Eymery, *Nanotechnology* **21**, 015602 (2010).

<sup>8</sup>L. Polenta, A. Castaldini, and A. Cavallini, *J. Appl. Phys.* **102**, 063702 (2007).

<sup>9</sup>K. Kornitzer, T. Ebner, K. Thonke, R. Sauer, C. Kirchner, V. Schwegler, M. Kamp, M. Leszczynski, I. Grzegory, and S. Porowski, *Phys. Rev. B* **60**, 1471 (1999).

<sup>10</sup>B. Beaumont, G. Nataf, J. C. Guillaume, and C. Vérié, *J. Appl. Phys.* **54**, 5363 (1983).

<sup>11</sup>E. Oh, B. W. Lee, S.-J. Shim, H.-J. Choi, B. H. Son, Y. H. Ahn, and L. S. Dang, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 153110 (2012).

<sup>12</sup>P. Prystawko, M. Leszczynski, B. Beaumont, P. Gibart, E. Frayssinet, W. Knap, P. Wisniewski, M. Bockowski, T. Suski, and S. Porowski, *Phys. Status Solidi B* **210**, 437 (1998).

<sup>13</sup>M. Leroux, B. Beaumont, N. Grandjean, P. Lorenzini, S. Haffouz, P. Vennegues, J. Massies, and P. Gibart, *Mater. Sci. Eng. B* **50**, 97 (1997).

<sup>14</sup>F. Donatini and L. S. Dang, *Nanotechnology* **21**, 375303 (2010).

<sup>15</sup>T. Richter, H. Luth, R. Meijers, R. Calarco, and M. Marso, *Nano Lett.* **8**, 3056 (2008).

<sup>16</sup>M. Kočan, A. Rizzi, H. Lüth, S. Keller, and U. Mishra, *Phys. Status Solidi B* **234**, 773 (2002).

<sup>17</sup>It must be noticed that the resistivity is determined assuming an homogeneous carrier concentration (in both axial and radial directions) and conduction through the entire wire section. In the case where a gradient exists, there will be regions in the wire with resistivity even lower than reported here.

<sup>18</sup>S. Mohny, Y. Wang, M. Cabassi, K. Lew, S. Dey, J. Redwing, and T. Mayer, *Solid-State Electron.* **49**, 227 (2005).

<sup>19</sup>M. E. Lin, Z. Ma, F. Y. Huang, Z. F. Fan, L. H. Allen, and H. Morko, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1003 (1994).

<sup>20</sup>A. Wolos, Z. Wilamowski, M. Piersa, W. Strupinski, B. Lucznik, I. Grzegory, and S. Porowski, *Phys. Rev. B* **83**, 165206 (2011).

<sup>21</sup>A. Ghazali and J. Serre, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 886 (1982).

<sup>22</sup>V. W. L. Chin, T. L. Tansley, and T. Osotchan, *J. Appl. Phys.* **75**, 7365 (1994).

<sup>23</sup>M. Asif Khan, J. N. Kuznia, J. M. Van Hove, D. T. Olson, S. Krishnankutty, and R. M. Kolbas, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 526 (1991).

<sup>24</sup>S. Strite, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 1237 (1992).

<sup>25</sup>X. Liu, L. Wang, D.-C. Lu, D. Wang, X. Wang, and L. Lin, *J. Cryst. Growth* **189–190**, 287 (1998).

<sup>26</sup>I. Halidou, Z. Benzarti, Z. Chine, T. Boufaden, and B. El Jani, *Microelectron. J.* **32**, 137 (2001).

<sup>27</sup>S. Fritze, A. Dadgar, H. Witte, M. Bügler, A. Rohrbeck, J. Bläsing, A. Hoffmann, and A. Krost, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 122104 (2012).

<sup>28</sup>K. Storm, F. Halvardsson, M. Heurlin, D. Lindgren, A. Gustafsson, P. M. Wu, B. Monemar, and L. Samuelson, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 718–722 (2012).

<sup>29</sup>L. T. Romano, C. G. Van de Walle, J. W. Ager, W. Götz, and R. S. Kern, *J. Appl. Phys.* **87**, 7745 (2000).

<sup>30</sup>S. Fernández-Garrido, X. Kong, T. Gotschke, R. Calarco, L. Geelhaar, A. Trampert, and O. Brandt, *Nano Lett.* **12**, 6119 (2012).



## Thermoelectric and micro-Raman measurements of carrier density and mobility in heavily Si-doped GaN wires

P. Tchoulfian,<sup>1,2,a)</sup> F. Donatini,<sup>2</sup> F. Levy,<sup>1</sup> B. Amstatt,<sup>1</sup> A. Dussaigne,<sup>1</sup> P. Ferret,<sup>1</sup> E. Bustarret,<sup>2</sup> and J. Pernot<sup>2,3,a)</sup>

<sup>1</sup>CEA-LETI, MINATEC Campus, 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9, France

<sup>2</sup>Institut Néel, CNRS and Université Joseph Fourier, 25 rue des Martyrs, BP 166, F-38042 Grenoble Cedex 9, France

<sup>3</sup>Institut Universitaire de France, 103 boulevard Saint-Michel, F-75005 Paris, France

(Received 19 July 2013; accepted 28 October 2013; published online 11 November 2013)

Combined thermoelectric-resistivity measurements and micro-Raman experiments have been performed on single heavily Si-doped GaN wires. In both approaches, similar carrier concentration and mobility were determined taking into account the non-parabolicity of the conduction band. The unique high conductivity of Si-doped GaN wires is explained by a mobility  $\mu = 56 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  at a carrier concentration  $n = 2.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . This is attributed to a more efficient dopant incorporation in Si-doped GaN microwires as compared to Si-doped GaN planar layers. © 2013 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4829857>]

Wire-based devices are promising candidates towards improved electronics and opto-electronics applications. Due to its direct wide band gap ( $\sim 3.4 \text{ eV}$ ), GaN is the material of choice for optoelectronics applications. In recent years, GaN-based wires have thus attracted considerable interest because of desirable intrinsic properties such as small footprint, increased active region area in core-shell structures, and improved strain relaxation.<sup>1-3</sup> Similar to the planar epitaxial case, control of doping is essential to obtain high-performance wire-based devices. Localized large carrier concentrations are, for example, required in wire-based devices to decrease series resistances and to improve current injection schemes into the wires. The knowledge of the electrical properties (carrier concentration and mobility) in wire-based semiconductor devices is therefore crucial and is obtained primarily by measuring wires at the single-wire level.

Even in this configuration, access to the mobility and carrier concentration as generally measured by Hall-effect measurements in thin films remains a challenge in wires. Although Hall-effect measurement has been recently reported in nanowires,<sup>4-6</sup> the measurement and its analysis might be demanding in highly-doped GaN wires since the measured Hall voltage is inversely proportional to the carrier concentration and depend on the contact geometry on the microwire. Field-effect transistor provides another helpful configuration in order to evaluate the carrier concentration in single low-doped wires. The highly doped material and the microscale of our Si-doped GaN wires have prevented its use. Furthermore, the accuracy of this approach relies on the difficult estimate of both the gate capacitance and interface charges.

In a previous work,<sup>7</sup> we reported the very low resistivity of single heavily Si-doped GaN wires but a complementary characterization technique was found to be necessary in order to explain quantitatively this particular behavior. In this Letter, we report on the measurement of carrier concentration and

mobility in single Si-doped GaN microwires grown by catalyst-free metal-organic vapour phase epitaxy (MOVPE). These highly conductive Si-doped GaN wires were studied by means of thermoelectrical measurements and compared to local optical experiments. First, combined resistivity-thermoelectric measurements were used to determine both the carrier concentration and the mobility. Second, confocal micro-Raman experiments on non-intentionally doped (NID) and Si-doped GaN wires were compared. From this comparison, the lower branch of the coupled phonon-plasmon of the Si-doped GaN wires was simulated in order to obtain locally both the carrier concentration and the microscopic mobility. The agreement between the results from the two techniques is highlighted. Finally, the unique high conductivity of Si-doped GaN wires is discussed.

Si-doped wurtzite GaN wires with radius  $r$  around  $1 \mu\text{m}$  (defined as hexagon side length) and length  $l = 20 \mu\text{m}$  were grown using catalyst-free MOVPE<sup>3,8,9</sup> on N-polar GaN freestanding substrates. Wires were grown along  $[000\bar{1}]$  (N-polarity)<sup>8</sup> at  $1000^\circ\text{C}$  using trimethylgallium and ammonia precursors, while silane was used as a low-cost precursor to achieve intentional n-type doping. Combined thermoelectric-resistivity measurements were performed on single Si-doped GaN wires. Resistivity  $\rho$  combines the effect of carrier concentration  $n$  and mobility  $\mu$  through the expression  $\rho = 1/(e \times n \times \mu)$ , where  $e$  is the electronic charge. Thermoelectric measurements are well adapted to doped semiconductors as they are based on majority carrier distribution asymmetry at the Fermi level and allow to probe small changes in the scattering rate and the density of states at Fermi level.<sup>10</sup> For degenerate semiconductors, thermoelectric measurements have proven to be an effective approach to probe directly the carrier concentration in nanowires.<sup>11-14</sup> In GaN wires, no study has however combined thermoelectric measurements with resistivity measurements in order to determine both the mobility and the carrier concentration.

In order to perform these two measurements on our microscale Si-doped GaN wires, a specific e-beam lithography

<sup>a)</sup>Authors to whom correspondence should be addressed. Electronic addresses: pierre.tchoulfian@cea.fr and julien.pernot@grenoble.cnrs.fr

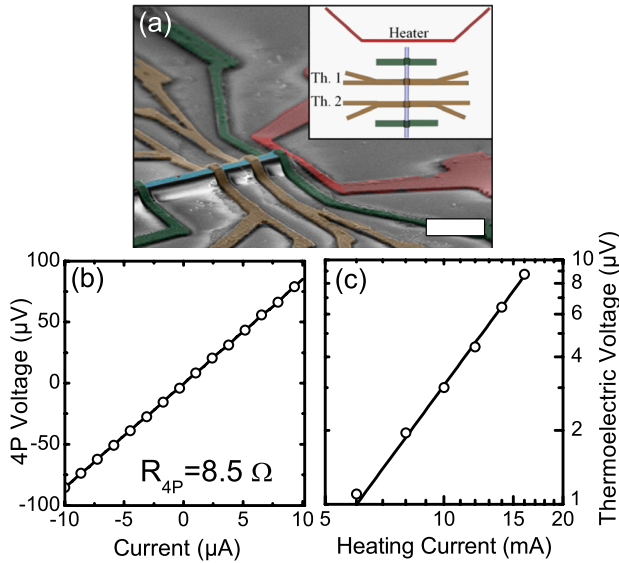


FIG. 1. (a) FESEM image of a connected Si-doped GaN microwire for combined thermoelectric-resistivity measurements. Scale bar:  $5\ \mu\text{m}$ . Inset: Schematic of the contact geometry. (b) Four-probe current-voltage characteristic of the Si-doped GaN wire #2. (c) Thermoelectric voltage in the Si-doped GaN wire #1 as a function of the heater current.

setup has been used to connect single microwires using electron beam lithography assisted with CL mapping.<sup>15</sup> First, wires were mechanically dispersed on a  $500\ \text{nm}$  (thermally grown)  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  wafer and buried under a  $2\ \mu\text{m}$ -thick photoresist. Blind exposure and subsequent partial development allowed uncovering the top facet of every wire. The obtained quasi-flat surface facilitates e-beam lithography. Then, an e-beam resist was spun onto the wafer, and wires were located under this resist using their CL signal and eventually exposed according to the lithography pattern. Finally, contact electrodes were obtained by evaporation of Ti/Al ( $30\ \text{nm}/240\ \text{nm}$ ) and subsequent lift-off.

Figure 1(a) shows a field-emission scanning electron microscope (FESEM) picture of a wire after completion of the process steps for thermoelectric-resistivity measurements. In the four-probe configuration, a current  $I_s$  is sourced through the outer metallic electrodes located on the wire, while the voltage drop  $V_{4P}$  between the inner electrodes is measured. The resistivity  $\rho$  is then calculated using the equation:  $\rho = (V_{4P} \times A)/(I_s \times L)$ , where  $L$  is the distance between the two inner electrodes and  $A = 3\sqrt{3}/2 \times (r)^2$ . A typical IV curve obtained in four-probe configuration is plotted in Figure 1(b) and the measured resistivity values for the two investigated Si-doped wires are reported in Table I.

Figure 1(a) also depicts the configuration to perform thermoelectric measurements in the same region as for resistivity measurements, with a microfabricated heater and two

TABLE I. Resistivity  $\rho$  ( $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ), Seebeck coefficient  $S$  ( $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ ), carrier concentration  $n$  ( $\text{cm}^{-3}$ ), and mobility  $\mu$  ( $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) for two Si-doped GaN wires.

| Wire | Doping | $\rho$ | $S$         | $n$                  | $\mu$ |
|------|--------|--------|-------------|----------------------|-------|
| #1   | Si     | 0.43   | $-22 \pm 1$ | $2.6 \times 10^{20}$ | 56    |
| #2   | Si     | 1.5    | $-58 \pm 3$ | $6 \times 10^{19}$   | 69    |

sets of thermometers (Th. 1 and 2) which simultaneously serve as electrodes for electrical measurements. The sourcing of a current  $I_h$  in the heater creates a thermal gradient  $\Delta T$  along the structure with isothermal lines parallel to the heater line.  $\Delta T$  was quantified by probing the change in four-probe resistivity of the “thermometer” metallic lines which have been calibrated using a well-controlled heater system. The generated thermoelectric voltage  $V_{th}$  across the two thermometers was measured as reported in Figure 1(c). Joule heating from the heater is responsible for the generated  $V_{th}$  as shown by the almost quadratic variation of  $V_{th}$  versus  $I_h$  (power coefficient is 2.1–2.6). Neglecting the Seebeck coefficient of the metal contacts, the Seebeck coefficient  $S$  for GaN simply writes  $S = -\frac{V_{th}}{\Delta T}$ .

As shown in Figure 2(a),  $V_{th}$  scales linearly as a function of  $\Delta T$  whose value is tuned by the heating electric current. Seebeck coefficients equal to  $-58 \pm 3\ \mu\text{V}/\text{K}$  (wire #2) and  $-22 \pm 1\ \mu\text{V}/\text{K}$  (wire #1) are found for the two studied wires. The negative sign of the Seebeck coefficient indicates that electron diffusion dominates and demonstrates that Si-doped GaN wires are effectively  $n$ -type semiconductors. In the framework of Boltzmann’s transport theory, the semiclassical Mott relation can be used to evaluate the carrier concentration in degenerate semiconductors.<sup>10</sup> A derivation taking into account an energy-dependent relaxation time and the non-parabolicity of the conduction band was described as<sup>16</sup>

$$S = -\frac{8 \times \pi \times \left(\frac{\pi}{3}\right)^{5/3} \times k_b^2 \times T}{|e| \times h^2} \times \frac{1}{n^{2/3}} \times [m^* \times (s + 1 - \lambda)]_{E=Ef}, \quad (1)$$

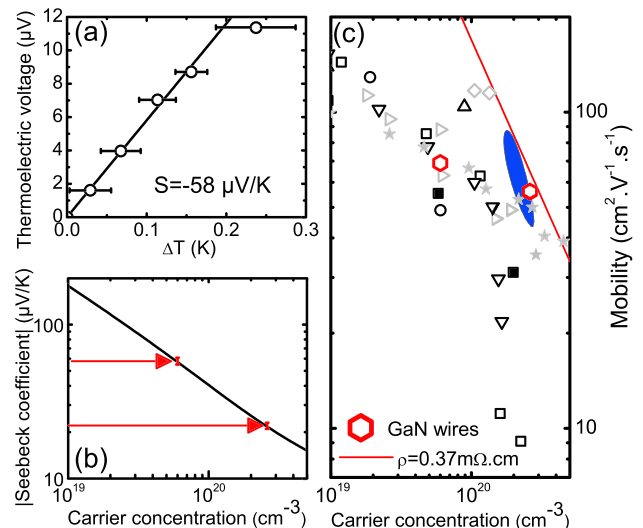


FIG. 2. (a) Thermoelectric voltage versus generated temperature difference  $\Delta T$  in the Si-doped GaN wire #2 showing a linear behavior. (b) Seebeck coefficient versus carrier concentration in  $n$ -GaN for two Si-doped wires. (c) Mobility as a function of carrier concentration in  $n$ -doped GaN. Experimental mobilities are reported for  $n$ -GaN films grown by MOVPE (empty symbols), and MBE (full symbols) with either silicon doping<sup>22–26</sup> (black symbols) or germanium doping<sup>25–27</sup> (gray symbols) and for two Si-doped GaN wires (red symbols). Isoresistivity line for the experimental value of the most conductive Si-doped GaN microwire from Ref. 7 is reported. Results from micro-Raman experiments are illustrated by the blue area.

with  $s$  being the scattering parameter associated with the dominant scattering mechanism and  $\lambda = 3 \times \frac{n}{m^*} \times \frac{dn}{dn}$  being the effect of the non-parabolicity of the conduction band.<sup>16</sup> The non-parabolicity is included by using the momentum effective mass<sup>17</sup>  $m^*(E) = m_0^*[1 + 2M_1E + 3M_2E^2 + 4M_3E^3]$  with  $m_0^* = 0.183m_0$  ( $m_0$  as the electron mass),  $M_1 = 0.177$ ,  $M_2 = -0.0169$ , and  $M_3 = 0.460$ . Ionized impurity scattering is known to be the main scattering mechanism for heavily doped GaN material.<sup>18</sup> In order to calculate the value for the scattering parameter  $s$ , Brooks–Herring theory<sup>19</sup> for ionized impurity scattering was employed. The effect of the non-parabolicity and the multi-ion screening correction<sup>20</sup> were included in the model.<sup>21</sup>

Figure 2(b) shows the calculated Seebeck coefficient as a function of the carrier concentration. It can be inferred that  $n = 2.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  for wire #1 and  $n = 6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  for wire #2 corresponding, respectively, to  $\mu = 56 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  and  $\mu = 69 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . This analysis can be compared to Ref. 11 where the authors assume energy-independent scattering and a constant effective mass. As an example, Seebeck coefficient  $S = 35 \mu\text{V/K}$  leads in our analysis to  $n = 1.26 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  as compared to  $n = 7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  in their work. Given the microscale of the studied wires, one can compare the mobility dependence on carrier concentration for GaN films with the one measured in GaN wires. Experimental data for n-GaN films<sup>22–27</sup> with different growth methods (MOVPE and MBE) and different dopant atoms (Si and Ge) are thus reported in Figure 2(c), and their comparison with GaN wires will be discussed later.

Combined thermoelectric-resistivity measurements allow probing the carrier concentration and mobility in the Si-doped GaN wires, but this approach requires time-consuming technological work on a single wire. In order to confirm the measured electrical properties, local micro-Raman experiments have been performed on single standing Si-doped and NID GaN wires. Confocal micro-Raman with a spatial resolution around  $1 \mu\text{m}^3$  has long been used in planar n-doped GaN material in order to study strain<sup>28,29</sup> and doping properties (mainly carrier concentration).<sup>29–33</sup>

For micro-Raman measurements, a microscope equipped with a  $\times 100$  objective (numerical aperture NA 0.9) was used both to focus the laser light at 514.5 nm (power below 1 mW) on the sample and to collect the backscattered light into a Jobin–Yvon 64000 spectrometer equipped with a nitrogen-cooled detector. According to group theory for the wurtzite structure, the predicted zone-center optical modes are  $A_1(z) + 2B_1 + E_1(x,y) + 2E_2$ . The  $A_1$ ,  $E_1$ , and the two  $E_2$  are Raman active, while the two  $B_1$  modes are optically silent. Additionally, the polar nature of  $A_1$  and  $E_1$  modes result in the splitting of these modes into longitudinal optical (LO) and transverse optical (TO) components:  $A_1(\text{LO,TO})$  and  $E_1(\text{LO,TO})$ . In the classical Porto notation, the scattering configuration was  $z(x, -)\bar{z}$  ( $z$  is parallel to the  $c$ -axis). Contrary to the transport measurement, the results were obtained on as grown “vertical” wires, not on “horizontal” wires dispersed onto a foreign substrate. According to the Raman selections rules in this configuration, only the two  $E_2$  (high and low) and the  $A_1(\text{LO})$  modes should be observed. They were analyzed in order to evaluate the structural quality and the carrier concentration and mobility in the GaN wires.

Figure 3(a) shows typical Raman spectra for standing NID and Si-doped GaN wires. First, selection rules are not respected in any of the two samples, as illustrated by the presence of  $E_1$  (TO) at  $558 \text{ cm}^{-1}$ . The particular wire tip shape might alleviate the selection rules by allowing internal reflections. In both wires,  $E_2$  (high) is clearly visible and peaks at  $567 \text{ cm}^{-1}$ . The position of  $E_2$  (high) is that of its relaxed bulk value<sup>29</sup> indicating relaxed GaN material in wires even for high silicon-doping. The width of the  $E_2$  (high) peak is  $4.2 \text{ cm}^{-1}$  for the Si-doped wires and  $3.8 \text{ cm}^{-1}$  for the NID wires. It is well established that in doped polar semiconductors, when the plasmon frequency approaches the LO phonon frequency, their macroscopic electric fields strongly interact. This leads to the formation of two coupled LO phonon-plasmon modes (LPPs), the lower branch labeled LPP– and the higher LPP+. The simulation of these peaks provides a direct insight into the carrier concentration and the mobility of the material. The LPP+ is observed at  $739 \text{ cm}^{-1}$  in the case of the NID GaN in Figure 3(a). In a low-doped material such as the NID wires, the phonon-plasmon coupling manifests itself only in the LPP+ and thus the peak observed at  $533 \text{ cm}^{-1}$  can be attributed to  $A_1$  (TO).

In the NID wires, the observed  $E_1(\text{TO})$ - $A_1(\text{TO})$  splitting is  $25 \text{ cm}^{-1}$  which is close to the reported bulk value of 25 to  $29 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>28,31</sup> Therefore, the intermixing between the  $A_1$  and  $E_1$  modes in the wires is small and cannot explain the violation of Raman selection rules in the backscattering geometry for the wires. It can be concluded that the observed LPP+ mode is due to LO phonons of  $A_1$  symmetry. The LPP+ peak position ( $739 \text{ cm}^{-1}$ ) was attributed to regions with low carrier concentration around  $2\text{--}3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  using a reported correlation.<sup>32</sup>

In the highly conductive Si-doped GaN wires, no LPP+ peak could be resolved in the spectral range of  $735\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ , probably because of a large plasmon damping. For a

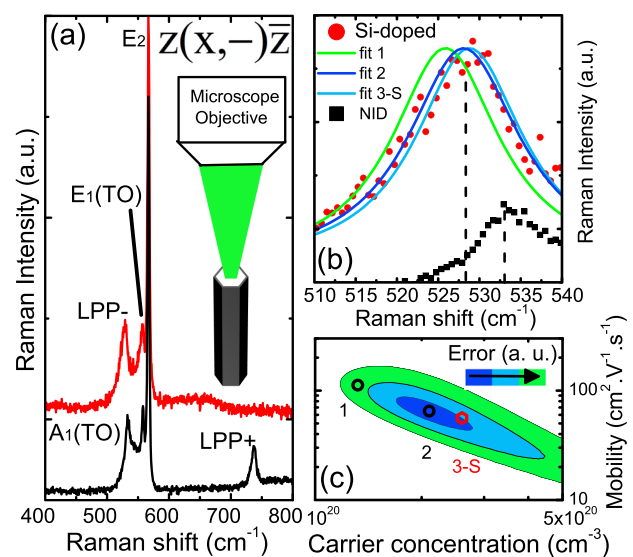


FIG. 3. (a) Raman spectra for a NID GaN wire (black line) and a Si-doped GaN wire (red line). Inset shows a schematic view of the micro-Raman experiment. (b) Raman spectra showing three simulations of the LPP– corresponding to three sets of the free parameters (carrier concentration and mobility). Set #3 corresponds to parameters measured for wire #1. (c) Color-coded map of the deviation between simulation and experiment with open symbols corresponding to fits in (b).



thorough evaluation of both the carrier concentration  $n$  and the mobility  $\mu$  in the Si-doped wires, a line-shape simulation of the LPP– was used where both the contribution of the deformation potential and the electro-optical mechanisms were taken into account.<sup>34</sup> The Raman scattering efficiency is then described as  $I(\omega) \propto [1, C, C^2] \times \text{Im}(\frac{1}{\epsilon(\omega)})$  and  $\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \times \left[ 1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{LO}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right]$ , where  $\epsilon(\omega)$  is the dielectric function,  $\omega$  is the Raman shift,  $\epsilon_\infty = 5.35$  is the value of high frequency dielectric constant of GaN,<sup>35</sup>  $C = -5.2$  is the Faust–Henry coefficient for hexagonal GaN,<sup>36,37</sup>  $\omega_{LO} = 735 \text{ cm}^{-1}$  is the  $A_1(\text{LO})$  frequency,<sup>28</sup>  $\gamma = 6 \text{ cm}^{-1}$  is the phonon damping constant<sup>33</sup> and  $\omega_{TO} = 533 \text{ cm}^{-1}$  is the  $A_1(\text{TO})$  frequency as obtained from the NID wire spectrum. The plasma frequency  $\omega_p$  and plasmon damping constant  $\gamma_p$  are linked to the electrical properties (carrier concentration and mobility) by  $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi e^2 \times n}{m^*(E_f) \times \epsilon_\infty}}$  and  $\gamma_p = \frac{e}{m^*(E_f) \times \mu \times c}$  with  $m^*(E_f)$  as the effective mass taking into account the non parabolicity of the conduction band at the Fermi level. The carrier concentration and the mobility are thus the only free parameters of the simulation. In order to illustrate this approach, Figure 3(b) shows three simulations (fits 1–3) corresponding to the three sets of free parameters (carrier concentration and mobility) defined in Figure 3(c). Fit #3 corresponds to parameters obtained from the combined thermoelectric-resistivity measurements on wire #1 while fit #2 reflects the best agreement with the Raman experiment. The deviation between the model and the experiment was calculated using a mean squared error method over a wide range of carrier concentrations and mobilities and the result is illustrated in Figure 3(c) as an error color map. It provides a two-dimensional mobility-carrier concentration space to estimate the most likely combination of carrier concentration and mobility. The best fit of the LPP– was obtained using a carrier concentration and a mobility around  $n = 2.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  and  $\mu = 65 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . The uncertainty around these values can be quantified by defining a best-fit region in Figure 3(c). The best-fit region of the micro-Raman study is shown in Figure 2(c) to range from  $n = 1.77 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $\mu = 77 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) to  $n = 2.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $\mu = 44 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). This agrees well with values inferred from combined thermoelectric-resistivity measurements for wire #1. Although less precise than the thermoelectric approach, this indicates that micro-Raman spectroscopy provides a non-contact and non-destructive probe for carrier concentration and mobility determination in standing wires based on polar material.

The mobility measured for the Si-doped wire #1 and a wire resistivity ( $\rho = 0.37 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ) from our previous work<sup>7</sup> are reported in Figure 2(c) as red symbols and lines and can be compared to literature on n-GaN films where data for Ge-doped GaN are reported with gray symbols and data for Si-doped films with black symbols. Since iso-resistivity lines are parallel to the red line showing  $\rho = 0.37 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ , Figure 2(c) highlights the superiority of Ge doping with respect to Si doping in planar epitaxial layers. This was explained by a structural degradation in Si-doped GaN films where tensile strain induced cracks appear from carrier concentration  $n = 1\text{--}2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . These cracks hampered the electrical measurements and the use of conventional Ga-polar

Si-doped films with carrier concentration larger than around  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .<sup>25</sup> The wire geometry and the N-polarity might help to explain why the measurement is possible in these wires, as opposed to planar layers of same doping level.<sup>38</sup> The unique conductivity in microwire #1 was explained by a combination of a mobility  $\mu = 56 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  with a large carrier concentration  $n = 2.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . The closest reported measurement in GaN:Si layers has a carrier density  $n = 2.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  with a decreased mobility  $\mu = 9 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ascribed to self-compensation phenomenon.<sup>22</sup> However, the impact of cracks on the measured carrier density and mobility is not known in the latter sample. Our measurements show that dopant incorporation is more efficient at this high carrier concentration in Si-doped wire-based devices as compared to conventional epitaxial Si-doped layers. The improved mobility could be explained by a lower compensation in the wires or by the presence of some additional scattering mechanisms in planar layers with cracks. The comparison between electrical measurements and Si atoms density measurements would help to clarify the compensation in the wires. Conductivity values for Si-doped GaN wires are comparable to the conductivity of Ge-doped layers. The mobility in these GaN microwires is not decreased by strong surface-related effects, as often reported on highly-doped GaN nanowires.<sup>39</sup>

To summarize, carrier concentration and mobility have been evaluated by two approaches in the same region of Si-doped GaN microwires grown by catalyst-free MOVPE. In a first approach, combined thermoelectric-resistivity measurements were carried out while in a second approach, local micro-Raman experiments were performed. Both approaches were found to give similar results with a carrier concentration  $n = 2.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  and a mobility  $\mu = 56 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . A more efficient dopant incorporation in Si-doped GaN wires as compared to Si-doped films is shown to be responsible for the high conductivity, with values comparable to Ge-doped films. Such a high conductivity demonstrates the technological potential of microwires and paves the way to more efficient current injection schemes and improved series resistances in wire-based devices.

Research was partially supported by the French National Research Agency within the FIDEL Project (No. ANR-11-NANO-27).

The authors acknowledge G. Feuillet and D. Tainoff for fruitful discussions and the Nanofab team at Institut Néel for the use of their facilities and their technical assistance.

- <sup>1</sup>Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, and C. M. Lieber, *Nano Lett.* **2**, 101 (2002).
- <sup>2</sup>A. L. 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, *Electron. Lett.* **47**, 765 (2011).
- <sup>3</sup>R. Koester, J. S. Hwang, D. Salomon, X. Chen, C. Bougerol, J.-P. Barnes, Le Si Dang, L. Rigutti, A. de Luna Bugallo, G. Jacopin, M. Tchemycheva, C. Durand, and J. Eymery, *Nano Lett.* **11**, 4839–4845 (2011).
- <sup>4</sup>J. P. Degraeve, D. Liang, and S. Jin, *Nano Lett.* **13**, 2704 (2013).
- <sup>5</sup>K. Storm, F. Halvardsson, M. Heurlin, D. Lindgren, A. Gustafsson, P. M. Wu, B. Monemar, and L. Samuelson, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 718–722 (2012).
- <sup>6</sup>C. Blömers, T. Grap, M. I. Lepsa, J. Moers, S. Trellenkamp, D. Grützacher, H. Lüth, and T. Schäpers, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 152106 (2012).
- <sup>7</sup>P. Tchoulfian, F. Donatini, F. Levy, B. Amstatt, P. Ferret, and J. Pernot, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 122116 (2013).

- <sup>8</sup>X. J. Chen, G. Perillat-Merceroz, D. Sam-Giao, C. Durand, and J. Eymery, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 151909 (2010).
- <sup>9</sup>R. Koester, J. S. Hwang, C. Durand, L. S. Dang, and J. Eymery, *Nanotechnology* **21**, 015602 (2010).
- <sup>10</sup>D. C. K. MacDonald, *Thermoelectricity: An Introduction to the Principles* (Courier Dover Publications, 2006).
- <sup>11</sup>C. Lee, G. C. Yi, Y. M. Zuev, and P. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 022106 (2009).
- <sup>12</sup>P. M. Wu, W. Paschoal, S. Kumar, C. Borschel, C. Ronning, C. M. Canali, L. Samuelson, H. Pettersson, and H. Linke, *J. Nanotechnol.* **2012**, 1.
- <sup>13</sup>Y. M. Zuev, J. S. Lee, C. Galloy, H. Park, and P. Kim, *Nano Lett.* **10**, 3037 (2010).
- <sup>14</sup>J. Moon, J. H. Kim, Z. C. Y. Chen, J. Xiang, and R. Chen, *Nano Lett.* **13**, 1196 (2013).
- <sup>15</sup>F. Donatini and L. S. Dang, *Nanotechnology* **21**, 375303 (2010).
- <sup>16</sup>D. L. Young, T. J. Coutts, V. I. Kaydanov, A. S. Gilmore, and W. P. Mulligan, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 2978 (2000).
- <sup>17</sup>S. Shokhovets, O. Ambacher, B. Meyer, and G. Gobsch, *Phys. Rev. B* **78**, 035207 (2008).
- <sup>18</sup>H. Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors & Devices: Electronic and Optical Processes in Nitrides* (Wiley, 2008), Vol. 2.
- <sup>19</sup>D. C. Look, *Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices* (Wiley, New York, USA, 1989), pp. 77–78.
- <sup>20</sup>J. Meyer and F. Bartoli, *Phys. Rev. B* **36**, 5989 (1987).
- <sup>21</sup>Screening by free carriers was found to reduce the scattering parameters  $s$  from 2 to around 1.4–1.5 for carrier concentration ranging from  $10^{19}$  to  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . The correction due to multi-ion screening was accounted and it resulted in adding around 0.1 to the value considering only single ion screening as in original Brooks–Herring theory.
- <sup>22</sup>I. Halidou, Z. Benzarti, Z. Chine, T. Boufaden, and B. El Jani, *Microelectron. J.* **32**, 137 (2001).
- <sup>23</sup>X. Liu, L. Wang, D. C. Lu, D. Wang, X. Wang, and L. Lin, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 287 (1998).
- <sup>24</sup>H. M. Ng, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, N. G. Weimann, and L. F. Eastman, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 821 (1998).
- <sup>25</sup>S. Fritze, A. Dadgar, H. Witte, M. Bügler, A. Rohrbeck, J. Bläsing, A. Hoffmann, and A. Krost, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 122104 (2012).
- <sup>26</sup>M. Wieneke, H. Witte, K. Lange, M. Feneberg, A. Dadgar, J. Bläsing, R. Goldhahn, and A. Krost, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 012103 (2013).
- <sup>27</sup>P. R. Hageman, W. J. Schaff, J. Janinski, and Z. Liliental-Weber, *J. Cryst. Growth* **267**, 123 (2004).
- <sup>28</sup>U. Haboeck, H. Siegle, A. Hoffmann, and C. Thomsen, *Phys. Status Solidi C* **0**, 1710 (2003).
- <sup>29</sup>S. Tripathy, S. J. Chua, P. Chen, and Z. L. Miao, *J. Appl. Phys.* **92**, 3503 (2002).
- <sup>30</sup>E. Frayssinet, W. Knap, S. Krukowski, P. Perlin, P. Wisniewski, T. Suski, I. Grzegory, and S. Porowski, *J. Cryst. Growth* **230**, 442 (2001).
- <sup>31</sup>T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano, Y. Taga, M. Hashimoto, N. Koide, and K. Manabe, *J. Appl. Phys.* **75**, 1098 (1994).
- <sup>32</sup>C. Wetzel, W. Walukiewicz, E. Haller, J. Ager, I. Grzegory, S. Porowski, and T. Suski, *Phys. Rev. B* **53**, 1322 (1996).
- <sup>33</sup>F. Demangeot, J. Frandon, M. A. Renucci, C. Meny, O. Briot, and R. L. Aulombard, *J. Appl. Phys.* **82**, 1305 (1997).
- <sup>34</sup>H. Harima, S. Nakashima, and T. Uemura, *J. Appl. Phys.* **78**, 1996, (1995).
- <sup>35</sup>A. S. Barker and M. Ilegems, *Phys. Rev. B* **7**, 743 (1973).
- <sup>36</sup>C. Wetzel, W. Walukiewicz, and J. W. Ager III, *Electron - Phonon Scattering in Si Doped GaN*, in III-V Nitrides, edited by F. Ponce, T. D. Moustakas, I. Akasaki, and B. Monemar (Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1997), Vol. 449, pp. 567.
- <sup>37</sup>Value of coefficient  $C$  has been found to have a very limited influence on the line shape and frequency of the coupled mode.
- <sup>38</sup>P. Prystawko, M. Leszczynski, B. Beaumont, P. Gibart, E. Frayssinet, W. Knap, P. Wisniewski, M. Bockowski, T. Suski, and S. Porowski, *Phys. Status Solidi B* **210**, 437 (1998).
- <sup>39</sup>A. Motayed, M. Vaudin, A. V. Davydov, J. Melngailis, M. He, and S. N. Mohammad, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 43104 (2007).

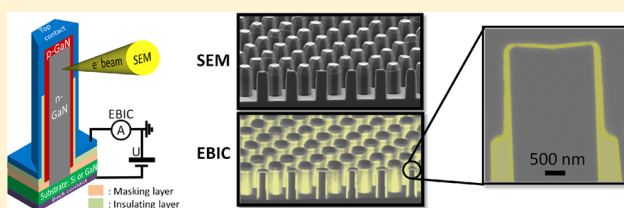
## Direct Imaging of p–n Junction in Core–Shell GaN Wires

P. Tchoulfian,<sup>\*,†,‡,§</sup> F. Donatini,<sup>†,‡</sup> F. Levy,<sup>†,§</sup> A. Dussaigne,<sup>†,§</sup> P. Ferret,<sup>†,§</sup> and J. Pernot<sup>\*,†,‡,||</sup><sup>†</sup>Univ. Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France<sup>‡</sup>CNRS, Inst. NEEL, F-38042 Grenoble, France<sup>§</sup>CEA, LETI, Minatec Campus, F-38054 Grenoble, France<sup>||</sup>Institut Universitaire de France, F-75005 Paris, France

## Supporting Information

**ABSTRACT:** While core–shell wire-based devices offer a promising path toward improved optoelectronic applications, their development is hampered by the present uncertainty about essential semiconductor properties along the three-dimensional (3D) buried p–n junction. Thanks to a cross-sectional approach, scanning electron beam probing techniques were employed here to obtain a nanoscale spatially resolved analysis of GaN core–shell wire p–n junctions grown by catalyst-free metal–organic vapor phase epitaxy on GaN and Si substrates. Both electron beam induced current (EBIC) and secondary electron voltage contrast (VC) were demonstrated to delineate the radial and axial junction existing in the 3D structure. The Mg dopant activation process in p–GaN shell was dynamically controlled by the ebeam exposure conditions and visualized thanks to EBIC mapping. EBIC measurements were shown to yield local minority carrier/exciton diffusion lengths on the p-side ( $\sim 57$  nm) and the n-side ( $\sim 15$  nm) as well as depletion width in the range 40–50 nm. Under reverse bias conditions, VC imaging provided electrostatic potential maps in the vicinity of the 3D junction from which acceptor  $N_a$  and donor  $N_d$  doping levels were locally determined to be  $N_a = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and  $N_d = 3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  in both the axial and the radial junction. Results from EBIC and VC are in good agreement. This nanoscale approach provides essential guidance to the further development of core–shell wire devices.

**KEYWORDS:** GaN wire, core–shell p–n junction, doping level, diffusion length, electron beam induced current, voltage contrast



Wire-based devices have been considered as a promising new route toward improved electronic and optoelectronic applications thanks to their desirable intrinsic properties such as small footprints and improved strain relaxation.<sup>1–9</sup> In addition, wire synthesis provides exciting new degrees of freedom for the fabrication of heterostructures with the advent of facet-selective shell growth.<sup>1</sup> Along with a careful axial and/or radial design of doping levels and (alloy) compositions at the single wire level, an increased versatility is offered by wire devices as compared to planar layer devices.<sup>1,6–11</sup>

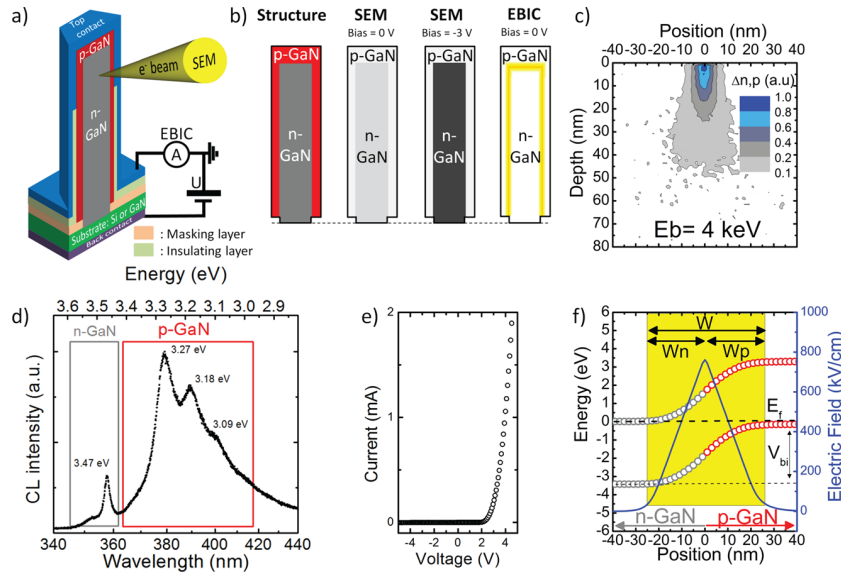
The p–n junctions in wires with either axial<sup>4–6,11</sup> or core–shell<sup>8–10,12,13</sup> geometry have been reported to provide the building block of optoelectronic applications. The latter geometry leads to a three-dimensional (3D) core–shell p–n junction thanks to a shell generally deposited on both the sidewalls and the top of the core. Taking advantage of the wire high aspect ratio, this increases the active region area, an improvement that is expected to alleviate the efficiency droop issue in light-emitting devices (LEDs) and to increase light absorption in solar cells. Because GaN and its alloys are the materials of choice for optoelectronic applications, III-Nitrides nano- and microwire core–shell devices have been focusing much attention.<sup>14</sup> In the context of light emission, this interest is particularly driven by the use of the nonpolar facets (m-plane) as templates for the growth of multiple-quantum wells

yielding sidewall light emission free of polarization effects.<sup>8,9,11,13,15,16</sup>

Similar to the planar epitaxial case, measurements of material properties such as doping levels and minority carrier (or exciton<sup>17</sup>) diffusion lengths are crucial to fabricate efficient optoelectronic devices. Minority carrier diffusion lengths in wire semiconductors have been probed using different methods such as cathodoluminescence (CL),<sup>18–20</sup> electron beam induced current (EBIC),<sup>5,21</sup> time-resolved scanning photocurrent microscopy (SPCM),<sup>22</sup> SPCM combined with a near-field scanning optical microscopy (NSOM),<sup>23–25</sup> a combined atomic force microscopy (AFM)/NSOM system,<sup>26</sup> or ultrafast optical microscopy.<sup>27</sup> However, no diffusion length study has been reported on core–shell GaN wire p–n junctions. Electrical properties of a p-doped shell have been recently measured in a core–shell InP nanowire using Hall-effect experiments performed on a single nanowire.<sup>28</sup> Although the electrical properties of n-GaN wires have been studied,<sup>29,30</sup> measurement of doping levels and mobility of the p-GaN shell in radial p–n junction has not been yet reported. This is not surprising, as obtaining efficient Mg doping is a known

Received: March 20, 2014

Revised: May 8, 2014



**Figure 1.** (a) Setup schematic of a cleaved core-shell GaN wire and its integration into a device, which allows for electron beam measurements. (b) The left-hand wire shows the structure while the two wires in the middle highlight the enhancement of the contrast of SEM images by biasing the junction in reverse. This allows to delineate the p-n junction as well as to map the electrostatic potentials in the vicinity of the junction. The wire on the right-hand illustrates another junction delineation procedure using EBIC signal. (c) Normalized distribution of excess carriers  $\Delta n, p$  in GaN inferred with CASINO v2.48 for an incident ebeam energy of 4 keV. (d) Low-temperature (10 K) spectrum acquired from an entire cleaved wire from sample #2. (e)  $I$ - $V$  measurements in sample #2. (f) Energy band diagram of GaN p-n junction with  $N_a = N_d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  at zero bias and its corresponding electric field profile.

challenge in GaN, with the additional activation annealing step in the case of metal-organic vapor phase epitaxy (MOVPE) growth. Because of their 3D geometry, the full potential of core-shell wire devices relies on a nanoscale spatially resolved understanding of their properties.<sup>15,31,32</sup>

In this Letter, we report on spatially resolved scanning electron beam probing techniques to measure minority carrier/exciton diffusion lengths and doping levels in both n- and p-regions of a cleaved GaN core-shell microwire grown by MOVPE. First, the cross-sectional approach is presented, and results from low-temperature CL are described. In a second section, EBIC measurements are shown to dynamically monitor Mg dopants activation in p-GaN as well as to spatially delineate the p-n junction in this core-shell device. The ability to measure both the minority carrier/exciton diffusion lengths and the total depletion width is also illustrated. Finally, secondary electron voltage contrast technique is shown to map the electrostatic potential in the vicinity of the junction. By using classical p-n junction theory, both donor and acceptor doping levels close to the p-n junction were evaluated and compared to doping levels deduced from EBIC results.

Core-shell GaN wire p-n junctions were grown using catalyst-free MOVPE<sup>33,34</sup> on a N-polar GaN freestanding substrate (sample #1) or a n-type (100) silicon substrate (sample #2). As shown in Figure 1a, a selective area growth through a mask was employed to grow wurtzite n-doped GaN wires with a radius chosen in the range of 500–1200 nm (defined as hexagon side length) and a length chosen in the range of 5–10  $\mu\text{m}$ .

As shown schematically in Figure 1a, this n-GaN core was covered by the growth of a p-GaN shell on both sidewalls (m-plane radial junction) and top of the core (c-plane axial junction). Wires were grown along  $[000\bar{1}]$ , that is, GaN wires have N polarity. Trimethylgallium (TMG) and  $\text{NH}_3$  were used as III- and V-precursors, respectively.  $\text{SiH}_4$  and  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  gas

flows were used as precursors to achieve n-type and p-type doping, respectively. Ex situ annealing to activate Mg dopants was then performed on sample #2 while no specific annealing was performed on sample #1. GaN wires were processed in the same way as to fabricate a regular device. Metal contacts were deposited on both the wires p-shell and the conductive substrate to allow for appropriate current injection through the substrate. Devices include numerous wires in parallel and no effort to contact a single wire is required in this study. Thanks to the improved mechanical strength from the contact process steps, it was found that a straightforward manual cleaving of a sample leads statistically to numerous wires cleaved in half as depicted in Figure 1a, which were appropriate for characterization. This simple cross-sectional approach provided access to the 3D buried junction and was found to be successful for GaN substrates as well as for Si substrates.

The sample could then be studied thanks to a FEI Inspect F50 Schottky Field emission scanning electron microscope (FESEM) equipped with a secondary electron (SE) Everhart-Thornley detector and a homemade CL system fitted with a GATAN cryogenic stage. The wire ensemble device was biased using a Keithley 2611 sourcemeter. A typical  $I$ - $V$  curve for sample #2 is reported in Figure 1e. Clear rectification properties were observed and the value of the turn-on voltage  $\sim 3 \text{ V}$  was typical of a standard GaN diode behavior with appropriate ohmic contacts. Figure 1f shows the energy band diagram of a typical p-n junction with acceptor ( $N_a$ ) and donor ( $N_d$ ) doping levels<sup>36</sup> such that  $N_a = N_d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . From the associated electric field, depletion width on both n-side and p-side can be directly inferred. For EBIC measurement of a device under bias, a lock-in technique was employed to get rid of dark current. A SR-DG535 pulse generator with typical frequency of 2–5 kHz allowed to synchronize a homemade electron beam blander and a SR830 lock-in current amplifier in order to extract the EBIC signal (typically 1 nA) from the



background dark current (6 nA at  $-1$  V, 30 nA at  $-2$  V, and 200 nA at  $-3$  V).

Figure 1b depicts schematically the SE and EBIC contrasts. Secondary electron voltage contrast between the two sides of the junction dramatically increases and becomes the dominant contrast source as the junction is reverse biased. This was used to delineate the p–n junction and map the electrostatic potential in its vicinity. By mapping the electric field, EBIC signal also spatially delineates the p–n junction revealing the core–shell structure.

Results from electron beam probing techniques such as EBIC, VC, and CL not only depend on the energy band structure of the device under study but also on the distribution of the electron beam in the GaN material. It is therefore essential to infer both the energy and spatial distribution of the electron beam in order to simulate the generation of excess carriers and draw reliable conclusions. Shown in Figure 1c is the spatial distribution of excess carriers generated in GaN material with a 4 keV ebeam as obtained by Monte Carlo simulations of electron trajectories using CASINO software v2.48.<sup>37</sup> This distribution was used to simulate the measured EBIC signal (discussed later). We also used this simulation to infer if the device was investigated under weak-injection conditions (WIC), which means that the amount of excess carriers generated by the electron beam in the sample was negligible with respect to the majority carrier concentration. Under high-injection conditions, the diffusion length will result from both minority and majority carriers and the energy band structure could be modified,<sup>35</sup> preventing any meaningful analysis. The procedure to calculate the excess carrier distribution  $\Delta n, p$  has been previously reported in detail.<sup>5</sup> From these calculations (detailed in Supporting Information), it was not obvious that WIC are fulfilled in p–GaN. Therefore, an experimental approach was employed by varying the ebeam current and measuring the EBIC values in p–GaN. EBIC values were found to scale linearly with ebeam current (see Supporting Information). We concluded that WIC were satisfied and that the ebeam measurements under these conditions were suitable to characterize the sample.

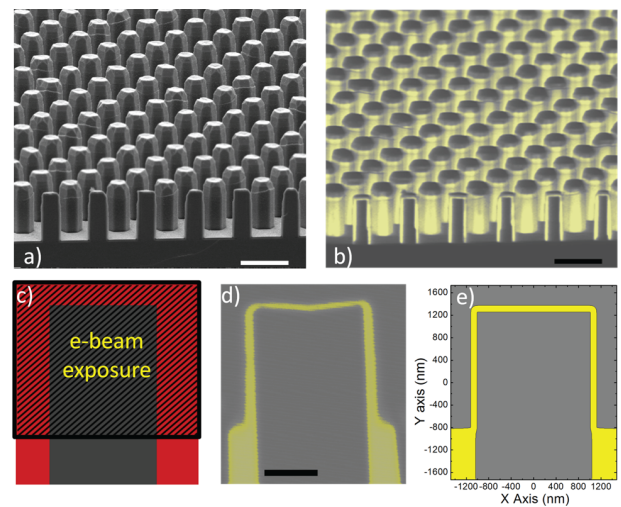
Low-temperature CL was used to first structurally characterize the GaN material from sample #2. The CL signal was produced by the radiative recombination of the excess carriers generated during ebeam exposure. CL is a suitable technique to probe nano- and microstructures, thanks to its nanometer resolution, and has been applied recently on a GaN axial p–n junction nanowire.<sup>38</sup> A typical low-temperature (10 K) CL spectrum acquired on an entire cleaved wire with a 5 keV electron beam and current  $\sim 20$  pA is reported in Figure 1d. Donor-bound exciton at 3.47 eV originates primarily from the n-region while the dominant transition at 3.27 eV is attributed mainly to donor–acceptor pair (DAP) recombination in the p-region. The two satellites peaks are red shifted from each other by 91 meV. This behavior is ascribed to phonon replicas with LO phonon energy in GaN equal to 91 meV.<sup>39</sup>

CL signal at 5 K has been reported to be sensitive to the electric field existing close to a Schottky contact in ZnO nanowires and was used to measure the exciton diffusion length.<sup>18</sup> It is however difficult to readily apply this method on GaN p–n junction. Indeed, at 5 K the p–GaN is insulating because of depth of the Mg acceptor while at room-temperature DAP luminescence weakens dramatically as acceptors become thermally ionized.<sup>38</sup> Rather than CL, cross-sectional EBIC measurements were thus employed on core–shell GaN wire p–

n junction devices in order to infer minority carrier/exciton diffusion lengths.

While originally applied in microelectronics, the measurement of EBIC has been very popular for the assessment of semiconductor junction devices as it maps the existence of an electric field in the material, giving information on the junction activity and locally active defects.<sup>40</sup> This field separates electron–hole pairs (or possibly free excitons in GaN) generated by the ebeam leading to a current measured by a current amplifier. Using a cross-sectional approach, EBIC measurement is therefore effective to localize the electric field region and the active defects with a nanometer resolution limited by the ebeam interaction volume.

Figure 2a represents a FESEM picture taken at 10 keV of a connected wire-based device from sample #1 (no ex situ

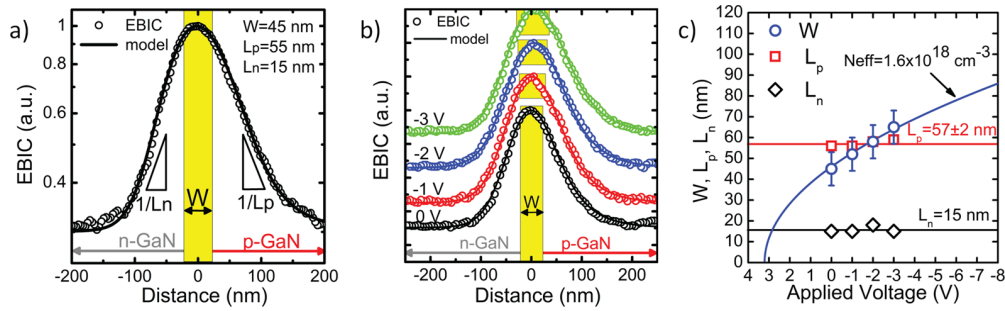


**Figure 2.** (a) FESEM image at 10 keV of a processed wire-based device along with (b) its EBIC signal (scale bar:  $10 \mu\text{m}$ ). First-rank wires were cleaved in half. The presence of a top junction is inferred thanks to the cleaved wires. (c) Schematic of a wire from sample #1 (no p–GaN ex situ activation annealing) whose top region was exposed with a larger ebeam dose (scale bar:  $1 \mu\text{m}$ ). (d) Subsequent EBIC imaging shows that the latter region was ebeam activated as revealed by the localized EBIC signal obtained as a result of the improved p-doping level. (e) Electric field simulation of a core–shell p–n junction where the core doping  $N_d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  is constant while shell doping is either  $N_a = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (not ebeam activated) or  $N_a = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (ebeam activated).

annealing) whose first-rank wires were cleaved to access their buried junctions. The cleaving step essentially led to wires cleaved in half as schematized in Figure 1a.

Figure 2b shows the corresponding EBIC map simultaneously acquired where the yellow color maps the current. EBIC measurement demonstrates the presence of a radial junction even on uncleaved wires while inspection of cleaved wires also reveals the existence of an axial junction at the top of the wire. The knowledge of excess carrier distribution is thus essential in order to understand the charge collection. At this angle of incidence, excess carriers generated in the top metal contact were not reaching the p–n junction. More importantly, it demonstrates the interest of the cross-sectional approach to readily image the p-type shell presence all around the n-type core, as well as the p–n junction activity in core–shell wire-based devices. Such information is not accessible without cleaving.





**Figure 3.** (a) EBIC profile in log scale of the radial junction in a wire from sample #2 under ebeam energy of 4 keV and current 20 pA. Best fit is achieved using a depletion width  $W = 45$  nm, diffusion length on p-side  $L_p = 55$  nm and n-side  $L_n = 15$  nm. (b) EBIC profile of the same radial junction as a function of applied voltage. Best fitting parameters ( $W, L_n, L_p$ ) for each curve are reported in (c) where it is shown that both diffusion lengths do not depend on applied voltage whereas the depletion width increases with  $(V_{bi} - U)^{1/2}$  in agreement with abrupt junction theory. The best fit is obtained for  $W(0 \text{ V}) = 45$  nm corresponding to  $N_{\text{eff}} \approx 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Figure 2b shows that the width of EBIC signal equals the p-GaN thickness ( $\sim 500$  nm) in sample #1. In the case of an abrupt p–n junction, the expression of depletion width writes

$$W = \left[ \frac{2\epsilon_{\text{GaN}}(V_{\text{bi}} - U)}{q} \times \left( \frac{1}{N_{\text{eff}}} \right) \right]^{1/2} \quad (1)$$

where the applied voltage is  $U$  (V), the effective doping level  $N_{\text{eff}} = (N_a N_d) / (N_a + N_d)$  where  $N_a, N_d$  are the acceptor and donor doping levels,  $\epsilon_{\text{GaN}} = 9\epsilon_0$  is the GaN permittivity, and  $V_{\text{bi}} = [(k_b T) / q] \times \ln[(N_a \times N_d) / n_i^2]$  is the built-in potential where  $k_b$  is the Boltzmann constant,  $T$  is the absolute temperature, and  $n_i = 1.9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  is the intrinsic carrier density in GaN. Using eq 1, p-GaN doping level in the non ex situ annealed Sample #1 was estimated to be lower than  $N_a = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , taking  $N_d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Figure 2c depicts a schematic where the top region defined by the black rectangle was exposed to a larger ebeam dose as compared to the rest of the wire. Keeping the same imaging condition ( $E_b = 5$  keV,  $I_b = 50$  pA), increasing the dose to typical value of  $10^4 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  (image area  $\approx 4 \mu\text{m}^2$ ) allowed to dynamically image the activation of Mg dopants over a time scale of a few seconds. In Figure 2d, EBIC mapping following the complete exposure of the region defined by the black rectangle reveals that the exposed region exhibited a much more localized EBIC signal.

The EBIC signal maps the electric field existing in the p–n junction depletion region of width  $W$ . A larger acceptor doping level results in an increase of  $N_{\text{eff}}$  for a constant donor doping level. From eq 1, it is clear that  $W$  decreases as  $N_{\text{eff}}$  increases. The narrower EBIC signal in the exposed region therefore evidences the ebeam induced Mg activation resulting in a larger acceptor doping level on the p-side.

During MOVPE growth of Mg-doped layer, it has been reported that interstitial hydrogen is incorporated, creating a H–Mg acceptor complex forms which passivate the acceptor.<sup>41,42</sup> The ebeam exposure (or so-called low-electron energy beam irradiation) led to the first demonstration of p-type conductivity in MOVPE grown GaN material,<sup>43</sup> a key milestone for further GaN bipolar device development.

Figure 2e is a simulation using NextNano++ software<sup>44</sup> of the electric field in such a structure where the core doping  $N_d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  is constant while shell doping is either  $N_a = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (not ebeam activated) or  $N_a = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (ebeam activated region). The simulation does not take into account the diffusion of minority carriers/excitons at the proximity of

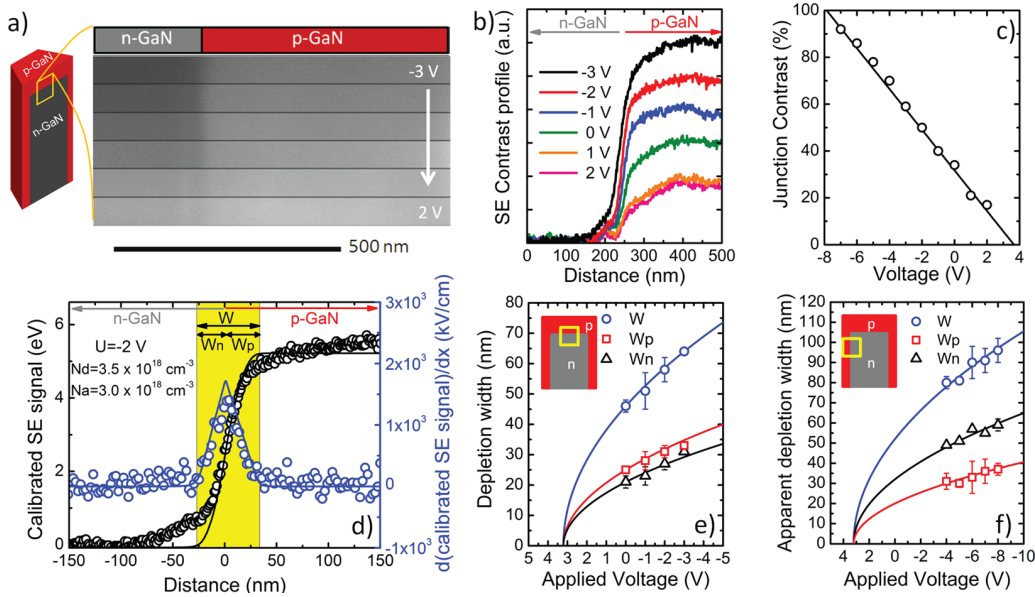
the depletion region, which contributes to the apparent EBIC signal width. The difference between the simulation and the experiment at the border of the exposed region could therefore be attributed to minority carrier diffusion.

In this cross-sectional approach, EBIC measurement was therefore effective to spatially delineate the p–n junction in the three-dimensional structure. It could be used as a way to check for Mg dopants activation in wires grown by MOVPE and to study dynamically the activation process in core–shell wire devices.

Under WIC, one can infer quantitative information from EBIC signal if a sufficient spatial resolution and signal-to-noise ratio are obtained. An EBIC profile from the radial junction in a wire from sample #2 is reported in Figure 1a. The semiconductor properties that control the measured EBIC signal are the depletion width  $W$  (related to the doping levels by eq 1), the minority carrier/free exciton diffusion lengths on n-side  $L_n$  and p-side  $L_p$  as well as the associated surface recombination velocities  $v_n$  and  $v_p$ .

In order to determine these properties, a modified version of Bonard and Ganière model<sup>45</sup> was employed where the particular geometry in the radial junction was taken into account. The degree of discrepancy between this geometry and the usual planar-collector configuration is found to be small (discussed in Supporting Information). This model is reliable as it takes into account the spatial distribution of the generated excess carriers and therefore the contributions to the EBIC signal of excess carriers generated in the depletion region as well as in the neutral n- and p-regions. This is of particular importance in devices with depletion width in the range of the ebeam interaction volume (typically for depletion width below 100 nm at 4 keV).

In planar p–n junctions, doping levels from both sides are known quantities and EBIC measurements generally focus on evaluating  $L_n, L_p$  and sometimes  $v_n$  and  $v_p$ .<sup>46</sup> However, in the case of wire devices the evaluation of depletion width is relevant to estimate the unknown doping levels. Ebeam energy has therefore to be chosen low-enough to allow the accurate determination of  $W$ . For this reason, 4 keV ebeam was found to provide a fair spatial resolution while providing sufficient signal-to-noise level. Thanks to a previously reported technique<sup>47</sup> based on the Monte Carlo simulation shown in Figure 1c, a realistic spatial distribution of excess carrier distribution was implemented in the model by using broadening parameters  $\sigma_x = 38$  nm and  $\sigma_z = 12$  nm in the model. Literature values for GaN surface recombination velocities are in the range  $v = 10^4$



**Figure 4.** (a) SE image and (b) SE contrast profile of GaN wire top junction as a function of applied voltage. The contrast between the n- and p-region increases with the reverse bias. (c) Linear variation of p–n junction voltage contrast as a function of applied voltage. (d) SE contrast profile and its derivative for an applied voltage  $U = -2$  V. Good agreement with abrupt p–n junction theory is obtained for  $N_a = 3.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and  $N_d = 3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Total ( $W$ ), n-side ( $W_n$ ), and p-side ( $W_p$ ) depletion widths measured in the case of (e) an axial junction and (f) a radial junction.

$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>48</sup> Being 2 orders of magnitude lower than in GaAs,<sup>5</sup> surface recombination was not found to play a role in the fit of EBIC profile at 4 keV and one can therefore neglect this effect in the simulation. A previous study<sup>49</sup> in planar devices also reported another EBIC modeling with negligible surface recombination and ascribed it to the passivation of the surface by the polymerization of the hydrocarbon layer produced during the scanning of the electron beam over the surface of the sample.

Fitting of the profile in Figure 1a gives  $W = 45$  nm,  $L_p = 55$  nm, and  $L_n = 15$  nm. Measured diffusion lengths values are in line with reported values ( $L_p = 23$  nm,  $L_n \approx 30$  nm) in literature for cross-sectional EBIC in planar GaN p–n junctions at low ebeam energy (1 keV)<sup>46</sup> but larger values ( $L_p = 80$ – $950$  nm,  $L_n = 70$ – $250$  nm) were reported in studies with larger ebeam energies (5, 10 keV).<sup>49,50</sup>

EBIC signal was also recorded as a function of applied voltage  $U$ . During a single image acquisition ( $\sim 500$  nm along the junction), reverse bias was varied by step of 1 V from 0 to  $-3$  V. The four curves are reported in Figure 1b. Subsequent fitting gives  $W$ ,  $L_p$ , and  $L_n$  for each curve. These parameters were plotted in Figure 3c. It is seen that the diffusion lengths do not depend on the applied voltage  $U$  showing that in the neutral region, diffusion dominates over drift in this voltage range. Interestingly,  $W$  as a function of  $U$  exhibits a  $(V_{bi} - U)^{1/2}$  variation as expected from abrupt p–n junction theory. This is illustrated by the plotted fit obtained for depletion width  $W(0 \text{ V}) = 45$  nm (corresponding to  $N_{\text{eff}} \approx 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). In abrupt junction theory, eq 1 shows that depletion width  $W \propto [(N_a + N_d)/(N_a N_d)]^{1/2}$ . If  $N_a \gg N_d$  (respectively  $N_d \gg N_a$ ),  $(N_a + N_d)/(N_a N_d) \approx 1/N_d$  ( $1/N_a$ ). Taking  $W = 45$  nm, lower value for doping levels on each side considering the contribution of the other side negligible are therefore  $N_{a,d} = 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Although values of depletion width  $W$  were measured from EBIC, it is not possible to assess the exact values for n- and p-side doping levels without assumption. In order to thoroughly evaluate the doping levels, another

characterization technique needed to be employed. For this reason, secondary electron voltage contrast measurements were performed.

The SEM is the most widely used tool for visualization at nanoscale. Imaging with secondary electrons highlights primarily topographic contrast. Over several decades, it has been however consistently reported that secondary electron voltage contrast (VC) could arise,<sup>4,51–55</sup> particularly in p–n junction devices where the p-side appears systematically brighter than the n-side.<sup>4,54</sup> The main mechanism for this effect is believed to be due to a difference in the escape barrier height for secondary electrons.<sup>55</sup> In addition, the measured contrast value is influenced by several experimental parameters such as electron dose, ebeam energy, working distance, extractor voltage, and surface treatment as previously reported by several groups.<sup>56</sup> Recently, VC profiles along a p–n junction have been demonstrated not only to map the electrostatic potentials across a junction with identified doping levels,<sup>54</sup> but even to yield the doping levels in axial GaN nanowire p–n junction where these properties were unknown.<sup>4</sup>

In this study, the configuration is the following: an Everhart–Thornley detector with 258 V grid bias, 5 mm typical working distance,  $\sim 1 \mu\text{m}^2$  image dimension, and 4–5 keV and 20 pA ebeam energy and current, respectively. The resolution is ultimately limited either by the SE imaging or by the Debye length. The Debye length was estimated to be 2 nm for doping level in the  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  range,<sup>57</sup> so that the resolution should be limited by the SE imaging (and therefore below 10 nm).

First, we were interested to infer whether the SE image was really mapping the electrostatics in the vicinity of the junction. This was verified by applying a bias to the device in order to change the band structure at the p–n junction location. We noticed that multiple high-magnification imaging at the same location resulted in contamination-induced changes in the contrast value between n- and p-region. This prevented the comparison with subsequent images. In order to get rid of this issue and keep the contamination level constant, a single image

acquisition procedure was used where the applied voltage was changed during the imaging along the junction. It means that the effect of the applied voltage is inferred in a region of length a few hundred nanometers along the studied junction. The SE signal  $S$  for an axial junction in a cleaved wire from sample #2 is reported in Figure 4a where the bias has been varied from  $-3$  to  $2$  V. The contrast  $C$  is generally defined as<sup>54</sup>

$$C = \frac{S - S_{\text{ref}}}{S_{\text{ref}}} = \frac{S - S_p}{S_p} \quad (2)$$

where the reference signal  $S_{\text{ref}}$  is chosen in this study to be the signal in the neutral p-side region  $S_p$ . Figure 4b then shows the calculated contrast  $C$  as a function of the distance along the junction for different applied voltages  $U$  (shifted for clarity to the same contrast level on the n-side). It can be inferred that the SE yield is always larger (brighter SE signal) on the p-side as reported in the literature. A junction contrast  $C_{\text{pn}}(V) = (S_n(V) - S_p(V))/S_p(V)$  is defined to quantify this effect. The dependence of  $C_{\text{pn}}$  on applied voltage  $U$  is reported in Figure 4c where it is shown that  $C_{\text{pn}}$  strongly increases with the reverse bias.  $C_{\text{pn}}$  tends toward 0 at  $U = V_{\text{bi}}$ . This supports the observed SE contrast as being due to the applied voltage directly dropping at the p–n junction depletion region (with negligible voltage drop at contacts). Surface states have been reported to play a role in the observed VC for silicon p–n junction devices, in particular by reducing the apparent built-in voltage. In our experiment, the contrast observed for  $U = 1$  V and  $U = 2$  V are rather similar. It might reflect that contrast from surface effects dominates from  $U \approx 2$  V.<sup>56</sup> However, the large increase in contrast by reverse biasing the junction and the agreement between the theoretical and apparent built-in potential evidence that the p–n junction electrostatics dominates the SE VC in the reverse bias regime. Consequently, the SE signal profile is directly related to the spatial distribution of electrostatic potential across the p–n junction.

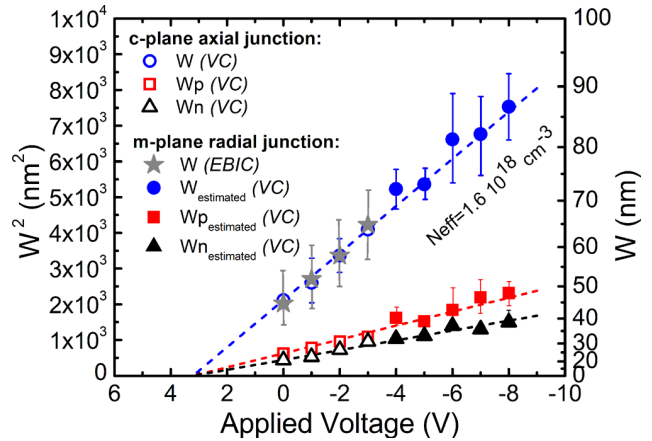
Similarly to Heath et al. approach,<sup>54</sup> the SE profile was mapped to energy level by linearly fitting  $C_{\text{pn}}(V) = a \times V + b$  and then defining the calibrated energy as  $S_{\text{cal}} = C/a$  where  $S_{\text{cal}}$  was in electronvolts. The calibrated SE signal and its spatial derivative are reported in Figure 4d for an applied bias  $U = -2$  V. Because the electric field is defined as  $F = 1/q \times dE/dx$  where  $E$  is the energy and  $x$  is the position, the spatial derivative of the calibrated SE signal represents a measurement of the electric field. As illustrated in Figure 1f, the depletion width on p- and n-side could then be directly extracted from the electric field profile. Figure 4e shows the total depletion width  $W$ , the depletion widths on p-side  $W_p$  and n-side  $W_n$  as a function of the applied voltage in the same axial junction.  $W$ ,  $W_p$ , and  $W_n$  exhibit a  $(V_{\text{bi}} - U)^{1/2}$  variation in agreement with abrupt junction theory. Moreover, the ratio  $r = W_p/W_n = N_d/N_a = 1.2$  is constant as expected from the charge neutrality condition. Knowing  $r$ , eq 1 is finally used to fit  $W$  and yields  $N_a = 3.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and  $N_d = 3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

The simulated curves using the derived doping levels are compared to the calibrated SE signal  $S_{\text{cal}}$  and its derivative in Figure 4d. A good agreement is obtained except at the borders of the depletion region. Effect of patch fields could be responsible for the observed difference.<sup>54</sup>

Figure 4f describes the apparent  $W$ ,  $W_n$  and  $W_p$  measured for a radial junction in sample #2. A reverse bias  $U < -4$  V was necessary for the SE voltage contrast to fully dominate over other contrast sources. Similar to EBIC, the particular geometry

should be taken into account for the case of a radial junction. In Supporting Information, it is shown that the geometry-induced change in the electric field profile in the first 10 nm below the surface was not negligible. We accounted for this effect by using NextNano++ simulations. In this radial junction, the estimated doping levels are  $N_a = 2.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and  $N_d = 3.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . These values are similar to the doping levels determined in the axial junction.

A comparison between the different depletion widths ( $W$ ,  $W_n$ ,  $W_p$ ) in the radial and axial junction obtained from VC is plotted as a function of applied voltage in Figure 5. In this



**Figure 5.** Total ( $W$ ), n-side ( $W_n$ ) and p-side ( $W_p$ ) depletion widths obtained for  $m$ -plane (radial) and  $c$ -plane (axial) junction using secondary electron voltage contrast imaging as a function of applied voltage. Values for  $m$ -plane are estimated using a model taking into account the particular geometry. The linearity between  $(W)^2$  and voltage shows the validity of applying the abrupt junction theory. Experimental values for  $W$  derived from EBIC on  $m$ -plane is also plotted to show the good agreement obtained by the two techniques.

figure, the  $y$ -axis is linear with  $(W)^2$ , so that the obtained linear characteristics demonstrate that the abrupt junction theory is appropriate. Similar donor and acceptor doping levels are inferred in the axial and radial junctions. The depletion width values for the radial ( $m$ -plane) junction estimated from VC (blue full circle symbols) are found in good agreement with the values derived from EBIC experiments (gray star symbols) on a similar wire, which demonstrates the consistency of both approaches.

In both the radial and axial junctions, we demonstrated that the p–n junction electrostatics could be satisfactorily described by a simple abrupt p–n junction model with constant acceptor and donor doping levels. For each junction, doping levels were constant over the several hundred nanometers used for this imaging procedure. A spatially resolved evaluation of doping levels is possible from a single SEM picture with the device under a known reverse bias chosen to increase the contrast. The ability to measure locally doping levels is an essential indication in order to improve core–shell devices. Here, no difference in n- and p-doping levels was found, for example, for material deposited on  $m$ -plane and  $c$ -plane.

A recent report on secondary electron voltage contrast in axial GaN p–n junction nanowire<sup>4</sup> used the same approach except that the authors assumed to be evaluating directly electron and hole concentration instead of donor and acceptor doping levels. These two quantities differ because of the dopant ionization energy. While the donor doping level  $N_d$



corresponds essentially to the electron concentration  $n$  (negligible ionization energy), there exists a dramatic difference in the case of p-doping due to large acceptor ionization energy of Mg in GaN (100–200 meV<sup>58</sup>). A study on MBE  $c$ -axis p-GaN samples<sup>58</sup> illustrates that in our samples  $N_a = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  probably corresponds to hole concentration  $p \approx 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Besides, SE VC imaging provides no information on the Mg atom concentration [Mg]. Comparison of the derived acceptor doping levels with reported literature in p-GaN planar layers grown on  $c$ -plane by MOVPE<sup>59</sup> indicates that either  $[\text{Mg}] \approx N_a = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  or  $[\text{Mg}] \approx 8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . For large [Mg], only a fraction of the dopant atoms are actually incorporated as Mg–H complexes while the remaining part likely incorporates under the form of pure Mg or Mg clusters due to an increased compensation at this dopant atom concentration.<sup>59</sup> As shown in Figure 1d, DAP emission in the p-GaN is centered at 3.27 eV which holds for both  $m$ -plane and  $c$ -plane p-GaN (not shown specifically in the figure). This DAP energy position points out that the value of Mg concentration  $[\text{Mg}] \approx N_a = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  is more likely than  $[\text{Mg}] \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  when comparing to low-temperature photoluminescence in  $m$ -plane GaN doped with different [Mg].<sup>60</sup>

In this study, the GaN material doping levels were approximately  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ( $W$  in the range of 40–70 nm). For a 4 keV and 20 pA ebeam, EBIC and SE imaging were demonstrated to be sensitive enough to quantify the depletion region extent. For materials with lower doping levels than studied here, both experiments can be readily applied. For larger doping levels, some caution is needed. In EBIC experiment, the choice for ebeam energy is a trade-off between a large signal-to-noise ratio (high ebeam energy) and small interaction volume (low ebeam energy). Increasing beam current also provides a larger signal-to-noise ratio. For larger doping levels corresponding to depletion width  $W < 30 \text{ nm}$  and keeping the same experimental conditions, a lower interaction volume would be needed to infer precisely the depletion width. In voltage contrast imaging, the resolution is limited either by the electrostatics or by the SE imaging. Because in this device the Debye length  $\approx 1 \text{ nm}$ , it is the resolution associated with the SE that limits the measurable doping levels.

The scanning electron beam probing measurements on cleaved wires detailed in this Letter could be employed in core–shell wire devices made from GaN as well as from other material systems.<sup>11,31,32</sup> In the future, focus-ion beam (FIB) milling or mechanical polishing over selected area of wires should also be considered. Promisingly, damage induced by FIB cleaving has been demonstrated to be compatible with appearance of voltage contrast.<sup>61</sup> In any case, the use of complementary scanning electron beam probing techniques such as CL, EBIC, and VC on wires is a relevant and powerful approach to improve epitaxial growth and eventually tailor material properties from wire synthesis.

**Conclusion.** To summarize, the fabrication of high-performance core–shell wire p–n junction requires the knowledge of essential semiconductor properties such as doping levels and minority carrier/exciton diffusion lengths. Thanks to a straightforward cross-sectional approach, we report on scanning electron beam probing techniques applied to cleaved GaN core–shell wire p–n junction grown by MOVPE on Si and GaN substrates. EBIC measurements allowed to dynamically visualize the ebeam activation of Mg dopants as well as to spatially delineate the axial and radial junctions in the

core–shell structure. In addition, minority carrier/exciton diffusion lengths on n-side  $L_n = 15 \text{ nm}$  and p-side  $L_p = 57 \text{ nm}$  and depletion width ( $W = 45 \text{ nm}$ ) were measured in the radial junction. Voltage contrast from secondary electron signal was then demonstrated not only to spatially delineate the junction but also to map the electrostatic potential profiles in the vicinity of a junction under reverse bias. Using standard abrupt p–n junction theory, acceptor and donor doping levels were spatially estimated at  $N_a = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and  $N_d = 3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  in both the axial and the radial junctions. Their values corroborate the lower-limit doping level inferred from EBIC measurements, which highlights the consistency of these ebeam probing techniques. The ability to image the 3D p–n junction properties with a nanoscale spatial resolution paves the way to the development of more efficient core–shell wire p–n junction devices.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

Additional information, figures of EBIC values as a function of ebeam current, simulation of EBIC profiles, and electric field mapping and profiles. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge Etienne Bustarret, Guy Feuillet, and Maxime Richard for fruitful discussions, Guillaume Audoit for the initial cleaving experiment, Dominique Drouin for support with CASINO and the Nanofab team at Institut Néel for their technical assistance and the use of Nanofab. Research was partially supported by the French government ANR-11-NANO-27 Fidel.

## ■ REFERENCES

- (1) Kempa, T. J.; Kim, S.-K.; Day, R. W.; Park, H.-G.; Nocera, D. G.; Lieber, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18354–7.
- (2) Li, Y.; Xiang, J.; Qian, F.; Gradecak, S.; Wu, Y.; Yan, H.; Blom, D. A.; Lieber, C. M. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1468–73.
- (3) Choi, J. H.; Zoukarniev, A.; Kim, S. I.; Baik, C. W.; Yang, M. H.; Park, S. S.; Suh, H.; Kim, U. J.; Bin Son, H.; Lee, J. S.; Kim, M.; Kim, J. M.; Kim, K. *Nat. Photonics* **2011**, *5*, 763–769.
- (4) Lu, Y.-J.; Lu, M.-Y.; Yang, Y.-C.; Chen, H.-Y.; Chen, L.-J.; Gwo, S. *ACS Nano* **2013**, *7*, 7640–7.
- (5) Gutsche, C.; Niepelt, R.; Gnauck, M.; Lysov, A.; Prost, W.; Ronning, C.; Tegude, F.-J. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1453–8.
- (6) Nguyen, H. P. T.; Zhang, S.; Connie, A. T.; Kibria, M. G.; Wang, Q.; Shih, I.; Mi, Z. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 5437–42.
- (7) Dey, A. W.; Svensson, J.; Ek, M.; Lind, E.; Thelander, C.; Wernersson, L.-E. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 5919–24.
- (8) Koester, R.; Hwang, J.-S.; Salomon, D.; Chen, X.; Bougerol, C.; Barnes, J.-P.; Dang, L. S.; Rigutti, L.; de Luna Bugallo, A.; Jacopin, G.; Tchernycheva, M.; Durand, C.; Eymery, J. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4839–45.
- (9) Qian, F.; Gradecak, S.; Li, Y.; Wen, C.-Y.; Lieber, C. M. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2287–91.
- (10) Bavencove, A. L.; Salomon, D.; Lafossas, M.; Martin, B.; Dussaigne, A.; Levy, F.; Andre, B.; Ferret, P.; Durand, C.; Eymery, J.; Dang, L. S.; Gilet, P. *Electron. Lett.* **2011**, *47*, 765–767.
- (11) Ra, Y.-H.; Navamathavan, R.; Yoo, H.-I.; Lee, C.-R. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1537–45.

- (12) Salomon, D.; Dussaigne, A.; Lafossas, M.; Durand, C.; Bougerol, C.; Ferret, P.; Eymery, J. *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8*, 61.
- (13) Jacopin, G.; De Luna Bugallo, A.; Lavenus, P.; Rigutti, L.; Julien, F. H.; Zagonel, L. F.; Kociak, M.; Durand, C.; Salomon, D.; Chen, X. J.; Eymery, J.; Tchernycheva, M. *Appl. Phys. Express* **2012**, *5*, 014101.
- (14) Mandl, M.; Wang, X.; Schimpke, T.; Kölper, C.; Binder, M.; Ledig, J.; Waag, A.; Kong, X.; Trampert, A.; Bertram, F.; Christen, J.; Barbagini, F.; Calleja, E.; Strassburg, M. *Phys. Status Solidi RRL* **2013**, *7*, 800–814.
- (15) Riley, J. R.; Padalkar, S.; Li, Q.; Lu, P.; Koleske, D. D.; Wierer, J. J.; Wang, G. T.; Lauhon, L. J. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4317–25.
- (16) Wang, X.; Li, S.; Mohajerani, M. S.; Ledig, J.; Wehmann, H.-H.; Mandl, M.; Strassburg, M.; Steegmüller, U.; Jahn, U.; Lähmann, J.; Riechert, H.; Griffiths, I.; Cherns, D.; Waag, A. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 3475–3480.
- (17) Because of the large exciton binding energy in GaN (~25 meV), it should be noticed that both free excitons and electron–hole pairs are stable at room temperature in GaN, so that both free exciton and minority carrier diffusion mechanisms should be considered (see Supporting Information for a detailed discussion).
- (18) Hwang, J.-S.; Donatini, F.; Pernot, J.; Thierry, R.; Ferret, P.; Dang, L. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 475704.
- (19) Gustafsson, A.; Bolinsson, J.; Skold, N.; Samuelson, L. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 072114.
- (20) Caneau, C.; Kuech, T.; Bolinsson, J.; Mergenthaler, K.; Samuelson, L.; Gustafsson, A. *J. Cryst. Growth* **2011**, *315*, 138–142.
- (21) Allen, J. E.; Hemesath, E. R.; Perea, D. E.; Lensch-Falk, J. L.; Li, Z. Y.; Yin, F.; Gass, M. H.; Wang, P.; Bleloch, A. L.; Palmer, R. E.; Lauhon, L. J. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 168–73.
- (22) Graham, R.; Miller, C.; Oh, E.; Yu, D. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 717–22.
- (23) Kelzenberg, M. D.; Turner-Evans, D. B.; Kayes, B. M.; Filler, M. a.; Putnam, M. C.; Lewis, N. S.; Atwater, H. a. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 710–4.
- (24) Dan, Y.; Seo, K.; Takei, K.; Meza, J. H.; Javey, A.; Crozier, K. B. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2527–32.
- (25) Gu, Y.; Romankiewicz, J. P.; David, J. K.; Lensch, J. L.; Lauhon, L. J.; Kwak, E.-S.; Odom, T. W. *J. Vac. Sci. Technol., B* **2006**, *24*, 2172.
- (26) Baird, L.; Ong, C. P.; Cole, R. A.; Haegel, N. M.; Talin, A. A.; Li, Q.; Wang, G. T. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 132104.
- (27) Seo, M. A.; Yoo, J.; Dayeh, S. A.; Picraux, S. T.; Taylor, A. J.; Prasankumar, R. P. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 6334–8.
- (28) Storm, K.; Halvardsson, F.; Heurlin, M.; Lindgren, D.; Gustafsson, A.; Wu, P. M.; Monemar, B.; Samuelson, L. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *1*–5.
- (29) Tchoulfian, P.; Donatini, F.; Levy, F.; Amstatt, B.; Dussaigne, A.; Ferret, P.; Bustarret, E.; Pernot, J. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 202101.
- (30) Tchoulfian, P.; Donatini, F.; Levy, F.; Amstatt, B.; Ferret, P.; Pernot, J. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 122116.
- (31) Parkinson, P.; Lee, Y.-h.; Fu, L.; Breuer, S.; Tan, H. H.; Jagadish, C. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1405–9.
- (32) Howell, S. L.; Padalkar, S.; Yoon, K.; Li, Q.; Koleske, D. D.; Wierer, J. J.; Wang, G. T.; Lauhon, L. J. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 5123–8.
- (33) Koester, R.; Hwang, J. S.; Durand, C.; Le Si Dang, D.; Eymery, J. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 015602.
- (34) Chen, X. J.; Perillat-Merceroz, G.; Sam-Giao, D.; Durand, C.; Eymery, J. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 151909.
- (35) Nichterwitz, M.; Unold, T. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 134504.
- (36) The definition of acceptor  $N_a$  and donor  $N_d$  doping levels should be understood as net doping levels taking into account compensation in the material. As an example in p-GaN,  $N_a = N_a^{\text{net}} = N_a^{\text{tot}} - N_d^{\text{comp}}$ , where  $N_a^{\text{tot}}$  is the concentration of dopants in the appropriate substitutional site in the lattice and  $N_a^{\text{comp}}$  is the donor compensation level. Same reasoning applies in n-GaN.
- (37) [www.gel.usherbrooke.ca/casino/](http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/) (accessed Dec 1, 2013).
- (38) Zhou, X.; Lu, M.-Y.; Lu, Y.-J.; Gwo, S.; Gratecak, S. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 253104.
- (39) Morkov, H. *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2008.
- (40) Vanzi, M.; Podda, S.; Musu, E.; Cao, R. *Microelectron. Reliab.* **2013**, *53*, 1399–1402.
- (41) Nakamura, S.; Senoh, M.; Mukai, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, L1708–L1711.
- (42) Götz, W.; Johnson, N. M.; Bour, D. P.; McCluskey, M. D.; Haller, E. E. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 3725.
- (43) Amano, H.; Kito, M.; Hiramatsu, K.; Akasaki, I. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, L2112–L2114.
- (44) [www.nextnano.de/](http://www.nextnano.de/) (accessed Dec 1, 2013).
- (45) Bonard, J.-M.; Ganière, J. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 6987–6994.
- (46) Moldovan, G.; Kazemian, P.; Edwards, P. R.; Ong, V. K. S.; Kurniawan, O.; Humphreys, C. J. *Ultramicroscopy* **107**, 382–9.
- (47) Parish, C. M.; Russell, P. E. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 192108.
- (48) Onuma, T.; Sakai, N.; Igaki, T.; Yamaguchi, T.; Yamaguchi, A. A.; Honda, T. *J. Appl. Phys.* **2012**, *112*, 063509.
- (49) Gonzalez, J. C.; Bunker, K. L.; Russell, P. E. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1567.
- (50) Kumakura, K.; Makimoto, T.; Kobayashi, N.; Hashizume, T.; Fukui, T.; Hasegawa, H. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 052105.
- (51) Chee, K. W. A.; Rodenburg, C.; Humphreys, C. J. *J. Phys. Conf. Ser.* **2008**, *126*, 012033.
- (52) Kaestner, B.; Schönjahn, C.; Humphreys, C. J. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 2109.
- (53) Li, J.; He, Y.; Han, Y.; Liu, K.; Wang, J.; Li, Q.; Fan, S.; Jiang, K. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4095–101.
- (54) Heath, J. T.; Jiang, C.-S.; Al-Jassim, M. M. *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 046103.
- (55) Sealy, C. P.; Castell, M. R.; Wilshaw, P. R. *J. Electron Microsc.* **2000**, *49*, 311–321.
- (56) Volotsenko, I.; Molotskii, M.; Barkay, Z.; Marczewski, J.; Grabiec, P.; Jaroszewicz, B.; Meshulam, G.; Grunbaum, E.; Rosenwaks, Y. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 014510.
- (57) Debye length  $L_d = [(\epsilon_{\text{GaN}} \times k_B T) / (q^2 \times n)]^{1/2}$  where  $n$  is the carrier concentration in the material.
- (58) Brochen, S.; Brault, J.; Chenot, S.; Dussaigne, A.; Leroux, M.; Damilano, B. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 032102.
- (59) Castiglia, A.; Carlin, J.-F.; Grandjean, N. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 213505.
- (60) Monemar, B.; Paskov, P.; Pozina, G.; Hemmingsson, C.; Bergman, P.; Lindgren, D.; Samuelson, L.; Ni, X.; Morkoç, H.; Paskova, T.; Bi, Z.; Ohlsson, J. *Phys. Status Solidi A* **2011**, *208*, 1532–1534.
- (61) Tsurumi, D.; Hamada, K. *Appl. Phys. Expr.* **2013**, *6*, 126601.

## Spectroscopic XPEEM of highly conductive Si-doped GaN wires

O. Renault,<sup>1,2\*</sup> J. Morin,<sup>1,2</sup> P. Tchoulfian,<sup>1,2,3</sup> N. Chevalier,<sup>1,2</sup> V. Feyer,<sup>4</sup> J. Pernot<sup>1,3,5</sup>

and C. M. Schneider<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Univ. Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France.

<sup>2</sup>CEA, LETI, MINATEC Campus, F-38054 Grenoble, France.

<sup>3</sup>CNRS, Inst. NEEL, F-38042 Grenoble, France.

<sup>4</sup>Peter Grünberg Institute (PGI-6) and JARA-FIT, Research Center Jülich, D-52425 Jülich, Germany.

<sup>5</sup>Institut Universitaire de France, F-75005 Paris, France

### Abstract

Using soft x-ray photoelectron emission microscopy (XPEEM), complemented by scanning Auger microscopy (SAM) and scanning capacitance microscopy, we have quantitatively studied the incorporation of silicon and band bending at the surface (*m*-facet) of an individual, highly conductive Si-doped GaN micro-wires<sup>1</sup>. Electrically active *n*-dopants Si atoms in Ga interstitial sites are detected as nitride bonding states in the high-resolution Si2*p* core level spectra, and represent only a small fraction (<10%) of the overall Si surface concentration measured by SAM. The derived carrier concentration of  $2 \times 10^{21}$  at.cm<sup>-3</sup> is in reasonable agreement with electrical measurements. A consistent surface band bending of ~1 eV is directly evidenced by surface photovoltage measurements. Such an approach combining different surface-sensitive microscopies is of interest for studying other heavily doped semiconducting wires.

\*Corresponding author; e-mail: olivier.renault@cea.fr

### Introduction

Semiconducting wires have attracted increasing interest over the past years thanks to the progress of the synthesis methods and the large number of applications in device technology, covering fields from nanoelectronics, thermoelectricity, biosensing, solar cells and solid-state lighting. Controlling the doping level of the wires is essential for fabricating high-performance devices.<sup>1, 2</sup> Beyond the issues involved at the processing level, the physical characterization is often challenging because it deals with individual objects. It is also of utmost importance, within the perspective of a comprehensive understanding of the specific doping phenomena in wires, to develop reliable methods enabling to study individual wire structures.<sup>3</sup> Electrical (four-probe) and measurements on single wires are time consuming and with a limited spatial resolution. It is desirable therefore to consider complementary, suitable contactless methods in the study of doped semiconducting wires able to provide direct insights on the doping properties. Here, we have employed a combination of surface-sensitive techniques based on X-ray photoelectron emission microscopy (XPEEM) to study the doping of highly-conductive,<sup>1, 4</sup> GaN microwires and complement bulk-sensitive electrical data. These objects are of high interest in solid-state lighting<sup>5</sup> and direct measurements regarding doping using physical characterization methods are desirable on single wires. The increased carrier concentration in these structures was assumed recently to be the result of the improved Si incorporation. However, a direct measurement of the doping level is desirable to confirm the electrical data.<sup>6</sup> We show in this paper that XPEEM can provide a direct insight on this issue. Although XPEEM was already employed to study individual semiconducting wires including Si<sup>7</sup>, InP<sup>8-10</sup> and GaAs,<sup>11</sup> this kind of analysis still remains scarce because of the intrinsic difficulty to work on individual objects having a pronounced topography. Here, a direct quantification of electrically-active dopants in highly conductive GaN wires, is provided by combining XPEEM and Scanning Auger Microscopy in reasonable agreement with electrical results.

## Experimental

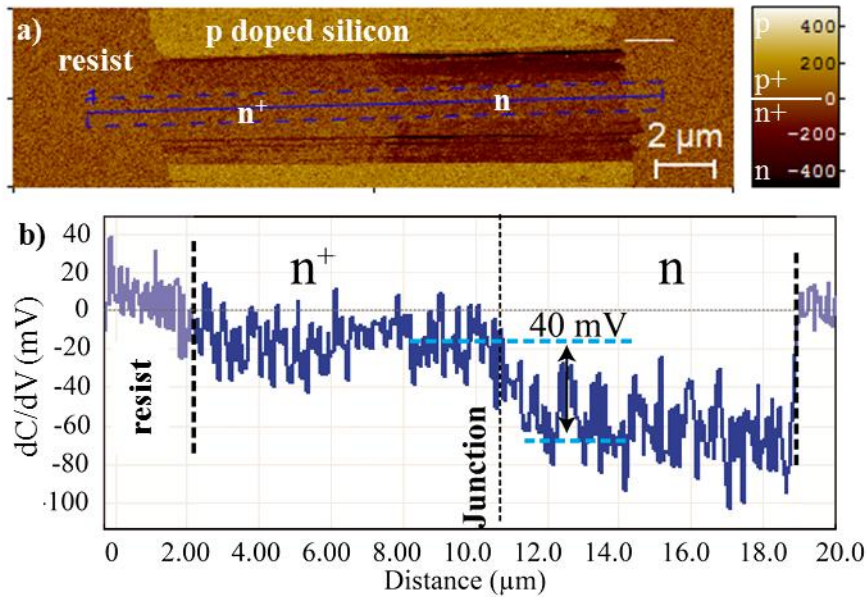
Silicon-doped GaN wires (wurtzite crystalline structure) were synthesized by MOVPE using silane as Si precursor. The synthesis conditions were adjusted so as to produce to distinct doping zones along the wire crystalline *c*-axis, one of very high doping (hereafter denoted as  $n^{++}$  zone), another with a lower doping level (hereafter denoted as  $n$  zone). The resulting, hexagonal-shaped (side length  $\sim 1.5 \mu\text{m}$ ) wire was  $20 \mu\text{m}$  long, with an  $n^{++}$  zone extending over  $\sim 10 \mu\text{m}$ . Electrical measurements on the  $n^{++}$  zone of the wires revealed resistivities as low as  $0.37 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ , which correspond to an electron density  $n = 2\text{-}4 \times 10^{20} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$ .<sup>1, 4</sup> The axial doping distribution and uniformity over each zone was checked by means of Scanning Capacitance Microscopy (SCM) and Scanning Auger Microscopy (SAM) performed on the same wire. For this purpose, the wire was dispersed on a doped Si substrate and fixed at its extremities by e-beam resist patches: this ensured reliable SCM imaging conditions. SCM was performed in a Bruker Dimension 3100 AFM using PtIr-coated conducting probes having a spring constant of  $0.2 \text{ N/m}$ . The SAM results were obtained in a PHI 700Xi Auger nanoprobe<sup>12</sup> from a  $3 \text{ keV}$ ,  $1 \text{ nA}$  electron beam, at a typical base pressure of  $10^{-9} \text{ mbar}$ . The relative silicon concentration was deduced from the peak-to-peak intensity of the first-derivative,  $\text{Ga}_{\text{LMM}}$ ,  $\text{N}_{\text{KLL}}$ ,  $\text{Si}_{\text{LMM}}$  and  $\text{O}_{\text{KLL}}$  transitions, weighted by the appropriate relative sensitivity factor; this yielded to a typical relative uncertainty of 15%. The probing depth of the SAM analysis is around  $1 \text{ nm}$ .

Individual wires were mechanically dispersed on a p-Si substrate. Contrary to solvent-based sonication methods, this ensures to maintain the wire surface clean. X-ray Photoelectron Emission Microscopy (XPEEM) was performed at the *NanoESCA* endstation (Peter Grünberg Institute-6, Forschungszentrum Jülich, Germany)<sup>13</sup> of the Nanospectroscopy beamline of ELETTRA synchrotron radiation facility (Trieste, Italy). As for the SCM and Auger analyses, the measurements were done on one the *m*-facets at room temperature, . Prior to XPEEM analyses, the sample was heated at  $600^\circ\text{C}$  in ultra-high vacuum to remove most of the adventitious carbon contamination, as seen from the survey spectra (not shown). The wire of interest was identified in direct PEEM mode with a mercury arc source as excitation, in low magnification conditions. Then, the  $10 \mu\text{m}$  diameter (FWHM) synchrotron beam was centered on the junction between the  $n^{++}$  and the  $n$  zone. Spectroscopic imaging was performed at the photoemission threshold for extracting the local work function, and across the different core-levels of interest: more precisely, the  $\text{Si}2p$  and  $\text{Ga}3d$  core level image series were acquired at  $161 \text{ eV}$  photon energy whereas the  $\text{N}1s$  image series were recorded at  $506 \text{ eV}$  photon energy. The variable excitation energy therefore enables to keep constant for all elements, at around  $1.5 \text{ nm}$  below the surface, the probing depth (defined as three times the energy-dependent inelastic mean-free path of the photoelectrons), which is similar to the SAM probing depth.  $\text{Si} 2p$  XPEEM was also performed at  $506 \text{ eV}$ , providing complementary data at  $3 \text{ nm}$  probing depth. The overall energy resolution, calculated from both the imaging spectrometer broadening and the photon band width, was  $220 \text{ meV}$  at  $161 \text{ eV}$  and  $330 \text{ meV}$  at  $506 \text{ eV}$ . The lateral resolution, determined from the contrast aperture (CA) size in the PEEM column, was  $150 \text{ nm}$  in core-level imaging (CA diameter:  $150 \mu\text{m}$ ) and  $70 \text{ nm}$  in threshold imaging (CA diameter:  $70 \mu\text{m}$ ). These last figures hold only near the center of the *m*-facet along the growth direction (*c*-axis), and is to a large extent overestimated along the perpendicular direction due to distortions of the extractor field arising from the strong topography of the wire. Therefore, the areas of interest for extracting the spectra out of the image series were defined accordingly and were smaller than the width of the *m*-facet, itself perpendicular to the PEEM optical axis.

## Results and discussion

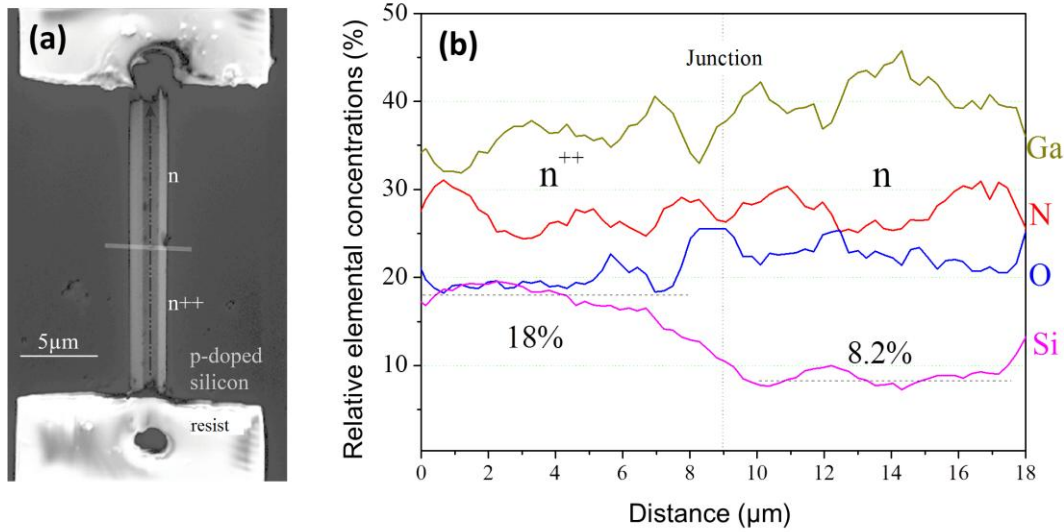
### 1- SAM and SCM analyses

Fig. 1 shows an SCM image of the GaN wire and the corresponding averaged SCM profile taken along the  $m$ -facet. The scale bar in the image is set in such a way that positive values ( $dC/dV > 0$ ) correspond to  $p$ -type regions whereas negative values ( $dC/dV < 0$ ) correspond to  $n$ -type ones. As shown in Fig 1(a),  $p$ -doped silicon substrate has a positive  $dC/dV$  signal while the e-beam resist presents a zero signal as expected for an insulating material. Two uniform doping zones are clearly visible as distinct plateaus on the profile of Fig 1(b): the left part with an absolute SCM signal ( $\sim|17|$  mV) lower than that of the right part ( $\sim|57|$  mV) corresponding respectively to  $n^{++}$  and  $n$  doped regions with a good uniformity along the wire axis. The SCM results are consistent with the Si concentration profile as measured by SAM on the same wire, and reported in Fig. 2. The silicon relative concentration profile shows up two distinct plateaus, which are qualitatively in agreement with the expected concentration profile along the wire. The plateaus also confirm the doping uniformities of each zones observed by SCM. The SAM analysis also evidences that the surface of the wire is Ga-rich, with  $[Ga]/([Ga] + [N])$  being 0.6 independent of the doping zone (Table I). Last, we show the presence of oxygen, which is a common impurity in GaN, and which could also arise from the surface contamination since the Auger analysis was performed without any pre-sputtering. We will show later that most of this oxygen surface concentration is linked with an excess of silicon. The oxygen relative concentration profile is constant along the wire, irrespective of the doping zone, giving strength to the assumption of a greater effect of the surface contamination in the observed oxygen concentration.



**Fig. 1-** SCM image (a) and axial  $dC/dV$  profile on the top  $m$ -facet (b) of the doped GaN wire.





**Fig. 2-** (a) Image of the GaN micro-wire characterized by SCM, Fig. 1 (SEM mode of the SAM instrument); (b) Relative surface concentrations determined along the wire axis on the wire.

From the profile of Fig. 2, one can derive a partial (irrespective to oxygen) silicon concentration  $x_{Si}=[Si]/([Si]+[Ga]+[N])$  (see Table I) and translate this figure in doping level, assuming that the overall amount of Si analyzed here do contribute electrically to the doping. With  $x_{Si}(n^{++})$  and  $x_{Si}(n)$  being 0.22 and 0.11 respectively, this yields a doping level in the order of  $10^{22}$  at.cm<sup>-3</sup>. This is far too high as compared to the electrical measurements previously reported,<sup>1</sup> with an electron density of  $2-4 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> determined from combined resistivity-thermoelectricity measurements. In this study, the increased carrier concentration was assumed to be the result of the improved Si incorporation but there was no information on the total amount of silicon dopant atom in the material This raises the issue of the chemistry of the silicon measured by Auger, which could help in distinguishing between electrically active and non-active Si incorporated at the surface of the wire as well as providing more insights regarding the doping level uniformity along the wire radius.

|          | SAM       |            |              | XPEEM   |                               |                               |
|----------|-----------|------------|--------------|---|-------------------------------|-------------------------------|
|          | Ga/(N+Ga) | O/(O+Ga+N) | Si/(Si+Ga+N) | % Si <sub>0</sub><br>(clust+Si <sub>N</sub> ) | % Si-N<br>(Si <sub>Ga</sub> ) | % O-Si<br>(SiO <sub>2</sub> ) |
| $n^{++}$ | 0.59±0.05 | 0.24±0.02  | 0.22±0.02    | 12.2  | 2.1                           | 85.4                          |
| $n$      | 0.60±0.05 | 0.24±0.02  | 0.11±0.01    | 5.5   | 1.5                           | 80.2                          |

**Table I-** Quantification along the GaN wire in both the  $n^{++}$  and the  $n$  zone.

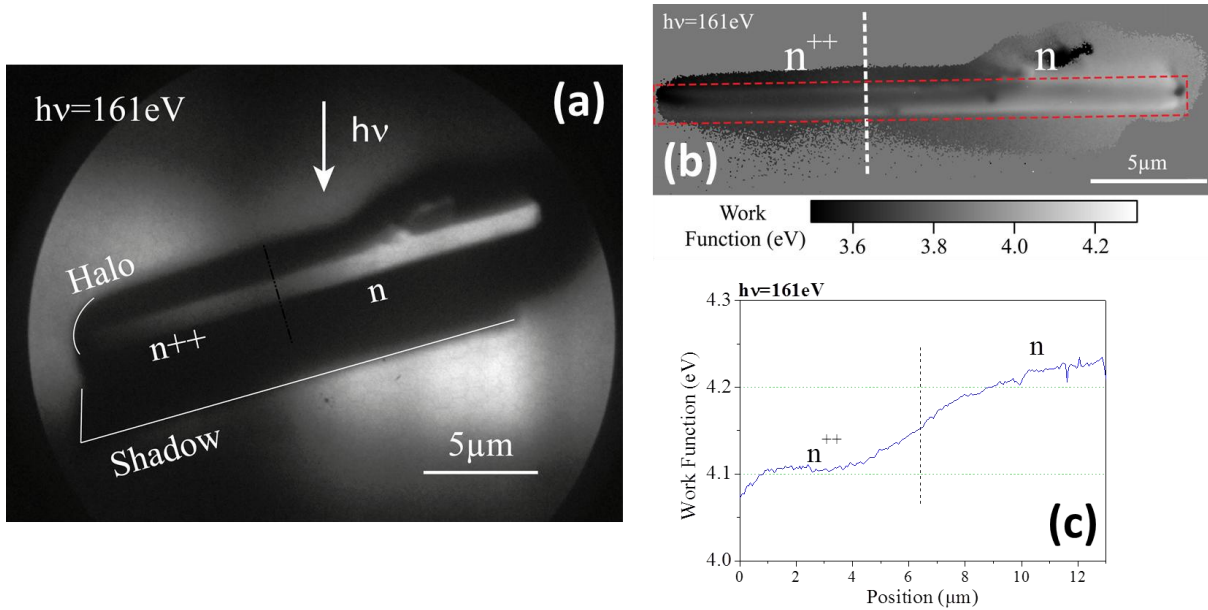
## 2- Silicon incorporation: chemistry and doping level

In order to answer this question, we have performed a comprehensive study of the surface chemistry of an individual wire equivalent to the one characterized by SCM and SAM.

### 2a- Work function measurements

Fig. 3a shows an energy-filtered XPEEM image of the wire recorded with secondary electrons, at the photoemission threshold. The 150 μm contrast aperture used to provide high-lateral resolution images is centered in the PEEM column to produce bright-field images, where the emission comes

only from the top facet of interest in the wire, perpendicular to the PEEM optical axis. The image shows the entire length of the wire along with typical features of such a PEEM image like shadow and halo, both arising from the important topography of the microwire. This results in shadowing of the photon beam on the one hand<sup>14</sup>, and on the other hand in a high amount of off-axis electron trajectories in the vicinity of the wire<sup>15</sup>, due to perturbations of surface electric field produced by the extractor lens of the objective. The latter are further stopped by the contrast aperture which results in a dark halo all around the wire. The electron emission from the upper  $m$ -facet under consideration in the following is, at least at the center around which the areas of interest are selected, not suffering from any topographic effects.

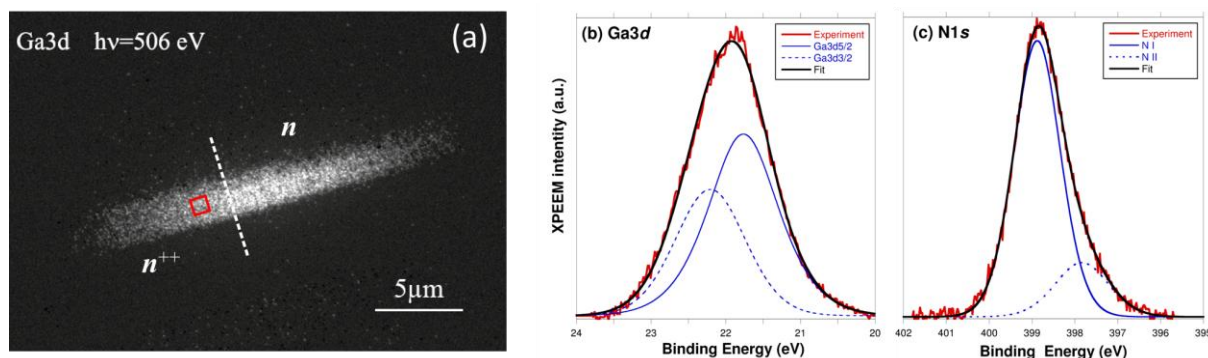


**Fig. 3-** (a) XPEEM image taken at  $E\text{-}EF=4.2\text{ eV}$  electron energy. Corresponding work function map (b) and work function profile (c).

In the energy-filtered image of Fig. 3(a) a contrast is observed between the  $n^{++}$  and the  $n$  zone, indicative of a different work function. This is confirmed by the map presented in Fig. 3(b), where the work function along the wire was extracted from the individual spectra-at-pixels of the threshold image series, taking into different relevant effects arising either from the objective lens (Schottky barrier lowering) or from the imaging spectrometer (non-isochromaticity), each of these described elsewhere.<sup>16, 17</sup> The work function profile of Fig. 3(c), generated from the map along the wire axis in the middle of the  $m$ -facet, is consistent qualitatively with a shift of the Fermi level relative to the local vacuum level, depending on the nominal silicon concentration. The profile also shows up a plateau in both  $n^{++}$  and  $n$  zones, in agreement with the SCM and SAM data shown previously. However, the work function values retrieved at the plateaus are affected by band bending (an issue which we address later in Sec. 3), which has been reported in the literature to be as high as 1 eV.<sup>18, 19</sup> Indeed, electrical measurements yield an electron density of  $2\text{-}4\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$  in the degenerate GaN material present in the  $n^{++}$  zone. This translates into a Fermi level position at about +500 meV above the conduction band (CB) minimum taking into account the CB non-parabolicity at this high doping levels.<sup>20</sup> Assuming that the doping level at the surface is the same than in the bulk (as we show later), this would give a work function value of 3 eV in flat band conditions, far below the value of 4.1 eV mentioned above. Nevertheless, the relative decrease of the work function in the  $n^{++}$  zone (4.15 eV) as compared to that in the  $n$  zone (4.4 eV), as determined by the work function profile, provides further support for a shift of the Fermi level relative to the local vacuum level, arising from a higher  $n$ -doping in the  $n^{++}$  zone.

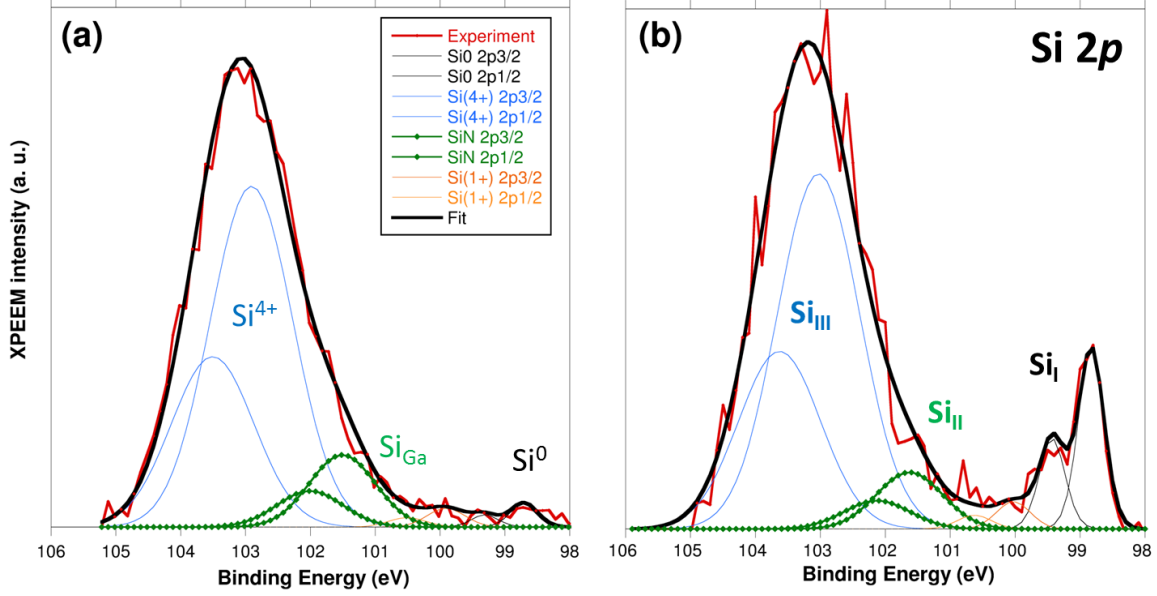
## 2b- Surface chemistry of the doped GaN wire

In Fig. 4, we present the Ga3d and N1s core-level results. The Si2p spectra acquired at 160 eV and 506 eV are displayed in Fig. 5. The Ga3d and N1s micro-spectra after peak fitting of the  $n^{++}$  zone were retrieved on the  $m$ -facet from the corresponding XPEEM image series. The spectra did not present any significant differences along the wire. One of the images of the Ga3d series is shown in Fig. 4(a).



**Fig. 4-** Ga3d and N1s core level results: (a) Typical Ga3d image ( $h\nu=506$  eV); (b) Core-level micro-spectra at 1.5 nm information depth retrieved in the region of the  $n^{++}$  zone marked in (a): Ga3d ( $h\nu=161$  eV) and N1s ( $h\nu=506$  eV) micro-spectra.

Focusing first on Fig. 4(b), we see that the Ga3d spectrum is in overall symmetric with a rather high binding energy of 21.4 eV, indicative of a uniform surface chemistry within the 1.5 nm probing depth. The unique component is ascribed to Ga-N bonding. It was found that introducing an additional, weaker component shifted of about 1 eV to higher binding energy, and assignable to Ga oxide species,<sup>21</sup> was not improving the fit significantly; also, the relative intensity of the oxide component was very low (3%). We conclude that, would a surface oxide be present, its amount would be very small ( $< 1\text{ML}$ ), because of the very small escape depth (0.6 nm) of the Ga3d photoelectrons at 161 eV. The surface oxide explains partly the oxygen signal seen in the Auger analysis (Fig. 2). The N1s spectrum in Fig. 4(c) is distinctively less symmetric with a main component assigned to N-Ga bonding states on the basis of an average energy separation of 377.4 eV with Ga3d taken from ten literature values. However, from electronegativity considerations, this main component should also include the contributions of N-Si bonding states arising from electrically-active Si dopants in Ga substitutional sites, as revealed by the Si2p spectra (see below). The tail to lower binding energies is fitted by a second component ascribed to defective GaN and most probably to nitrogen vacancies. The latter assignment is in agreement with the SAM quantitative measurements highlighting clearly N-deficiency at the wire surface.



**Fig. 5-** High-resolution Si2p micro-spectra from a  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$  area of the  $n^{++}$  zone, taken at 160 eV (a) and 506 eV (b). The probing depth are respectively 1 and 3 nm.

In Fig. 5, the Si2p spectra recorded in the  $n^{++}$  zone at 506 eV and 160 eV photon energy, over the same area of interest than the Ga3d spectrum, are shown. The spectra show up after fitting three distinct components at  $99.0\pm 0.1$  (Si<sub>I</sub>),  $101.5\pm 0.1$  (Si<sub>II</sub>) and  $103\pm 0.1$  eV (Si<sub>III</sub>) binding energy. Si<sub>I</sub> is clearly assigned to elemental silicon, whereas the high binding energy of Si<sub>III</sub> with its characteristic energy shift of 4 eV indicates fully oxidized surface Si atoms.<sup>22</sup> The 2.8 eV energy shift of the intermediate Si<sub>II</sub> component is ascribed to Si-N bonds<sup>23</sup>. Now we interpret these assignments within the framework of Si-doping levels above the Metal-Non-Metal transition ( $N_{\text{MNM}}=1.6\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  in GaN<sup>24</sup>), where all the active dopants are ionized. We first note that the nitride bonding states can be viewed as Si atoms in Ga substitutional sites (Si<sub>Ga</sub>), bonded to nitrogen, as expected in intentional  $n$ -doping with fully ionized, electrically-active dopants. The elemental silicon is representative of Si(-Si)<sub>3</sub> bonding or bonding of Si atoms with elements having similar electronegativity: the first situation would correspond to clustering of Si atoms already reported in GaN at very high doping levels<sup>25</sup>. In the second case Si atoms in nitrogen sites would be bonded directly to Ga of close (1.5) electronegativity to that of Si: this is again consistent with the N-deficient character of the  $m$ -facet surface as revealed by SAM and would tend to electrically compensate the expected  $n$ -type doping induced by Si<sub>Ga</sub>. It is difficult at this stage to exclude one of these two possibilities, therefore we conclude that both bonding type may contribute to the signal of the elemental silicon in the Si2p core-level spectra. It is worth noting that for the most surface-sensitive analysis condition at 160eV, the Si<sub>I</sub> component is much weaker relative to the others, as compared to what is observed at 506 eV: this is in agreement with surface oxidation of the Si clusters. An alternative to the Si clusters would be a uniform oxidized or (oxi-nitrided) Si layer at the wire surface: this cannot be totally excluded. However the thickness of such a layer should be extremely small, in the order of one monolayer, since a Ga3d signal is obtained at 160 eV, *i.e.*, under the most surface-sensitive conditions with an inelastic mean-free path of Ga3d photoelectrons being about 0.3 nm. Last, we tentatively explain the Si<sub>III</sub> bonding states of silicon at the GaN wire  $m$ -surface, which may have at least two origins: first, Si clusters contributing to the signal may be oxidized at their surface. Second, oxygen inserted in the N-vacancy sites can be directly bonded to Si<sub>Ga</sub> atoms, or even to some of the Ga atoms. The latter possibility is compatible with the slight, partial surface oxidation of Ga as seen in Fig. 4(b) from the Ga3d core-level.

### 2c- Quantifying the Si doping level at the GaN wire surface

We can now quantify the relative proportion of the Si bonding states from the measured intensities after fitting and the overall silicon relative concentration available from the SAM measurement. For this we consider the highest excitation energy of 506 eV, since at lower energies (200 eV and below), the photoionization cross-sections of the Si2*p* level depends strongly on the energy shift,<sup>22, 26</sup> thereby introducing an additional level of complexity. It is found that the proportion of the Si<sub>II</sub> component, representative of electrically active Si doping, is 9.7% of the overall XPEEM Si2*p* intensity. Considering the overall Si relative concentration, [Si]/([Si]+[Ga]+[N]), of 0.22 as measured by SAM in the *n*<sup>++</sup> zone (Table I), this yields a relative atomic concentration of electrically-active Si dopants of 2.1%, which translates into a donor doping level  $N_d=1.9\times 10^{21}$  at.cm<sup>-3</sup>. This value has to be compared to the electron density  $n=2-4\times 10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup> deduced from the electrical measurements. In the following, let first discuss on the accuracy of the doping concentration determination by XPEEM and SAM. We start by comparing the value determined in the *n*<sup>++</sup> zone to the one found in the *n* zone from the peak fitting of the corresponding Si2*p* spectrum (not shown): we find a doping concentration of 1.5% which is significantly lower than the one in the *n*<sup>++</sup> zone, therefore our determination using both SAM and XPEEM data at least reproduces *qualitatively* the lower doping level expected in the *n* zone and directly evidenced by SCM and SAM (Fig. 1 and 2). Next, we address possible uncertainties affecting the value of [Si<sub>Ga</sub>], as usually understood in Auger Electron Spectroscopy<sup>27</sup>: these latter are due to in depth non-uniformities (in the surface and sub-surface region, XPEEM showed that this is the case), as well as to the use of elemental sensitivity factors and to the determination of intensities from the peak-to-peak height of derivative spectra. In any case the combined uncertainties would not be higher than 50%. Last, we consider other contributions to the intensity of the Si<sub>II</sub> component, the energy shift of which is also close to 3+ Si sub-oxides expected in the oxide shell of the Si clusters; it is not possible to separate these two contributions in the spectra, given the energy resolution of our analysis. An additional contribution to the measured Si<sub>II</sub> intensity would come, as we suggested previously, from a uniform, SiN<sub>x</sub>-like monolayer at the surface. Such a layer was actually evidenced recently on an Si-treated GaN(0001) surface by Transmission Electron Microscopy combined with theoretical calculations.<sup>28</sup> Although in our case the crystalline direction of the *m*-facet is not the same, such an independent experimental finding provides an additional reason for considering another contribution to the Si<sub>II</sub> intensity. In conclusion, due to the presence of oxidized Si clusters and/or a possible SiN<sub>x</sub> surface monolayer, we overestimate the electrically active doping concentration at the surface of the GaN wire when considering the relative intensity of the Si<sub>II</sub> component combined with the overall Si concentration provided by SAM. Then, it is important to mention that the electron density differs from the active, donor concentration ( $N_D$ ) because of the compensation induced by acceptor states ( $N_A$ ). Compensation ratios  $K$  (defined as the acceptor concentration over the donor concentration) in the range 0.3-0.46<sup>24</sup> have been reported. In other words,  $n=(N_D - N_A)=N_D(1-K)=4\times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> is compatible with  $N_D$  values up to  $6-7\times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>. Last, it is also useful to mention that complementary data (not shown) from Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) depth profiling actually evidence a surface/bulk Si gradient. However, the measure is only qualitative and integrates over all possible chemical states of Si that are clearly separated by XPEEM. It is therefore not possible to use this result to conclude unambiguously on a gradient of the *active Si-dopants* between the surface and the bulk of the wire; however, we cannot totally exclude such a possibility, and such a gradient would also contribute to the discrepancy between the XPEEM-derived doping level and the electrical measurements. In summary, for all the reasons discussed above, we conclude that the derived *n*-doping concentration from XPEEM and SAM is in reasonable agreement with the electrical measurements, and point to a rather uniform doping level along the radius of the wire.

### 3- Surface band bending

We have performed complementary investigations confirming the reliability of the XPEEM data, and related to surface band bending. For this, we have measured the surface photo-voltage (SPV) effect of the GaN wire during analysis. SPV arises at a semiconductor surface upon illumination by a bright photon source like synchrotron radiation, which generates electron/hole pairs via band-to-band transitions or releases captured carriers via trap-to-band transitions. The generated majority (resp. minority) carriers diffuse toward the bulk (resp. the surface), thereby decreasing the band bending. In an *n*-doped semiconductor surface like n-GaN with initially upward band bending, the effect, from the spectroscopic point of view, of the SPV and resulting band bending downward is to decrease the measured work function and increase the core-level binding energy. In our case, we have measured both the work function and Ga3*d* core-level binding energy under different illumination fluxes at 160 eV, varied by slightly detuning the undulator gap of the beamline. This enabled to decrease the flux by a factor of 4.3, as estimated by the reduced photocurrent measured from a gold grid located just before the analysis chamber. The results are displayed in Table II: when the normalized photon flux increases (*i.e.*, upon increasing the SPV effect or diminishing the amplitude of the upward band bending), the work function decreases by 485 meV and the Ga3*d* binding energy steadily increases by 390 meV, which is consistent with a gradually less pronounced upward band bending expected for *n*-doping.

| Normalized photon flux | Work function (eV, $\pm 10$ meV) | BE Ga3 <i>d</i> (eV, $\pm 50$ meV) |
|------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| 1                      | 3.65                             | 21.94                              |
| 0.47                   | 3.95                             | 21.80                              |
| 0.23                   | 4.21                             | 21.55                              |

**Table II-** Data for the surface photo-voltage effect at the doped GaN wire surface.

Such a clear measure of SPV at the wire surface qualitatively evidences the surface band bending. The question is whether, under our condition of maximum photon flux, a flat band state is reached at the surface. This can be known by considering the lowest measured work function of 3.65 eV and compare it with the expected work function provided by a (yet still overestimated) *electron density*  $n=4\times 10^{20}$  at.cm<sup>-3</sup> with a resulting Fermi level located +500 meV above the conduction band minimum  $E_C$ : this would translate, given an electron affinity EA of GaN of 3.5 eV, into a work function value  $e\Phi_{\text{eff}} = EA - (E_C - E_F) = 3.0$  eV. Therefore we conclude on a residual band bending of 0.65 eV. The overall band bending would therefore be the sum of this residual amount and the measured SPV effect by XPEEM, that is  $\sim 0.65 + 0.5 = 1.15$  eV: this is actually very close to the 1.0-1.2 eV band bending mentioned in the literature for GaN.<sup>18,29</sup>

### Conclusion

We have studied by spectroscopic XPEEM an individual, highly-conductive Si-doped GaN wire. By combining XPEEM with Scanning Auger Microscopy, we have determined in a quantitative and direct way the concentration of Si dopants at the wire surface that are in the electrically-active Ga-site. This concentration is found in reasonable agreement with the one derived from bulk electrical measurements, which supports that the measured increased carrier concentration in the GaN wire is effectively due to an improved incorporation of Si.

A consistent surface band bending of  $\sim 1$  eV is directly evidenced by surface photo-voltage measurements under variable illumination flux. Such an approach combining different surface-sensitive microscopies is of interest for studying the electronics and chemistry of doping in other heavily doped semiconducting wires.



## Acknowledgments

This work was performed at the Nanocharacterization Platform of CEA-MINATEC research center. J. Morin acknowledges CEA-LETI for the PhD grant with internal funding. The authors would like to thank Sincrotrone Trieste, ELETTRA for providing beamtime.

## References

1. P. Tchouffian, F. Donatini, F. Levy, B. Amstatt, P. Ferret and J. Pernot, *Applied Physics Letters* **102** (12), - (2013).
2. J. Pernot, F. Donatini and P. Tchouffian, in *Wide Band Gap Semiconductor Nanowires 1* (John Wiley & Sons, Inc., 2014), pp. 99-123.
3. P. Tchouffian, F. Donatini, F. Levy, A. Dussaigne, P. Ferret and J. Pernot, *Nano Letters* **14** (6), 3491-3498 (2014).
4. P. Tchouffian, F. Donatini, F. Levy, B. Amstatt, A. Dussaigne, P. Ferret, E. Bustarret and J. Pernot, *Applied Physics Letters* **103** (20), - (2013).
5. A. L. Bavencove, D. Salomon, M. Lafossas, B. Martin, A. Dussaigne, F. Levy, Andre, x, B., P. Ferret, C. Durand, J. Eymery, D. Le Si and P. Gilet, *Electronics Letters* **47** (13), 765-767 (2011).
6. I. Amit, U. Givan, J. G. Connell, D. F. Paul, J. S. Hammond, L. J. Lauhon and Y. Rosenwaks, *Nano Letters* **13** (6), 2598-2604 (2013).
7. A. Bailly, O. Renault, N. Barrett, L. F. Zagonel, P. Gentile, N. Pauc, F. Dhalluin, T. Baron, A. Chabli, J. C. Cezar and N. B. Brookes, *Nano Letters* **8** (11), 3709-3714 (2008).
8. M. Hjort, J. Wallentin, R. Timm, A. A. Zakharov, J. N. Andersen, L. Samuelson, M. T. Borgstrom and A. Mikkelsen, *Applied Physics Letters* **99** (23), 233113 (2011).
9. M. Hjort, J. Wallentin, R. Timm, A. A. Zakharov, U. Håkanson, J. N. Andersen, E. Lundgren, L. Samuelson, M. T. Borgström and A. Mikkelsen, *ACS Nano* **6** (11), 9679-9689 (2012).
10. A. A. Zakharov, A. Mikkelsen and J. N. Andersen, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **185** (10), 417-428 (2012).
11. M. Hjort, S. Lehmann, J. Knutsson, R. Timm, D. Jacobsson, E. Lundgren, K. A. Dick and A. Mikkelsen, *Nano Letters* **13** (9), 4492-4498 (2013).
12. E. Martinez, P. Yadav, M. Bouttemy, O. Renault, Ł. Borowik, F. Bertin, A. Etcheberry and A. Chabli, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **191** (0), 86-91 (2013).
13. C. M. Schneider, C. Wiemann, M. Patt, V. Feyer, L. Plucinski, I. P. Krug, M. Escher, N. Weber, M. Merkel, O. Renault and N. Barrett, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **185** (10), 330-339 (2012).
14. S. Heun, Y. Watanabe, B. Ressel, D. Bottomley, T. Schmidt and K. C. Prince, *Physical Review B* **63** (12), 125335 (2001).
15. S. A. Nepijko, N. N. Sedov, O. Schmidt, G. Schönhense, X. Bao and W. Huang, *Journal of Microscopy* **202** (3), 480-487 (2001).
16. O. Renault, R. Brochier, A. Roule, P. H. Haumesser, B. Krömker and D. Funnemann, *Surface and Interface Analysis* **38** (4), 375-377 (2006).
17. M. Escher, K. Winkler, O. Renault and N. Barrett, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **178-179**, 303-316 (2010).
18. S. Chevtchenko, X. Ni, Q. Fan, A. A. Baski and H. Morkoç, *Applied Physics Letters* **88** (12), - (2006).
19. M. A. Reshchikov, M. Foussekis and A. A. Baski, *Journal of Applied Physics* **107** (11), - (2010).
20. S. Shokhovets, O. Ambacher, B. K. Meyer and G. Gobsch, *Physical Review B* **78** (3), 035207 (2008).
21. M. e. a. Kocan, *Physica status solidi (B)* **234** (3), 773 (2002).
22. F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff and G. Hollinger, *Physical Review B* **38** (9), 6084 (1988).
23. R. P. Vaquez, M. H. Hecht, F. J. Grunthner and M. L. Naiman, *Applied Physics Letters* **44** (10), 969-971 (1984).
24. A. Wolos, Z. Wilamowski, M. Piersa, W. Strupinski, B. Lucznik, I. Grzegory and S. Porowski, *Physical Review B* **83** (16), 165206 (2011).
25. W. Götz, N. M. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo and W. Imler, *Applied Physics Letters* **68** (22), 3144-3146 (1996).
26. N. Barrett, O. Renault, J. F. Damlencourt and F. Martin, *Journal of Applied Physics* **96** (11), 6362-6369 (2004).
27. M. P. Seah, in: D. Briggs and T. J. Grant (Eds) *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, IM- Publications, Chichester (2003), 345-376 (2003).
28. T. Markurt, L. Lymperakis, J. Neugebauer, P. Drechsel, P. Stauss, T. Schulz, T. Remmele, V. Grillo, E. Rotunno and M. Albrecht, *Physical Review Letters* **110** (3), 036103 (2013).
29. M. A. Reshchikov, M. Foussekis and A. A. Baski, *Journal of Applied Physics* **107** (11), 113535 (2010).

# Bibliographie

- [Akasaki and Amano, 2006] Akasaki, I. and Amano, H. (2006). Breakthroughs in Improving Crystal Quality of GaN and Invention of the p-n Junction Blue-Light-Emitting Diode. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(12) :9001–9010. (Cité en page 6.)
- [Akasaki et al., 1989] Akasaki, I., Amano, H., Koide, Y., Hiramatsu, K., and Sawaki, N. (1989). Effects of AlN buffer layer on crystallographic structure and on electrical and optical properties of GaN and Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N ( $0 < x \leq 0.4$ ) films grown on sapphire substrate by MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, 98(1-2) :209–219. (Cité en page 17.)
- [Alam et al., 2004] Alam, J., Bathe, R., Vispute, R. D., Zavada, J. M., Litton, C. W., Iliadis, A., and Mohammad, S. N. (2004). Effect of dislocations on luminescence properties of silicon-doped GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition method. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 22(2) :624. (Cité en page 51.)
- [Allen et al., 2008] Allen, J. E., Hemesath, E. R., Perea, D. E., Lensch-Falk, J. L., Li, Z. Y., Yin, F., Gass, M. H., Wang, P., Bleloch, A. L., Palmer, R. E., and Lauhon, L. J. (2008). High-resolution detection of Au catalyst atoms in Si nanowires. *Nature nanotechnology*, 3(3) :168–73. (Cité en page 116.)
- [Allen et al., 2009] Allen, J. E., Perea, D. E., Hemesath, E. R., and Lauhon, L. J. (2009). Nonuniform Nanowire Doping Profiles Revealed by Quantitative Scanning Photocurrent Microscopy. *Advanced Materials*, 21(30) :3067–3072. (Cité en page 109.)
- [Amano et al., 1988] Amano, H., Akasaki, I., Hiramatsu, K., Koide, N., and Sawaki, N. (1988). Effects of the buffer layer in metalorganic vapour phase epitaxy of GaN on sapphire substrate. *Thin Solid Films*, 163 :415–420. (Cité en page 17.)
- [Amano et al., 1989] Amano, H., Kito, M., Hiramatsu, K., and Akasaki, I. (1989). P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI). *Japanese Journal of Applied Physics*, 28(12) :2112–2114. (Cité en pages 17, 23 et 125.)
- [Ambacher et al., 2002] Ambacher, O., Majewski, J., Miskys, C., Link, A., Hermann, M., Eickhoff, M., Stutzmann, M., Bernardini, F., Fiorentini, V., Tilak, V., Schaff, B., and Eastman, L. F. (2002). Pyroelectric properties of Al(In)GaN/GaN hetero- and quantum well structures. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(13) :3399–3434. (Cité en page 19.)
- [Ambacher et al., 1999] Ambacher, O., Smart, J., Shealy, J. R., Weimann, N. G., Chu, K., Murphy, M., Schaff, W. J., Eastman, L. F., Dimitrov, R., Wittmer, L., Stutzmann, M., Rieger, W., and Hilsenbeck, J. (1999). Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGaIn/GaN heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 85(6) :3222. (Cité en page 19.)
- [Ambacher and Stutzmann, 2000] Ambacher, O. and Stutzmann, M. (2000). Structural and optical properties of Si-doped GaN. *Physical Review B*, 61(4) :2812–2818. (Cité en page 51.)
- [Amit et al., 2013] Amit, I., Givan, U., Connell, J. G., Paul, D. F., Hammond, J. S., Lauhon, L. J., and Rosenwaks, Y. (2013). Spatially resolved correlation of active and total doping concentrations in VLS grown nanowires. *Nano letters*, 13(6) :2598–604. (Cité en pages 35, 36 et 109.)
- [Arnaudov et al., 2001] Arnaudov, B., Paskova, T., Goldys, E., Evtimova, S., and Monemar, B. (2001). Modeling of the free-electron recombination band in emission spectra of highly conducting n-GaN. *Physical Review B*, 64(4) :045213. (Cité en pages 51, 52 et 53.)
- [Arnaudov et al., 1999] Arnaudov, B., Paskova, T., Goldys, E. M., Yakimova, R., Evtimova, S., Ivanov, I. G., Henry, A., and Monemar, B. (1999). Contribution of free-electron recombination to the luminescence spectra of thick GaN films grown by hydride vapor phase epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 85(11) :7888. (Cité en page 53.)
- [Asif Khan et al., 1991] Asif Khan, M., Kuznia, J. N., Van Hove, J. M., Olson, D. T., Krishnankutty, S., and Kolbas, R. M. (1991). Growth of high optical and electrical quality GaN layers using low-pressure metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 58(5) :526. (Cité en pages 88, 106 et 107.)



- [Baird et al., 2011] Baird, L., Ong, C. P., Cole, R. A., Haegel, N. M., Talin, A. A., Li, Q., and Wang, G. (2011). Transport imaging for contact-free measurements of minority carrier diffusion in GaN, GaN/AlGaIn, and GaN/InGaIn core-shell nanowires. *Applied Physics Letters*, 98(13) :132104. (Cité en page 116.)
- [Barbut et al., 2014] Barbut, L., Jazaeri, F., Bouvet, D., and Sallese, J.-M. (2014). Mobility Measurement in Nanowires Based on Magnetic Field-Induced Current Splitting Method in H-Shape Devices. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 61(7) :2486–2494. (Cité en page 70.)
- [Barkay and Grunbaum, 2004] Barkay, Z. and Grunbaum, E. (2004). High-resolution scanning electron microscopy of dopants in pin junctions with quantum wells. pages 1–5. (Cité en page 135.)
- [Bavencove et al., 2011a] Bavencove, A.-L., Salomon, D., Lafossas, M., Martin, B., Dussaigne, A., Levy, F., Andre, B., Ferret, P., Durand, C., Eymery, J., Dang, L. S., and Gilet, P. (2011a). Light emitting diodes based on GaN core/shell wires grown by MOVPE on n-type Si substrate. *Electronics Letters*, 47(13) :765–767. (Cité en pages 31, 33, 34, 115 et 155.)
- [Bavencove et al., 2011b] Bavencove, A.-L., Tourbot, G., Garcia, J., Desieres, Y., Gilet, P., Levy, F., Andre, B., Gayral, B., Daudin, B., and Dang, L. S. (2011b). Submicrometre resolved optical characterization of green nanowire-based light emitting diodes. *Nanotechnology*, 22(34) :345705. (Cité en pages 30 et 34.)
- [Bavencove et al., 2010] Bavencove, A.-L., Tourbot, G., Poug oise, E., Garcia, J., Gilet, P., Levy, F., André, B., Feuillet, G., Gayral, B., Daudin, B., and Dang, L. S. (2010). GaN-based nanowires : from nanometric-scale characterization to light emitting diodes. *Physica Status Solidi (a)*, 207(6) :1425–1427. (Cité en page 30.)
- [Bergbauer et al., 2011] Bergbauer, W., Strassburg, M., Kölper, C., Linder, N., Roder, C., L ahnemann, J., Trampert, A., F undling, S., Li, S., and Wehmann, H.-H. (2011). N-face GaN nanorods : Continuous-flux MOVPE growth and morphological properties. *Journal of Crystal Growth*, 315(1) :164–167. (Cité en page 31.)
- [Bergbauer et al., 2010] Bergbauer, W., Strassburg, M., Kölper, C., Linder, N., Roder, C., L ahnemann, J., Trampert, A., F undling, S., Li, S. F., Wehmann, H.-H., and Waag, A. (2010). Continuous-flux MOVPE growth of position-controlled N-face GaN nanorods and embedded InGaIn quantum wells. *Nanotechnology*, 21(30) :305201. (Cité en pages 30 et 31.)
- [Berggren and Sernelius, 1981] Berggren, K. and Sernelius, B. (1981). Band-gap narrowing in heavily doped many-valley semiconductors. *Physical Review B*, 24(4) :1971–1986. (Cité en page 51.)
- [Bernardini and Fiorentini, 2001] Bernardini, F. and Fiorentini, V. (2001). Nonlinear macroscopic polarization in III-V nitride alloys. *Physical Review B*, 64(8) :85207. (Cité en page 19.)
- [Bernardini et al., 1997] Bernardini, F., Fiorentini, V., and Vanderbilt, D. (1997). Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. *Physical Review B*, 56(16) :R10024. (Cité en page 19.)
- [Bertness et al., 2011] Bertness, K. A., Sanford, N. A., and Davydov, A. (2011). GaN Nanowires Grown by Molecular Beam Epitaxy. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 17(4) :847–858. (Cité en page 83.)
- [Binder et al., 2013a] Binder, M., Galler, B., Furitsch, M., Off, J., Wagner, J., Zeisel, R., and Katz, S. (2013a). Investigations on correlation between I–V characteristic and internal quantum efficiency of blue (AlGaIn)N light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 103(22) :221110. (Cité en page 152.)
- [Binder et al., 2013b] Binder, M., Nirschl, a., Zeisel, R., Hager, T., Lugauer, H.-J., Sabathil, M., Bougeard, D., Wagner, J., and Galler, B. (2013b). Identification of nnp and npp Auger recombination as significant contributor to the efficiency droop in (GaIn)N quantum wells by visualization of hot carriers in photoluminescence. *Applied Physics Letters*, 103(7) :071108. (Cité en page 26.)
- [Binet and Duboz, 1999] Binet, F. and Duboz, J. Y. (1999). High-excitation photoluminescence in GaN : Hot-carrier effects and the Mott transition. 60(7) :4715–4722. (Cité en page 51.)
- [Bl omers et al., 2012] Bl omers, C., Grap, T., Lepsa, M. I., Moers, J., Trellenkamp, S., Gr utzmacher, D., L uth, H., and Sch apers, T. (2012). Hall effect measurements on InAs nanowires. *Applied Physics Letters*, 101(15) :152106. (Cité en pages 35 et 70.)

- [Bonard and Ganière, 1996] Bonard, J.-M. and Ganière, J.-D. (1996). Quantitative analysis of electron beam induced current profiles across p-n junctions in GaAs/Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>As heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 79(9) :6987–6994. (Cité en pages 128, 129 et 132.)
- [Brandt et al., 1998] Brandt, M., Herbst, P., Angerer, H., Ambacher, O., and Stutzmann, M. (1998). Thermopower investigation of n- and p-type GaN. *Physical Review B*, 58(12) :7786–7791. (Cité en page 94.)
- [Brochen et al., 2013] Brochen, S., Brault, J., Chenot, S., Dussaigne, A., Leroux, M., and Damilano, B. (2013). Dependence of the Mg-related acceptor ionization energy with the acceptor concentration in p-type GaN layers grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 103(3) :032102. (Cité en pages 23, 142 et 143.)
- [Brooks, 1955] Brooks, H. (1955). *Advances in Electronics and Electron Physics Volume 7*, volume 7 of *Advances in Electronics and Electron Physics*. Elsevier. (Cité en page 78.)
- [Bunker, 2004] Bunker, K. L. (2004). Development and application of electron beam induced current and cathodoluminescence analytical techniques for characterization of gallium nitride-based devices. (Cité en page 133.)
- [Caneau et al., 2011] Caneau, C., Kuech, T., Bolinsson, J., Mergenthaler, K., Samuelson, L., and Gustafsson, A. (2011). Diffusion length measurements in axial and radial heterostructured nanowires using cathodoluminescence. *Journal of Crystal Growth*, 315(1) :138–142. (Cité en page 116.)
- [Cao et al., 2002] Cao, X. A., Leboeuf, S. F., Kim, K. H., Sandvik, P. M., Stokes, E. B., Ebong, A., Walker, D., Kretchmer, J., Lin, J. Y., and Jiang, H. X. (2002). Investigation of radiative tunneling in GaN/InGaN single quantum well light-emitting diodes. *Solid-State Electronics*, 46 :2291–2294. (Cité en page 153.)
- [Castiglia et al., 2011] Castiglia, A., Carlin, J.-F., and Grandjean, N. (2011). Role of stable and metastable Mg-H complexes in p-type GaN for cw blue laser diodes. *Applied Physics Letters*, 98(21) :213505. (Cité en pages 125, 142 et 143.)
- [Cazaux, 2010] Cazaux, J. (2010). Material contrast in SEM : Fermi energy and work function effects. *Ultramicroscopy*, 110(3) :242–53. (Cité en pages 135 et 136.)
- [Chattopadhyay and Queisser, 1981] Chattopadhyay, D. and Queisser, H. (1981). Electron scattering by ionized impurities in semiconductors. *Reviews of Modern Physics*, 53(4) :745–768. (Cité en page 78.)
- [Chee et al., 2011] Chee, A. K. W., Broom, R. F., Humphreys, C. J., and Bosch, E. G. T. (2011). A quantitative model for doping contrast in the scanning electron microscope using calculated potential distributions and Monte Carlo simulations. *Journal of Applied Physics*, 109(1) :013109. (Cité en pages 135 et 136.)
- [Chee et al., 2008] Chee, K. W. A., Rodenburg, C., and Humphreys, C. J. (2008). High resolution dopant profiling in the SEM, image widths and surface band-bending. *Journal of Physics : Conference Series*, 126 :012033. (Cité en page 135.)
- [Chen, ] Chen, X. *Thèse : croissance de nanostructures de composés III-nitrides en épitaxie en phase vapeur d'organo-métalliques : de la croissance auto-assemblée à la croissance sélective*. PhD thesis. (Cité en pages 44 et 110.)
- [Chen et al., 2006] Chen, X.-B., Huso, J., Morrison, J. L., and Bergman, L. (2006). Dynamics of GaN band edge photoluminescence at near-room-temperature regime. *Journal of Applied Physics*, 99(4) :046105. (Cité en page 131.)
- [Chen et al., 2011] Chen, X. J., Gayral, B., Sam-Giao, D., Bougerol, C., Durand, C., and Eymery, J. (2011). Catalyst-free growth of high-optical quality GaN nanowires by metal-organic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 99(25) :251910. (Cité en page 30.)
- [Chen et al., 2010] Chen, X. J., Perillat-Merceroz, G., Sam-Giao, D., Durand, C., and Eymery, J. (2010). Homoepitaxial growth of catalyst-free GaN wires on N-polar substrates. *Applied Physics Letters*, 97(15) :151909. (Cité en pages 44 et 117.)
- [Chevtchenko et al., 2006] Chevtchenko, S., Ni, X., Fan, Q., Baski, a. a., and Morkoc, H. (2006). Surface band bending of a-plane GaN studied by scanning Kelvin probe microscopy. *Applied Physics Letters*, 88(12) :122104. (Cité en page 83.)

- [Chèze et al., 2010] Chèze, C., Geelhaar, L., Brandt, O., Weber, W. M., Riechert, H., Münch, S., Rothmund, R., Reitzenstein, S., Forchel, A., Kehagias, T., Komninou, P., Dimitrakopoulos, G. P., and Karakostas, T. (2010). Direct comparison of catalyst-free and catalyst-induced GaN nanowires. *Nano Research*, 3(7) :528–536. (Cité en page 30.)
- [Chichibu et al., 2006] Chichibu, S. F., Uedono, A., Onuma, T., Haskell, B. A., Chakraborty, A., Koyama, T., Fini, P., Keller, S., Denbaars, S., Speck, J. S., Mishra, U. K., Nakamura, S., Yamaguchi, S., Kamiyama, S., Amano, H., Akasaki, I., Han, J., and Sota, T. (2006). Origin of defect-insensitive emission probability in In-containing (Al,In,Ga)N alloy semiconductors. *Nature materials*, 5(10) :810–6. (Cité en pages 22 et 24.)
- [Choi et al., 2011] Choi, J. H., Zoukarneev, A., Kim, S. I., Baik, C., Yang, M. H., Park, S. S., Suh, H., Kim, U. J., Bin Son, H., Lee, J. S., Kim, M., Kim, J., and Kim, K. (2011). Nearly single-crystalline GaN light-emitting diodes on amorphous glass substrates. *Nature Photonics*, advance on. (Cité en pages 31 et 34.)
- [Chung et al., 2014] Chung, K., Beak, H., Tchoe, Y., Oh, H., Yoo, H., Kim, M., and Yi, G. (2014). Growth and characterizations of GaN micro-rods on graphene films for flexible light emitting diodes. *APL Materials*, 2(9) :092512. (Cité en page 31.)
- [Consonni, 2014] Consonni, V. (2014). Self-Induced Growth of GaN Nanowires by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy. In Consonni, V. and Feuillet, G., editors, *Wide Band Gap Semiconductor Nanowires 1*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. (Cité en page 30.)
- [Craford, 1972] Craford, M. G. (1972). Radiative recombination mechanisms in GaAsP diodes with and without nitrogen doping. *Journal of Applied Physics*, 43(10) :4075. (Cité en page 6.)
- [Damelincourt et al., 2010] Damelincourt, J., Zissis, G., Corbé, C., and Paule, B. (2010). *Éclairage d'intérieur et ambiances visuelles*. Tec & doc edition. (Cité en page 14.)
- [Dan et al., 2011] Dan, Y., Seo, K., Takei, K., Meza, J. H., Javey, A., and Crozier, K. B. (2011). Dramatic reduction of surface recombination by in situ surface passivation of silicon nanowires. *Nano letters*, 11(6) :2527–32. (Cité en page 116.)
- [Datta, 2012] Datta, S. (2012). Lessons from Nanoelectronics : A New Perspective on Transport. In *Lessons from Nanoelectronics : A New Perspective on Transport*. (Cité en page 72.)
- [David and Grundmann, 2010] David, A. and Grundmann, M. J. (2010). Influence of polarization fields on carrier lifetime and recombination rates in InGaN-based light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 97(3) :033501. (Cité en page 26.)
- [De-Sheng, 1982] De-Sheng, J. (1982). Electrical properties and photoluminescence of Te-doped GaAs grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 53(2) :999. (Cité en page 53.)
- [DeGrave et al., 2013] DeGrave, J. P., Liang, D., and Jin, S. (2013). A general method to measure the Hall effect in nanowires : examples of FeS<sub>2</sub> and MnSi. *Nano letters*, 13(6) :2704–9. (Cité en page 70.)
- [Demangeot et al., 1997] Demangeot, F., Frandon, J., Renucci, M. A., Meny, C., Briot, O., and Aulombard, R. L. (1997). Interplay of electrons and phonons in heavily doped GaN epilayers. *Journal of Applied Physics*, 82(3) :1305. (Cité en pages 101, 103 et 104.)
- [DenBaars et al., 2013] DenBaars, S. P., Feezell, D., Kelchner, K., Pimputkar, S., Pan, C.-C., Yen, C.-C., Tanaka, S., Zhao, Y., Pfaff, N., Farrell, R., Iza, M., Keller, S., Mishra, U., Speck, J. S., and Nakamura, S. (2013). Development of gallium-nitride-based light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes for energy-efficient lighting and displays. *Acta Materialia*, 61(3) :945–951. (Cité en page 13.)
- [Dey et al., 2013] Dey, A., Svensson, J., Ek, M., Lind, E., Thelander, C., and Wernersson, L.-E. (2013). Combining axial and radial nanowire heterostructures : radial Esaki diodes and tunnel field-effect transistors. *Nano letters*, 13(12) :5919–24. (Cité en page 115.)
- [DOE, 2014] DOE (2014). Solid-State Lighting Research and Development Multi-Year Program Plan. Technical report. (Cité en pages 7, 10, 11, 16, 27 et 28.)
- [Donatini and Dang, 2010] Donatini, F. and Dang, L. S. (2010). A single-step electron beam lithography of buried nanostructures using cathodoluminescence imaging and low temperature. *Nanotechnology*, 21(37) :375303. (Cité en page 63.)
- [Donolato, 1994] Donolato, C. (1994). Reciprocity theorem for charge collection by a surface with finite collection velocity : Application to grain boundaries. *Journal of Applied Physics*, 76(2) :959. (Cité en pages 128 et 129.)

- [Douheret, 2004] Douheret, O. (2004). Thesis : high resolution electrical characterization of III-V materials and devices. (Cité en page 57.)
- [Drouin et al., 2007] Drouin, D., Couture, A. R., Joly, D., Tastet, X., Aimez, V., and Gauvin, R. (2007). CASINO V2.42 : a fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users. *Scanning*, 29(3) :92–101. (Cité en page 128.)
- [Duboz, 2014] Duboz, J.-Y. (2014). GaN/AlGaIn superlattices for p contacts in LEDs. *Semiconductor Science and Technology*, 29(3) :035017. (Cité en page 23.)
- [Duboz et al., 1997] Duboz, J.-Y., Binet, F., Dolfi, D., and Laurent, N. (1997). Diffusion length of photoexcited carriers in GaN. *Materials Science and Engineering B*, 50 :289–295. (Cité en page 133.)
- [Elliott et al., 2002] Elliott, S. L., Broom, R. F., and Humphreys, C. J. (2002). Dopant profiling with the scanning electron microscope : A study of Si. *Journal of Applied Physics*, 91(11) :9116. (Cité en pages 135 et 138.)
- [Feezell et al., 2013] Feezell, D. F., Speck, J. S., DenBaars, S. P., and Nakamura, S. (2013). Semipolar (20-2-1) InGaIn/GaN Light-Emitting Diodes for High-Efficiency Solid-State Lighting. *J. Display Technol.*, 9(4) :190–198. (Cité en pages 21, 22, 26 et 32.)
- [Feneberg et al., 2014] Feneberg, M., Osterburg, S., Lange, K., Lidig, C., Garke, B., Goldhahn, R., Richter, E., Netzel, C., Neumann, M. D., Esser, N., Fritze, S., Witte, H., Bl asing, J., Dadgar, A., and Krost, A. (2014). Band gap renormalization and Burstein-Moss effect in silicon- and germanium-doped wurzite GaN up to 1020 cm<sup>-3</sup>. *Physical Review B*, 90(7) :075203. (Cité en page 51.)
- [Fernandes et al., 2014] Fernandes, C., Ruda, H. E., and Shik, A. (2014). Hall effect in nanowires. *Journal of Applied Physics*, 115(23) :234304. (Cité en page 70.)
- [Frayssinet et al., 2001] Frayssinet, E., Knap, W., Krukowski, S., Perlin, P., Wisniewski, P., Suski, T., Grzegory, I., and Porowski, S. (2001). Evidence of free carrier concentration gradient along the c-axis for undoped GaN single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 230(3-4) :442–447. (Cité en page 101.)
- [Fritze et al., 2012] Fritze, S., Dadgar, A., Witte, H., B ugler, M., Rohrbeck, A., Bl asing, J., Hoffmann, A., and Krost, A. (2012). High Si and Ge n-type doping of GaN doping - Limits and impact on stress. *Applied Physics Letters*, 100(12) :122104. (Cité en pages 22, 23, 87, 88, 103, 106 et 107.)
- [Fujii et al., 2004] Fujii, T., Gao, Y., Sharma, R., Hu, E. L., DenBaars, S. P., and Nakamura, S. (2004). Increase in the extraction efficiency of GaN-based light-emitting diodes via surface roughening. *Applied Physics Letters*, 84(6) :855. (Cité en page 13.)
- [Funato et al., 2006] Funato, M., Ueda, M., Kawakami, Y., Narukawa, Y., Kosugi, T., Takahashi, M., and Mukai, T. (2006). Blue, Green, and Amber InGaIn/GaN Light-Emitting Diodes on Semipolar (11-22) GaN Bulk Substrates. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(No. 26) :L659–L662. (Cité en page 27.)
- [Galler et al., 2013] Galler, B., Lugauer, H.-J., Binder, M., Hollweck, R., Folwill, Y., Nirschl, A., Gomez-Iglesias, A., Hahn, B., Wagner, J., and Sabathil, M. (2013). Experimental Determination of the Dominant Type of Auger Recombination in InGaIn Quantum Wells. *Applied Physics Express*, 6(11) :112101. (Cité en page 154.)
- [Garnett et al., 2009] Garnett, E. C., Tseng, Y.-C., Khanal, D. R., Wu, J., Bokor, J., and Yang, P. (2009). Dopant profiling and surface analysis of silicon nanowires using capacitance-voltage measurements. *Nature nanotechnology*, 4(5) :311–4. (Cité en pages 35 et 36.)
- [Ghazali and Serre, 1982] Ghazali, A. and Serre, J. (1982). Multiple-Scattering Approach to the Formation of the Impurity Band in Semiconductors. *Physical Review Letters*, 48(13) :886–889. (Cité en page 70.)
- [Goepfert et al., 2000] Goepfert, I. D., Schubert, E. F., Osinsky, A., Norris, P. E., and Faleev, N. N. (2000). Experimental and theoretical study of acceptor activation and transport properties in p-type Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN superlattices. *Journal of Applied Physics*, 88(4) :2030. (Cité en page 23.)
- [Gonzalez et al., 2001] Gonzalez, J. C., Bunker, K. L., and Russell, P. E. (2001). Minority-carrier diffusion length in a GaN-based light-emitting diode. *Applied Physics Letters*, 79(10) :1567. (Cité en pages 132 et 133.)
- [Götz et al., 1996] Götz, W., Johnson, N. M., Bour, D. P., McCluskey, M. D., and Haller, E. E. (1996). Local vibrational modes of the Mg–H acceptor complex in GaN. *Applied Physics Letters*, 69(24) :3725. (Cité en page 125.)

- [Graham et al., 2011] Graham, R., Miller, C., Oh, E., and Yu, D. (2011). Electric field dependent photocurrent decay length in single lead sulfide nanowire field effect transistors. *Nano letters*, 11(2) :717–22. (Cité en page 116.)
- [Gu et al., 2006] Gu, Y., Romankiewicz, J. P., David, J. K., Lensch, J. L., Lauhon, L. J., Kwak, E.-S., and Odom, T. W. (2006). Local photocurrent mapping as a probe of contact effects and charge carrier transport in semiconductor nanowire devices. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 24(4) :2172. (Cité en page 116.)
- [Gurwitz and Shalish, 2011] Gurwitz, R. and Shalish, I. (2011). Method for electrical characterization of nanowires. *Nanotechnology*, 22(43) :435705. (Cité en pages 83 et 108.)
- [Gustafsson et al., 2010] Gustafsson, A., Bolinsson, J., Sk ld, N., and Samuelson, L. (2010). Determination of diffusion lengths in nanowires using cathodoluminescence. *Applied Physics Letters*, 97(7) :072114. (Cité en page 116.)
- [Gutsche et al., 2012] Gutsche, C., Niepelt, R., Gnauck, M., Lysov, A., Prost, W., Ronning, C., and Tegude, F.-J. (2012). Direct Determination of Minority Carrier Diffusion Lengths at Axial GaAs Nanowire p-n Junctions. *Nano letters*, 12(3) :1453–8. (Cité en pages 37, 38, 115, 116 et 132.)
- [Haboeck et al., 2003] Haboeck, U., Siegle, H., Hoffmann, a., and Thomsen, C. (2003). Lattice dynamics in GaN and AlN probed with first- and second-order Raman spectroscopy. *Physica Status Solidi (C)*, 1731(6) :1710–1731. (Cité en pages 98, 99, 100, 101 et 102.)
- [Hageman et al., 2004] Hageman, P., Schaff, W., Janinski, J., and Liliental-Weber, Z. (2004). N-type doping of wurtzite GaN with germanium grown with plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 267(1-2) :123–128. (Cité en pages 106 et 107.)
- [Haitz and Tsao, 2011] Haitz, R. and Tsao, J.-Y. (2011). Solid-state lighting : ‘The case’ 10 years after and future prospects. *physica status solidi (a)*, 208(1) :17–29. (Cité en page 7.)
- [Halidou et al., 2001] Halidou, I., Benzarti, Z., Chine, Z., Boufaden, T., and El Jani, B. (2001). Heavily silicon-doped GaN by MOVPE. *Microelectronics Journal*, 32(2) :137–142. (Cité en pages 88, 106 et 107.)
- [Harima et al., 1995] Harima, H., Nakashima, S.-I., and Uemura, T. (1995). Raman scattering from anisotropic LO-phonon–plasmon–coupled mode in n-type 4H– and 6H–SiC. *Journal of Applied Physics*, 78(3) :1996. (Cité en pages 99 et 100.)
- [Hayden et al., 2007] Hayden, O., Zheng, G., Agarwal, P., and Lieber, C. (2007). Visualization of carrier depletion in semiconducting nanowires. *Small*, 3(12) :2048–52. (Cité en page 38.)
- [Heath et al., 2012] Heath, J. T., Jiang, C.-S., and Al-Jassim, M. M. (2012). Measurement of semiconductor surface potential using the scanning electron microscope. *Journal of Applied Physics*, 111(4) :046103. (Cité en pages 135, 136, 137, 138 et 140.)
- [Hernández-Ramírez et al., 2006] Hernández-Ramírez, F., Rodríguez, J., Casals, O., Russinyol, E., Vil , A., Romano-Rodríguez, A., Morante, J., and Abid, M. (2006). Characterization of metal-oxide nanosensors fabricated with focused ion beam (FIB). *Sensors and Actuators B : Chemical*, 118(1-2) :198–203. (Cité en page 60.)
- [Hersee et al., 2006] Hersee, S. D., Sun, X., and Wang, X. (2006). The Controlled Growth of GaN Nanowires. *Nano Letters*, 6(8) :1808–1811. (Cité en pages 30 et 31.)
- [Holonyak and Bevacqua, 1962] Holonyak, N. and Bevacqua, S. F. (1962). Coherent visible light emission from Ga(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>) junctions. *Applied Physics Letters*, 1(4) :82. (Cité en page 6.)
- [Hong et al., 2011] Hong, Y. J., Lee, C.-H., Yoon, A., Kim, M., Seong, H.-K., Chung, H. J., Sone, C., Park, Y. J., and Yi, G.-C. (2011). Visible-color-tunable light-emitting diodes. *Advanced materials*, 23(29) :3284–8. (Cité en pages 33, 34 et 155.)
- [Howell et al., 2013] Howell, S. L., Padalkar, S., Yoon, K., Li, Q., Koleske, D. D., Wierer, J. J., Wang, G. T., and Lauhon, L. J. (2013). Spatial Mapping of Efficiency of GaN/InGaN Nanowire Array Solar Cells Using Scanning Photocurrent Microscopy. *Nano letters*, 13(11) :5123–8. (Cité en page 116.)
- [Huang et al., 2002] Huang, Y., Duan, X., Cui, Y., and Lieber, C. M. (2002). Gallium Nitride Nanowire Nanodevices. *Nano Letters*, 2(2) :101–104. (Cité en pages 35 et 108.)
- [Hwang et al., 2011] Hwang, J.-S., Donatini, F., Pernot, J., Thierry, R., Ferret, P., and Dang, L. S. (2011). Carrier depletion and exciton diffusion in a single ZnO nanowire. *Nanotechnology*, 22(47) :475704. (Cité en pages 38, 116 et 119.)

- [Iliopoulos et al., 1998] Iliopoulos, E., Doppalapudi, D., Ng, H. M., and Moustakas, T. D. (1998). Broadening of near-band-gap photoluminescence in n-GaN films. *Applied Physics Letters*, 73(3) :375. (Cité en page 53.)
- [Im et al., 1997] Im, J. S., Moritz, A., Steuber, F., Harle, V., Scholz, F., and Hangleiter, A. (1997). Radiative carrier lifetime, momentum matrix element, and hole effective mass in GaN. *Applied Physics Letters*, 70(5) :631. (Cité en page 131.)
- [Imtiaz et al., 2014] Imtiaz, A., Wallis, T. M., Weber, J., Coakley, K. J., Brubaker, M., Blanchard, P., Bertness, K. A., Sanford, N. A., and Kabos, P. (2014). Imaging the p-n junction in a gallium nitride nanowire with a scanning microwave microscope. *Applied Physics Letters*, 104(26) :263107. (Cité en page 38.)
- [Iveland et al., 2013] Iveland, J., Martinelli, L., Peretti, J., Speck, J. S., and Weisbuch, C. (2013). Direct Measurement of Auger Electrons Emitted from a Semiconductor Light-Emitting Diode under Electrical Injection : Identification of the Dominant Mechanism for Efficiency Droop. *Physical Review Letters*, 110(17) :177406. (Cité en page 26.)
- [Jacopin et al., 2012] Jacopin, G., De Luna Bugallo, A., Lavenus, P., Rigutti, L., Julien, F. H., Zagonel, L. F., Kociak, M., Durand, C., Salomon, D., Chen, X. J., Eymery, J., and Tchernycheva, M. (2012). Single-Wire Light-Emitting Diodes Based on GaN Wires Containing Both Polar and Nonpolar In-GaN/GaN Quantum Wells. *Applied Physics Express*, 5(1) :014101. (Cité en pages 39, 66, 115, 116 et 153.)
- [Jahangir et al., 2014] Jahangir, S., Schimpke, T., Strassburg, M., Grossklaus, K. A., Millunchick, J. M., and Bhattacharya, P. (2014). Red-Emitting (610 nm) In<sub>0.51</sub>Ga<sub>0.49</sub>N/GaN Disk-in-Nanowire Light Emitting Diodes on Silicon. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 50(7) :530–537. (Cité en page 34.)
- [Jakiela et al., 2006] Jakiela, R., Barcz, A., Dumiszewska, E., and Jagoda, A. (2006). Si diffusion in epitaxial GaN. *Physica status solidi (c)*, 3(6) :1416–1419. (Cité en page 110.)
- [Jeganathan et al., 2009] Jeganathan, K., Debnath, R. K., Meijers, R., Stoica, T., Calarco, R., Gr tzmacher, D., and Lüth, H. (2009). Raman scattering of phonon-plasmon coupled modes in self-assembled GaN nanowires. *Journal of Applied Physics*, 105(12) :123707. (Cité en pages 37, 101 et 108.)
- [Johnson et al., 1931] Johnson, W. C., Parson, J. B., and Crew, M. C. (1931). Nitrogen Compounds of Gallium. *The Journal of Physical Chemistry*, 36(10) :2651–2654. (Cité en page 17.)
- [Kaestner et al., 2004] Kaestner, B., Sch njahn, C., and Humphreys, C. J. (2004). Mapping the potential within a nanoscale undoped GaAs region using a scanning electron microscope. *Applied Physics Letters*, 84(12) :2109. (Cité en page 135.)
- [Kanaya and Okayama, 1972] Kanaya, K. and Okayama, S. (1972). Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 5(1) :43–58. (Cité en page 126.)
- [Kaschner et al., 2000] Kaschner, A., Hoffmann, A., Thomsen, C., Bertram, F., Riemann, T., Christen, J., Hiramatsu, K., Sone, H., and Sawaki, N. (2000). Micro-Raman and cathodoluminescence studies of epitaxial laterally overgrown GaN with tungsten masks : A method to map the free-carrier concentration of thick GaN samples. *Applied Physics Letters*, 76(23) :3418. (Cité en pages 51, 52 et 103.)
- [Kelzenberg et al., 2008] Kelzenberg, M. D., Turner-Evans, D. B., Kayes, B. M., Filler, M. A., Putnam, M. C., Lewis, N. S., and Atwater, H. A. (2008). Photovoltaic measurements in single-nanowire silicon solar cells. *Nano letters*, 8(2) :710–4. (Cité en page 116.)
- [Kempa et al., 2013] Kempa, T. J., Kim, S.-K., Day, R., Park, H.-G., Nocera, D., and Lieber, C. (2013). Facet-selective growth on nanowires yields multi-component nanostructures and photonic devices. *Journal of the American Chemical Society*, 135(49) :18354–7. (Cité en page 115.)
- [Ketterer et al., 2012] Ketterer, B., Uccelli, E., and Fontcuberta i Morral, A. (2012). Mobility and carrier density in p-type GaAs nanowires measured by transmission Raman spectroscopy. *Nanoscale*, 4(5) :1789–93. (Cité en page 37.)
- [Kim et al., 2004] Kim, H.-M., Cho, Y.-H., Lee, H., Kim, S. I., Ryu, S. R., Kim, D. Y., Kang, T. W., and Chung, K. S. (2004). High-Brightness Light Emitting Diodes Using Dislocation-Free Indium Gallium Nitride/Gallium Nitride Multiquantum-Well Nanorod Arrays. *Nano Letters*, 4(6) :1059–1062. (Cité en page 32.)

- [Kioupakis et al., 2011] Kioupakis, E., Rinke, P., Delaney, K. T., and Van de Walle, C. (2011). Indirect Auger recombination as a cause of efficiency droop in nitride light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 98(16) :161107. (Cité en page 26.)
- [Kioupakis et al., 2012] Kioupakis, E., Yan, Q., and Van de Walle, C. G. (2012). Interplay of polarization fields and Auger recombination in the efficiency droop of nitride light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 101(23) :231107. (Cité en page 26.)
- [Koester, 2010] Koester, R. (2010). *Thèse : croissance auto-assemblée de fils de GaN sans catalyseur par épitaxie en phase vapeur d'organo-métalliques*. PhD thesis. (Cité en page 44.)
- [Koester et al., 2010] Koester, R., Hwang, J. S., Durand, C., Dang, L. S., and Eymery, J. (2010). Self-assembled growth of catalyst-free GaN wires by metal-organic vapour phase epitaxy. *Nanotechnology*, 21(1) :015602. (Cité en pages 30, 31, 44 et 117.)
- [Koester et al., 2011] Koester, R., Hwang, J.-S., Salomon, D., Chen, X., Bougerol, C., Barnes, J.-P., Dang, L. S., Rigutti, L., de Luna Bugallo, A., Jacopin, G., Tchernycheva, M., and Eymery, J. (2011). M-plane core-shell InGaN/GaN multiple-quantum-wells on GaN wires for electroluminescent devices. *Nano letters*, 11(11) :4839–45. (Cité en pages 38, 115 et 116.)
- [K hler et al., 2005] K hler, K., Stephan, T., Perona, A., Wiegert, J., Maier, M., Kunzer, M., and Wagner, J. (2005). Control of the Mg doping profile in III-N light-emitting diodes and its effect on the electroluminescence efficiency. *Journal of Applied Physics*, 97(10) :104914. (Cité en page 146.)
- [Kölper et al., 2012] Kölper, C., Sabathil, M., Römer, F., Mandl, M., Strassburg, M., and Witzigmann, B. (2012). Core-shell InGaN nanorod light emitting diodes : Electronic and optical device properties. *Physica status solidi (a)*, 209(11) :2304–2312. (Cité en pages 32, 33 et 155.)
- [Koren et al., 2011] Koren, E., Berkovitch, N., Azriel, O., Boag, a., Rosenwaks, Y., Hemesath, E. R., and Lauhon, L. J. (2011). Direct measurement of nanowire Schottky junction depletion region. *Applied Physics Letters*, 99(22) :223511. (Cité en page 38.)
- [Koren et al., 2010] Koren, E., Berkovitch, N., and Rosenwaks, Y. (2010). Measurement of active dopant distribution and diffusion in individual silicon nanowires. *Nano letters*, pages 1163–1167. (Cité en page 109.)
- [Kornitzer et al., 1999] Kornitzer, K., Ebner, T., Thonke, K., Sauer, R., Kirchner, C., Schwegler, V., Kamp, M., Leszczynski, M., Grzegory, I., and Porowski, S. (1999). Photoluminescence and reflectance spectroscopy of excitonic transitions in high-quality homoepitaxial GaN films. *Physical Review B*, 60(3) :1471. (Cité en page 51.)
- [Kozawa et al., 1994] Kozawa, T., Kachi, T., Kano, H., Taga, Y., Hashimoto, M., Koide, N., and Manabe, K. (1994). Raman scattering from LO phonon-plasmon coupled modes in gallium nitride. *Journal of Applied Physics*, 75(2) :1098. (Cité en pages 100 et 101.)
- [Krames et al., 2007] Krames, M. R., Shchekin, O. B., Mueller-Mach, R., Mueller, G. O., Zhou, L., Harbers, G., and Craford, M. G. (2007). Status and Future of High-Power Light-Emitting Diodes for Solid-State Lighting. *Journal of Display Technology*, 3(2) :160–175. (Cité en page 13.)
- [Kumakura et al., 2005] Kumakura, K., Makimoto, T., Kobayashi, N., Hashizume, T., Fukui, T., and Hasegawa, H. (2005). Minority carrier diffusion length in GaN : Dislocation density and doping concentration dependence. *Applied Physics Letters*, 86(5) :052105. (Cité en page 133.)
- [Kuykendall et al., 2003] Kuykendall, T., Pauzauskie, P., Lee, S., Zhang, Y., Goldberger, J., and Yang, P. (2003). Metalorganic Chemical Vapor Deposition Route to GaN Nanowires with Triangular Cross Sections. *Nano Letters*, 3(8) :1063–1066. (Cité en pages 30 et 31.)
- [Kuykendall et al., 2007] Kuykendall, T., Ulrich, P., Aloni, S., and Yang, P. (2007). Complete composition tunability of InGaN nanowires using a combinatorial approach. *Nature materials*, 6(12) :951–6. (Cité en page 31.)
- [Langford et al., 2006] Langford, R. M., Wang, T.-X., Thornton, M., Heidelberg, A., Sheridan, J. G., Blau, W., and Leahy, R. (2006). Comparison of different methods to contact to nanowires. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 24(5) :2306. (Cité en page 60.)
- [Laubsch, 2009] Laubsch, A. (2009). Improving the high-current efficiency of LEDs. *SPIE Newsroom*. (Cité en pages 15, 26 et 153.)

- [Lavenus et al., 2014] Lavenus, P., Messanvi, A., Rigutti, L., De Luna Bugallo, A., Zhang, H., Bayle, F., Julien, F.-H., Eymery, J., Durand, C., and Tchernycheva, M. (2014). Experimental and theoretical analysis of transport properties of core-shell wire light emitting diodes probed by electron beam induced current microscopy. *Nanotechnology*, 25(25) :255201. (Cité en page 38.)
- [Lee et al., 2009a] Lee, C.-H., Yi, G., Zuev, Y., and Kim, P. (2009a). Thermoelectric power measurements of wide band gap semiconducting nanowires. *Applied Physics Letters*, 94(May) :022106. (Cité en pages 35, 36, 89, 93 et 94.)
- [Lee et al., 2009b] Lee, C.-H., Yoo, J., Hong, Y., Cho, J., Kim, Y.-J., Jeon, S.-R., Baek, J. H., and Yi, G. (2009b). GaN/In<sub>1-x</sub>GaxN/GaN/ZnO nanoarchitecture light emitting diode microarrays. *Applied Physics Letters*, 94(21) :213101. (Cité en page 34.)
- [Lee and Kao, 2000] Lee, C.-T. and Kao, H.-W. (2000). Long-term thermal stability of Ti/Al/Pt/Au Ohmic contacts to n-type GaN. *Applied Physics Letters*, 76(17) :2364. (Cité en page 67.)
- [Leroux et al., 1997] Leroux, M., Beaumont, B., Grandjean, N., Lorenzini, P., Haffouz, S., Venegues, P., Massies, J., and Gibart, P. (1997). Luminescence and reflectivity studies of undoped, n- and p-doped GaN on (0001) sapphire. *Materials Science and Engineering B*, 50(1-3) :97–104. (Cité en pages 51 et 52.)
- [Li et al., 2013] Li, C.-K., Yang, H.-C., Hsu, T.-C., Shen, Y.-J., Liu, A.-S., and Wu, Y.-R. (2013). Three dimensional numerical study on the efficiency of a core-shell InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> multiple quantum well nanowire light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 113(18) :183104. (Cité en page 31.)
- [Li et al., 2004] Li, J. V., Chuang, S. L., Jackson, E. M., and Aifer, E. (2004). Minority carrier diffusion length and lifetime for electrons in a type-II InAs/GaSb superlattice photodiode. *Applied Physics Letters*, 85(11) :1984. (Cité en pages 130 et 132.)
- [Li and Waag, 2012] Li, S. and Waag, A. (2012). GaN based nanorods for solid state lighting. *Journal of Applied Physics*, 111(7) :071101. (Cité en pages 29, 30 et 32.)
- [Li et al., 2006a] Li, Y., Qian, F., Xiang, J., and Lieber, C. M. (2006a). Nanowire electronic and optoelectronic devices. *Materials today*, 9(10) :18–27. (Cité en page 29.)
- [Li et al., 2006b] Li, Y., Xiang, J., Qian, F., Gradecak, S., Wu, Y., Yan, H., Blom, D. A., and Lieber, C. M. (2006b). Dopant-free GaN/AlN/AlGa<sub>N</sub> radial nanowire heterostructures as high electron mobility transistors. *Nano letters*, 6(7) :1468–73. (Cité en page 115.)
- [Lin et al., 1994] Lin, M. E., Ma, Z., Huang, F. Y., Fan, Z. F., Allen, L. H., and Morkoc, H. (1994). Low resistance ohmic contacts on wide band-gap GaN. *Applied Physics Letters*, 64(8) :1003. (Cité en page 81.)
- [Liu and Balandin, 2005] Liu, W. and Balandin, A. (2005). Thermoelectric effects in wurtzite GaN and Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N alloys. *Journal of Applied Physics*, 97(12) :123705. (Cité en page 93.)
- [Liu et al., 1998] Liu, X., Wang, L., Lu, D.-C., Wang, D., Wang, X., and Lin, L. (1998). The influence of thickness on properties of GaN buffer layer and heavily Si-doped GaN grown by metalorganic vapor-phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 189-190 :287–290. (Cité en pages 88, 106 et 107.)
- [Loebner, 1976] Loebner, E. (1976). Subhistories of the light emitting diode. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 23(7) :675–699. (Cité en page 6.)
- [Lord et al., 2013] Lord, A. M., Maffei, T. G., Walton, A. S., Kepaptsoglou, D. ., Ramasse, Q. M., Ward, M. B., Köble, J., and Wilks, S. P. (2013). Factors that determine and limit the resistivity of high-quality individual ZnO nanowires. *Nanotechnology*, 24(43) :435706. (Cité en pages 60 et 83.)
- [Lossev, 1928] Lossev, O. (1928). Luminous carborundum detector and detection effect and oscillations with crystals. *Philosophical Magazine Series 7*, 6(39) :1024–1044. (Cité en page 6.)
- [Lu et al., 2012] Lu, T., Li, S., Liu, C., Zhang, K., Xu, Y., Tong, J., Wu, L., Wang, H., Yang, X., Yin, Y., Xiao, G., and Zhou, Y. (2012). Advantages of GaN based light-emitting diodes with a p-InGa<sub>N</sub> hole reservoir layer. *Applied Physics Letters*, 100(14) :141106. (Cité en page 23.)
- [Lu et al., 2013] Lu, Y.-J., Lu, M.-Y., Yang, Y.-C., Chen, H., Chen, L.-J., and Gwo, S. (2013). Dynamic Visualization of Axial p-n Junctions in Single Gallium Nitride Nanorods under Electrical Bias. *ACS nano*, 7(9) :7640–7. (Cité en pages 37, 38, 115, 135, 137 et 142.)



- [Mandl et al., 2013] Mandl, M., Wang, X., Schimpke, T., Kölper, C., Binder, M., Ledig, J., Waag, A., Kong, X., Trampert, A., Bertram, F., Christen, J., Barbagini, F., Calleja, E., and Strassburg, M. (2013). Group III nitride core-shell nano- and microrods for optoelectronic applications. *Physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 7(10) :800–814. (Cité en pages 30, 31, 32, 38 et 39.)
- [Markurt et al., 2013] Markurt, T., Lymperakis, L., Neugebauer, J., Drechsel, P., Stauss, P., Schulz, T., Remmele, T., Grillo, V., Rotunno, E., and Albrecht, M. (2013). Blocking Growth by an Electrically Active Subsurface Layer : The Effect of Si as an Antisurfactant in the Growth of GaN. *Physical Review Letters*, 110(3) :036103. (Cité en page 110.)
- [Maruska et al., 1972] Maruska, H., Rhines, W., and Stevenson, D. (1972). Preparation of Mg-doped GaN diodes exhibiting violet electroluminescence. *Materials Research Bulletin*, 7(8) :777–781. (Cité en page 17.)
- [Maruska, 1969] Maruska, H. P. (1969). The preparation and properties of vapor-deposited single crystal line GaN. *Applied Physics Letters*, 15(10) :327. (Cité en page 17.)
- [Masui, 2011] Masui, H. (2011). Diode ideality factor in modern light-emitting diodes. *Semiconductor Science and Technology*, 26(7) :075011. (Cité en page 152.)
- [Meyaard et al., 2013] Meyaard, D. S., Lin, G.-B., Cho, J., Schubert, E. F., Shim, H., Han, S.-H., Kim, M.-H., Sone, C., and Sun Kim, Y. (2013). Identifying the cause of the efficiency droop in GaInN light-emitting diodes by correlating the onset of high injection with the onset of the efficiency droop. *Applied Physics Letters*, 102(25) :251114. (Cité en page 26.)
- [Meyer and Bartoli, 1981] Meyer, J. R. and Bartoli, F. J. (1981). Phase-shift calculation of ionized impurity scattering in semiconductors. *Physical Review B*, 23(10). (Cité en page 78.)
- [Meyer and Bartoli, 1987] Meyer, J. R. and Bartoli, F. J. (1987). Ionized-impurity scattering in the strong-screening limit. *Physical Review B*, 36(11) :5989–6000. (Cité en page 78.)
- [Mohney et al., 2005] Mohney, S., Wang, Y., Cabassi, M., Lew, K., Dey, S., Redwing, J., and Mayer, T. (2005). Measuring the specific contact resistance of contacts to semiconductor nanowires. *Solid-State Electronics*, 49(2) :227–232. (Cité en page 80.)
- [Moldovan et al., 2007] Moldovan, G., Kazemian, P., Edwards, P. R., Ong, V. K. S., Kurniawan, O., and Humphreys, C. J. (2007). Low-voltage cross-sectional EBIC for characterisation of GaN-based light emitting devices. *Ultramicroscopy*, 107(4-5) :382–9. (Cité en pages 132 et 133.)
- [Monemar et al., 2011] Monemar, B., Paskov, P., Pozina, G., Hemmingsson, C., Bergman, P., Lindgren, D., Samuelson, L., Ni, X., Morkoç, H., Paskova, T., Bi, Z., and Ohlsson, J. (2011). Photoluminescence of Mg-doped m-plane GaN grown by MOCVD on bulk GaN substrates. *Physica status solidi (a)*, 208(7) :1532–1534. (Cité en page 143.)
- [Moon et al., 2013] Moon, J., Kim, J.-H., Chen, Z. C., Xiang, J., and Chen, R. (2013). Gate-Modulated Thermoelectric Power Factor of Hole Gas in Ge–Si Core–Shell Nanowires. *Nano Letters*, 13(3) :1196–1202. (Cité en page 89.)
- [Morin, 2013] Morin, J. (2013). *Thèse :  tude de fils semi-conducteurs dop s individuels par techniques locales d’analyse de surface*. PhD thesis. (Cité en pages 55 et 167.)
- [Morkov, 2008] Morkov, H. (2008). *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. (Cité en pages 76, 77, 78, 86, 93 et 119.)
- [Motayed et al., 2007] Motayed, A., Vaudin, M., Davydov, A., Melngailis, J., He, M., and Mohammad, S. N. (2007). Diameter dependent transport properties of gallium nitride nanowire field effect transistors. *Applied Physics Letters*, 90(4) :43104. (Cité en page 108.)
- [Muth et al., 1997] Muth, J. F., Lee, J. H., Shmagin, I. K., Kolbas, R. M., Casey, H. C., Keller, B. P., Mishra, U. K., and DenBaars, S. P. (1997). Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements. *Applied Physics Letters*, 71(18) :2572. (Cité en page 47.)
- [Nakamura, 1991] Nakamura, S. (1991). GaN Growth Using GaN Buffer Layer. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(10A) :1705–1707. (Cité en page 17.)
- [Nakamura et al., 1992] Nakamura, S., Iwasa, N., Senoh, M., and Mukai, T. (1992). Hole compensation mechanism of p-type GaN films. *Japanese Journal of Applied Physics*. (Cité en page 23.)

- [Nakamura et al., 1991] Nakamura, S., Mukai, T., and Senoh, M. (1991). High-Power GaN P-N Junction Blue-Light-Emitting Diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(12A) :1998–2001. (Cité en page 125.)
- [Nakamura et al., 1994] Nakamura, S., Mukai, T., and Senoh, M. (1994). Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 64(13) :1687. (Cité en pages 6, 15, 17 et 125.)
- [Nakamura et al., 1995] Nakamura, S., Senoh, M., Iwasa, N., and Nagahama, S.-I. (1995). High-Brightness InGaN Blue, Green and Yellow Light-Emitting Diodes with Quantum Well Structures. *Japanese Journal of Applied Physics*, 34(7A) :797–799. (Cité en page 17.)
- [Nakamura et al., 1993] Nakamura, S., Senoh, M., and Mukai, T. (1993). P-GaN/N-InGaIn/N-GaN Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(1A/B) :8–11. (Cité en page 15.)
- [Narukawa et al., 2010] Narukawa, Y., Ichikawa, M., Sanga, D., Sano, M., and Mukai, T. (2010). White light emitting diodes with super-high luminous efficacy. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(35) :354002. (Cité en page 27.)
- [Neugebauer and Van de Walle, 1996] Neugebauer, J. and Van de Walle, C. G. (1996). Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN. *Applied Physics Letters*, 69 :503–505. (Cité en page 48.)
- [Newbury et al., 2003] Newbury, D., Joy, D., Lyman, C., Echlin, P., Lifshin, E., Michae, J., Goldstein, J., and Charles, I. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. (Cité en page 126.)
- [Ng et al., 1998] Ng, H. M., Doppalapudi, D., Moustakas, T. D., Weimann, N. G., and Eastman, L. F. (1998). The role of dislocation scattering in n-type GaN films. *Applied Physics Letters*, 73(6) :821. (Cité en pages 88, 106 et 107.)
- [Nguyen et al., 2013] Nguyen, H. P. T., Zhang, S., Connie, A. T., Kibria, M. G., Wang, Q., Shih, I., and Mi, Z. (2013). Breaking the carrier injection bottleneck of phosphor-free nanowire white light-emitting diodes. *Nano letters*, 13(11) :5437–42. (Cité en page 115.)
- [Nichterwitz and Unold, 2013] Nichterwitz, M. and Unold, T. (2013). Numerical simulation of cross section electron-beam induced current in thin-film solar-cells for low and high injection conditions. *Journal of Applied Physics*, 114(13) :134504. (Cité en page 127.)
- [Nolas et al., 2001] Nolas, G., Sharp, J., and Goldsmid, H. (2001). Thermoelectrics : basic principles and new materials developments. In Springer-Verlag, editor, *Thermoelectrics : basic principles and new materials developments*. (Cité en pages 73, 75 et 76.)
- [Onuma et al., 2005] Onuma, T., Chakraborty, A., Haskell, B. A., Keller, S., DenBaars, S. P., Speck, J. S., Nakamura, S., Mishra, U. K., Sota, T., and Chichibu, S. F. (2005). Localized exciton dynamics in nonpolar (1120) In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N multiple quantum wells grown on GaN templates prepared by lateral epitaxial overgrowth. *Applied Physics Letters*, 86(15) :151918. (Cité en page 49.)
- [Onuma et al., 2012] Onuma, T., Sakai, N., Igaki, T., Yamaguchi, T., Yamaguchi, a. a., and Honda, T. (2012). Comparative study of surface recombination in hexagonal GaN and ZnO surfaces. *Journal of Applied Physics*, 112(6) :063509. (Cité en page 132.)
- [Pankove et al., 1972] Pankove, J. I., Miller, E. A., and Berkeyheiser, J. E. (1972). GaN blue light-emitting diodes. *Journal of Luminescence*, 5(1) :84–86. (Cité en page 17.)
- [Pankove et al., 1971] Pankove, J. I., Miller, E. A., Richman, D., and Berkeyheiser, J. E. (1971). Electroluminescence in GaN. *Journal of Luminescence*, 4(1) :63–66. (Cité en page 17.)
- [Parish, 2006] Parish, C. M. (2006). Electron and ion-beam characterization of nitride semiconductor devices (Thesis). (Cité en pages 120 et 126.)
- [Parish and Russell, 2006] Parish, C. M. and Russell, P. E. (2006). On the use of Monte Carlo modeling in the mathematical analysis of scanning electron microscopy–electron beam induced current data. *Applied Physics Letters*, 89(19) :192108. (Cité en page 128.)
- [Parkinson et al., 2012] Parkinson, P., Dodson, C., Joyce, H. J., Bertness, K. A., Sanford, N. A., Herz, L. M., and Johnston, M. B. (2012). Noncontact Measurement of Charge Carrier Lifetime and Mobility in GaN Nanowires. *Nano letters*, 12(9) :4600–4. (Cité en page 108.)
- [Parkinson et al., 2013] Parkinson, P., Lee, Y.-H., Fu, L., Breuer, S., Tan, H. H., and Jagadish, C. (2013). Three-dimensional in situ photocurrent mapping for nanowire photovoltaics. *Nano letters*, 13(4) :1405–9. (Cité en page 116.)

- [Paskova et al., 2001] Paskova, T., Valcheva, E., Birch, J., Tungasmita, S., Persson, P.-O., Paskov, P., Evtimova, S., Abrashev, M., and Monemar, B. (2001). Defect and stress relaxation in HVPE-GaN films using high temperature reactively sputtered AlN buffer. *Journal of Crystal Growth*, 230(3-4) :381–386. (Cité en pages 51 et 52.)
- [Perea et al., 2009] Perea, D. E., Hemesath, E. R., Schwalbach, E. J., Lensch-Falk, J. L., Voorhees, P. W., and Lauhon, L. J. (2009). Direct measurement of dopant distribution in an individual vapour-liquid-solid nanowire. *Nature nanotechnology*, 4(5) :315–9. (Cité en pages 35, 36 et 109.)
- [Perlin et al., 1995] Perlin, P., Camassel, J., and Knap, W. (1995). Investigation of longitudinal optical phonon-plasmon coupled modes in highly conducting bulk GaN. *Applied Physics Letters*, 67 :2524–2526. (Cité en pages 100 et 101.)
- [Perovic et al., 1995] Perovic, D. D., Castell, M. R., Howie, A., Lavoie, C., Tiedje, T., and Cole, J. S. W. (1995). Field-emission SEM imaging of compositional and doping layer semiconductor superlattices. *Ultramicroscopy*, 58(1) :104–113. (Cité en page 135.)
- [Peter et al., 2008] Peter, M., Laubsch, A., Stauss, P., Walter, A., Baur, J., and Hahn, B. (2008). Green ThinGaN power-LED demonstrates 100 lm. *Physica status solidi (c)*, 5(6) :2050–2052. (Cité en page 27.)
- [Picht et al., 2006] Picht, O., M ller, S., Toimil-Molares, M. E., Voelklein, F., Schmitt, M., Reith, H., and Huzel, D. (2006). Characterization and Application of Thermoelectric Nanowires. (Cité en page 89.)
- [Polenta et al., 2007] Polenta, L., Castaldini, a., and Cavallini, a. (2007). Defect characterization in GaN : Possible influence of dislocations in the yellow-band features. *Journal of Applied Physics*, 102(6) :063702. (Cité en page 50.)
- [Prystawko et al., 1998] Prystawko, P., Leszczynski, M., Beaumont, B., Gibart, P., Frayssinet, E., Knap, W., Wisniewski, P., Bockowski, M., Suski, T., and Porowski, S. (1998). Doping of Homoepitaxial GaN Layers. *Physica Status Solidi B*, 437(2) :437–444. (Cité en pages 19 et 51.)
- [Qian et al., 2005] Qian, F., Gradecak, S., Li, Y., Wen, C.-Y., and Lieber, C. M. (2005). Core/multishell nanowire heterostructures as multicolor, high-efficiency light-emitting diodes. *Nano letters*, 5(11) :2287–91. (Cité en pages 30, 39, 115 et 116.)
- [Qian et al., 2004] Qian, F., Li, Y., Gradecak, S., Wang, D., Barrelet, C., and Lieber, C. M. (2004). Gallium Nitride-Based Nanowire Radial Heterostructures for Nanophotonics. *Nano Letters*, 4(10) :1975–1979. (Cité en page 30.)
- [Ra et al., 2013] Ra, Y.-H., Navamathavan, R., Park, J.-H., and Lee, C.-R. (2013). Coaxial InxGalxN/GaN multiple quantum well nanowire arrays on Si (111) substrate for high-performance light-emitting diodes. *Nano letters*, 13(8) :3506–16. (Cité en pages 34 et 116.)
- [Ra et al., 2014] Ra, Y.-H., Navamathavan, R., Yoo, H.-I., and Lee, C.-R. (2014). Single Nanowire Light-Emitting Diodes Using Uniaxial and Coaxial InGaN/GaN Multiple Quantum Wells Synthesized by Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *Nano letters*, 14(3) :1537–1545. (Cité en pages 115 et 116.)
- [Rakovich et al., 2001] Rakovich, Y., Donegan, J. F., Gladyschuk, A., Yablonskii, G., Schineller, B., and Heuken, M. (2001). Exciton Diffusion in GaN Epitaxial Layers. *Physica status solidi (b)*, 228(2) :493–496. (Cité en page 163.)
- [Reshchikov and Morkoc, 2005] Reshchikov, M. and Morkoc, H. (2005). Luminescence properties of defects in GaN. *Journal of Applied Physics*, 97(6) :061301. (Cité en page 50.)
- [Riley et al., 2013] Riley, J. R., Padalkar, S., Li, Q., Lu, P., Koleske, D. D., Wierer, J. J., Wang, G., and Lauhon, L. J. (2013). Three-Dimensional Mapping of Quantum Wells in a GaN/InGaN Core-Shell Nanowire Light-Emitting Diode Array. *Nano Letters*, 13 :4317–25. (Cité en pages 38 et 116.)
- [Romanov et al., 2006] Romanov, A. E., Baker, T. J., Nakamura, S., and Speck, J. S. (2006). Strain-induced polarization in wurtzite III-nitride semipolar layers. *Journal of Applied Physics*, 100(2) :23522. (Cité en pages 20 et 21.)
- [Round, 1907] Round, H. J. (1907). A note on carborundum. *Electrical World*, 19(309). (Cité en page 6.)
- [Saarinen et al., 1997] Saarinen, K., Laine, T., Kuisma, S., Nissila, J., Hautajarvi, P., Dobrzynski, L., Baranowski, J. M., Pakula, K., Stepniewski, R., Wojdak, M., Wyszomolek, A., Suski, T., Leszczynski, M., Grzegory, I., and Porowski, S. (1997). Observation of Native Ga Vacancies in GaN by Positron Annihilation. *Physical Review Letters*, 79(16) :3030. (Cité en page 48.)

- [Sah et al., 1957] Sah, C.-T., Noyce, R., and Shockley, W. (1957). Carrier Generation and Recombination in P-N Junctions and P-N Junction Characteristics. *Proceedings of the IRE*, 45(9) :1228–1243. (Cité en page 152.)
- [Salomon, 2013] Salomon, D. (2013). *Thèse : croissance, propriétés optiques et intégration d'hétérostructures radiales InGaN/GaN autour de fils auto-assembl s de GaN cr s sur saphir et silicium*. PhD thesis. (Cité en pages 44 et 110.)
- [Salomon et al., 2013] Salomon, D., Dussaigne, A., Lafossas, M., Durand, C., Bougerol, C., Ferret, P., and Eymery, J. (2013). Metal organic vapour-phase epitaxy growth of GaN wires on Si (111) for light-emitting diode applications. *Nanoscale research letters*, 8(1) :61. (Cité en pages 115 et 155.)
- [Sanchez-Garcia et al., 1998] Sanchez-Garcia, M., Calleja, E., Monroy, E., Sanchez, F. J., Calle, F., Muñoz, E., and Beresford, R. (1998). The effect of the III/V ratio and substrate temperature on the morphology and properties of GaN- and AlN-layers grown by molecular beam epitaxy on Si(1 1 1). *Journal of Crystal Growth*, 183(1-2) :23–30. (Cité en page 29.)
- [Schenk et al., 2008] Schenk, H. P. D., Borenstain, S. I., Berezin, a., Scho n, a., Cheifetz, E., Khatsevich, S., and Rich, D. H. (2008). Band gap narrowing and radiative efficiency of silicon doped GaN. *Journal of Applied Physics*, 103(10) :103502. (Cité en page 51.)
- [Schiavon et al., 2013] Schiavon, D., Binder, M., Peter, M., Galler, B., Drechsel, P., and Scholz, F. (2013). Wavelength-dependent determination of the recombination rate coefficients in single-quantum-well GaInN/GaN light emitting diodes. *Physica status solidi (b)*, 250(2) :283–290. (Cité en page 27.)
- [Schubert, 2009] Schubert, E. F. (2009). Physical Foundations of Solid-State Devices. In *Physical Foundations of Solid-State Devices*. (Cité en pages 51 et 71.)
- [Schubert et al., 2005] Schubert, E. F., Gessmann, T., and Kim, J. K. (2005). Light emitting diodes. In *Light emitting diodes*. (Cité en page 14.)
- [Schubert et al., 1997a] Schubert, E. F., Goepfert, I. D., Grieshaber, W., and Redwing, J. M. (1997a). Optical properties of Si-doped GaN. *Applied Physics Letters*, 71(7) :921. (Cité en page 53.)
- [Schubert et al., 1997b] Schubert, E. F., Goepfert, I. D., and Redwing, J. M. (1997b). Evidence of compensating centers as origin of yellow luminescence in GaN. *Applied Physics Letters*, 71(22) :3224. (Cité en page 48.)
- [Schuster et al., 2012] Schuster, F., Furtmayr, F., Zamani, R., Mag n, C., Morante, J. R., Arbiol, J., Garrido, J. A., and Stutzmann, M. (2012). Self-assembled GaN nanowires on diamond. *Nano letters*, 12(5) :2199–204. (Cité en page 31.)
- [Sekiguchi et al., 2010] Sekiguchi, H., Kishino, K., and Kikuchi, A. (2010). Emission color control from blue to red with nanocolumn diameter of InGaN/GaN nanocolumn arrays grown on same substrate. *Applied Physics Letters*, 96(23) :231104. (Cité en page 34.)
- [Seo et al., 2012] Seo, M. A., Yoo, J., Dayeh, S. A., Picraux, S. T., Taylor, A. J., and Prasankumar, R. P. (2012). Mapping carrier diffusion in single silicon core-shell nanowires with ultrafast optical microscopy. *Nano letters*, 12(12) :6334–8. (Cité en page 116.)
- [Shah et al., 2003] Shah, J. M., Li, Y.-L., Gessmann, T., and Schubert, E. F. (2003). Experimental analysis and theoretical model for anomalously high ideality factors ( $n \gg 2.0$ ) in AlGaIn/GaN p-n junction diodes. *Journal of Applied Physics*, 94(4) :2627. (Cité en page 152.)
- [Shan et al., 1996] Shan, W., Little, B. D., Fischer, A. J., Song, J. J., Goldenberg, B., Perry, W. G., Bremser, M. D., and Davis, R. F. (1996). Binding energy for the intrinsic excitons in wurtzite GaN. *Physical Review B*, 54(23) :16369. (Cité en page 47.)
- [Shen et al., 2007] Shen, Y. C., Mueller, G. O., Watanabe, S., Gardner, N. F., Munkholm, A., and Krames, M. R. (2007). Auger recombination in InGaIn measured by photoluminescence. *Applied Physics Letters*, 91(14) :141101. (Cité en pages 15 et 153.)
- [Shockley and Read, 1952] Shockley, W. and Read, W. (1952). Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Physical Review*, 87(5) :835–842. (Cité en pages 15 et 48.)
- [Shokhovets et al., 2008] Shokhovets, S., Ambacher, O., Meyer, B., and Gobsch, G. (2008). Anisotropy of the momentum matrix element, dichroism, and conduction-band dispersion relation of wurtzite semiconductors. *Physical Review B*, 78(3) :035207. (Cité en page 92.)

- [Siegle et al., 1997] Siegle, H., Kaczmarczyk, G., Filippidis, L., Litvinchuk, A. P., Hoffmann, A., and Thomsen, C. (1997). Zone-boundary phonons in hexagonal and cubic GaN. *Physical Review B*, 55(11) :7000–7004. (Cité en page 18.)
- [Simon et al., 2010] Simon, J., Protasenko, V., Lian, C., Xing, H., and Jena, D. (2010). Polarization-induced hole doping in wide-band-gap uniaxial semiconductor heterostructures. *Science*, 327(5961) :60–4. (Cité en page 23.)
- [Small et al., 2003] Small, J., Perez, K., and Kim, P. (2003). Modulation of Thermoelectric Power of Individual Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 91(25) :1–4. (Cité en page 91.)
- [Smith et al., 1995] Smith, M., Chen, G. D., Li, J. Z., Lin, J. Y., Jiang, H. X., Salvador, A., Kim, W. K., Aktas, O., Botchkarev, A., and Morkoc, H. (1995). Excitonic recombination in GaN grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 67(23) :3387. (Cité en page 47.)
- [Smith, 1993] Smith, R. S. (1993). Electrical characterization of GaAs materials and devices. *Advanced Materials*, 5(4) :314–315. (Cité en page 76.)
- [Song, 2009] Song, J. H. (2009). *Oxide and Nitride Semiconductors*, volume 12 of *Advances in Materials Research*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. (Cité en pages 47 et 48.)
- [Steigerwald et al., 1997] Steigerwald, D., Rudaz, S., Liu, H., Kern, R. S., Götz, W., and Fletcher, R. (1997). III–V Nitride semiconductors for high-performance blue and green light-emitting devices. *JOM*, 49(9) :18–23. (Cité en page 27.)
- [Stern et al., 2005] Stern, E., Cheng, G., Cimpoiasu, E., Klie, R., Guthrie, S., Klemic, J., Kretzschmar, I., Steinlauf, E., Turner-Evans, D., Broomfield, E., Hyland, J., Koudelka, R., Boone, T., Young, M., Sanders, A., Munden, R., Lee, T., Routenberg, D., and Reed, M. A. (2005). Electrical characterization of single GaN nanowires. *Nanotechnology*, 16(12) :2941–2953. (Cité en page 108.)
- [Stoica et al., 2008] Stoica, T., Sutter, E., Meijers, R. J., Debnath, R. K., Calarco, R., Lüth, H., and Gr tzmacher, D. (2008). Interface and wetting layer effect on the catalyst-free nucleation and growth of GaN nanowires. *Small*, 4(6) :751–4. (Cité en page 110.)
- [Storm et al., 2012] Storm, K., Halvardsson, F., Heurlin, M., Lindgren, D., Gustafsson, A., Wu, P. M., Monemar, B., and Samuelson, L. (2012). Spatially resolved Hall effect measurement in a single semiconductor nanowire. *Nature nanotechnology*, (October) :1–5. (Cité en pages 36, 37, 66, 70 et 116.)
- [Strite, 1992] Strite, S. (1992). GaN, AlN, and InN : A review. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 10(4) :1237. (Cité en pages 22, 88, 106 et 107.)
- [Stutzmann et al., 2001] Stutzmann, M., Ambacher, O., Eickhoff, M., Karrer, U., Lima Pimenta, A., Neuberger, R., Schalwig, J., Dimitrov, R., Schuck, P. J., and Grober, R. D. (2001). Playing with Polarity. *Physica Status Solidi (B)*, 228(2) :505–512. (Cité en page 19.)
- [Sugiyama et al., 2013] Sugiyama, T., Iida, D., Yasuda, T., Iwaya, M., Takeuchi, T., Kamiyama, S., and Akasaki, I. (2013). Extremely Low-Resistivity and High-Carrier-Concentration Si-Doped Al<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N. *Applied Physics Express*, 6(12) :121002. (Cité en page 87.)
- [Sumiya and Fuke, 2004] Sumiya, M. and Fuke, S. (2004). Review of polarity determination and control of GaN. *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductors*. (Cité en page 19.)
- [Suzuki et al., 1995] Suzuki, M., Uenoyama, T., and Yanase, A. (1995). First-principles calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN. *Physical Review B*, 52(11) :8132–8139. (Cité en pages 18 et 47.)
- [Svensson and Gardner, 2012] Svensson, C. and Gardner, N. (2012). Nanowire Sized Opto-Electronic Structure and Method for Modifying Selected Portions of Same. (Cité en page 156.)
- [Talin et al., 2008] Talin, A., L onard, F., Swartzentruber, B., Wang, X., and Hersee, S. (2008). Unusually Strong Space-Charge-Limited Current in Thin Wires. *Physical Review Letters*, 101(7) :1–4. (Cité en page 108.)
- [Talin et al., 2010] Talin, A. A., L onard, F., Katzenmeyer, A. M., Swartzentruber, B. S., Picraux, S. T., Toimil-Molares, M. E., Cederberg, J. G., Wang, X., Hersee, S. D., and Rishinaramangalum, A. (2010). Transport characterization in nanowires using an electrical nanoprobe. *Semiconductor Science and Technology*, 25(2) :24015. (Cité en page 60.)
- [Tang and Webb, 1999] Tang, H. and Webb, J. B. (1999). Growth of high mobility GaN by ammonia-molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 74(16) :2373. (Cité en pages 51 et 52.)

- [Tchoulfian et al., 2013a] Tchoulfian, P., Donatini, F., Levy, F., Amstatt, B., Dussaigne, A., Ferret, P., Bustarret, E., and Pernot, J. (2013a). Thermoelectric and micro-Raman measurements of carrier density and mobility in heavily Si-doped GaN wires. *Applied Physics Letters*, 103(20) :202101. (Cité en pages 3, 83 et 108.)
- [Tchoulfian et al., 2013b] Tchoulfian, P., Donatini, F., Levy, F., Amstatt, B., Ferret, P., and Pernot, J. (2013b). High conductivity in Si-doped GaN wires. *Applied Physics Letters*, 102(12) :122116. (Cité en page 3.)
- [Tchoulfian et al., 2014] Tchoulfian, P., Donatini, F., Levy, F., Dussaigne, A., Ferret, P., and Pernot, J. (2014). Direct imaging of p-n junction in core-shell GaN wires. *Nano letters*, 14(6) :3491–8. (Cité en page 4.)
- [Tessarek et al., 2013] Tessarek, C., Bashouti, M., Heilmann, M., Dieker, C., Knoke, I., Spiecker, E., and Christiansen, S. (2013). Controlling morphology and optical properties of self-catalyzed, mask-free GaN rods and nanorods by metal-organic vapor phase epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 114(14) :144304. (Cité en page 110.)
- [Tessarek et al., 2014] Tessarek, C., Heilmann, M., Butzen, E., Haab, a., Hardtdegen, H., Dieker, C., Spiecker, E., and Christiansen, S. (2014). The Role of Si during the Growth of GaN Micro- and Nanorods. *Crystal Growth & Design*, 14(3) :1486–1492. (Cité en page 110.)
- [Tripathy et al., 2002] Tripathy, S., Chua, S. J., Chen, P., and Miao, Z. L. (2002). Micro-Raman investigation of strain in GaN and Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN heterostructures grown on Si(111). *Journal of Applied Physics*, 92(7) :3503. (Cité en pages 99, 101 et 102.)
- [Tsao et al., 2014] Tsao, J., Crawford, M. H., Coltrin, M. E., Fischer, A., Koleske, D. D., Subramania, G. S., Wang, G. T., Wierer, J. J., and Karlicek, R. F. (2014). Toward Smart and Ultra-efficient Solid-State Lighting. *Advanced Optical Materials*. (Cité en pages 9, 13 et 28.)
- [Vallett et al., 2010] Vallett, A. L., Minassian, S., Kaszuba, P., Datta, S., Redwing, J. M., and Mayer, T. S. (2010). Fabrication and characterization of axially doped silicon nanowire tunnel field-effect transistors. *Nano letters*, 10(12) :4813–8. (Cité en page 37.)
- [Van de Walle, 1998] Van de Walle, C. (1998). Theory of doping and defects in III–V nitrides. *Journal of Crystal Growth*, 189-190(1-2) :505–510. (Cité en page 22.)
- [Vanzi et al., 2013] Vanzi, M., Podda, S., Musu, E., and Cao, R. (2013). XEBIC at the Dual Beam. *Microelectronics Reliability*, 53(9-11) :1399–1402. (Cité en page 120.)
- [Verzellesi et al., 2013] Verzellesi, G., Saguatti, D., Meneghini, M., Bertazzi, F., Goano, M., Meneghesso, G., and Zanoni, E. (2013). Efficiency droop in InGaN/GaN blue light-emitting diodes : Physical mechanisms and remedies. *Journal of Applied Physics*, 114(7) :071101. (Cité en page 26.)
- [Vijayaraghavan et al., 2011] Vijayaraghavan, A., Timmermans, M., Grigoras, K., Nasibulin, A. G., Kauppinen, E. I., and Krupke, R. (2011). Imaging conduction pathways in carbon nanotube network transistors by voltage-contrast scanning electron microscopy. *Nanotechnology*, 22(26) :265715. (Cité en page 135.)
- [Volotsenko et al., 2010] Volotsenko, I., Molotskii, M., Barkay, Z., Marczewski, J., Grabiec, P., Jaroszewicz, B., Meshulam, G., Grunbaum, E., and Rosenwaks, Y. (2010). Secondary electron doping contrast : Theory based on scanning electron microscope and Kelvin probe force microscopy measurements. *Journal of Applied Physics*, 107(1) :014510. (Cité en pages 135 et 136.)
- [Vurgaftman and Meyer, 2003] Vurgaftman, I. and Meyer, J. R. (2003). Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 94(6) :3675. (Cité en pages 19 et 20.)
- [Vurgaftman et al., 2001] Vurgaftman, I., Meyer, J. R., and Ram-Mohan, L. R. (2001). Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys. *Journal of Applied Physics*, 89(11) :5815. (Cité en page 20.)
- [Wagner and Ellis, 1964] Wagner, R. S. and Ellis, W. C. (1964). Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, 4(5) :89. (Cité en pages 29 et 110.)
- [Wallace et al., 2014] Wallace, M. J., Edwards, P. R., Kappers, M. J., Hopkins, M. A., Oehler, F., Sivaraya, S., Allsopp, D. W. E., Oliver, R. A., Humphreys, C. J., and Martin, R. W. (2014). Bias dependence and correlation of the cathodoluminescence and electron beam induced current from an InGaN/GaN light emitting diode. *Journal of Applied Physics*, 116(3) :033105. (Cité en page 120.)

- [Waltreit et al., 2000] Waltreit, P., Brandt, O., Trampert, A., Grahn, H. T., Menniger, J., Ramsteiner, M., Reiche, M., and Ploog, K. H. (2000). Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes. *Nature*, 406(6798) :865–868. (Cité en page 32.)
- [Wang et al., 2005] Wang, D., Tin, C. C., Williams, J. R., Park, M., Park, Y. S., Park, C. M., Kang, T. W., and Yang, W. C. (2005). Raman characterization of electronic properties of self-assembled GaN nanorods grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 87(24) :242105. (Cité en page 101.)
- [Wang et al., 2008] Wang, L., Li, H., Xi, G., Jiang, Y., Zhao, W., Han, Y., and Luo, Y. (2008). Effect of p–n Junction Location on Characteristics of InGaN/GaN Multiple-Quantum-Well Light-Emitting Diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(9) :7101–7103. (Cité en page 146.)
- [Wang et al., 2013] Wang, X., Jahn, U., Ledig, J., Wehmann, H.-H., Mandl, M., Stra burg, M., and Waag, A. (2013). The MOVPE growth mechanism of catalyst-free self-organized GaN columns in H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> carrier gases. *Journal of Crystal Growth*, 384 :61–65. (Cité en page 30.)
- [Wei et al., 2014] Wei, X., Zhao, L., Wang, J., Zeng, Y., and Li, J. (2014). Characterization of nitride-based LED materials and devices using TOF-SIMS. *Surface and Interface Analysis*. (Cité en page 146.)
- [Welker, 1952] Welker, H. (1952). *Z. Naturforsch.* 7a(744). (Cité en page 6.)
- [Werner et al., 2009] Werner, F., Limbach, F., Carsten, M., Denker, C., Malindretos, J., and Rizzi, A. (2009). Electrical conductivity of InN nanowires and the influence of the native indium oxide formed at their surface. *Nano letters*, 9(4) :1567–71. (Cité en pages 35, 36 et 82.)
- [Wetzel et al., 1996] Wetzel, C., Walukiewicz, W., and Ager, J. W. (1996). Electron-Phonon Scattering in Si-Doped GaN. *MRS Proceedings*, 72. (Cité en pages 101 et 104.)
- [Wieneke et al., 2013] Wieneke, M., Witte, H., Lange, K., Feneberg, M., Dadgar, A., Bl asing, J., Goldhahn, R., and Krost, A. (2013). Ge as a surfactant in metal-organic vapor phase epitaxy growth of a-plane GaN exceeding carrier concentrations of 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>. *Applied Physics Letters*, 103(1) :012103. (Cité en pages 87, 106 et 107.)
- [Wierer et al., 2001] Wierer, J. J., Steigerwald, D. A., Krames, M. R., O’Shea, J. J., Ludowise, M. J., Christenson, G., Shen, Y.-C., Lowery, C., Martin, P. S., Subramanya, S., Götz, W., Gardner, N. F., Kern, R. S., and Stockman, S. A. (2001). High-power AlGaInN flip-chip light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 78(22) :3379. (Cité en page 13.)
- [Wilson, 1965] Wilson, A. H. (1965). *The Theory of Metals*, volume 0. Cambridge Univ. Pr.19. (Cité en pages 75 et 76.)
- [Wolos et al., 2011] Wolos, A., Wilamowski, Z., Piersa, M., Strupinski, W., Lucznik, B., Grzegory, I., and Porowski, S. (2011). Properties of metal-insulator transition and electron spin relaxation in GaN :Si. *Physical Review B*, 83(16) :1–8. (Cité en pages 70, 71, 86, 87, 88, 106, 107 et 131.)
- [Wu et al., 2012] Wu, P. M., Paschoal, W., Kumar, S., Borschel, C., Ronning, C., Canali, C., Samuelson, L., Pettersson, H., and Linke, H. (2012). Thermoelectric Characterization of Electronic Properties of GaMnAs Nanowires. *Journal of Nanotechnology*, 2012 :1–5. (Cité en page 89.)
- [Wu et al., 1998] Wu, X. H., Elsass, C. R., Abare, A., Mack, M., Keller, S., Petroff, P. M., DenBaars, S. P., Speck, J. S., and Rosner, S. J. (1998). Structural origin of V-defects and correlation with localized excitonic centers in InGaN/GaN multiple quantum wells. *Applied Physics Letters*, 72(6) :692. (Cité en page 110.)
- [Yacobi and Holt, 1990] Yacobi, B. G. and Holt, D. B. (1990). *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*. Springer US, Boston, MA. (Cité en page 48.)
- [Yang et al., 1999] Yang, H. C., Lin, T. Y., Huang, M. Y., and Chen, Y. F. (1999). Optical properties of Si-doped GaN films. *Journal of Applied Physics*, 86(11) :6124. (Cité en page 50.)
- [Yang et al., 2010] Yang, P., Yan, R., and Fardy, M. (2010). Semiconductor nanowire : what’s next? *Nano letters*, 10(5) :1529–36. (Cité en page 29.)
- [Yoshida, 1983] Yoshida, S. (1983). Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates. *Applied Physics Letters*, 42(5) :427. (Cité en page 17.)

- [Yoshikawa et al., 1999] Yoshikawa, M., Kunzer, M., Wagner, J., Obloh, H., Schlotter, P., Schmidt, R., Herres, N., and Kaufmann, U. (1999). Band-gap renormalization and band filling in Si-doped GaN films studied by photoluminescence spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 86(8) :4400. (Cité en pages 51 et 52.)
- [Young et al., 2000] Young, D. L., Coutts, T. J., Kaydanov, V. I., Gilmore, A. S., and Mulligan, W. P. (2000). Direct measurement of density of states effective mass and scattering parameter in transparent conducting oxides using second-order transport phenomena. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 18(6) :2978. (Cité en page 76.)
- [Yu et al., 2013] Yu, L., Rigutti, L., Tchernycheva, M., Misra, S., Foldyna, M., Picardi, G., and Roca i Cabarrocas, P. (2013). Assessing individual radial junction solar cells over millions on VLS-grown silicon nanowires. *Nanotechnology*, 24(27) :275401. (Cité en pages 37, 38 et 121.)
- [Zhong et al., 2003] Zhong, Z., Qian, F., Wang, D., and Lieber, C. M. (2003). Synthesis of p-Type Gallium Nitride Nanowires for Electronic and Photonic Nanodevices. *Nano Letters*, 3(3) :343–346. (Cité en page 30.)
- [Zhou et al., 2013] Zhou, X., Lu, M.-Y., Lu, Y.-J., Gwo, S., and Gradecak, S. (2013). Correlation of doping, structure, and carrier dynamics in a single GaN nanorod. *Applied Physics Letters*, 102(25) :253104. (Cité en page 119.)
- [Zhu et al., 2013] Zhu, D., Wallis, D. J., and Humphreys, C. J. (2013). Prospects of III-nitride optoelectronics grown on Si. *Reports on progress in physics. Physical Society (Great Britain)*, 76(10) :106501. (Cité en page 25.)
- [Zimmler et al., 2008] Zimmler, M. A., Stichtenoth, D., Ronning, C., Yi, W., Narayanamurti, V., Voss, T., and Capasso, F. (2008). Scalable fabrication of nanowire photonic and electronic circuits using spin-on glass. *Nano letters*, 8(6) :1695–9. (Cité en page 66.)
- [Zissis, 2012] Zissis, G. (2012). Diodes électroluminescentes LED pour l'éclairage - Panorama et tendances technologiques. 33(0). (Cité en page 10.)
- [Zuev et al., 2010] Zuev, Y. M., Lee, J. S., Galloy, C., Park, H., and Kim, P. (2010). Diameter dependence of the transport properties of antimony telluride nanowires. *Nano letters*, 10(8) :3037–40. (Cité en pages 37 et 89.)



## Propriétés électriques, optiques et électro-optiques de microfils GaN pour la réalisation de LEDs.

Ce travail de thèse porte sur la caractérisation à l'échelle du fil unique des propriétés de fils GaN de taille micrométrique ( $\mu$ fil), en vue du développement d'une technologie de diodes électroluminescentes (LEDs) à base d'une assemblée de  $\mu$ films GaN obtenus par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques. Chaque  $\mu$ fil est lui-même une LED constituée d'un cœur de type n et d'une coquille de type p, entre lesquels est insérée une zone active composée de multi-puits quantiques InGaN/GaN. En premier lieu, les propriétés électriques des différentes régions du cœur de type n ont été analysées par des mesures de résistivité à l'échelle du fil unique. Le  $\mu$ fil GaN:Si fortement dopé possède une conductivité électrique jamais rapportée dans le cas de couches planaires comparables. Une approche originale combinant une mesure de résistivité et de propriétés thermoélectriques a alors été développée pour séparer les contributions de la densité d'électrons et de leur mobilité à température ambiante dans ces  $\mu$ films. Des mesures optiques résolues spatialement de cathodoluminescence (CL) et  $\mu$ Raman confirment ces valeurs de densités d'électrons. Une seconde partie détaille une étude résolue spatialement des jonctions p-n cœur-coquille par des techniques à base d'un faisceau électronique. Sur un  $\mu$ fil clivé, la jonction tridimensionnelle (axiale et radiale) existante dans ces structures est mise en évidence par une cartographie du champ électrique (courant induit par faisceau électronique, EBIC) ou du potentiel électrostatique (contraste de tension des électrons secondaires). Ces techniques renseignent alors sur les niveaux de dopage donneur et accepteur et les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires à proximité de la jonction. La cartographie EBIC décrit également l'état d'activation des dopants Mg dans la coquille p-GaN:Mg. Finalement, la combinaison de mesures EBIC et CL avec une étude des propriétés électro-optiques d'un  $\mu$ fil LED, fournit des voies d'optimisation pour la réalisation de LEDs à base de  $\mu$ films plus efficaces.

**Mots clés :**  $\mu$ films, GaN, jonction p-n cœur-coquille, dopage, mobilité, LED, EBIC

---

## Electrical, optical, and electro-optical properties of GaN microwires for the fabrication of LEDs.

This thesis deals with the characterization of GaN microwires ( $\mu$ wires) at the single wire level, toward the development of a light-emitting diode (LED) technology based on an ensemble of standing GaN  $\mu$ wires grown by metal organic vapour phase epitaxy. Each  $\mu$ wire is actually an LED consisting of a n-type core and a p-type shell, between which an InGaN/GaN multi-quantum well active region is inserted. First, the electrical properties of the different parts of the n-type core were determined using resistivity measurements at the single wire level. The GaN:Si  $\mu$ wire exhibits conductivity values never reported by the planar layer counterparts. An original technique combining resistivity and thermoelectric measurements was developed to infer the electron density and mobility in these  $\mu$ wires. Spatially resolved optical measurements such as cathodoluminescence (CL) and  $\mu$ Raman confirmed the electron density values. The second part describes a spatially resolved study of the core-shell p-n junction using electron beam probing techniques. On a cleaved wire, the tridimensional (axial and radial) junction was highlighted by mapping the electric field (electron beam induced current, EBIC) or the electrostatic potential (secondary electron voltage contrast). These techniques yielded the donor and acceptor doping levels as well as the minority carriers diffusion lengths in the vicinity of the junction. EBIC mapping also provided the activation state of Mg dopants in the p-GaN:Mg shell. Finally, a study of the electro-optical properties of a single  $\mu$ wire LED, combined with EBIC and CL measurements, paves the way to the fabrication of more efficient  $\mu$ wire-based LED.

**Keywords :**  $\mu$ wire, GaN, core-shell p-n junction, doping, mobility, LED, EBIC