



**HAL**  
open science

# Analyse de la structure locale et propriétés optiques de semiconducteurs nitrures pour le développement des diodes électroluminescentes efficaces au-delà du vert.

Nicolas Chery

## ► To cite this version:

Nicolas Chery. Analyse de la structure locale et propriétés optiques de semiconducteurs nitrures pour le développement des diodes électroluminescentes efficaces au-delà du vert.. Physique [physics]. Normandie Université, 2018. Français. NNT : 2018NORMC265 . tel-02156758

**HAL Id: tel-02156758**

**<https://theses.hal.science/tel-02156758>**

Submitted on 14 Jun 2019

**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.



Normandie Université

## THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **PHYSIQUE**

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

**Analyse de la structure locale et propriétés optiques de semiconducteurs nitrures pour le développement des diodes électroluminescentes efficaces au-delà du vert.**

Présentée et soutenue par  
**Nicolas CHERY**

**Thèse soutenue publiquement le 14/12/2018  
devant le jury composé de**

Mme MARIA TCHERNYCHEVA	Directeur de recherche, Université Paris-Saclay	Rapporteur du jury
M. PHILIPPE VERMAUT	Maître de conférences HDR, Chimie ParisTech	Rapporteur du jury
M. JUN CHEN	Professeur des universités, UNIVERSITE CAEN NORMANDIE	Membre du jury
M. BENJAMIN DAMILANO	Chargé de recherche, CRHEA-CNRS	Membre du jury
M. MATHIEU KOCIK	Directeur de recherche, UNIVERSITE PARIS 11 PARIS-SUD	Président du jury
M. MARCO SCHOWALTER	Senior scientist, Université de Bremen - Allemagne	Membre du jury
M. PIERRE RUTERANA	Directeur de recherche au CNRS, 14 ENSI de Caen	Directeur de thèse
Mme MAGALI MORALES	Maître de conférences, UNIVERSITE CAEN NORMANDIE	Co-directeur de thèse

**Thèse dirigée par PIERRE RUTERANA et MAGALI MORALES, Centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique (Caen)**



UNIVERSITÉ  
CAEN  
NORMANDIE





# Remerciements

---

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire CIMAP (Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique), elle s'est inscrite dans le projet APODEV soutenu par la région Normandie et le LABEX GANEX. Je remercie mes Directeurs de thèse Magali MORALES et Pierre RUTERANA pour leurs suggestions et conseils tout au long de ces trois années.

Mes remerciements les plus sincères vont à Madame Maria TCHERNYCHEVA et Monsieur Philippe VERMAUT qui ont bien voulu être rapporteurs pour mon travail, ainsi que Messieurs Benjamin DAMILANO, Jun CHEN, Marco SCHOWALTER et Mathieu KOCIAK qui ont accepté de juger mon travail en tant que membres du jury.

J'aimerais remercier Albert MINJ pour son aide précieuse et les réponses qu'il m'a apportées durant cette thèse ; Marie-Pierre CHAUVAT qui m'a appris la préparation des échantillons pour TEM et qui a assuré la réalisation des coupes FIB. Les partenaires du projet APODEV ont toute ma reconnaissance, spécialement Thi-Huong NGO et Bernard GIL du Laboratoire L2C (Charles Coulomb) pour la photoluminescence et Benjamin DAMILANO du Laboratoire CRHEA (centre de recherche sur l'hétéro-épitaxie et ses applications) qui est à l'origine de la croissance des échantillons de cette étude, ainsi que de leurs analyses par AFM.

Un grand merci à toutes les personnes qui m'ont suivi tous les jours particulièrement du point de vue personnel. Elles m'ont grandement soutenu et c'est en partie grâce à elles que j'en suis arrivé à ce point. Je citerai Delphine et Philippe MARIE, Julie DOUADY, Emmanuelle JACQUET.

Pour finir, j'aimerais remercier ma famille et tous mes amis: Gérard et Nicole mes parents; Hichem, Jennifer, Charlène, Elen, Farah, Siqian, Clément D., Delphine V.L., ... La liste est longue, je pense à toutes ces autres personnes qui se reconnaîtront. Merci à tous pour ces agréables moments : vos soutiens ont été précieux durant ces trois années de thèse.





# Table des matières

---

<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>I</b>
<b>TABLE DES MATIERES .....</b>	<b>III</b>
<b>RESUME .....</b>	<b>1</b>
<b>TABLE DES ABREVIATIONS .....</b>	<b>5</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>6</b>
<b>CHAPITRE I. PROPRIÉTÉS DES SEMICONDUCTEURS III-V.....</b>	<b>10</b>
1. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE .....	10
2. CHAMP ÉLECTRIQUE INTERNE .....	12
I. Polarisation spontanée.....	12
II. Polarisation piézoélectrique.....	12
3. PROPRIÉTÉS DES PUIITS QUANTIQUES .....	13
4. DÉFAUTS DE STRUCTURE DANS LES COMPOSÉS III-N.....	14
I. Défauts ponctuels.....	14
II. Dislocations.....	14
III. Défauts plans .....	16
<b>CHAPITRE II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>19</b>
1. TECHNIQUE DE CROISSANCE PAR MOVPE .....	19
2. PHOTOLUMINESCENCE (PL) .....	20
3. MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE (AFM) .....	21
4. DIFFRACTION DES RAYONS X (XRD).....	22
I. Conditions de Laue et réseau réciproque .....	23
II. Type de scans et cartographie du noeud du réseau réciproque.....	25
5. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS POUR LA MICROSCOPIE .....	29

I.	Préparation conventionnelle.....	29
II.	Préparation par FIB.....	31
6.	MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION (TEM) .....	33
I.	Type de microscopes .....	33
II.	Imagerie.....	34
7.	EVALUATION DE LA COMPOSITION PAR LE CONTRASTE D'IMAGE .....	38

### **CHAPITRE III. COMPOSITION EN INDIUM DANS LES Puits QUANTIQUES INGAN/GAN ..45**

1.	INTRODUCTION.....	45
2.	CARACTÉRISATION PAR STEM-HAADF .....	47
3.	LIMITATIONS DANS LA DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION .....	49
4.	CORRÉLATION ENTRE LA PHOTOLUMINESCENCE ET LA COMPOSITION EN INDIUM CALCULÉE DANS LES Puits QUANTIQUES INGAN/GAN .....	54
5.	RÉSUMÉ.....	60

### **CHAPITRE IV. DEFAUTS DANS LES Puits QUANTIQUES INGAN/GAN .....62**

<b>I.</b>	<b>DEFAUTS EXTRINSEQUES.....</b>	<b>62</b>
1.	INTRODUCTION.....	62
2.	ECHANTILLONS .....	63
3.	OBSERVATIONS MEB ET TEM .....	65
4.	RÉSUMÉ.....	72
<b>II.</b>	<b>DEFAUTS INTRINSEQUES .....</b>	<b>73</b>
1.	INTRODUCTION.....	73
2.	ECHANTILLONS .....	74
3.	PHOTOLUMINESCENCE .....	75
4.	MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE .....	76
5.	MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION .....	77
6.	RÉSUMÉ.....	91

<b>CHAPITRE V. COUCHES ALGAN COMPENSATRICES DE CONTRAINTE.....</b>	<b>92</b>
1. INTRODUCTION.....	92
2. ECHANTILLONS .....	93
3. PHOTOLUMINESCENCE .....	94
4. MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE .....	95
5. DIFFRACTION DES RAYONS X EN HAUTE RÉOLUTION .....	95
6. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION.....	100
7. RÉSUMÉ.....	103
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>105</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>108</b>
<b>PUBLICATIONS ET CONTRIBUTIONS SCIENTIFIQUES.....</b>	<b>116</b>

## Résumé

---

### **Les Semiconducteurs III-V**

Les semiconducteurs AlN, GaN et InN ont des bandes interdites directes de 6.2 eV, 3.39 eV et 0.65 eV, respectivement. Par conséquent, les alliages AlGaN, InGaN et AlInN associés peuvent recouvrir le spectre de longueur d'onde visible en passant de l'ultra-violet (UV) lointain au proche infrarouge (IR). Si on considère les autres semi-conducteurs III-V comme les III-As et III-P, ils ne couvrent qu'un spectre allant de l'IR au jaune. D'autre part, ces nitrures III-V ont une très grande stabilité de par leurs propriétés physico-chimiques. Ainsi, des dispositifs à base de ces matériaux sont susceptibles de fonctionner sous hautes températures ou forts courants. Ils sont donc de très bons candidats pour la fabrication de composants avec de nombreuses applications dans les domaines civil et militaire. Ils sont notamment employés dans la fabrication des diodes électroluminescentes (LED pour « light emitting diodes »), dans l'électronique de puissance, etc... En effet, les LEDs (Prix Nobel de Physique 2014, Nakamura, Akasaki et Amano) et les lasers bleus à base de GaN de très grande efficacité sont utilisés et disponibles sur le marché pour tous types d'éclairage. Néanmoins, de nombreux problèmes subsistent de par la croissance épitaxiale de ces matériaux sous forme de couches minces sur des substrats. La contrainte engendrée entre la couche et le substrat entraîne une grande densité de défauts cristallins qui peuvent dégrader et réduire la qualité des dispositifs. Plus particulièrement, il reste des enjeux technologiques de taille comme la fabrication de sources de lumière blanche de haute efficacité sans recours à l'utilisation de phosphore émettant dans le jaune.

Les premiers rapports concluants sur les croissances du GaN et de l'InGaN ont été publiés dans les années 70, la croissance du GaN se faisait par HVPE (« hybride vapeur phase epitaxy ») et celle de l'InGaN par EBEP (« electron beam excited plasma »). Cependant, la réalisation de couches InGaN de haute qualité n'était pas réalisable avant les années 1980, la raison étant liée à la difficulté de croissance de l'InN qui a une pression de vapeur si élevée qu'à des températures de croissance typique du GaN (autour de 1000 °C), il y aurait désorption de l'InN. Le problème était de taille, puisque l'utilisation de températures de croissance plus basses produit une

qualité de cristal médiocre avec de nombreux défauts et l'incorporation d'impuretés. Depuis, les techniques de croissance plus modernes ont été développées pour le GaN qui a été déposé sur substrat de saphir par épitaxie en phase vapeur d'organométallique MOVPE (« metal organic vapour phase epitaxy »), cette technique permet de former des couches minces d'InGaN/GaN de très bonne qualité.

Les premières LEDs fabriquées dans les années 90 affichaient une efficacité proche de 70 %. Elles comportaient un faible taux d'indium dans la couche d'InGaN déposée sur des couches AlN et GaN et émettaient dans le bleu visible. Leurs efficacités sont reliées à la distribution des atomes d'indium dans les couches qui est inhomogène et forme des états localisés pour la recombinaison radiative entre les électrons et les trous. Pour aller plus loin, il fallait augmenter le taux d'indium dans les couches  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  typiquement jusqu'à 30 % pour avoir l'émission voulue dans le spectre visible. Cependant, beaucoup de chercheurs ont vu l'efficacité diminuée drastiquement lorsqu'ils augmentaient le taux d'indium dans ces couches. Cet effet est relié à la grande différence des paramètres de maille entre InN et GaN provoquant ainsi une relaxation de la contrainte par la formation de défauts qui sont des centres de recombinaison non-radiatifs.

### **Objectifs**

Ce travail a été effectué dans le cadre du projet APODEV (« Analyse de la structure locale et Propriétés Optiques de semiconducteurs nitrures pour le développement des Diodes Electroluminescentes efficaces au-delà du Vert pour l'économie d'énergie électrique ») en collaboration avec les Laboratoires L2C pour les analyses par photoluminescence et le CRHEA pour l'élaboration des échantillons. Dans cette thèse centrée sur la caractérisation par microscopie électronique en transmission (TEM « transmission electron microscopy ») des hétérostructures InGaN/GaN, les mécanismes de croissance et de formation des défauts ont été étudiés et la composition locale de ces alliages a été déterminée dans le but de participer à l'optimisation de leurs propriétés optoélectroniques.

Au cours de ce travail, l'analyse de la structure des défauts et des propriétés optiques de ces alliages a été menée grâce à une étude détaillée des couches minces

par microscopie en corrélation avec les paramètres de croissance. Ainsi, la qualité des puits quantiques InGaN a été étudiée et différents types de défauts ont été mis en évidence. La composition locale en indium dans les puits quantiques a été déterminée par l'analyse quantitative des contrastes d'images en haute résolution par STEM-HAADF (« scanning transmission electron microscopy with high angle annular dark field »). Les résultats ont montré une relation entre les fluctuations de composition en indium avec les épaisseurs et les compositions des puits quantiques. De plus, plusieurs types de défauts ont été observés et caractérisés suivant le point d'origine de leurs formations relié soit au substrat c'est-à-dire extrinsèquement au puit quantique, soit intrinsèquement via la relaxation de la contrainte liée à la composition des hétérostructures.

### **Sommaire**

*Ce manuscrit se décompose en 5 chapitres regroupant les résultats les plus importants obtenus durant ce travail :*

Le **chapitre 1** présente les propriétés physicochimiques des semiconducteurs III-V: les structures cristallographiques, polarisations spontanées et l'effet piézoélectrique. Par la suite, les hétérostructures sous forme de puits quantiques et la photoluminescence induite sont présentées. Enfin, les principales formations de défauts cristallographiques que nous pouvons rencontrer dans ce type de structure sont discutées.

Le **chapitre 2** présente les techniques de croissance et de caractérisations utilisées dans le cadre de ce projet. La croissance des échantillons est réalisée par MOVPE et les topographies des échantillons ont été étudiées avec la microscopie à force atomique (AFM pour « atomic force microscopy »). Dans un second temps, la caractérisation par diffraction des rayons X qui a permis de calculer la relaxation des puits quantiques est présentée. Puis, nous énoncerons les différentes techniques de préparation des lames minces pour la microscopie électronique en transmission. Enfin, la technique de microscopie électronique en transmission en haute résolution est abordée car cette technique est la technique de caractérisation principale des défauts et des compositions des hétérostructures InGaN/GaN dans cette thèse.

Le **chapitre 3** expose les résultats sur la composition en indium dans les puits quantiques InGaN/GaN. L'analyse de possibles fluctuations est menée par la méthode

de STEM-évaluation qui consiste à calculer les compositions des éléments en quantifiant les contrastes des images HAADF-STEM. Enfin, une corrélation entre les cartographies de concentrations d'indium et la photoluminescence des échantillons est proposée.

Le **chapitre 4** décrit les différents défauts rencontrés et caractérisés dans les hétérostructures InGaN/GaN. Ils se divisent en deux catégories : les dislocations/pinholes et les défauts en forme de domaines suivant les deux types de formations de ceux-ci : extrinsèque ou intrinsèque respectivement par rapport aux puits quantiques d'InGaN.

Le **chapitre 5** regroupe les résultats obtenus lors de l'utilisation de couches compensatrices de contraintes de type AlGaN en ajout aux puits quantiques InGaN/GaN. Une étude par diffraction des rayons X en haute résolution couplée à celle par microscopie électronique en transmission a mis en évidence les corrélations entre la relaxation de la contrainte dans et hors plan des multicouches et la formation de défauts dans ces dernières.



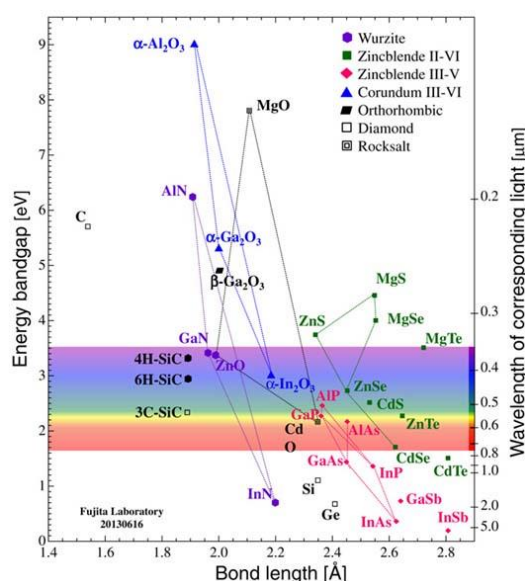
## Liste des abréviations

---

AFM	Atomic Force Microscope (Microscope à force atomique)
CS	Cross Section (Vue transverse)
FIB	Focused ion beam
HAADF	High angle annular dark field
IR	Infra-rouge
LED	Light Emitting Diode (Diode électroluminescente)
MOVPE	Metalorganic vapor phase epitaxy
PIPS	Precision Ion Polishing System
PL	Photoluminescence
PV	Plan View (Vue plane)
QW	Quantum Well (Puit quantique)
SC	Semiconducteur
SEM	Scanning Electron Microscope (Microscopie électronique à balayage)
STEM	Scanning Transmission Electron Microscope (Microscope électronique en transmission à balayage)
TD	Threading Dislocation (Dislocations traversantes)
TEM	Transmission Electron Microscope (Microscope électronique en transmission)
UV	Ultraviolet

## Introduction

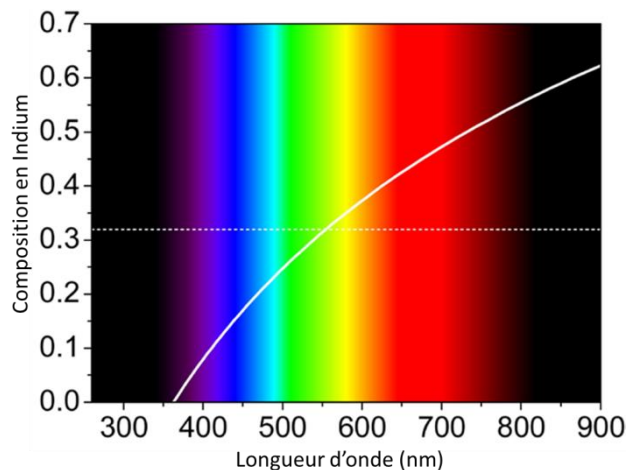
Le groupe III-V des semiconducteurs (SC) à base d'Aluminium (Al), Gallium (Ga) et Indium (In) a été étudié depuis les années 1950 [1]. AlN, GaN et InN ont des bandes interdites directes de 6.2 eV, 3.3 eV et 0.7 eV respectivement [2]. Les alliages associés peuvent couvrir théoriquement une gamme spectrale allant de l'UV lointain au proche IR en balayant le spectre visible. C'est donc une famille unique pour les applications optoélectroniques en comparaison des autres matériaux semiconducteurs (Fig. 1).



*Figure 1: Bandes interdites des semiconducteurs en fonction des longueurs de liaison [3]*

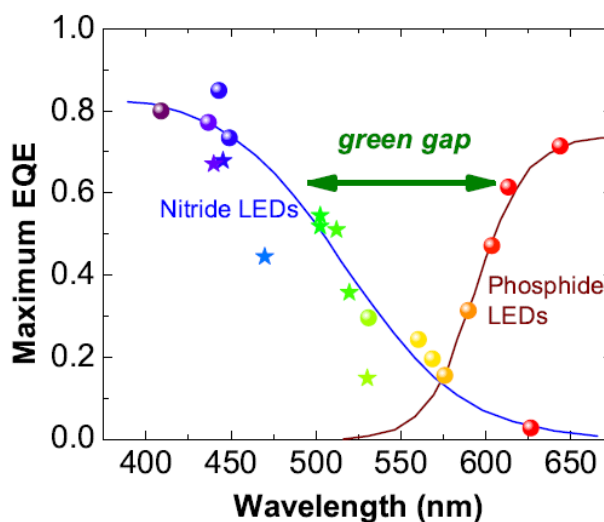
D'autre part, ces composés binaires ont une énergie de liaison très élevée conduisant à de grandes stabilités thermique et chimique qui peuvent être utilisés dans de nombreuses applications militaires, électroniques et plus particulièrement dans le domaine de l'éclairage pour la fabrication des LEDs. En effet, le marché des LEDs bleues est déjà très développé avec l'utilisation du GaN par certains grands groupes d'industries très connus. Il reste cependant un défi principal concernant les hétérostructures composées d'InGaN/GaN : la production de lumière blanche en s'affranchissant du Phosphore car il entraîne une perte d'efficacité de photoluminescence. Les dernières LEDs fabriquées ayant une efficacité proche de 80 % comportent un faible taux d'indium dans les couches d'InGaN déposées sur des couches d'AlN et de GaN, et émettent dans le bleu proche UV-visible. Pour aller plus

loin dans les longueurs d'onde, il faut augmenter le taux d'indium dans les couches  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  typiquement jusqu'à 30 % pour avoir l'émission verte voulue dans le spectre visible (Fig. 2).



*Figure 2: Teneur en indium en fonction de la longueur d'onde d'émission correspondant à l'énergie de bande interdite [4]*

Cependant, l'efficacité quantique diminue drastiquement lorsque le taux d'indium augmente dans ces couches (Fig. 3) [5].



*Figure 3: Efficacité quantique externe des LEDs en fonction de la longueur d'onde, problème du gap vert*

L'un des effets est relié à la trop grande différence de paramètres de maille entre l'InN et le GaN provoquant ainsi une relaxation de la contrainte par la formation de défauts. Ces derniers sont connus pour être des centres non-radiatifs faisant ainsi décroître l'efficacité de photoluminescence [6]. D'autres effets peuvent contribuer à

cette chute de l'efficacité comme des fluctuations de composition en indium dans les puits quantiques [5] ou encore l'augmentation du champ électrique interne dans la couche active [7].

Depuis, le nombre de publications et de recherches sur ce domaine ne cessent d'augmenter étant donné le fort potentiel de ce type de matériau. En effet, si ce matériau pouvait émettre efficacement au-delà du vert, de nombreuses applications pour l'économie d'énergie pourraient se développer telles que: le changement de toutes les LEDs existantes pour une économie sur l'électricité liée à l'éclairage aussi bien domestique que pour l'éclairage public ou les voitures, mais également utiliser des sources de lumière blanche de haute efficacité pour améliorer le rendement des cultures en serre [8].

Cependant, la réalisation de telles couches d'InGaN/GaN de haute qualité reste un challenge expérimental. La raison principale est reliée à la difficulté de croissance de l'InN qui se fait à 500 °C et qui a une pression de vapeur trop élevée pendant la croissance du GaN qui se fait autour de 1000 °C [9]. Or à 1000 °C, on observerait une désorption de l'InN. Une solution possible serait donc d'utiliser des températures de croissance plus basses pour pallier à ce problème. Néanmoins, l'utilisation de températures basses engendre des qualités de matériaux médiocres avec de nombreux défauts et l'incorporation d'impuretés réduisant ainsi l'efficacité des couches produites. Des techniques de croissance plus modernes ont donc été développées pour le GaN qui a été épitaxié sur substrat de saphir par MOVPE. Cette technique permet de contrôler tous les paramètres de croissance pour former des couches minces d'InGaN/GaN de très bonnes qualités en trouvant un compromis avec des températures de croissance modérées de 700 °C [10,11].

Les LEDs bleues GaN/InGaN ont de très hautes efficacités malgré la difficulté de croissance et le nombre de dislocations élevées (de l'ordre de  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ ), ces dislocations sont des centres non radiatifs induites par la différence de paramètres de maille entre le saphir et le GaN.

Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer ce phénomène. La première est basée sur la présence d'états localisés dans la couche InGaN: les transporteurs de

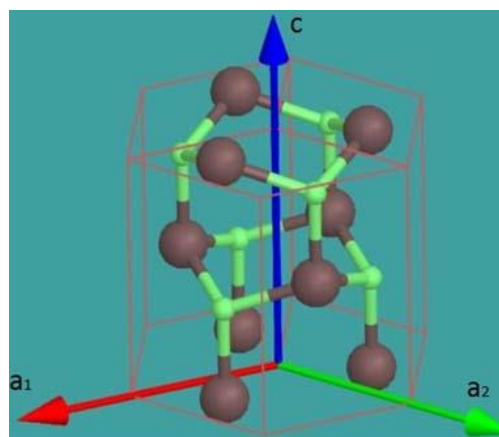
charges sont capturés par un état localisé dans la couche active (fluctuations de composition), ils se recombinent de manière radiative avant d'être capturés par un défaut du cristal (typiquement des dislocations) et de former une recombinaison non radiative [12–14]. Cependant, d'autres études de photoluminescence sur InGaN/GaN réalisées par Hangleiter et al. [15] ou Massabuau et al. [16] ont montré que les dislocations procureraient un auto-écranage dû au champ de contrainte induit plutôt que la localisation aléatoire d'indium; tandis que d'autres publications ont montré que de par la nature non radiative des défauts, la présence de dislocations dans le GaN entraîne une diminution d'efficacité lumineuse [17–19]. Ces possibles fluctuations d'une échelle de quelques nanomètres sont très difficiles à mesurer et à quantifier dans les puits quantiques qui font eux-mêmes quelques nanomètres. Il existe très peu de méthodes pour remédier à ce problème : nous pouvons citer la sonde atomique topographique et la microscopie électronique en transmission qui sont des méthodes avec une résolution assez élevée pour quantifier raisonnablement les fluctuations dans des puits quantiques InGaN/GaN. C'est par cette dernière méthode que nous avons étudié la structure cristallographique, la composition chimique et la morphologie de surface de nos hétérostructures InGaN/GaN. De même, les différents défauts observés ont été classifiés selon leur origine intrinsèque ou extrinsèque. Ainsi, ces études ont permis de corrélérer l'émission des puits quantiques InGaN/GaN avec la structure et la relaxation de la contrainte par la formation des défauts.

# Chapitre I. Propriétés des Semiconducteurs III-V

Dans ce chapitre, les propriétés structurales et physicochimiques sont décrites pour le groupe des semiconducteurs III-V. Premièrement, la structure cristallographique est présentée suivie des propriétés de polarisations spontanées et l'effet piézoélectrique. Par la suite, les hétérostructures sous forme de puits quantiques et les propriétés de photoluminescence induites sont présentées. Enfin, les principales formations de défauts cristallographiques que nous pouvons rencontrer dans ce type de structure sont discutées.

## 1. Structure cristallographique

Les composés III-N (AlN, GaN, InN) et leurs alliages cristallisent principalement dans la structure hexagonale de type Wurtzite ayant pour groupe d'espace  $P6_3mc$  (Fig. 1).



*Figure 1: Structure wurtzite, en marron les atomes Al, Ga ou In (groupe III) et en vert les atomes N (groupe V)*

Dans la structure wurtzite, chaque atome est positionné au centre d'un tétraèdre au sommet duquel se trouve l'atome de l'autre espèce. Elle est constituée de deux réseaux hexagonaux compacts occupés respectivement par les atomes (Al, Ga, In) et les atomes d'azote (N) ; ils sont reliés par un vecteur translation noté  $\vec{u} = \frac{3}{8}\vec{c}$  dans le cas idéal où  $\vec{c}$  est parallèle à l'axe de symétrie  $6_2$  qui caractérise la structure wurtzite. La norme de  $\vec{c}$  est le paramètre de maille dans la direction de croissance des couches. Les atomes forment un empilement hexagonal compact de type ABABAB le long de la direction  $c$ .

La base hexagonale est formée par les vecteurs  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  et  $\vec{c}$  où  $\vec{a}_3 = -(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$ . Pour décrire chaque direction dans l'espace, la notation Bravais-Miller à 4 indices est

utilisée (h, k, i, l) où  $i = -(h + k)$ . Cette notation permet de faciliter les permutations circulaires des trois premiers indices pour définir des familles de plans équivalentes.

Les composés GaN, InN et AlN présentent différents paramètres de maille ( $a_0$  et  $c_0$ ) répertoriés dans le tableau 1 [2]. Ces paramètres sont très différents entre les trois composés, il y a donc un désaccord paramétrique durant la croissance d'hétérostructure entre ces composés et leurs alliages associés. Les valeurs maximales de ces désaccords paramétriques sont ajoutées dans le tableau 1 lors de la croissance [0001] d'un film sur un substrat de GaN pour les paramètres de maille a et c ( $\Delta a$  et  $\Delta c$  respectivement). Elles sont obtenues en utilisant les paramètres de maille  $a_{film}$  ( $c_{film}$ ) et  $a_{GaN}$  ( $c_{GaN}$ ) selon l'équation 1.

$$\Delta a = \frac{a_{film} - a_{GaN}}{a_{GaN}} \quad \Delta c = \frac{c_{film} - c_{GaN}}{c_{GaN}} \quad \text{Eq. 1}$$

Paramètre de maille	GaN	InN	AlN	Croissance sur GaN	Décalage Paramétrique
$a_0$ (Å)	3,189	3,533	3,110	InN	0,101
$c_0$ (Å)	5,186	5,693	4,980	AlN	-0,040

Tableau 1: Paramètres de maille des composés III-N. Le décalage paramétrique le long de c est calculé par rapport au substrat de GaN [20]

Selon la valeur du  $\Delta a$ , la couche déposée est compressée sur le substrat GaN pour  $\Delta a > 0$  et à l'inverse sous tension lorsque  $\Delta a < 0$  comme illustré sur la Figure 3.

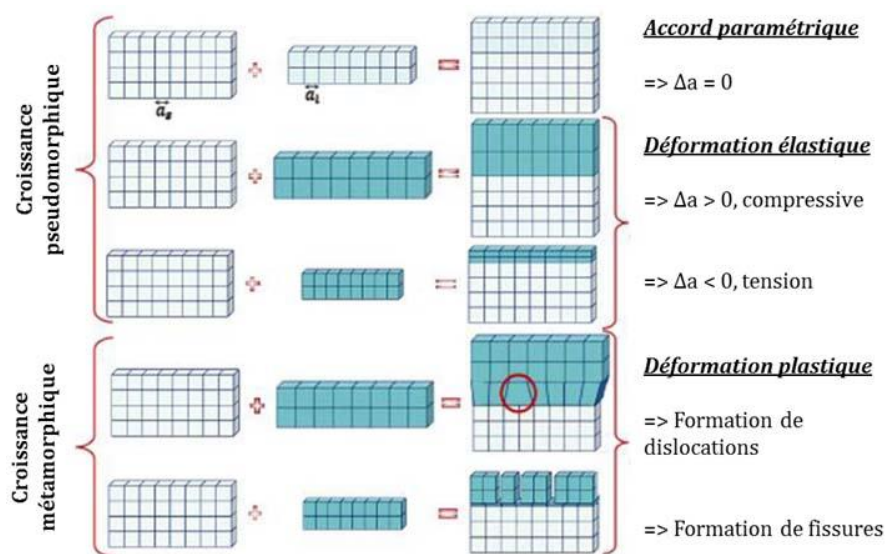


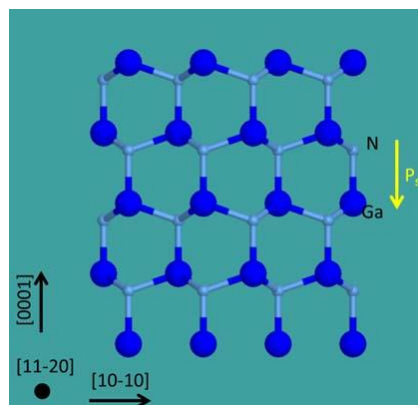
Figure 3: Croissances pseudomorphique et métamorphique selon le décalage paramétrique entre le film et le substrat GaN

Dans notre cas, la croissance d'un alliage d'InGaN sur le GaN sera donc toujours en compression tandis que celle d'un alliage d'AlGaN sur le GaN sera sous tension. Enfin, si l'épaisseur de la couche de croissance sur le substrat est supérieure à une valeur critique, l'énergie de déformation peut être relaxée par la formation de défauts de type dislocations ou fissures.

## 2. Champ électrique interne

### I. Polarisation spontanée

Dû à la symétrie du cristal de structure Wurtzite et des électronégativités des différents éléments des composés III-V égales à 1.61, 1.81, 1.78 et 3.04 sur l'échelle de Pauling pour l'Aluminium, le Gallium, l'Indium et l'Azote respectivement, le barycentre des charges positives et négatives est déplacé et entraîne donc une polarisation dite spontanée du cristal. Par définition, la polarisation est décrite par le vecteur allant de l'atome chargé négativement à l'atome chargé positivement (Fig. 4).



*Figure 4: Polarisation spontanée due à l'électronégativité entre les atomes de gallium et d'azote dans le cas du GaN*

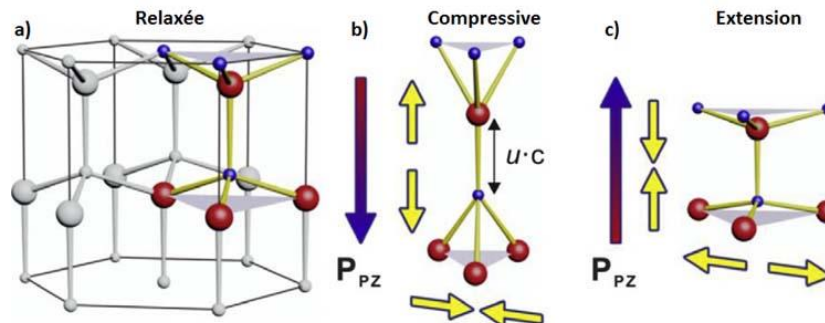
Dans la structure Wurtzite, la polarisation spontanée ( $\vec{p}_{sp}$ ) est dirigée le long de la direction  $[000\bar{1}]$ . La Figure 4 montre la polarisation dans le cas du cristal de GaN projeté le long de la direction  $[11\bar{2}0]$ .

### II. Polarisation piézoélectrique

La croissance des hétérostructures polaires (dans notre cas AlGaN avec GaN et InGaN avec GaN) avec un décalage paramétrique entrainera une déformation d'adaptation des deux réseaux aux interfaces. Cette déformation induit une polarisation supplémentaire : c'est la polarisation piézoélectrique ( $\vec{p}_{pz}$ ), sa valeur est proportionnelle à la déformation subie. La figure 5 montre les polarisations



piézoélectriques selon trois cas : a) structure relaxée sans décalage paramétrique, b) structure en compression (par exemple une couche d'InGaN sur du GaN) et c) structure en extension (par exemple une couche d'AlGaN sur du GaN).

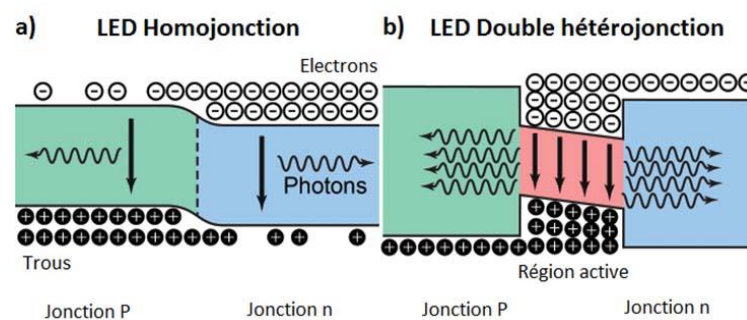


*Figure 5: Polarisation spontanée et piézoélectrique (a) Structure Wurtzite relaxée (b) Structure sous contrainte compressive (c) Matériau sous contrainte extensive [21]*

Bechstedt et al. [22] ont montré que des changements infinitésimaux de la structure cristalline tels que le rapport  $c/a$  ou les longueurs de liaisons peuvent radicalement changer les constantes électriques du matériau. Ainsi, les hétérostructures souvent en multiples couches subissent des champs électriques internes complexes dus aux différentes polarités piézoélectriques.

### 3. Propriétés des puits quantiques

Au cours des dernières années [23], il a été démontré que l'efficacité de l'émission dépendait considérablement du nombre de porteurs de charges qui pouvaient se recombiner dans un espace déterminé. Les LEDs fabriquées à partir des jonctions p-n [24] ont été remplacées petit à petit par les LEDs en double jonction (prix Nobel de Physique Alferov et al. [25] en 2000). La zone de charge d'espace de la double jonction augmente le confinement des porteurs de charges en Fig. 6 (prix Nobel de Physique Nakamura et al. [26] en 2014).



*Figure 6: Alignement de bande d'énergie dans le cas (a) d'une LED avec une homojonction (b) d'une LED avec une double hétérojonction*

Ainsi, on appelle « puit quantique » (QW), la zone active où les porteurs de charges sont confinés. Dans notre étude, la partie active est une couche d'InGaN avec une bande interdite plus petite que le GaN, elle est définie dans la zone de charge d'espace p-n du GaN dopé. Aussi, due à sa faible épaisseur (inférieure à 5 nm), les porteurs de charge sont confinés conduisant à une meilleure efficacité de l'émission optique.

## 4. Défauts de structure dans les composés III-N

Les matériaux cristallins de type III-N peuvent présenter comme tout type de matériaux connus des défauts ponctuels, linéaires ou plans [27]. L'efficacité d'émission de ces matériaux dépend beaucoup de la densité de ces défauts et il est nécessaire d'étudier ces défauts pour comprendre leurs mécanismes de formation afin d'améliorer les performances des dispositifs.

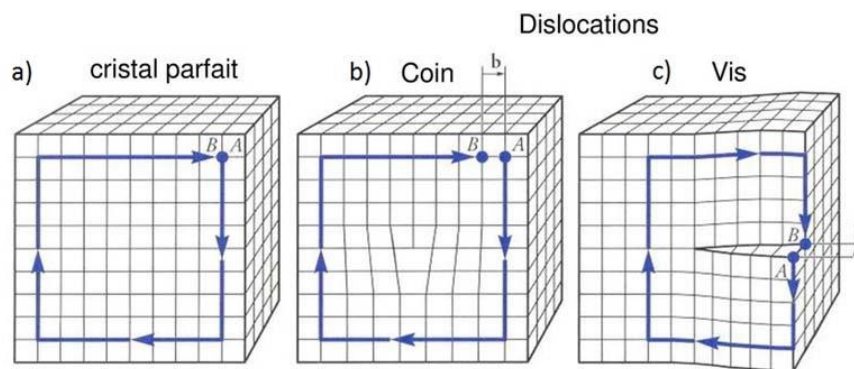
### I. Défauts ponctuels

Un cristal n'étant jamais parfait, certains sites peuvent être occupés par des impuretés ou être simplement inoccupés. Ainsi, lorsqu'un atome occupe un site entre des atomes réguliers de la structure, il constitue une « impureté interstitielle ». Les « impuretés lacunaires » sont des sites réguliers inoccupés. Le dernier défaut ponctuel possible est celui d'un défaut substitutionnel formé d'un atome étranger qui remplace un atome régulier. Les impuretés substitutionnelles peuvent être introduites dans le cristal de façon intentionnelle (dopage) ou fortuite (contaminations). La substitution par le dopage contrôlé est importante dans la réalisation de jonction p-n pour les composés électroniques. L'obtention d'une jonction p-n dans le GaN s'obtient par un dopage au Magnésium pour le type p et par un dopage au Silicium pour le type n [28].

### II. Dislocations

Une dislocation est un défaut linéaire dans le cristal correspondant à une discontinuité très localisée dans la structure cristalline, elle est caractérisée par la direction de sa ligne  $\vec{u}$  et une déformation locale quantifiée par un vecteur fini  $\vec{b}$  appelé « vecteur de Burger ». La norme de ce vecteur correspond au déplacement maximum mesurable et constant tout le long de la ligne de dislocation. Lorsque ce vecteur de Burger correspond à une combinaison linéaire de vecteurs du réseau, la dislocation est dite parfaite. La dislocation est dite partielle, lorsque le déplacement est une fraction bien définie d'un vecteur du réseau qui permet de rejoindre un site pouvant être

occupé par des atomes du réseau particulier du matériau [14]. L'angle entre la direction de la ligne  $\vec{u}$  et le vecteur de Burger  $\vec{b}$  d'une dislocation détermine le type de cette dislocation. La figure 7 représente deux types de dislocations : vis et coin. Une dislocation entière est de type « coin » si le vecteur de Burger est perpendiculaire à sa ligne. Elle correspond à un déplacement exactement équivalent à un paramètre de maille élémentaire dans la direction perpendiculaire à la ligne. Une dislocation est dite « vis » si le vecteur de Burger est parallèle à sa ligne. Elle est entière si le déplacement mesuré le long de la ligne est égal au paramètre de maille dans cette direction.



*Figure 7: (a) Cas d'une structure parfaite cubique (b) Dislocation coin dans une structure cubique avec le vecteur de Burger perpendiculaire à la ligne de dislocation (c) Dislocation vis dans une structure cubique avec le vecteur de Burger parallèle à la ligne de dislocation [29].*

Lorsque les vecteurs  $\vec{u}$  et  $\vec{b}$  forment un angle quelconque, la dislocation est dite « mixte », car elle a une composante coin et vis.

Dans nos matériaux, il y a trois dislocations entières : " $\vec{a}$ ", " $\vec{c}$ " et " $\vec{a} + \vec{c}$ " dont les vecteurs de Burger sont les déplacements correspondant aux paramètres de maille du réseau.

Dans une croissance épitaxiale, les dislocations de décalage paramétrique qui se forment dans le plan de l'interface peuvent ne pas trouver de partenaire pour s'annihiler. Elles se courbent donc pour monter vers la surface de la couche ; on les appelle des dislocations traversantes (threading dislocations) et elles peuvent dégrader les propriétés optoélectroniques lorsqu'elles atteignent les parties actives du dispositif.

Le tableau 2 regroupe les dislocations de la structure Wurtzite avec leur vecteur de Burger.

Type de dislocation	Symbole	Vecteur de Burger
Parfaite	a	$\frac{1}{3} [11\bar{2}0]$
Parfaite	c	$[0001]$
Parfaite	a+c	$\frac{1}{3} [11\bar{2}3]$
Partielle (Shockley)	p	$\frac{1}{3} [10\bar{1}0]$
Partielle (Frank)	c/2	$\frac{1}{2} [0001]$
Partielle (Frank-Shockley)	(p+c)/2	$\frac{1}{6} [20\bar{2}3]$

*Tableau 3: Dislocations dans la structure Wurtzite avec leur dénomination et vecteur de Burger*

### III. Défauts plans

Les défauts sont formés lorsque la périodicité cristalline est interrompue ou changée dans un plan bien défini par un déplacement ou une autre opération de symétrie qui n'appartient pas au groupe spatial de la structure Wurtzite. Les fautes d'empilement (Stacking Faults = SFs) et les domaines d'inversion (Inversion Domains = IDs) sont les défauts plans les plus courants. Dans ces deux types de défauts, l'opération de symétrie rompue (translation ou inversion) entraîne la formation de domaines qui doivent être fermés avec des frontières constituées de plans réticulaires précis.

#### **Domaines d'inversion**

Lors de la croissance des films minces, la structure peut être formée par des grains ou des colonnes qui peuvent être désorientés les uns par rapport aux autres et ainsi former des frontières entre eux appelées « joints de grain ». Les deux côtés d'une frontière peuvent être liés par différentes opérations de symétrie telles que la rotation, l'inversion ou un miroir [30]. Dans les matériaux de type Wurtzite, il arrive parfois que deux côtés du cristal se rejoignent et soient reliés par une opération d'inversion pure ou combinée à une translation formant ainsi des domaines d'inversion. Plusieurs études ont déjà été réalisées sur les domaines d'inversion dans le GaN, nous pouvons citer comme exemple : Sanchez et al. [31] qui ont observé des domaines d'inversion d'environ 25 nm délimités par les plans (10-10) dans la direction de croissance [0001] lors de la croissance du GaN sur substrat de Silicium.

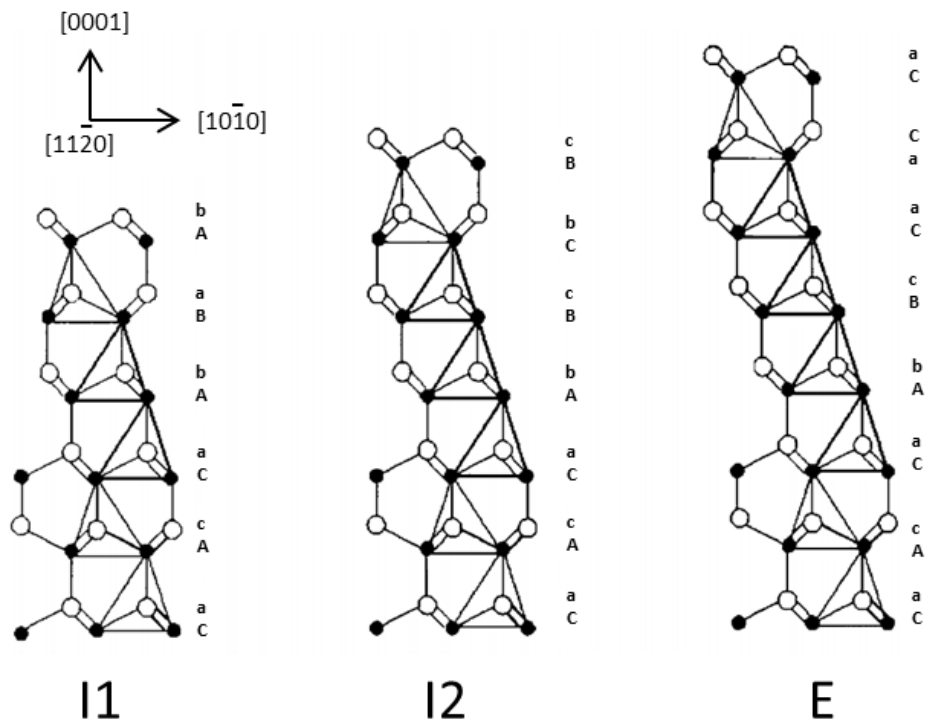
**Fautes d'empilement**

Les fautes d'empilement sont des défauts plans dont la partie déplacée occupe des sites d'un empilement cubique dans la structure Wurtzite. Ces défauts sont répertoriés avec leur vecteur de déplacement dans le tableau 4 ci-dessous [32].

Fautes d'empilement	Vecteur déplacement
I1 (intrinsèque)	$\frac{1}{6}[20\bar{2}3]$
I2 (intrinsèque)	$\frac{1}{3}[10\bar{1}0]$
E (extrinsèque)	$\frac{1}{2}[0001]$

*Tableau 3: Types de fautes d'empilement avec le vecteur déplacement associé*

Il y a trois fautes d'empilement dans la structure wurtzite : intrinsèques  $I_1$  et  $I_2$  (glissement) et extrinsèque E (ajout d'un plan supplémentaire) représentées en figure 8 [32,33]. La faute d'empilement  $I_1$  est obtenue en supprimant un plan de base le long de  $[0001]$  puis en appliquant une translation de  $\frac{1}{3}[10\bar{1}0]$  dans la structure Wurtzite. Ainsi le vecteur déplacement est égal à  $\frac{1}{6}[20\bar{2}3]$  et l'empilement  $AaBbAaBbAaBbAaBb$  devient  $AaBbAaBbCcBbCcBb$ . La faute d'empilement  $I_2$  peut résulter d'une dissociation d'une dislocation de type  $\vec{a}$  en deux dislocations partielles Shockley formant un vecteur déplacement de type  $\frac{1}{3}[10\bar{1}0]$  et remplaçant l'empilement  $AaBbAaBbAaBbAaBb$  par  $AaBbAaBbCcAaCcAa$ . La dernière faute d'empilement est E (extrinsèque), elle peut être obtenue par l'ajout d'un plan cubique dans l'empilement hexagonal avec un vecteur déplacement égal à  $\frac{1}{2}[0001]$  et modifiant l'empilement  $AaBbAaBbAaBb$  en  $AaBbAaBbCcAaBbAaBb$ .



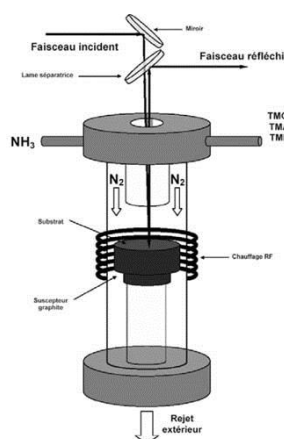
*Figure 8: Fautes d'empilement I1, I2 et E*

## Chapitre II. Techniques expérimentales

Dans cette partie, les techniques de dépôt par épitaxie de molécules organométalliques en phase vapeur (MOVPE) des films minces et de caractérisation seront présentées. Les caractérisations de surface et optique des films minces ont été réalisées respectivement par la méthode de la microscopie à force atomique (AFM) et l'émission des échantillons par photoluminescence (PL). La diffraction des rayons X (XRD) a permis de déterminer les paramètres de maille et d'accéder aux taux de relaxation des couches minces. La préparation des échantillons par polissage mécanique et par faisceau d'ions convergent (FIB) pour la microscopie électronique en transmission (TEM) sera discutée. Enfin, la microscopie électronique en transmission sera présentée avec les méthodes insitu utilisées tels que le champ clair, le champ sombre ou encore l'analyse dispersive en énergie des rayons X (EDX).

### 1. Technique de croissance par MOVPE

La croissance des hétérostructures étudiées durant ce travail a été réalisée au CRHEA par MOVPE. Cette croissance se fait dans un réacteur à parois froides et seul le substrat est maintenu à la température de croissance des différentes couches. Des précurseurs sont introduits séparément dans le réacteur pour éviter des réactions organiques parallèles grâce à des flux de gaz de poussée tels que  $N_2$  ou  $H_2$ . La Figure 1 ci-dessous montre le schéma d'un réacteur MOVPE vertical avec les différents éléments associés :



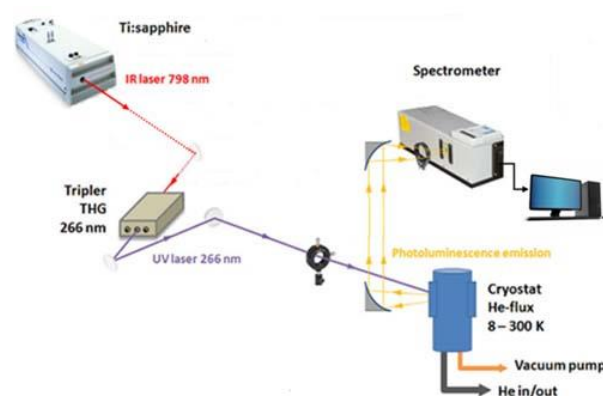
*Figure 1: Réacteur vertical permettant la croissance des hétérostructures sur saphir par la technique MOVPE*

Les différentes sources des éléments III sont de type organique permettant une grande pureté de croissance des matériaux et ils arrivent séparément par diverses entrées non représentées sur la figure 1. La molécule de triméthylgallium (TMGa) est utilisée comme source de Gallium, le triméthylaluminium (TMAI) pour l'Aluminium et le triméthylindium (TMIn) comme source d'Indium. La source d'azote est obtenue via l'utilisation d'ammoniac  $\text{NH}_3$ . La pyrolyse des molécules organiques qui sont les sources des éléments III et de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  à la surface du substrat permet la décomposition de ces molécules en espèces actives participant à la croissance des éléments III-N. La croissance est suivie grâce à un faisceau laser et la température du substrat est réglée par chauffage du porte substrat. Les paramètres associés aux gaz vecteurs tels que le flux ou la composition ont une grande influence sur la morphologie et les concentrations des éléments dans les alliages durant la croissance des hétérostructures [9].

Pour ce travail, les hétérostructures ont été réalisées avec les mêmes précurseurs et seuls la température et le temps de croissance ont été modifiés dans le but d'obtenir des compositions et des épaisseurs différentes dans les puits quantiques.

## 2. Photoluminescence (PL)

Les mesures de photoluminescence des puits quantiques ont été réalisées au L2C par la doctorante T.H. Ngo qui était sous contrat LABEX GANEX coordonné avec le mien. Le dispositif est représenté en Figure 2 :



*Figure 2: Configuration pour les mesures de Photoluminescence*

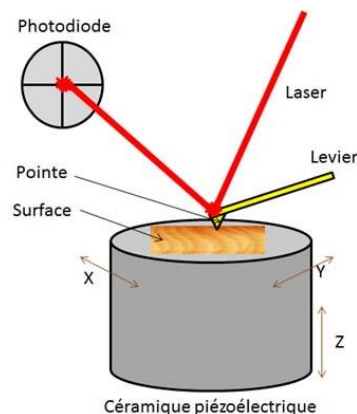
Les analyses ont été faites en fonction de la température dans un cryostat à l'Hélium avec une excursion en température allant de 8 K à 300 K. Le laser



d'excitation Ti : saphir est verrouillé par un Tripler (THG) fournissant une longueur d'onde de 266 nm. Le faisceau de densité de puissance fixée à  $5 \text{ W.cm}^{-2}$  est focalisé sur l'échantillon par une lentille de focale 250 mm. La lumière émise par l'échantillon est collimatée sur le spectromètre à l'aide d'un miroir parabolique de 500 mm. Enfin l'émission est récoltée par un spectromètre connecté à un ordinateur pour le traitement des données. Les mesures de photoluminescence ont été effectuées dans les mêmes conditions sur tous les échantillons afin d'avoir une base de comparaison des différentes émissions.

### 3. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) permet d'obtenir la topographie de la surface d'un échantillon. Cette technique est basée sur les forces d'interactions (attraction et répulsion) qui s'exercent entre les atomes de la surface d'un échantillon et ceux d'une pointe sonde qui est attachée sur un levier représenté en figure 3. Le rayon de la pointe sonde est typiquement aux alentours de 5 à 15 nm.



*Figure 3: Principe de l'AFM*

Des piézo-céramiques contrôlent le point de consigne d'amplitude fixe choisie en retour aux déplacements selon l'axe z. Le balayage s'effectue en déplaçant la pointe par rapport à la surface ou inversement. Les variations des forces d'interactions entre la pointe et la surface seront mesurées selon le changement d'amplitude qui sera détecté par un faisceau laser. Ce faisceau laser arrive sur le levier de la pointe et est réfléchi vers une photodiode. Le tracé de la déflexion du laser par rapport à la position sur la surface donne la topographie de la région sondée. Par la suite, la rugosité est déterminée par l'écart type de l'amplitude mesurée de la région étudiée [34].

En analyse morphologique, il existe plusieurs modes de fonctionnement correspondant aux différentes forces mises en jeu entre la pointe et la surface sondée :

-Mode contact : La pointe est en contact avec la surface du matériau, il s'opère alors un régime répulsif entre la pointe et la surface correspondant à une interaction qui met en jeu des forces Coulombiennes.

-Mode non contact : La pointe est à quelques nanomètres de la surface, se trouvant dans un régime attractif avec des forces de type Van der Waals.

-Mode Tapping : Ce mode correspond à une combinaison des deux premiers. La pointe oscille à la fréquence de résonance du support levier de la pointe avec une amplitude choisie. Lorsque la pointe approche la surface de l'échantillon, l'amplitude libre change en fonction de la distance entre la pointe et la surface en relation avec les forces Coulombiennes et Van der Waals qui s'exercent en même temps.

#### 4. Diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive de caractérisation structurale et chimique utilisant l'interaction élastique des rayons X avec le nuage électronique des atomes de l'échantillon.

##### Conditions de diffraction en théorie cinématique

Un faisceau de rayons X monochromatique sera diffusé élastiquement ( $k_i = k_d = \frac{2\pi}{\lambda} = k$ , cf figure 4) par chaque atome d'une famille de plan ( $hkl$ ) et les ondes émises interfèreront entre elles. Il n'y aura des interférences constructives uniquement pour certaines directions privilégiées et repérées par l'angle de Bragg  $\theta$ . Les conditions de diffraction impliquant que les ondes diffusées soient en phase se traduisent selon la loi de Bragg :

$$2. d_{hkl}. \sin \theta = n. \lambda \quad \text{Eq.2}$$

avec  $\theta$  l'angle de Bragg et  $n$  l'ordre de diffraction. On définit le vecteur de diffusion des rayons X,  $\vec{q} = \Delta\vec{k} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$  et sa norme vaut  $\|\vec{q}\| = \frac{4\pi.\sin \theta}{\lambda}$ . Ce vecteur de

diffusion des rayons X est perpendiculaire à la famille de plan (hkl) en position de diffraction.

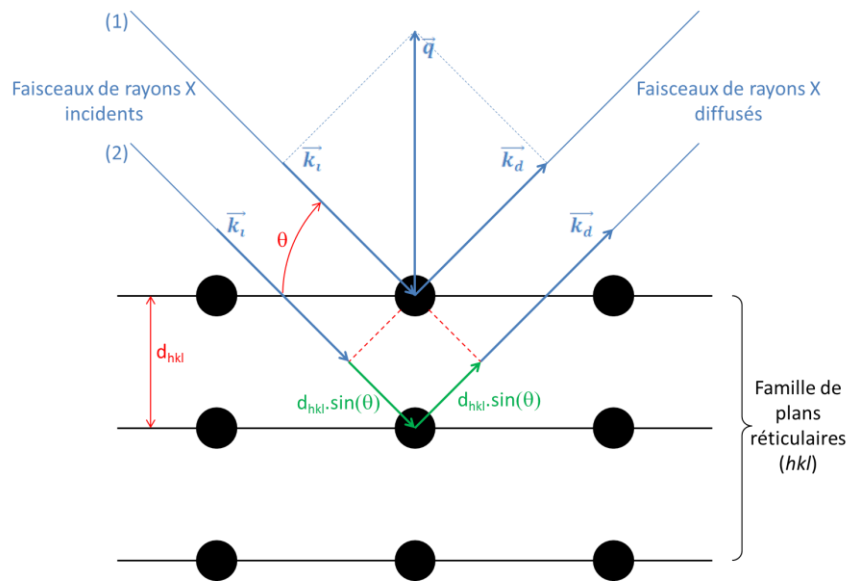


Figure 4: Principe de la diffraction des rayons X pour une famille de plan (hkl)

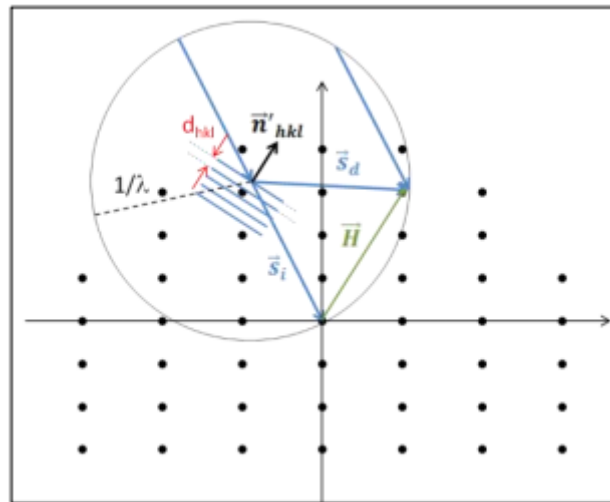
## I. Conditions de Laue et réseau réciproque

La condition de diffraction impliquant que les ondes diffusées soient en phase peut s'exprimer également au travers de trois équations devant être vérifiées simultanément (conditions de Laue):

$\vec{H} \cdot \vec{a} = h, \vec{H} \cdot \vec{b} = k, \vec{H} \cdot \vec{c} = l$  avec  $\vec{H}^i = \frac{s\vec{a} - s'\vec{a}}{\lambda} = 2\pi \cdot \vec{q}$  et où  $\vec{s}_i = \frac{\vec{k}_i}{\|\vec{k}_i\|}$  et  $\vec{s}_d = \frac{\vec{k}_d}{\|\vec{k}_d\|}$  sont des vecteurs unitaires (cf Figure 5).

Pour vérifier ces conditions de Laue, il faut donc que  $\vec{H}^i$  soit un vecteur du réseau réciproque dont les vecteurs de base  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$  sont définis par :  $\vec{a}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{c}}{V}, \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V}$  et  $\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V}$  avec  $V$  le volume de maille  $V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$ .

Ce vecteur du réseau réciproque peut se mettre sous la forme  $\vec{H}^i = n \cdot (h \cdot \vec{a}^* + k \cdot \vec{b}^* + l \cdot \vec{c}^*) = n \cdot \vec{H}$ , avec  $h, k$  et  $l$  entiers premiers entre eux. Ainsi, il est possible d'associer à chaque famille de plans réticulaires (hkl) sa normale  $\vec{n}_{hkl}^* = \frac{\vec{H}}{\|\vec{H}\|}$  et de calculer la distance interréticulaire  $d_{hkl} = \frac{1}{\|\vec{H}\|}$ .

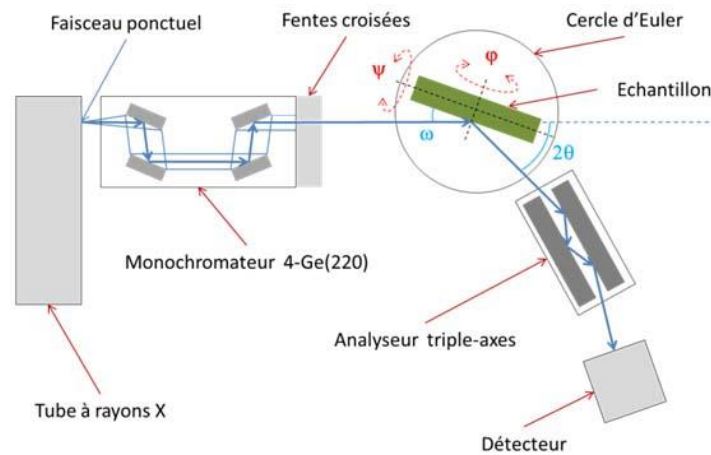


*Figure 5.* Réseau réciproque avec la sphère d'Ewald et les vecteurs associés aux plans diffractants. La construction d'Ewald permet de représenter géométriquement les deux conditions de diffraction précédentes.

### Diffractomètre

L'étude de couches minces monocristallisées se fait par la cartographie de l'espace réciproque où le profil bidimensionnel de l'intensité diffractée autour d'un nœud du réseau réciproque est étudié. Afin d'analyser une famille de plans cristallins (hkl) par diffraction, il faut l'amener en position de diffraction c'est-à-dire amener la normale  $\vec{n}$  des plans diffusant dans la base définie par  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_d$  (plan de diffraction). Cela nécessite l'utilisation d'un goniomètre 4 cercles permettant la rotation de 4 axes indépendants  $\omega$ ,  $2\theta$ ,  $\psi$ ,  $\varphi$  où  $\omega$  est l'angle entre le faisceau incident  $\vec{k}_i$  et la surface de l'échantillon,  $2\theta$  l'angle entre le faisceau direct non dévié et le faisceau diffracté,  $\varphi$  la rotation autour de  $\vec{n}$  la normale du plan de l'échantillon et  $\psi$  l'angle entre la surface de l'échantillon et le plan horizontal (Figure 6).

Le diffractomètre utilisé dans ce travail est un diffractomètre haute-résolution *Philips X'Pert MRD*, de PANalytical, mis en commun entre le CRISMAT (laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux) et notre équipe du CIMAP (Figure 6).



*Figure 6: Diffractomètre Philips X'Pert MRD*

Cet appareillage est constitué d'un tube à rayon X produisant un faisceau incident ponctuel ou linéaire, d'un monochromateur à quatre réflexions constitué de quatre monocristaux de germanium Ge(220), permettant d'obtenir un faisceau incident monochromatique correspondant à la longueur d'onde de la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre (1.54056 Å). En sortie du monochromateur, la trace du faisceau incident sur l'échantillon est limitée par un jeu de fentes croisées. L'échantillon est placé sur un cercle d'Euler permettant les différentes rotations  $\varphi$  et  $\psi$  de l'échantillon. Le faisceau diffracté traverse ensuite un analyseur triple-axes (monochromateur à trois réflexions) permettant une résolution en détection de 5" ; il sera utilisé uniquement dans le cadre de la géométrie non coplanaire (cf. ci-après). Enfin un détecteur ponctuel à scintillation permet la détection des photons X diffractés.

## II. Type de scans et cartographie du nœud du réseau réciproque

La cartographie de l'espace réciproque consiste, pour une famille de plans (hkl) donnée, à mesurer l'ensemble de la distribution d'intensité au sein du nœud du réseau réciproque. La distribution d'intensité est représentée sur une carte  $I = f(\omega, 2\theta)$  qui peut être convertie dans les unités du réseau réciproque, en géométrie coplanaire selon les axes  $\vec{q}_x$  et  $\vec{q}_z$ , composantes respectivement normale et dans le plan du vecteur de diffusion des rayons X. Pour pouvoir cartographier l'espace réciproque, et en particulier un nœud de ce réseau, différents types de scans peuvent être utilisés.

**$\omega$ -scan :**

Le  $\omega$ -scan est obtenu en fixant le détecteur à une valeur  $2\theta$  et l'angle  $\omega$  varie autour de l'angle fixe  $\theta$ . Ainsi, la norme de  $\vec{q}$  reste constante mais sa direction varie suivant l'angle  $\omega$  permettant de faire diffracter des plans légèrement inclinés par rapport à la surface de l'échantillon (fig. 7-a). Les valeurs des angles  $\vec{k}_d$  étant très petites, ceci revient à scanner horizontalement le noeud du réseau réciproque (Figure 7-b). Ce scan est donc usuellement appelé « Rocking curve ».

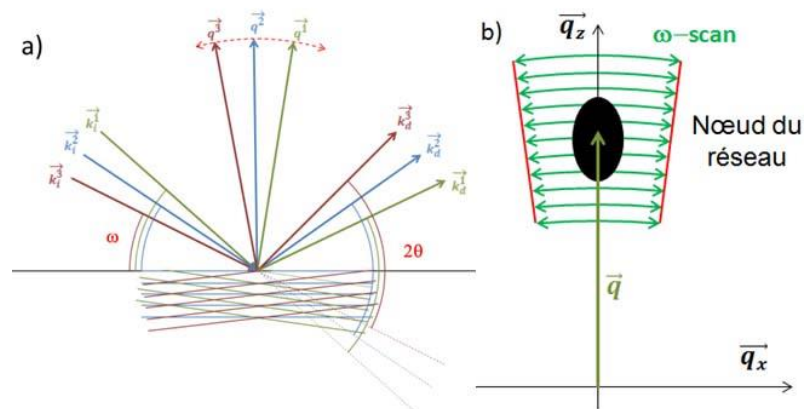


Figure 7: (a) Schéma des faisceaux incidents et diffractés par rapport aux plans selon l'angle  $\omega$  (b) Obtention du noeud du réseau avec  $\omega$ -scan

 **$2\theta$ -scan:**

Le  $2\theta$ -scan est obtenu en fixant la valeur de  $\omega$  à  $\frac{2\theta}{2}$ , l'angle  $2\theta$  variant autour de l'angle de Bragg  $2\theta_{\text{Bragg}}$ . Ainsi, la norme et la direction de  $\vec{q}$  varie suivant l'angle  $2\theta$  (Figure 8-a). Les angles  $2\theta$  étant faibles ceci est équivalent à scanner verticalement le noeud du réseau réciproque (Figure 8-b).

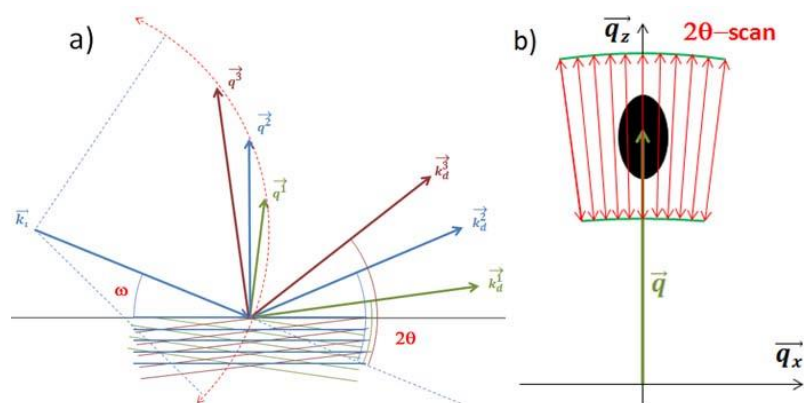
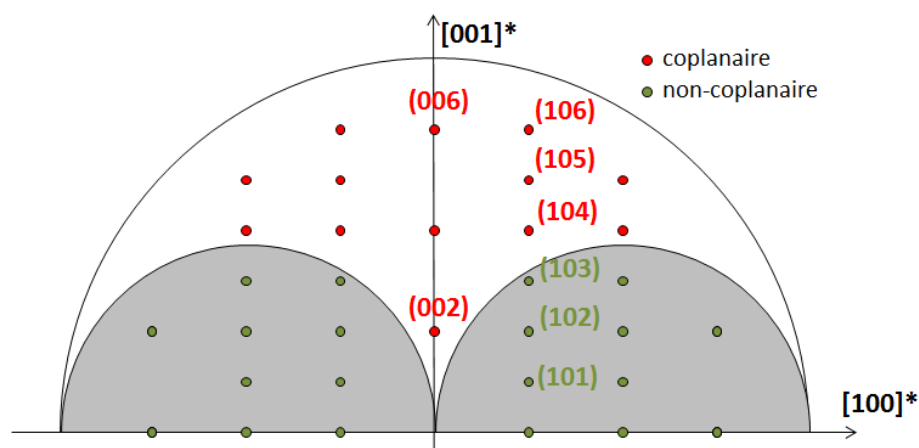


Figure 8: (a) Schéma des faisceaux incidents et diffractés par rapport aux plans selon l'angle  $2\theta$  (b) Obtention du noeud du réseau avec  $2\theta$ -scan

### Cartographie de l'espace réciproque:

La cartographie de l'espace réciproque requiert un réglage minutieux préalable de l'orientation des plans cristallins du film afin de ne pas distordre l'image du réseau réciproque.

En géométrie coplanaire, le plan de diffraction défini par  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_d$  coïncide avec le plan d'incidence des rayons X défini par  $\vec{k}_i$  et  $\vec{n}$  la normale à la surface de l'échantillon. Seul le plan  $(\vec{q}_x, \vec{q}_z)$  de la sphère d'Ewald est pris en compte et il y a quelques restrictions sur les régions accessibles de l'espace réciproque. Le cercle de diffraction de la figure 9 donne la valeur maximale de  $\frac{4\pi}{\lambda}$  que peut prendre le vecteur de diffusion  $\vec{q} = q_x \cdot \vec{u}_x + q_z \cdot \vec{u}_z$ , pour une valeur de  $2\theta_{\max} = 180^\circ$ . En effet,  $\vec{q}_x = \frac{2\pi}{\lambda} [\cos(2\theta - \omega) - \cos \omega]$  et  $\vec{q}_z = \frac{2\pi}{\lambda} [\sin(2\theta - \omega) + \sin \omega]$  on a alors  $-\frac{4\pi}{\lambda} \leq \vec{q}_x \leq \frac{4\pi}{\lambda}$  et  $0 \leq \vec{q}_z \leq \frac{4\pi}{\lambda}$ . La figure 9 représente cette sphère de résolution où la zone non grisée correspond aux diffractions accessibles en mode réflexion alors que les zones grisées dites zones de Laue (de rayon  $\frac{2\pi}{\lambda}$ ) ne sont accessibles qu'en transmission et correspondent à un angle d'incidence négatif (hémisphère gauche) ou à un angle d'émergence négatif (hémisphère droit). Pour des raisons d'encombrement spatial, les échantillons sont souvent étudiés en réflexion.



*Figure 9: Section de l'espace réciproque de la structure hexagonale d'InGaN avec l'axe de zone [210]*

La géométrie non-coplanaire, dans le plan  $(\vec{q}_x, \vec{q}_y, \vec{q}_z)$ , est aussi utilisée car elle permet d'amener les raies très inclinées par rapport à la normale de l'échantillon  $\vec{n}$  et

donc peu intenses (principalement les raies visibles en transmission) en position de diffraction avec  $\psi \neq 0^\circ$ .

La cartographie de l'espace réciproque consistant en un ensemble de sections à deux dimensions de l'intensité diffractée, deux modes d'acquisition des cartographies sont possibles en géométrie coplanaire : le premier mode consiste à enregistrer l'intensité  $I_{hkl}$  pour un angle  $2\theta$  fixé en fonction de  $\omega$  (ce qui équivaut à un scan transversal, donc un  $\omega$ -scan) et de répéter cette acquisition pour différents angles  $2\theta$  ; le second consiste en une succession de  $2\theta$ -scan à un angle  $\omega$  donné et de répéter cette acquisition pour différents  $\omega$  (Fig. 10). Dans ces cartographies, les coordonnées de  $\vec{q}$  sont exprimées en unité du réseau réciproque (RLU) avec  $1\text{RLU}=1\text{\AA}^{-1}=(2 \sin\theta)/\lambda$ .

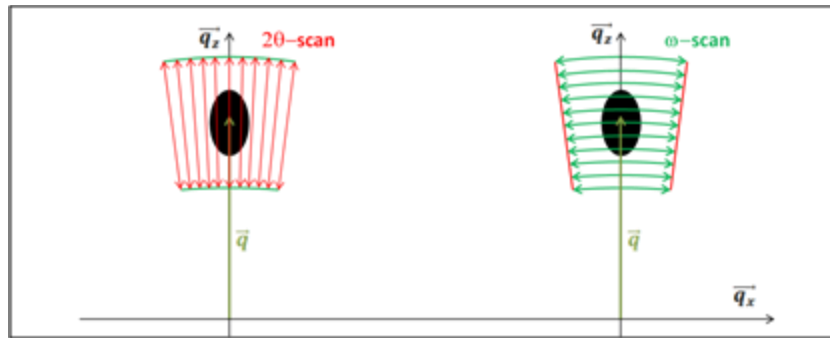


Figure 10: Cartographie de l'espace réciproque

A partir d'une cartographie, il est donc possible d'extraire différents types de distribution unidimensionnelle de l'intensité diffractée. Ainsi les cartographies de l'espace réciproque sont obtenues en reportant l'intensité diffractée à un  $2\theta$  donné ( $\approx 2\theta_{\text{Bragg}}$ ). En reportant pour chaque angle  $\omega=\theta$  en  $2\theta$ , on obtient un  $\theta$ - $2\theta$ -scan. Ces successions de balayage permettent de décrire l'ensemble du nœud dans le plan  $(\vec{q}_x, \vec{q}_z)$ .

Les films monocristallins d'InGaN étudiés ici ont été orientés telle que la normale au plan de l'échantillon  $\vec{n} = [001]$ , ce qui signifie que le vecteur  $\vec{c}$  de leur structure hexagonale est colinéaire à  $\vec{n}$ . Dans l'objectif d'obtenir des informations sur l'état de relaxation des films dans et hors plan, différentes cartographies de l'espace réciproque ont été réalisées. En effet la cartographie des pics symétriques du type (000l) permettra d'accéder au paramètre de maille  $c$  (le long de l'axe de croissance)



alors que celle des raies asymétriques ( $h0-l$ ) permettra, connaissant  $c$ , d'accéder au paramètre de maille  $a$  de la structure hexagonale.

Néanmoins comme on peut le constater sur la figure 9, les différents pics d'InGaN accessibles en mode réflexion pour l'axe de zone  $[210]$  en géométrie coplanaire sont les pics  $(10l)$  avec  $l \geq 4$  : pour accéder aux autres pics ( $l < 4$ ) il a donc été nécessaire d'utiliser la géométrie non-coplanaire.

On rappelle qu'en symétrie hexagonale:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+l^2) + \frac{a^2}{c^2}.l^2}}, \quad c=l.d_{001} \text{ et } a = \frac{2.c.d_{hol}}{\sqrt{3.c^2 - 3.d_{hol}^2.l^2}} \quad \text{Eq.3}$$

## 5. Préparation des échantillons pour la microscopie

Il est nécessaire de préparer les échantillons avant afin qu'il puisse être observés par la microscopie électronique en transmission. En effet, la microscopie électronique en transmission est une technique d'observation qui nécessite des échantillons très minces afin que les électrons puissent traverser l'échantillon étudié pour être récoltés par une caméra CCD. Pour ce faire, deux méthodes de préparation ont été utilisées afin d'obtenir des lames minces transparentes aux électrons : la méthode dite conventionnelle et l'utilisation de faisceaux d'ions gallium focalisés ou (Focused ion beam = FIB) dans un microscope à balayage double faisceau ions et électrons. Les lames minces se divisent en deux catégories : section transverse (CS : cross section) et vue plane (PV : plan view). De ce fait, il est possible de voir les échantillons en coupe transverse, dans ce cas toutes les couches seront visibles du substrat à la surface permettant de voir la structure et les défauts à l'intérieur des échantillons. La vue plane permettra d'avoir une vue du dessus de l'échantillon facilitant la corrélation avec les mesures de l'AFM et de déterminer la densité des défauts en surface ainsi que leurs types.

### I. Préparation conventionnelle

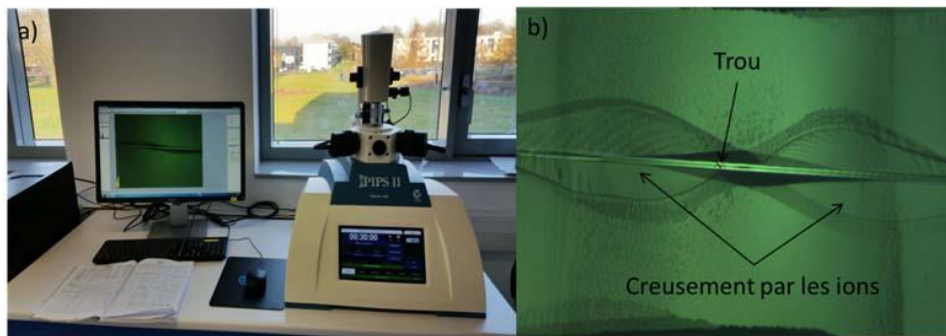
La méthode dite conventionnelle consiste à découper puis polir les échantillons bruts sur des disques diamantés en diminuant progressivement la granulométrie du diamant afin d'obtenir des échantillons minces. La Figure 11 représente la polisseuse

avec le plateau tournant comportant un disque diamanté polissant l'échantillon qui se trouve sous le porte échantillon. L'épaisseur de lame diminue en changeant les disques diamantés de la plus grande rugosité (30  $\mu\text{m}$ ) vers la plus faible (0.5  $\mu\text{m}$ ) pour atteindre une épaisseur d'environ 10  $\mu\text{m}$  avec une surface sans rayures et peu de dégâts de polissage. Le temps de polissage par granulométrie obéit à une loi empirique qui doit être respectée pour avoir des lames minces de qualité : une épaisseur d'au moins 3 fois la granulométrie du disque précédent est retirée pour éliminer les stries de chaque disque.



*Figure 11: Polisseuse avec un disque diamanté*

Par la suite, l'échantillon est abrasé par les ions  $\text{Ar}^+$ , sous faible incidence ( $5^\circ$ ) et à une tension accélératrice de 5 kV, en utilisant un amincisseur ionique de dernière génération acquis grâce au LABEX GaNex (Gatan PIPS II®, Precision Ion Polishing System) en figure 12-a. Au cours de l'amincissement, l'échantillon est maintenu à froid avec de l'azote liquide. La progression de l'abrasion est suivie grâce à une caméra haute définition. Les grossissements et le système d'éclairage disponibles permettent de suivre cette progression. Ainsi on détecte jusqu'à l'apparition des franges d'égale épaisseur qui indiquent très précisément l'endroit où un trou va se former où l'espacement est caractéristique de la pente du biseau dont l'angle doit être le plus petit possible. Dès l'apparition des franges avec l'espacement désiré, la tension est diminuée progressivement pour réaliser un trou avec la tension la plus petite possible qui est de 100 V avec le PIPS II (fig. 12-b). Ainsi, la zone mince autour du trou sera la plus étendue possible et contiendra un minimum de dégâts d'irradiations par le faisceau d'ions.



*Figure 12: (a) PIPS 695 Gatan II utilisé pour le polissage (b) Coupe transverse après polissage comportant un trou pour l'observation TEM*

## II. Préparation par FIB

Lorsqu'il est indispensable d'observer un point particulier sur un échantillon (un défaut, une partie défectueuse d'un composant électronique, ...), il est difficile de recourir à la préparation mécanique et ensuite ionique. Au cours des dernières années, l'utilisation de faisceau d'ions Gallium (métal liquide à basse température) s'est révélée indispensable. En effet des machines (NanoLab : microscopes à balayage double faisceau : FIB-SEM) se sont imposées avec deux faisceaux opérant simultanément : le faisceau électronique pour l'identification et le suivi dans un microscope à balayage et le faisceau d'ions gallium pour la préparation des lames minces. Equipées de tous les outils de télémanipulation (positionnement de lames, prélèvement, soudure, ...), d'analyse (EDS, EBSD) et d'imagerie (SEM, STEM), ces machines permettent de préparer directement des lames en sections transverse et plane dans les zones d'intérêt (fig. 13).

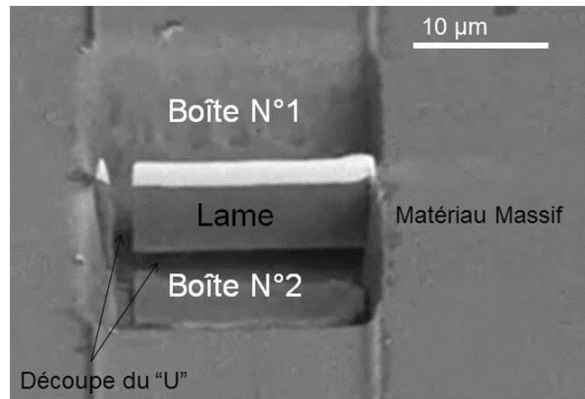


*Figure 13: FIB-SEM FEI 660 NanoLab de Caen*

Les principales étapes de préparation seront décrites ci-dessous :

-Une fois la région d'intérêt déterminée et protégée par du Platine, deux boites sont abrasées de chaque côté avec les ions Gallium.

-Ensuite, la pré-lame est découpée d'abord d'un côté et par-dessus (fig. 14)

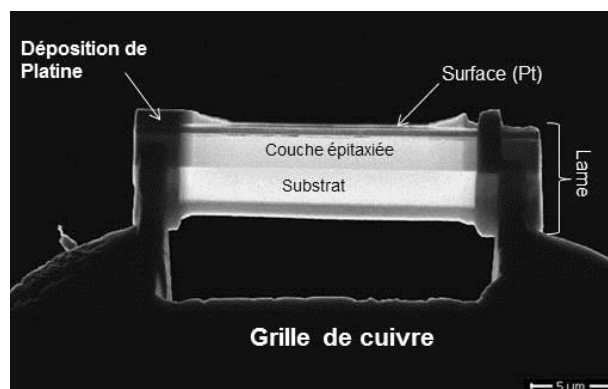


*Figure 14: Lame préparée par FIB avec le découpage en forme de « U »*

-Par la suite, la pointe du manipulateur est soudée sur le coin encore solidaire.

-Par l'extérieur de la soudure, l'échantillon qui est retenu par le manipulateur est découpé afin de le reporter sur une grille de cuivre spécifique de TEM.

-La lame est amincie petit à petit par les ions pour atteindre une épaisseur de l'ordre de 60 à 90 nm en décroissant progressivement l'énergie des ions Gallium de 30 kV à 1 kV. La transparence aux électrons est tout de suite contrôlée en utilisant le mode STEM du FIB (fig. 15).



*Figure 15: Aspect final de la lame sur grille de cuivre préparée par FIB*

## 6. Microscopie électronique en transmission (TEM)

Comme énoncé dans plusieurs parties de ce manuscrit, la structure et les défauts ont été observés par les techniques de la microscopie électronique en transmission (TEM) et microscopie électronique en transmission à balayage (STEM).

### I. Type de microscopes

La microscopie électronique en transmission est une technique d'observation et de caractérisation offrant de nombreuses informations concernant la structure et la composition chimique de tous types de matériaux avec une bonne résolution spatiale de l'échelle du micron à sub-angström. Au cours de ce projet, la microscopie électronique en transmission a été la principale technique utilisée afin d'étudier nos échantillons en section transverse ou plane.

Dans un microscope électronique en transmission, les électrons sont accélérés de quelques dizaines de kV à quelques centaines kV par un champ électrique produit par une différence de potentiels entre la source (cathode) et une anode. Ces électrons sont générés par une source à électrons d'un cristal  $\text{LaB}_6$  ou d'un filament de Tungsten (W). Par la suite, les électrons se propagent dans une colonne contenant différents diaphragmes et lentilles électromagnétiques placés dans différents plans focaux permettant de focaliser le faisceau d'électrons sur une région de l'échantillon mais également d'utiliser le mode diffraction ou d'autres modes d'imagerie. Ainsi, les électrons traversent l'échantillon placé entre deux pièces polaires dans le plan objet de la lentille objectif. Ceci permet d'obtenir les images et les diagrammes de diffraction selon les plans image ou focal qui reflètent l'interaction entre les électrons de haute énergie et le matériau étudié.

Dans ce projet, plusieurs microscopes électroniques en transmission ont été utilisés lors de collaborations avec des équipes de recherche de différents Laboratoires:

-TEM-JEOL 2010 à Caen: opérant à 200 kV, ce microscope dit conventionnel a une source de type  $\text{LaB}_6$  avec la possibilité d'incliner le porte objet contenant l'échantillon de +/- 38°. Ainsi, il est possible d'étudier la structure du matériau et des défauts en

utilisant des contrastes de diffraction sur un grand domaine angulaire de la projection stéréographique.

-STEM-JOEL ARM200CF à Caen: TEM à balayage avec un canon à effet de champ (FEG) avec extraction des électrons à froid opérant à 200 kV doublement corrigé en aberrations (source et objectif). Il est équipé de détecteurs HAADF : champ sombre annulaire en grand angle avec une résolution de 0.078 nm permettant de réaliser des images de contrastes reliés au numéro atomique des atomes avec une résolution sub-angström. Une sonde EDX Centurion à large angle (1 stéradian) et un spectromètre EELS pour des analyses chimiques très fines sont également présents.

-STEM FEI TITAN de l'Institut de Physique du Solide à Brême: TEM à balayage opérant à 300 kV équipé de détecteur HAADF de type Fischione Model 300, serial number 300-124. Ce microscope a été systématiquement utilisé pour toutes nos acquisitions d'images pour l'analyse chimique quantitative.

-STEM FEI TITAN de l'Institut de L'Académie Polonaise des Sciences à Varsovie avec la même configuration que le STEM de Brême, il a été utilisé pour compléter nos analyses chimiques sur les domaines présents dans les hétérostructures riches en indium.

Ainsi, l'utilisation de différents microscopes électroniques en transmission chacun focalisé sur une thématique de recherche nous a permis d'étudier efficacement la structure de nos échantillons.

## II. Imagerie

Il existe deux types d'imagerie selon le type de faisceau utilisé :

- Le mode TEM où le faisceau d'électrons est parallèle pour obtenir des images de contraste en champ clair ou sombre pour l'étude des défauts.

- La configuration STEM qui est basée sur un faisceau convergent qui permet de se focaliser sur l'analyse des structures en haute résolution.

## 1. Champ clair et champ sombre

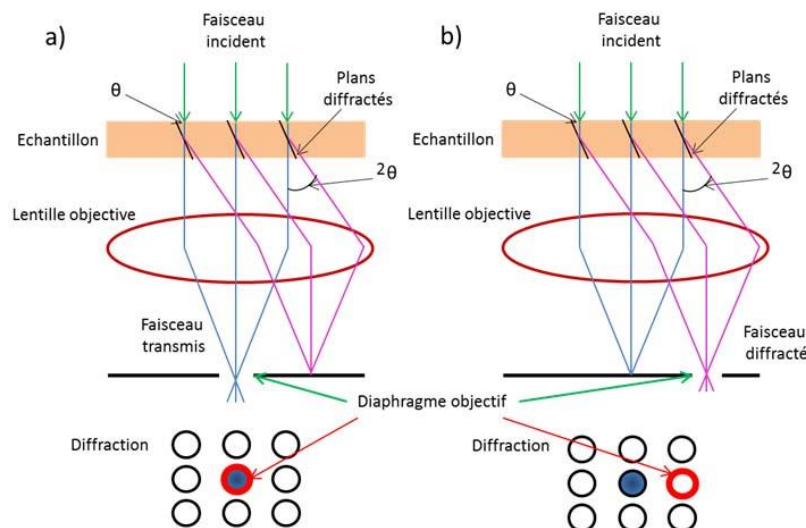
La première étape avant de former une image en champ clair ou sombre est d'avoir un diagramme de diffraction. Pour ce faire, une région de l'échantillon est sélectionnée via un diaphragme de sélection d'aire placé dans le plan image de la lentille objectif. Le diagramme de diffraction est obtenu sur les détecteurs en faisant l'image du plan focal arrière grâce à une simple commutation en mode (diffraction/image).

La diffraction obtenue reflétant l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon cristallin obéit à la Loi de Bragg :

$$2. d_{hkl} \cdot \theta = \lambda \quad \text{Eq.4}$$

Où  $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire entre deux plans cristallographiques du réseau,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident (les électrons) et  $\theta$  l'angle de Bragg. Il est important de noter que la Loi de Bragg s'écrit normalement avec  $\sin \theta$ , cependant, l'approximation des petits angles ici permet de simplifier le  $\sin \theta$  sous la forme  $\theta$ . Cette approximation est justifiée, en effet, la longueur d'onde des électrons dans le TEM est très petite (de l'ordre du pm) et les angles de Bragg sont très petits (de l'ordre de  $0.5^\circ$  pour des électrons accélérés à 200 kV et des distances interréticulaires autour de  $2 \text{ \AA}$ ). Du fait de la géométrie des échantillons (lames minces) et des petits angles de Bragg mis en jeu, un cliché de diffraction électronique présentera systématiquement plusieurs tâches de diffraction. Le point central ayant le plus d'intensité correspond au faisceau transmis qui n'est pas diffracté. Les autres points correspondent aux familles de plans satisfaisant la Loi de Bragg. Ces points peuvent être sélectionnés avec un diaphragme objectif de diamètre variable situé dans le plan focal. Dans le cas où seul le faisceau transmis est sélectionné par le diaphragme, une image en champ clair est formée (fig. 16-a). Si un faisceau diffracté est sélectionné, on aura une image en champ sombre (fig. 16-b).





*Figure 16: Schéma de la procédure pour obtenir a) une image en champ clair b) une image en champ sombre [35]*

### **Conditions fortes et faibles en champ sombre:**

Dans le diagramme de diffraction, une famille de plans (de normale  $g$ ) apparaît donc comme une rangée systématique. Ces conditions sont réalisées en inclinant l'échantillon de façon à n'avoir que cette famille en position de Bragg, c'est à dire quasiment la seule famille parallèle au faisceau d'électrons (petits angles). Les conditions de diffraction dites fortes sont définies lorsque l'échantillon est orienté de sorte que  $-g$  et  $+g$  présentent la même intensité. En choisissant le  $-g$  ou le  $+g$  avec le diaphragme d'objectif, il est possible de former une image avec un fort contraste. Cependant, l'utilisation de conditions fortes n'est pas exploitable pour l'analyse des défauts dont les effets sur le contraste de l'image peuvent être masqués. Il est préférable d'utiliser des conditions de diffraction faibles afin d'obtenir des images ayant des contrastes fins. La zone de l'échantillon sans défaut sera en sombre car hors de conditions de Bragg ; au niveau d'un défaut, les plans atomiques sont déformés, ils peuvent donc se retrouver en bonnes conditions de diffraction ce qui entraîne un pic d'intensité dans l'image juste le long de la ligne du défaut. Ainsi, il est nécessaire d'ajuster l'inclinaison de l'échantillon en utilisant l'intersection entre la sphère d'Ewald et le nœud considéré de l'espace réciproque (ligne de Kikuchi) représentée en Figure 17. Les meilleurs contrastes d'images sont obtenus dans les conditions  $-g/+3g$  où  $-g$  est utilisé pour la formation de l'image et  $+3g$  (coupé par la ligne de Kikuchi) satisfaisant parfaitement les conditions de Bragg.



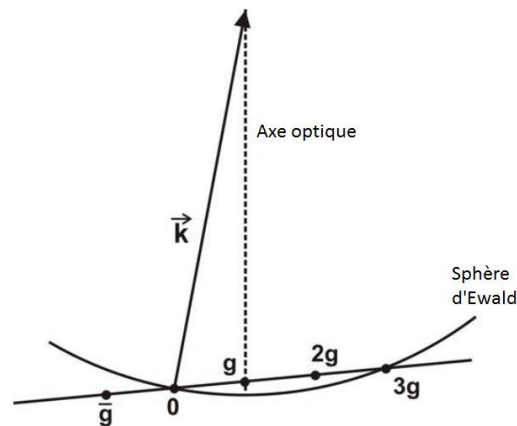


Figure 17: Conditions faibles en champ sombre  $-g/+3g$

## 2. Analyses par le STEM-HAADF et l'EDX

Dans ce travail, les matériaux comportent des hétérostructures ayant des puits quantiques d'épaisseurs allant de 2 à 5 nm. L'analyse de telles zones (structure atomique et composition) ne peut pas se faire dans un TEM conventionnel ayant un faisceau parallèle. La solution réside dans l'utilisation du STEM capable de fournir une résolution spatiale adaptée à ces nanostructures.

### **STEM-HAADF:**

Grâce aux progrès technologiques dans les corrections d'aberration sphérique des lentilles, il est maintenant possible d'atteindre la résolution atomique : dans l'ARM200CF, nous disposons d'une résolution de 0.078 nm. De plus, l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon produit de nombreux signaux qui sont exploités pour les analyses locales. Ainsi, l'EELS, l'EDX ou encore la cathodoluminescence sont disponibles comme méthodes de mesure insitu.

Le système d'imagerie STEM comprend deux détecteurs annulaires de champ sombre et clair collectant les électrons transmis. Les lentilles projectrices sont utilisées pour changer la distance entre l'échantillon et les détecteurs ainsi que l'angle de détection qui est lié à la longueur de la caméra. Un détecteur annulaire de champ clair a un angle de détection d'environ 11 mrad à 22 mrad et est situé dans le cône d'illumination du faisceau d'électron focalisé. Le détecteur en champ sombre fonctionne typiquement à une plage de détection d'environ 22 mrad à 100 mrad à l'extérieur du cône d'illumination de la sonde. Au-dessus de 100 mrad, il est appelé détecteur HAADF. Le contraste dans les images HAADF est relié à trois principaux

éléments: la composition chimique de l'échantillon, la contrainte résiduelle dans le matériau et les variations d'épaisseur de l'échantillon. Le contraste changeant avec la composition est appelé Z-contrast, l'intensité collectée  $I$  est reliée à une fonction exponentielle du numéro atomique  $Z$  tel que  $I=Z^{1.9}$ . En champ sombre, plus il y a d'atomes dont le  $Z$  est élevé, plus l'intensité d'une colonne atomique comportant ces atomes sera importante. Il est possible d'augmenter la longueur de caméra (jusqu'à 20 cm voire plus) afin de collecter des électrons à partir d'angles plus faibles sur le détecteur en champ sombre. Un contraste de déformation est alors observé et les champs de déformation reliés aux défauts peuvent être analysés.

Le détecteur à champ clair permet quant à lui de recueillir des électrons diffusés à des angles inférieurs permettant d'observer des éléments légers qui interagissent faiblement avec le faisceau d'électrons du fait d'une faible diffusion atomique. Dans le cas de nos hétérostructures, il s'agit des atomes d'azote.

### **Analyse EDX:**

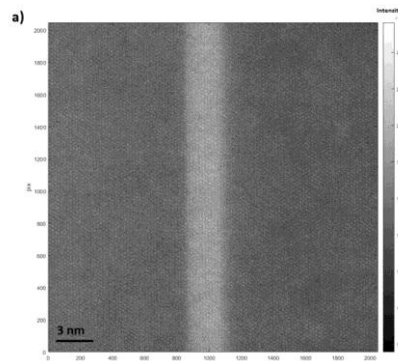
Certaines analyses dispersives en énergie des rayons X ont été effectuées lors de ce projet. Les différents microscopes utilisés ont tous un détecteur EDX placé au-dessus de l'échantillon pour recueillir les rayons X émis. Les mesures les plus précises ont été faites à fort grossissement en STEM. Lorsque le faisceau d'électrons interagit avec le matériau étudié, des électrons des niveaux de cœur sont éjectés. La désexcitation de l'atome ainsi ionisé se produit par transitions électroniques entre niveaux de cœur (K, L, M...). L'énergie libérée par une transition se fait sous la forme de photons X dont l'énergie est caractéristique de la transition mise en jeu et donc de l'atome concerné. La détermination quantitative de la composition prend en compte la surface de chaque pic, l'intensité et des conditions expérimentales lors de l'acquisition comme l'angle utilisé ou l'épaisseur de l'échantillon [36].

## **7. Evaluation de la composition par le contraste d'image**

La détermination de la composition d'indium dans les puits quantiques InGaN s'est faite selon une analyse quantitative des images HAADF-STEM. Cette méthode d'analyse est basée sur une comparaison entre l'intensité normalisée par rapport au faisceau d'électrons incident et l'intensité calculée employant l'approximation du

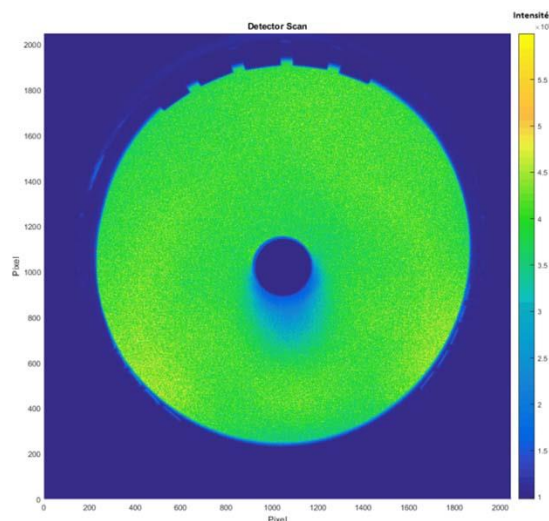
réseau figé [37]. Pour obtenir une cartographie en composition d'une zone sous investigation, cette méthode comporte plusieurs étapes de calculs :

La figure 18 représente une image brute prise en HAADF-STEM d'un puit quantique InGaN/GaN le long de l'axe de zone  $[11\bar{2}0]$ , chaque image est prise dans les conditions optimales afin d'avoir les colonnes atomiques très bien définies et le minimum de bruit de fond.



*Figure 18: Image HAADF en haute résolution STEM*

Les intensités de l'image brute ( $I_{brute}$ ) sont ensuite normalisées suivant l'incidence du faisceau d'électrons [38]. En effet, durant l'acquisition, la luminosité et le contraste sont ajustés de façon à ce que le faisceau d'électrons balaye toute la zone du détecteur et une petite zone à l'extérieur du détecteur (fig. 19) [37].

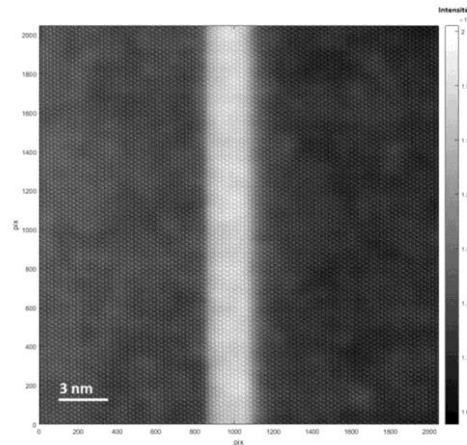


*Figure 19: Scan du détecteur associé à l'acquisition de l'image brute*

Ainsi, la moyenne du signal suivant la position du faisceau sur le détecteur donne  $I_{det}$  et en dehors du détecteur  $I_{vide}$ . L'intensité normalisée est obtenue à partir de l'intensité brute selon l'équation suivante:

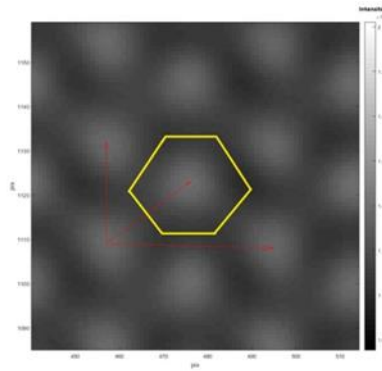
$$I_{normalisée} = \frac{I_{brute} - I_{vide}}{I_{det} - I_{vide}} \quad \text{Eq.5}$$

L'intensité du faisceau incident d'électrons est normalisée à 1 en tenant compte de l'inhomogénéité et l'angle du détecteur (figure 19). Malgré toutes les précautions, il y a toujours un bruit de fond sur les images brutes relié à l'acquisition et à l'état de surface de l'échantillon. C'est pourquoi en seconde étape, l'image est filtrée par un filtre de Wiener afin d'avoir les colonnes atomiques bien visibles représentées en figure 20.



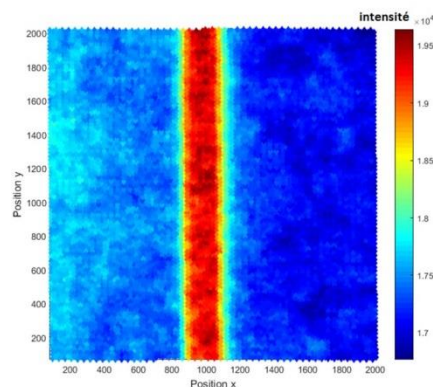
*Figure 20: Image brute filtrée en haute résolution*

En second lieu, le logiciel recherche sur l'image filtrée le pixel ayant l'intensité la plus élevée pour chaque colonne atomique afin de déterminer les positions de celles-ci (fig. 21). Par la suite, le logiciel fait une segmentation de l'image en construisant des polygones de Voronoi correspondant à chaque colonne atomique représentée en jaune.



*Figure 21: Détermination des positions des colonnes atomiques selon le pixel ayant la plus grande intensité et exemple d'un polygone de Voronoi correspondant à une colonne atomique en jaune*

L'étape suivante consiste à rapporter le réseau des polygones de Voronoi sur l'image brute contenant les intensités normalisées où chaque colonne atomique sera définie par un seul polygone. L'image des intensités normalisées est obtenue en intégrant tous les pixels contenus dans un même polygone de Voronoi et une cartographie (mapping) est construite selon le pouvoir de diffusion quantifiée de chaque colonne atomique dans l'image (fig. 22).

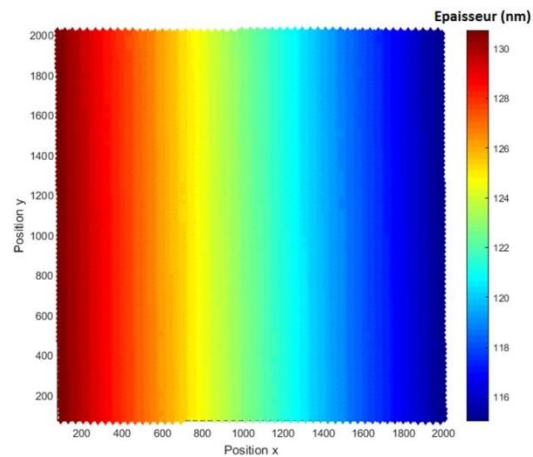


*Figure 22: Cartographie des intensités normalisées*

Pour accéder à la concentration chimique locale, il faut pouvoir déterminer l'épaisseur de l'échantillon qui intervient dans le changement des contrastes sur l'image. Pour ce faire, l'image est divisée en deux zones distinctes : une zone de référence et la zone d'intérêt. La zone de référence, dans notre cas le GaN, sert de référence dans le calcul de la variation d'épaisseur de l'échantillon. La zone d'intérêt (le puit quantique) est à ce stade exclue dans le traitement. L'épaisseur de l'échantillon est évaluée pour chaque colonne atomique dans la région de référence en comparant la moyenne des intensités des polygones avec une image simulée en

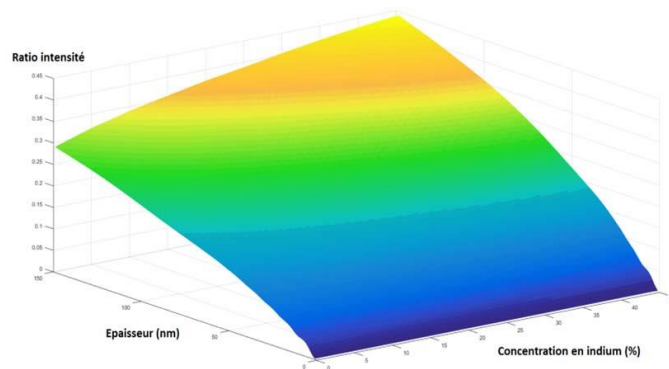
utilisant le formalisme du réseau figé. La formation de l'image simulée est décrite dans plusieurs publications [39,40].

Par la suite, la variation d'épaisseur de l'image normalisée est décrite par un polynôme de second degré  $P_{(x,y)}$  avec  $x$  et  $y$  les coordonnées spatiales de l'image, qui sera ajusté par un fit. Une fois la variation d'épaisseur obtenue, elle est extrapolée pour la région exclue d'InGaN (fig. 23).



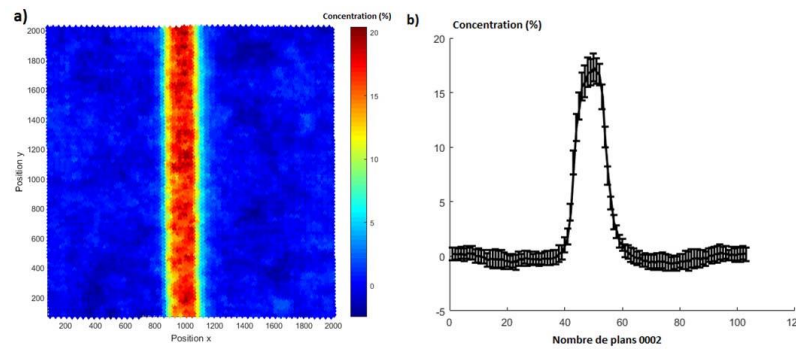
*Figure 23: Variation d'épaisseur calculée à partir de l'image normalisée*

Puis une image simulée est calculée à partir d'une matrice comportant le ratio d'intensité en fonction de l'épaisseur (comprise entre 0 et 200 nm) et de la concentration d'indium (comprise entre 0 et 50 %) représentée en figure 24.



*Figure 24: Matrice avec l'intensité en fonction de l'épaisseur et de la composition d'indium dans le GaN*

Enfin, une comparaison entre les intensités de l'image normalisée et l'épaisseur de l'échantillon précédemment évaluée avec l'image simulée (fig. 24) est utilisée afin d'obtenir la concentration d'indium (fig. 25-a) et son profil associé (fig. 25-b).



*Figure 25: (a) Mapping de la concentration en indium de l'image HAADF-STEM (b) Profil de la concentration projeté le long de l'axe x*

Le profil montre les concentrations moyennes de toutes les colonnes pour chaque position en x (plans atomiques), les barres exhibent les valeurs minimales et maximales pour une position x donnée. La concentration en indium et la déviation standard dans le puit quantique seront déterminées par la suite grâce au profil en prenant la moyenne des concentrations de la largeur à mi-hauteur. Cette méthode permet de prendre en compte le profil gaussien de la concentration en indium dans un puit quantique d'InGaN mais en la sous-estimant.

Les déviations du GaN et de l'InGaN correspondent à la différence entre les concentrations maximum et minimum calculées sur la zone de référence dans le cas du GaN et dans la zone exclue pour le puit quantique InGaN. La déviation standard totale est calculée selon les déviations du QW ( $\sigma_{QW}$ ) et du GaN ( $\sigma_{QGaN}$ ) suivant l'équation 6:

$$\sigma_{total} = \sqrt{\sigma_{QW}^2 + \sigma_{GaN}^2} \quad \text{Eq.6}$$

La déviation du GaN correspondant au bruit dans l'image, la déviation du puit quantique quant à elle est calculée théoriquement par l'équation 7:

$$\sigma_{QW} = \frac{\sqrt{N \cdot x \cdot (1 - x)}}{N} \quad \text{Eq.7}$$

Où N est le nombre d'atomes correspondant à l'épaisseur de l'échantillon (Par exemple, N=250 correspond à une épaisseur d'échantillon de 80 nm), x la concentration en indium. Ainsi, nous pouvons comparer la valeur expérimentale de la

déviations standard d'un puit quantique d'InGaN avec la valeur théorique de l'équation 6. Dans le cas où la valeur expérimentale est plus élevée que la valeur théorique, nous pouvons conclure sur la présence de fluctuations en indium dans un puit quantique d'InGaN [41].



# Chapitre III. Composition en indium dans les puits quantiques InGaN/GaN

---

## 1. Introduction

Dans son article de revue, Nakamura [14] a suggéré que les états d'énergie localisés engendrés par les fluctuations locales de l'indium dans les puits quantiques InGaN pourraient être le mécanisme dominant pour expliquer le rendement élevé des LEDs bleues malgré le nombre de dislocations traversantes. Cette conclusion repose sur les données obtenues par la microscopie électronique en transmission et aux spectres de dispersion d'énergie des rayons X (EDX) [42]. Cependant, connu depuis de nombreuses années, l'indium dans les hétérostructures est très sensible aux radiations liées à l'énergie du faisceau électronique dans le TEM ainsi qu'à la préparation des échantillons [43]. Il a été montré que des conditions optimales de polissage ionique conduisent à des échantillons de bonne qualité [44] et aussi que les dommages causés par le faisceau d'électrons doivent être maintenus aussi bas que possible afin d'obtenir des données fiables [45]. Par la suite, il a été montré que selon les conditions de croissance, de courtes fluctuations de composition pouvaient se produire dans les puits quantiques d'InGaN/GaN sans modification notable de leur épaisseur indiquée par la distribution locale des contraintes [46]. Cependant, ces fluctuations peuvent aussi inclure des modulations locales des épaisseurs des puits à différentes échelles à l'intérieur des hétérostructures à haute efficacité [47]. Galtrey et al. [48] ont rapporté que la variation de la composition d'indium peut avoir lieu dans les puits quantiques d'InGaN par une analyse combinée de microscopie électronique en transmission et de la sonde atomique. L'échelle de longueur des fluctuations a été déterminée allant de 20 nm à 100 nm et menant à penser que de telles zones comportant des compositions d'indium plus importantes constituent des domaines de localisation pour les porteurs de charge qui peuvent se recombiner de façon radiative sans voir les dislocations traversantes. De plus, la distribution des déformations dans les puits quantiques obtenues par MOVPE est systématiquement différente, ce qui pourrait expliquer les performances divergentes des LEDs observées [49]. D'autres structures telles que des chaînes d'indium [12] ou des états localisés liés à une variation d'épaisseur d'une couche atomique dans un puit quantique [50] peuvent également jouer un rôle important dans la constitution de

centres de localisation. Un mécanisme supplémentaire pourrait également intervenir : les dislocations traversantes. En effet, ces dislocations peuvent modifier la cinétique de croissance en cours et générer des zones à faible composition en indium lors de l'ouverture du cœur de la dislocation pour finir en pinhole [15]. Par conséquent, les effets de localisations et de fluctuations ont été largement discutés et peuvent être associés à la haute efficacité des LEDs bleues le long de la direction [0001] [48].

L'analyse quantitative de la composition locale en STEM s'est développée depuis les années 1990 lorsqu'il a été démontré que les changements de distances du réseau cristallin peuvent être reliés au champ de déformation locale mesuré dans des images de microscopie en haute résolution [51]. Depuis, trois approches principales ont été développées pour extraire ces informations :

-La première est basée sur la mesure de la déformation dans l'espace réel [51].

-La seconde est basée sur la mesure de la déformation dans l'espace réciproque [52].

-La dernière probablement la plus avancée a été proposée par J. Lebeau et S. Stemmer [38] ; elle repose sur la quantification des contrastes des images au niveau de chaque pixel.

Les limites de ces techniques ont souvent été discutées depuis le début [53,54]. Par exemple, des simulations ont rapporté que la déformation locale est diminuée par la relaxation de l'échantillon mince après la préparation [55]. De plus, dans le premier travail associé aux fluctuations locales de la composition d'indium fait par Nakamura et al. [42], les échantillons ont été préparés par polissage ionique utilisant des ions  $Ar^+$  mais aucune autre mention n'a été faite sur les conditions d'observations TEM puisqu'aucun rapport antérieur n'existait sur l'instabilité de l'indium dans les composés III-V sous un faisceau d'électrons comme montré par Chew & Cullis [43]. Depuis, un récent rapport a démontré théoriquement que la stabilité de la liaison In-N peut être très faible [56], il est donc nécessaire de faire très attention à la préparation des échantillons mais également durant l'acquisition des images en STEM [48,57].

Plus récemment, il a été mis en évidence que l'utilisation du STEM entraînait des dommages négligeables à l'intérieur des matériaux nitrurés durant l'observation [58].

Par conséquent, en prenant toutes les précautions nécessaires à la préparation des échantillons TEM, il est possible d'extraire des résultats fiables de la composition locale dans les puits quantiques d'InGaN/GaN. Les fluctuations possibles de l'ordre de 20 à 100 nm observées par Galtrey et al. [48] sont détectables dans le mode HAADF-STEM où l'épaisseur d'échantillon peut atteindre jusqu'à 120 nm. Dans le cadre du projet, nous avons étudié la composition en indium dans les puits quantiques d'InGaN/GaN en tentant de corrélérer les résultats obtenus pour les compositions à ceux de photoluminescence de chaque échantillon présenté dans le paragraphe suivant.

## 2. Caractérisation par STEM-HAADF

### **Evaluation de la composition en indium:**

Les échantillons étudiés dans cette partie sont déposés sur un substrat de saphir, un buffer de GaN d'environ 1  $\mu\text{m}$  permet de faire office de couche tampon pour arrêter un maximum de dislocations traversantes provenant du décalage paramétrique entre le saphir et le GaN [20]. Le substrat de saphir contient des cristaux photoniques en surface afin de réfléchir la lumière et ainsi augmenter l'émission finale. Puis les couches déposées forment un super réseau (superlattice) de 8 puits quantiques (QWs) d'InGaN/GaN avec un faible taux d'indium (de l'ordre de 8%) et un puit quantique InGaN/GaN avec un fort taux d'indium à environ 50 nm de la surface. L'utilisation d'un super réseau comporte plusieurs avantages tels qu'un décalage vers le rouge de l'émission mais également une accentuation de l'effet de localisation des porteurs entraînant une augmentation d'efficacité de la future LED [59]. Toutes les couches ont été déposées le long de la direction [0001] dite polaire (fig. 1).

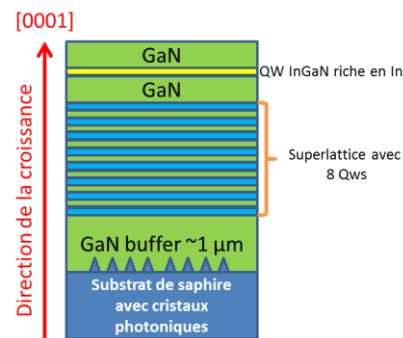


Figure 1: Structure des échantillons

L'émission de 9 échantillons (S2 à S10) a été étudiée suivant les conditions de croissance et la concentration nominale en indium dans le puit quantique (tableau 1). La température de croissance est variable de 780°C à 700°C correspondant à un taux d'indium nominal de plus en plus élevé avec des épaisseurs entre 2.1 et 5.6 nm du QW.

échantillons	$\lambda$ (nm) 8K	Largeur à mi-hauteur (nm) à 8K	Intensité PL (u.a.) à 8K	Condition de croissance		Épaisseur QW (nm)	Conc. en In (%)
				T (°C)	T <sub>c</sub> (s)		
S6	473	9.0	4.10 <sup>5</sup>	780	60	2.8	15
S7	515	35.5	3.10 <sup>4</sup>	780	90	4.2	15
S8	554	54.6	3.10 <sup>3</sup>	780	120	5.6	15
S5	521	18.8	6.10 <sup>4</sup>	760	60	2.9	18
S3	515	17.1	5.10 <sup>4</sup>	750	60	3.0	20
S10	592	38.3	2.10 <sup>4</sup>	750	80	4.0	20
S9	522	16.9	7.10 <sup>4</sup>	730	40	2.1	23
S4	577	23.3	3.10 <sup>4</sup>	730	60	3.1	23
S2	617	45.1	7.10 <sup>3</sup>	700	60	3.3	28

Tableau 1: Conditions de croissance et résultats de photoluminescence à 8K des puits quantiques des échantillons S2 à S10 classés par concentration nominale en indium

La longueur d'onde d'émission à 8 K des échantillons est dans une gamme allant du bleu au rouge c'est-à-dire de 473 à 617 nm. Il est important de noter que les largeurs à mi-hauteur du pic d'émission augmentent avec les épaisseurs du puit quantique. De plus, les intensités d'émission diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur du puit et de la concentration nominale en indium. Par conséquent, l'étude de la composition en

indium par la méthode d'évaluation STEM est très importante afin de pouvoir comprendre l'augmentation des largeurs à mi-hauteur et la diminution de l'intensité de PL dans les puits quantiques.

L'émission de PL de ces échantillons dépendant principalement de trois facteurs (les défauts, la composition et l'épaisseur des puits quantiques), dans un premier temps, nous avons sélectionné trois échantillons (S6, S7 et S8) sans défaut pour lesquels la composition nominale en indium est de 15% et où seules les épaisseurs des puits quantiques varient. Avec cette série d'échantillons, il devrait être possible de déterminer si la perte d'intensité d'émission est reliée aux fluctuations de composition en indium dans les puits quantiques ou à leurs épaisseurs.

Dans un second temps, trois autres échantillons ont été sélectionnés (S2, S3 et S6) pour lesquels les épaisseurs des puits quantiques sont similaires et dans lesquels le taux nominal d'indium varie de 15% à 28%.

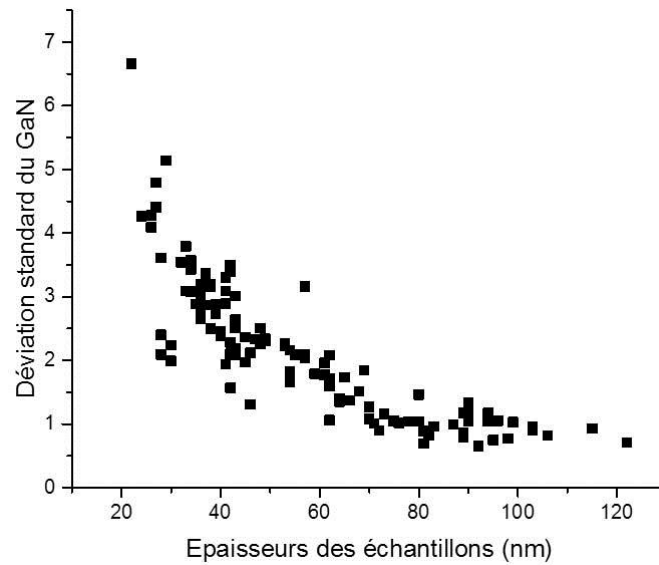
### **3. Limitations dans la détermination de la composition**

Avant de calculer les concentrations en indium des échantillons ne présentant pas de défaut, dans ce travail plusieurs études sur cette méthode calculatoire ont été réalisées afin de comprendre les différents effets de contraste dans une image HAADF.

#### **Influence de la déviation standard du GaN en fonction de l'épaisseur de l'échantillon:**

Comme explicité précédemment (Chapitre 2), les contrastes d'une image HAADF prise par STEM sont reliés à la composition des couches, à la contrainte du matériau et à l'épaisseur de l'échantillon observé. Il est donc important d'étudier les variations des déviations en fonction de ces paramètres dans des échantillons sans défaut.

Dans un premier temps, la déviation standard dans le GaN qui est la zone de référence a été mesurée selon l'épaisseur de plusieurs échantillons préparés pour l'évaluation de la composition (fig. 2).



*Figure 2: Variation de la déviation standard du GaN en fonction de l'épaisseur de l'échantillon*

Dans le cas d'un échantillon de faible épaisseur, la déviation standard du GaN sera importante, ainsi la déviation standard du puit quantique d'InGaN calculée en comparaison avec le GaN sera plus élevée dans le cas d'un échantillon de faible épaisseur. Il est donc important d'étudier des échantillons ayant des épaisseurs comparables afin de pouvoir comparer les déviations standards entre-elles dans les puits quantiques InGaN.

**Calcul de la concentration pour différentes épaisseurs d'un même échantillon:**

Comme montré dans la figure 2, il est important de connaître l'effet de la variation de l'épaisseur sur les calculs de concentration en indium dans le puit quantique pour un même échantillon. L'échantillon S6 a été pris en considération dans cette étude suivant les différentes épaisseurs des lames FIB préparées. Ainsi, différents calculs d'évaluation de la concentration suivant différentes épaisseurs d'échantillon ont été effectués (tableau 2).

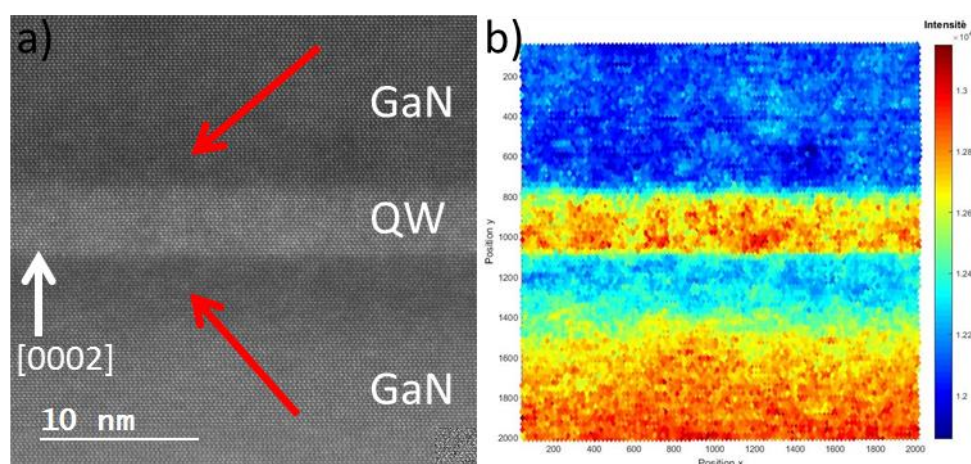
épaisseur (nm)	[In] <sub>moy</sub>	$\sigma_{\text{GaN}}$	$\sigma_{\text{QW}}$
37	13.3	1.9	2.5
47	12.3	2.1	2.6
71	12.2	1.4	1.9
86	11.1	1.1	1.8

*Tableau 2: Concentrations et déviations standards expérimentales ( $\sigma_{\text{GaN}}$  et  $\sigma_{\text{QW}}$ ) pour différentes épaisseurs calculées sur l'échantillon S6*

Pour un même échantillon et en utilisant 4 zones d'épaisseurs différentes, la déviation de la zone de référence ( $\sigma_{\text{GaN}}$ ) et du puit quantique ( $\sigma_{\text{QW}}$ ) diminuent lorsque l'épaisseur de la lame FIB augmente (comme montré en figure 2). La concentration moyenne en indium diminue légèrement dans le cas où l'épaisseur de la lame augmente mais n'est que très peu significative comparée aux déviations standards. Celle-ci reste constante dans chaque cas, indiquant que la distribution en indium est équivalente par rapport au bruit pour n'importe quelle épaisseur d'échantillon. Ainsi, par cette étude, il est montré que le calcul de la concentration en indium n'est pas impacté par le changement d'épaisseur des échantillons. Cependant, pour les échantillons de faible épaisseur, le bruit est plus élevé et du contraste résiduel autour du puit quantique peut être observé.

### **Echantillons de faible épaisseur:**

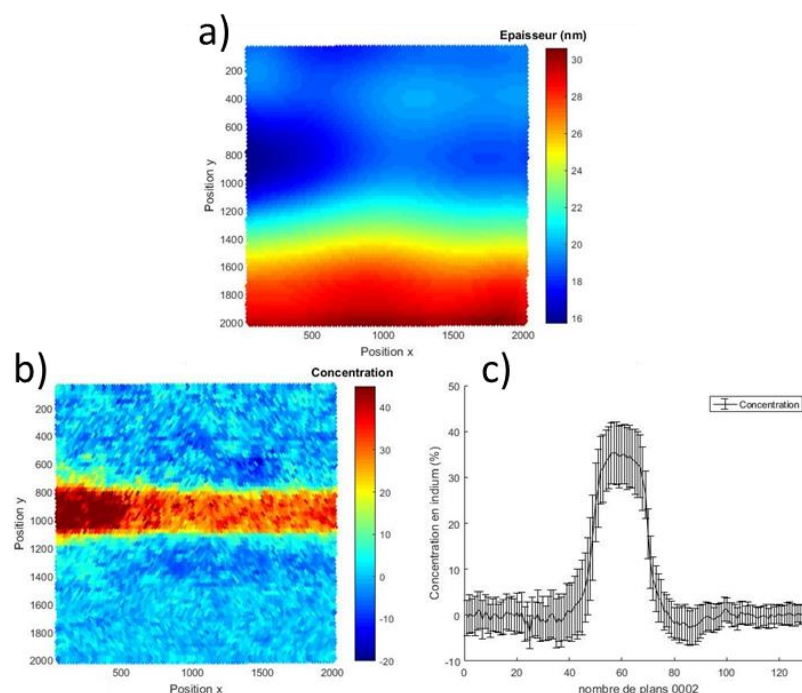
Dans cette partie, nous parlerons de l'état de surface des échantillons et de son influence possible sur l'évaluation de la concentration d'indium dans les puits quantiques d'InGaN/GaN. Par soucis de clarté, seul l'échantillon S8 sera pris en exemple pour l'étude de l'état de surface sachant que cette observation a été identique pour les autres échantillons. L'échantillon S8 a été préparé par la méthode FIB et l'image brute obtenue avec les zones d'évaluation et d'exclusion est représentée en figure 3-a ainsi que l'image des intensités brutes en figure 3-b.



**Figure 3:** (a) Image brute HAADF-STEM de l'échantillon S8 (b) Intensités brutes des polygones de Voronoi



L'image brute présente des contrastes sombres autour du puit quantique indiqués avec deux flèches rouges, ces contrastes sont très visibles sur l'image des intensités brutes et sont probablement liés à un changement d'épaisseur. Le calcul du background GaN est obtenu avec l'utilisation d'un polynôme de très haut degré (égal à 6) permettant d'obtenir un meilleur suivi de la variation d'épaisseur de l'échantillon (fig. 4-a) avec une valeur autour de 21 nm. Le mapping de la concentration (fig. 4-b) et le profil associé (fig. 4-c) sont par la suite obtenus par les étapes de calcul.

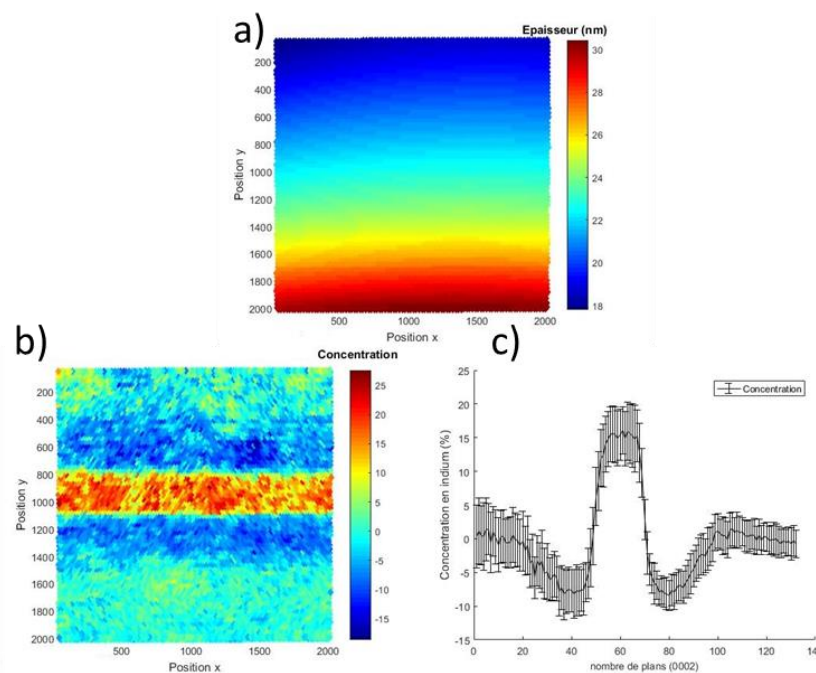


*Figure 4: (a) Variation de l'épaisseur de l'échantillon S8 (b) Mapping de la concentration en indium (c) Profil de la concentration associé au mapping le long de [0002]*

La concentration moyenne obtenue est égale à 31,2 % pour une déviation standard du GaN de 3,3 % et de 6,9 % pour l'InGaN. Ces valeurs sont éloignées des concentrations nominales de 15% et prévues par les conditions de croissance. Par conséquent, la valeur de la concentration en indium est faussée et la variation d'épaisseur de l'échantillon n'est pas reliée à la présence du contraste sombre autour du puit quantique mais possiblement à la contrainte entre le GaN et l'InGaN. Cet effet a déjà été observé dans la littérature [60] ; en effet, l'épaisseur de l'échantillon étant très fine, les intensités proches du puit quantique d'une image HAADF se trouvent modifiées par les effets de contraintes dans le cristal le long du faisceau électronique. Ainsi, la zone sombre autour de ce puit a été mise en exclusion afin de ne pas la comptabiliser lors du calcul de l'intensité moyenne du background du GaN. Les



mêmes étapes de calcul et leurs résultats associés sont représentés en Figure 5-a à 5-c.



*Figure 5: (a) Variation de l'épaisseur de l'échantillon après exclusion de la zone de contraste noir autour du puit (b) Mapping de la concentration de l'échantillon S8 (c) Profil de la concentration associé au mapping le long de [0002]*

Pour le même polynôme utilisé d'ordre 6, l'épaisseur calculée est plus élevée que précédemment (24 nm). Après avoir exclu la zone de contraste noire autour du puit quantique dans le calcul de l'épaisseur, nous avons obtenu une concentration moyenne de 13,6 % et des déviations du GaN de 3 % et 4,1 % pour l'InGaN. Ces résultats présentent des déviations plus faibles et sont très proches de ceux attendus pour les valeurs nominales malgré le bruit résiduel présent sur toute l'image.

Par conséquent, le contraste visible sur une lame très fine est relié à la variation de contrainte du puit quantique d'InGaN sur le GaN et il est donc préférable de travailler sur des échantillons d'une épaisseur supérieure à 60 nm pour éviter les effets de contraintes qui pourraient être visibles avec un taux de bruit élevé du GaN. Cependant, le changement de contraste relié à la présence de clusters peut être très difficile à détecter avec de fortes épaisseurs d'échantillon. Par exemple, un cluster d'une concentration de 30% en indium faisant 5 nm de diamètre dans le puit quantique, faisant une concentration de 20% coincé dans une lame FIB de 60 ou 70 nm d'épaisseur, ne sera que très peu visible. En conclusion, les plus faibles

fluctuations de composition ne seront visibles que pour des épaisseurs fines d'échantillon mais avec de fortes variations de contraste reliées aux effets de variation d'épaisseur et de la contrainte du matériau.

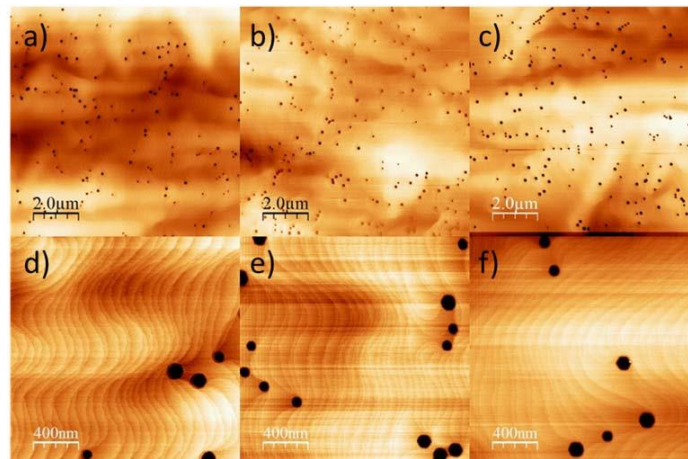
#### **4. Corrélation entre la photoluminescence et la composition en indium calculée dans les puits quantiques InGaN/GaN**

##### **Corrélation entre la photoluminescence et la composition en indium pour des échantillons sans défauts:**

La corrélation entre la photoluminescence des échantillons et la composition en indium est très difficile pour les raisons citées précédemment. Afin de s'affranchir de certains paramètres, seuls 3 échantillons (S6, S7 et S8) sans défaut ont été sélectionnés pour une étude plus précise. La température de croissance de ces échantillons est la plus élevée (780°C), correspondant à un taux d'indium faible et donc à une faible relaxation de contrainte. Ainsi, nous espérons pouvoir comprendre l'émission de ces échantillons selon la distribution en indium (15% pour les 3 échantillons) en fonction des différentes épaisseurs de puits quantiques allant de 2.8 nm à 5.6 nm.

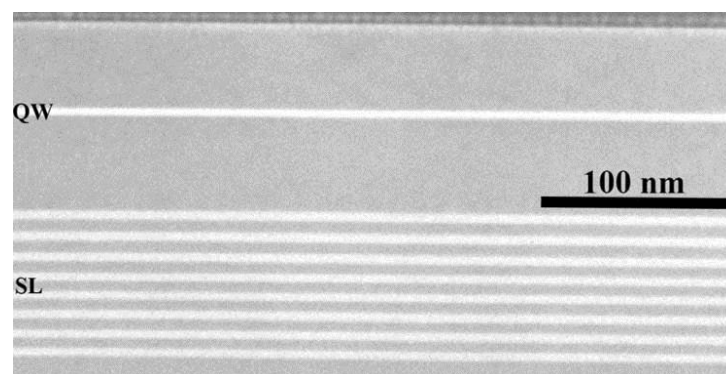
L'émission de ces hétérostructures a été mesurée à 8 K sous une excitation de 266 nm dont les résultats sont regroupés dans le précédent tableau 1. La différence de photoluminescence à 8K entre ces échantillons est notable : les longueurs d'onde sont différentes ce qui peut être relié à différentes compositions en indium dans les puits. De même, l'intensité décroît d'un facteur 100 de l'échantillon S6 à S8 et les largeurs à mi-hauteur des pics d'émission augmentent d'un facteur 6 pour des épaisseurs des puits quantiques de plus en plus importantes [4]. La distribution de l'indium et l'homogénéité de l'épaisseur sont donc des points clés à révéler pour corréler l'émission avec les paramètres de croissance des films minces.

Dans une première étude, nous avons étudié la morphologie de la surface des échantillons via des mesures AFM regroupées ci-dessous (fig. 6).



*Figure 6: Surfaces des échantillons S6 (a) et (d), S7 (b) et (e) et S8(c) et (d) selon deux échelles différentes*

L'observation des images montre les marches de croissance des matériaux. De plus, il y a des trous en surface avec une densité équivalente pour les trois échantillons S6 à S8, pouvant être reliés à la formation de pinhole [61], un défaut très commun aux semiconducteurs III-V et qui sera discuté dans le Chapitre suivant. Par exemple, pour l'échantillon S8 ayant la plus grande épaisseur de puit quantique, nous avons fait plusieurs vues globales en HAADF afin d'observer si l'échantillon présentait des défauts de type fautes d'empilement ou domaines d'inversion (fig. 7).



*Figure 7: Vue globale en HAADF de l'échantillon S8*

Ainsi, par STEM-HAADF, l'échantillon S8 ne présente aucun défaut notable sur plusieurs microns. Ces mesures ont été répétées sur toutes les lames (vues transverses et vues planes) des échantillons S6 et S7, et aucun contraste associé aux défauts n'a été observé. Par conséquent, nous pouvons dire avec certitude que comme ces échantillons ne présentent aucun défaut, nous pouvons corréler les émissions de photoluminescence des puits quantiques avec uniquement les épaisseurs et les compositions en indium.

Dans ce cadre, les 3 échantillons (S6, S7 et S8) ont fait l'objet d'étude par STEM-HAADF de la concentration d'indium à l'intérieur des puits quantiques. Tous ces échantillons ont des épaisseurs de lame très fines entre 20 et 35 nm, ce qui permet de comparer facilement les déviations entre elles. Une moyenne sur plus d'une dizaine d'images a été réalisée afin d'obtenir les concentrations et les déviations de la concentration pour chaque échantillon (tableau 3).

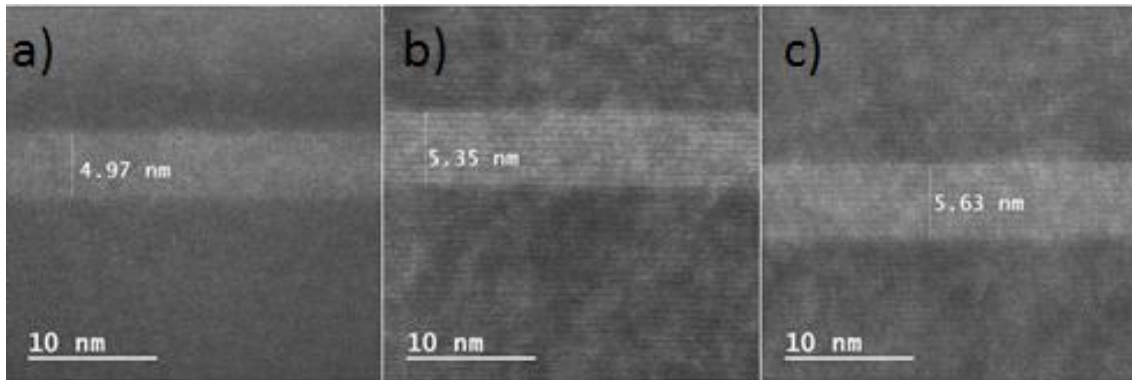
échantillons	épaisseur du QW (nm)	[In] <sub>nominal</sub> (%)	épaisseur <sub>Lame</sub> (nm)	[In] <sub>moyenne</sub> (%)	$\sigma_{QW}$ (%)
S6	2,9	15	34	16,6	1,5
S7	3,8	15	26	13,4	1,9
S8	5,5	15	24	15,2	2,3

*Tableau 3: Concentrations et déviations standards des puits quantiques des échantillons S6, S7 et S8 obtenues par une moyenne d'évaluation sur plus de 10 images pour chaque échantillon*

Les concentrations moyennes calculées sont très proches des valeurs nominales (15%) avec des déviations qui augmentent légèrement de l'échantillon S6 à S8. Cependant, cette différence entre les déviations est trop faible pour déterminer s'il y a une augmentation des fluctuations en indium en fonction de l'augmentation des épaisseurs des puits quantiques. Par conséquent, il n'y a pas de différences notoires sur la distribution en indium dans les puits quantiques InGaN pour les trois échantillons étudiés et aucun cluster n'a été détecté, laissant supposer que la distribution en indium est homogène et aléatoire pour des échelles d'observations entre 25 nm et 80 nm [62].

La différence d'émission de photoluminescence des trois échantillons S6, S7 et S8 ne peut donc pas s'expliquer par la distribution en indium dans les puits quantiques du fait que le bruit des images est élevé et l'effet de contrainte est grand et malgré la faible augmentation de la déviation de la concentration ( $\sigma_{QW}$ ) entre les différents échantillons. Cependant, la décroissance de l'intensité de PL peut être expliquée par l'effet Stark (QCSE) qui devient de plus en plus important avec l'augmentation de l'épaisseur des puits [63]. L'émission d'un puit quantique est reliée à la composition mais également à l'épaisseur du puit. Comme la largeur à mi-hauteur ne peut pas être reliée à l'indium pour les raisons citées précédemment, il est donc possible que cette différence d'émission soit reliée uniquement à la variation d'épaisseur des puits quantiques [4].

En effet, en regardant des images en haute résolution de l'échantillon S8 (fig. 8) à différents endroits, on peut s'apercevoir que l'épaisseur du puit quantique InGaN varie.



*Figure 8: Image HAADF de l'échantillon S8 : (a) région 1 (b) région 2 (c) région 3*

Sur trois régions éloignées du même échantillon S8, l'épaisseur du puit quantique InGaN varie de 5 nm à 5.6 nm. L'échantillon S6 présente une variation d'épaisseur inférieure à l'angström reliée à la précision et au drift possible des images ; l'échantillon S7 présente une variation entre 3.2 et 3.7 nm. Ainsi, ces différences d'épaisseur qui sont reliées à une inhomogénéité dans la croissance peuvent expliquer les différentes longueurs d'onde et donc des largeurs à mi-hauteur des pics d'émission observées en photoluminescence[59].

**Calcul de la composition en indium pour des échantillons ayant des épaisseurs de puits quantiques similaires:**

Pour la suite, trois échantillons (S6, S3 et S2) ont été sélectionnés car ils présentent une grande variation d'émission avec des épaisseurs de QW très similaires (autour de 3 nm) mais pour différentes concentrations nominales d'indium respectivement de 15%, 20% et 28%. Les images HAADF, mappings et les profils de la concentration en indium des échantillons S6, S3 et S2 sont représentés en figure 9-a à 9-i respectivement. Les épaisseurs des échantillons calculées sont de 86 nm pour l'échantillon S6, 84 nm pour le S3 et 43 nm pour le S2.



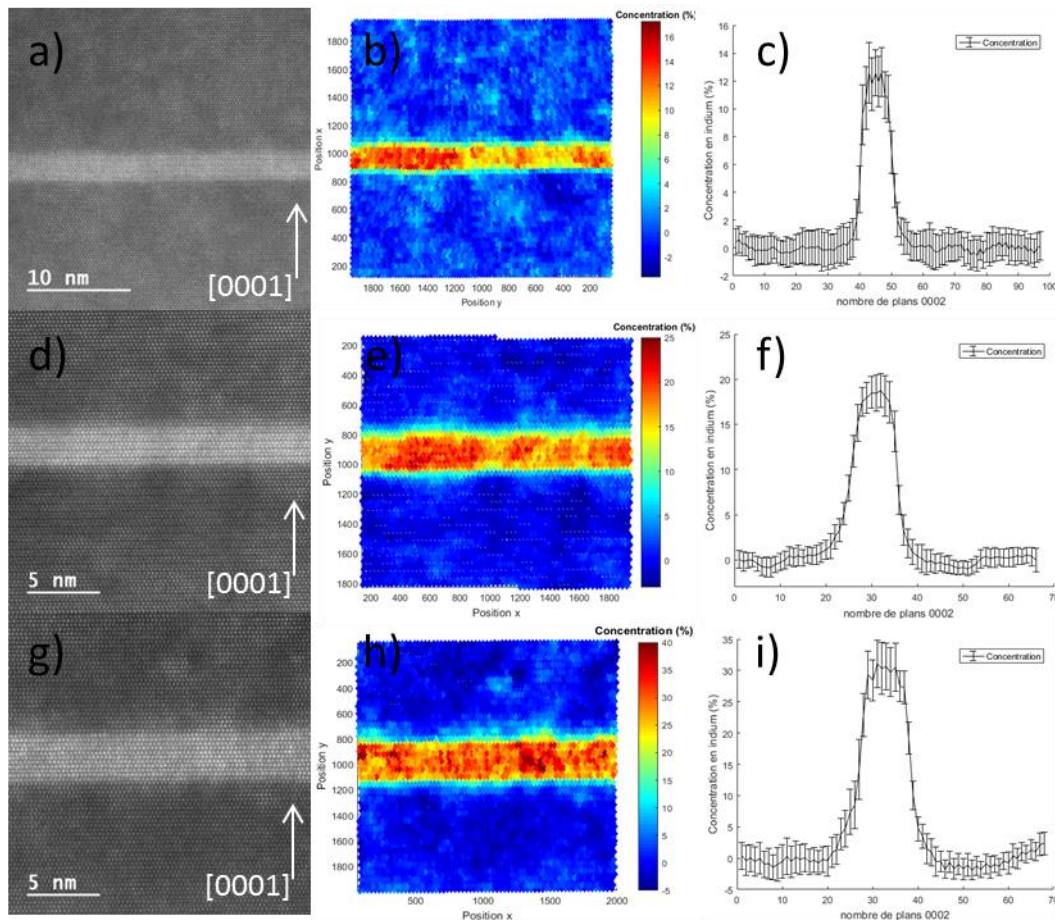


Figure 9: Images brutes HAADF-STEM, mappings de la composition en indium et profils associés pour les échantillons S6 (a, b, c), S3 (d, e, f) et S2 (g, h, i) respectivement

Les concentrations en indium moyennées sont égales à 11.5% pour le S6, 16.8% pour le S3 et 26.8% pour le S2, avec des maxima de la concentration en indium très proches des valeurs nominales de croissance. Les déviations standards de ces mapping sont regroupées dans le tableau 4.

échantillons	x[In]	a InGaN (Å)	épaisseur (Å)	N	$\sigma$ bruit (GaN)	$\sigma$ théo (QW)	$\sigma$ total	$\sigma$ exp (QW)	$\sigma$ (QW>Total)
S6	0,115	3,23	860	266	0,0110	0,0196	0,0225	0,0185	Non
S3	0,168	3,25	840	259	0,0100	0,0232	0,0253	0,0196	Non
S2	0,268	3,28	430	131	0,0166	0,0387	0,0421	0,0353	Non

Tableau 4: Déviations théoriques (théo) et expérimentales (exp) correspondantes aux mappings en figure 2 des échantillons S6, S3 et S2

On remarque que les déviations standards théoriques totales sont supérieures aux déviations des puits quantiques d'InGaN obtenues. Ainsi dans cet exemple, il n'est pas possible de conclure sur la présence de fluctuations d'indium pour ces trois échantillons ayant des épaisseurs de puits similaires de 3 nm.

**Corrélation entre l'émission de la photoluminescence et la composition en indium pour tous les échantillons:**

Il est important de noter que l'évaluation est très locale et une seule image n'est pas représentative de l'échantillon. C'est pourquoi il est usuel de faire plusieurs évaluations et une moyenne des résultats obtenus pour chaque échantillon.

Ainsi, plusieurs évaluations sur plus de 15 images de chaque échantillon ont été effectuées; les calculs d'évaluation pour la concentration moyenne en indium de tous les échantillons ainsi que les déviations entre le puits et le GaN sont regroupés dans le tableau 5.

échantillons	$\lambda$ (nm) 8K	Largeur à mi-hauteur (nm) à 8K	Intensité PL (u.a.) à 8K	Épaisseur QW (nm)	Conc. en In (%)	Épaisseur QW (nm)	Conc. en In (%)	$\sigma_{\text{exp}}$ moyenne (%)
S6	473	9.0	$4 \cdot 10^5$	2.8	15	2.9	13.6	1.5
S7	515	35.5	$3 \cdot 10^4$	4.2	15	3.8	13.4	1.9
S8	554	54.6	$3 \cdot 10^3$	5.6	15	5.5	15.2	2.3
S5	521	18.8	$6 \cdot 10^4$	2.9	18	2.8	15.7	1.4
S3	515	17.1	$5 \cdot 10^4$	3.0	20	2.5	16.3	1.7
S10	592	38.3	$2 \cdot 10^4$	4.0	20	3.6	18.0	1.6
S9	522	16.9	$7 \cdot 10^4$	2.1	23	2.1	19.0	2.0
S4	577	23.3	$3 \cdot 10^4$	3.1	23	3.5	19.5	1.8
S2	617	45.1	$7 \cdot 10^3$	3.3	28	3.4	27.0	3.3

*Tableau 5: Compositions nominales en vert et évaluation par STEM en bleu avec les caractéristiques de photoluminescence à 8K des puits quantiques des échantillons S2 à S10 classés par concentration nominale en indium*

Les résultats d'évaluation STEM sur les contrastes d'image avec la déviation standard indiquant l'erreur calculée sur la concentration dans les puits quantiques d'InGaN sont en bonne corrélation avec les concentrations nominales pour les 9 échantillons étudiés. Néanmoins, quelques écarts sont visibles entre les concentrations calculées par STEM et les concentrations nominales pour les échantillons ayant des concentrations plus élevées en indium (typiquement supérieures à 18%). L'évaluation de la composition locale par cette méthode pouvant

entraîner une sous-estimation de la composition en indium dans les puits quantiques d'InGaN par l'effet d'élargissement du faisceau électronique dans l'échantillon, ceci peut conduire à un changement sur la moyenne des intensités des colonnes atomiques adjacentes et expliciter les écarts observés [58].

Toutes les images effectuées par évaluation STEM sur les autres échantillons (S5, S10, S9 et S4) indiquent qu'il n'y a pas de fluctuations en indium détectables dans ces puits quantiques par la même procédure du calcul des déviations standards pour les échantillons S6, S3 et S2 présentés précédemment.

Par conséquent, la différence d'émission entre les 9 échantillons est très difficilement explicable par les fluctuations de composition en indium du puit quantique. Dans ces échantillons, comme plusieurs types de défauts ont été observés et seront explicités dans le Chapitre 4, ces défauts pourraient être à l'origine de la perte d'efficacité de l'émission de PL comme les variations d'épaisseur des puits quantiques observées avec les échantillons sans défaut (S6, S7 et S8).

## 5. Résumé

L'analyse quantitative de la composition en STEM est une technique puissante qui permet de déterminer localement et précisément la composition de hétérostructures complexes telles que les puits quantiques d'InGaN. Les concentrations en indium calculées sont très proches des valeurs nominales de croissance. Cependant, plusieurs facteurs sont à prendre en compte tels que l'épaisseur de l'échantillon et l'état de surface qui peuvent influencer sur le bruit et les évaluations des images HAADF en haute résolution. Il a été montré que les déviations de la zone de référence et du puit quantique augmentent lorsque l'épaisseur de l'échantillon étudié diminuait. Le contraste d'une image HAADF est relié à l'épaisseur, la composition mais également à la contrainte de l'échantillon. Lorsque l'épaisseur de l'échantillon devient très faible et inférieure à 50 nm, des contrastes d'effets de contrainte autour du puit quantique d'InGaN deviennent visibles. Ces contrastes ont une grande influence sur le calcul du background du GaN et ainsi sur les calculs de la concentration en indium. Il est donc impératif d'exclure ces régions pour éviter tout type d'erreur. En excluant ces régions contraintes, la concentration en indium a été déterminée et correspond bien aux concentrations calculées pour des épaisseurs d'échantillon plus importantes. Par la



suite, il a été montré grâce aux déviations que les puits quantiques d'InGaN ne possédaient pas de fluctuations en indium détectables dans nos conditions. Ceci peut s'expliquer soit parce qu'il n'y en a pas, soit parce que ces fluctuations sont trop petites ou trop grandes par rapport aux épaisseurs d'échantillon étudiées. L'augmentation des largeurs à mi-hauteur des pics et la diminution des intensités de l'émission en photoluminescence ne peuvent donc pas être directement corrélées avec les fluctuations de concentration en indium dans les puits quantiques. Cependant, des variations d'épaisseur des puits quantiques InGaN ont été observées par STEM et peuvent expliquer l'élargissement des pics d'émission. La diminution de l'intensité quant à elle peut s'expliquer par la présence de défauts dans les puits quantiques riches en indium qui sera discutée dans le chapitre suivant.

# Chapitre IV. Défauts dans les puits quantiques InGaN/GaN

---

## I. Défauts Extrinsèques

### 1. Introduction

La relaxation de la contrainte peut se produire sous différentes formes et les défauts en surface les plus communs des hétérostructures d'InGaN/GaN sont des pinholes ou appelés des trous en V (V-defects) [64]. Ces défauts sont dus à l'ouverture de dislocations traversantes provenant de la couche tampon de GaN lorsqu'elles atteignent la surface [65]. Ces trous se présentent sous la forme de pyramides hexagonales inversées qui sont limitées par des facettes le long des directions [10-11] [61]. En raison de la nature des pinholes et des défauts associés, la photoluminescence et les propriétés électriques autour de ces défauts peuvent changer et expliquer la plupart des études faites [62,63]. Cependant, l'origine des pinholes reste un point obscur en raison de nombreuses variances de leurs morphologies induites par différentes conditions de croissance et différents mécanismes de relaxation des contraintes.

En effet, certaines études ont déjà prouvé que la plupart de ces trous sont formés durant la croissance par l'observation des puits quantiques suivant la surface de ces défauts [68]. De plus, ces pinholes peuvent être reliés à la densité des dislocations traversantes dans le substrat [69]. Cependant, certains rapports ont montré que la densité de ces pinholes est plus importante que celle des dislocations et que donc ils n'étaient pas tous corrélés à l'ouverture des dislocations traversantes. En outre, Johnson et al. [70] ont confirmé que les pinholes ne sont pas seulement reliés à des dislocations mais qu'ils étaient présents dans des zones libres de dislocations. Ce rapport a également illustré que la densité des pinholes augmentait pour des taux d'indium des puits quantiques d'InGaN de plus en plus élevés. Par conséquent, la corrélation entre les trous en surface et les dislocations ou la teneur en indium reste encore floue.

Par ailleurs, la formation des pinholes n'est pas seulement induite par l'ouverture des dislocations ou de fortes concentrations en indium mais aussi en présence de

d'autres types de défauts tels que les fautes d'empilement [71] ou de domaines d'inversion [72].

De ce fait, il est nécessaire d'étudier ce défaut afin de comprendre les mécanismes de relaxation et en déduire les possibles retombées sur les propriétés d'émission de nos hétérostructures.

## 2. Echantillons

Les films minces étudiés dans cette partie ont la même structure que dans la partie 3.2, ils sont déposés sur un substrat de saphir comportant des cristaux photoniques (« saphir adenté ») et une couche tampon de GaN d'environ 1  $\mu\text{m}$ . Puis les couches sont déposées sous forme d'un super réseau de 8 puits quantiques (QWs) d'InGaN/GaN avec un faible taux d'indium (de l'ordre de 8%) et un puit quantique InGaN/GaN avec un fort taux d'indium à environ 50 nm de la surface. Toutes les couches ont été déposées le long de la direction [0001].

Le tableau 1 regroupe les caractéristiques des six échantillons qui seront étudiés par ordre croissant de la concentration d'indium nominale variant de 15% à 23% pour le dernier puit quantique et une épaisseur variant de 2.1 nm à 5.5 nm.

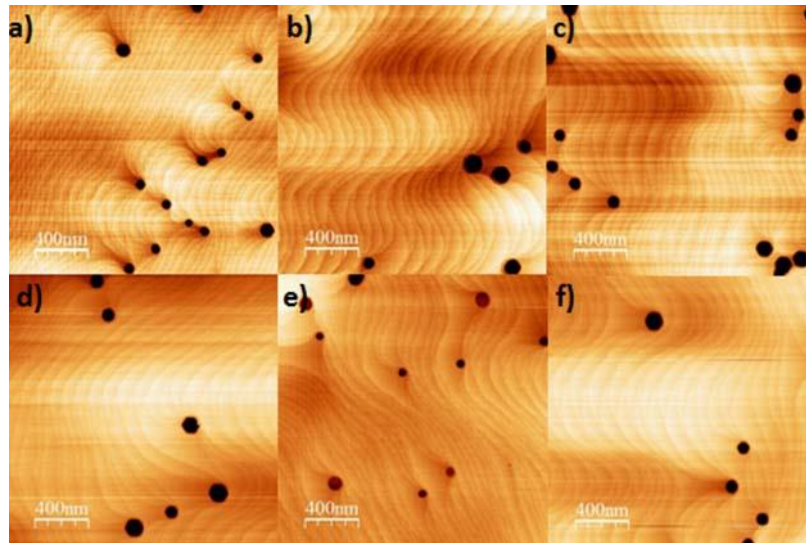
échantillons	Croissance de la SL		Croissance du QW		épaisseur du QW (nm)	Concentration en indium du QW (%)
	T (°C)	$V_{\text{croissance}}$ (nm/min)	T (°C)	Temps (s)		
S1	800	3.29	-	-	-	-
S6	810	2.93	780	60	2.9	15
S7	810	4.11	780	90	3.8	15
S8	810	1.45	780	120	5.5	15
S3	810	3.3	750	60	2.5	20
S9	810	1.49	730	40	2.1	23

*Tableau 1: Conditions de croissance et caractéristiques des échantillons classifiés par ordre croissant de la composition en indium du dernier puit quantique InGaN*

L'échantillon S1 peut être considéré comme référence car il ne contient que le super réseau et pas de puit quantique InGaN proche de la surface. Les échantillons S6 à S8 peuvent être comparés comme dans la partie sur les fluctuations (Chapitre 3) car

il n'y a que l'épaisseur du puit quantique InGaN qui change. Les échantillons S3 et S9 ont été sélectionnés pour observer la formation des pinholes lors de l'augmentation de la concentration en indium mais à de faibles épaisseurs pour éviter que d'autres défauts de structure ne puissent impacter les observations des pinholes [72].

Dans un premier temps, l'étude de la morphologie de surface de tous les échantillons a été faite par la microscopie à force atomique (fig. 1).



*Figure 1: Images de la surface  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  des échantillons S1 (a) à S9 (f) respectivement*

Les six échantillons ont un état de surface similaire avec des marches de croissance visibles. Différentes tailles de trous en surface sont présentes et peuvent être connectées par la terminaison de dislocations traversantes [69]. Ces images montrent bien que l'échantillon S1 (fig. 1-a) ne comportant que le super réseau très loin de la surface contient de petits pinholes comme l'échantillon S3 (fig. 1-e) qui contient un puit quantique à 50 nm de la surface avec un taux en indium égal à 20%.

Dans un second temps, plusieurs images AFM ont été faites à faible grossissement pour obtenir les densités des trous en surface (tableau 2) et voir si nous pouvons les corrélérer avec le taux d'indium des puits quantiques InGaN. Liu et al. [69] ont observé que les pinholes étaient connectés avec différents types de dislocations avec la même morphologie. Ils ont également noté que seules les dislocations vis et mixtes sont connectées aux pinholes formant deux morphologies distinctes et ont suggéré que la concentration en indium cause une augmentation de la formation de dislocations en plus des dislocations traversantes existantes dans le GaN.

échantillons	densité des pinholes ( $\times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ )
S1	1.6
S6	1.45
S7	1.95
S8	1.8
S3	1.9
S9	2.1

Tableau 2: Densités des pinholes pour les échantillons S1 à S9

D'autres rapports [70], [73] et [74] ont démontré que la densité et la taille de ces trous étaient directement corrélées à la composition d'indium et au nombre de puits quantiques utilisé indépendamment des dislocations traversantes. Cependant dans notre cas (tableau 2), et contrairement aux autres observations dans la littérature, la densité des V-pits en surface n'est pas corrélée avec la concentration en indium ni aux épaisseurs des puits quantiques.

Dans le but de connaître le mécanisme de formation de ces défauts et la possible présence de dislocations traversantes, les échantillons ont été investis par TEM afin de comprendre les observations de surface faites par l'AFM.

### 3. Observations MEB et TEM

Dans ce cadre, par soucis d'efficacité et de temps, seul l'échantillon S9 comportant le plus de pinholes en surface a été étudié par microscopie électronique en transmission avec des préparations de lames FIB de hautes qualités. La première étape a été de regarder la surface de l'échantillon S9 par SEM via le FIB afin de corrélérer les résultats AFM avec une autre méthode d'observation (fig. 2).

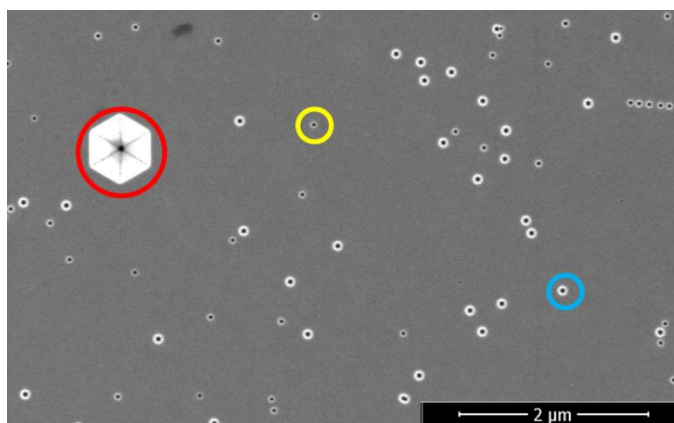


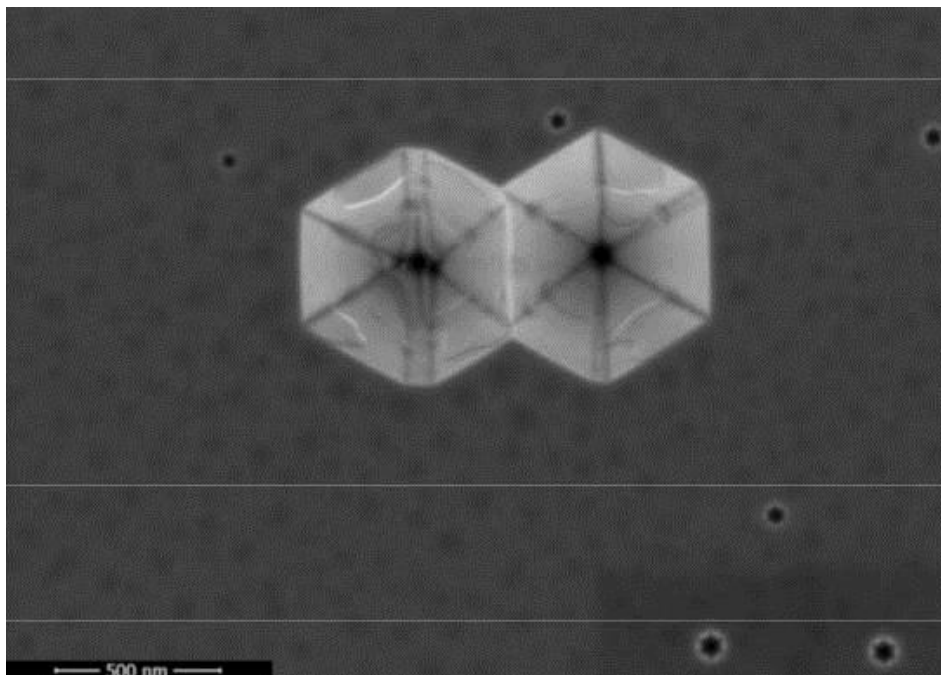
Figure 2: Image SEM de la surface de l'échantillon S9 comportant trois morphologies distinctes entourées par des cercles de différentes couleurs

D'après l'image SEM en figure 2, les pinholes peuvent se ranger en 3 catégories distinctes selon leurs diamètres mais aussi le contraste rendu sur l'image. Les densités de chaque morphologie ont été regroupées dans le tableau 3.

	$\varnothing$ pinholes > 600 nm	$\varnothing$ pinholes $\sim$ 80 nm	$\varnothing$ pinholes < 50 nm
densités (cm <sup>-2</sup> )	$2,5 \cdot 10^6$	$5,7 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^8$

*Tableau 3: Densités en fonction de la taille des pinholes*

Pour chaque catégorie, la densité a été obtenue par une moyenne de 3 images SEM de 200  $\mu\text{m}^2$ . Les plus petits pinholes ont la plus grande densité, suivie de la catégorie de diamètre « moyen » (diamètre d'environ 80 nm), enfin la plus petite densité revient pour les plus gros pinholes ayant un diamètre supérieur à 600 nm. De plus, en faisant un zoom sur ces pinholes (fig. 3), nous nous apercevons que tous les pinholes sont tous orientés dans la même direction indépendamment leur diamètre.

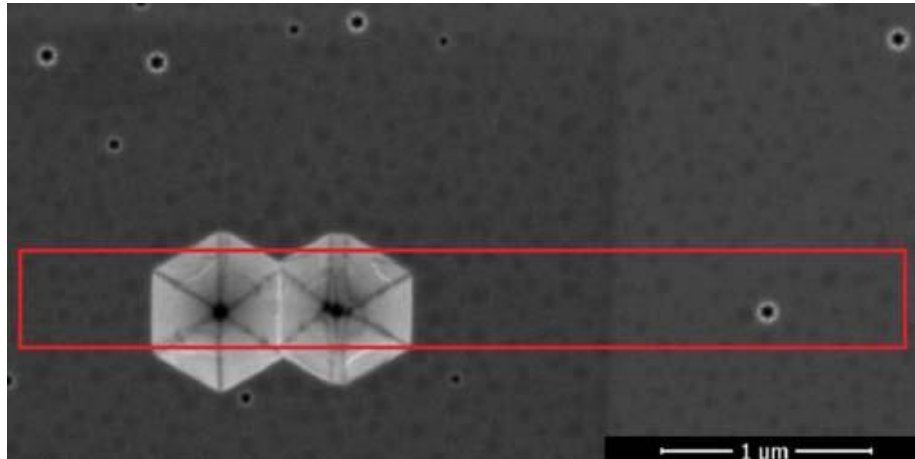


*Figure 3: Image SEM de la surface de l'échantillon S6 à plus fort grossissement montrant la même direction morphologique pour toutes les catégories de taille*

Ces pinholes seront étudiés en deux temps: les plus gros trous en surface suivis des pinholes de la 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> catégories.

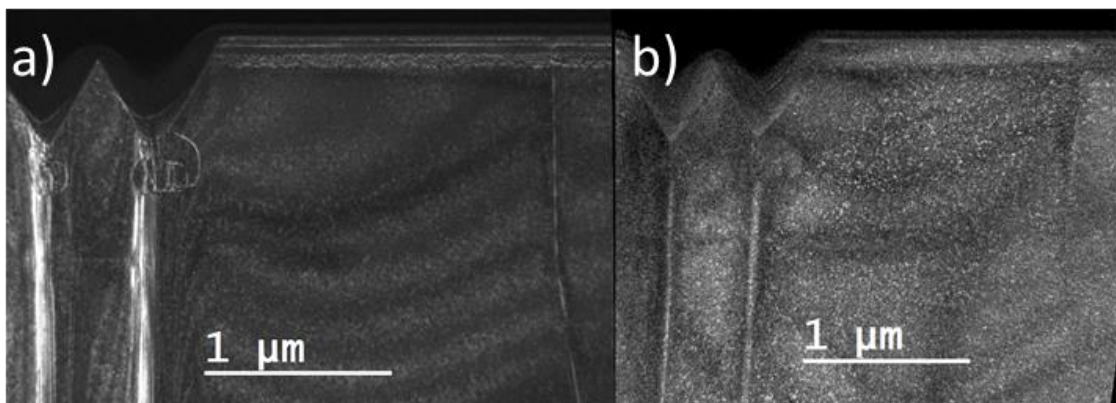
**Pinholes ayant un diamètre supérieur à 600 nm:**

Une première lame FIB contenant 2 pinholes avec un diamètre supérieur à 600 nm et un pinhole de taille moyenne a été préparée suivant la figure 4.



*Figure 4: Image SEM de la surface de l'échantillon S6 avec le rectangle rouge correspondant à la lame FIB préparée*

Par la suite, des images TEM en champ sombre à faisceau faible ont été prises suivant les deux directions  $g=0002$  et  $g=11\bar{2}0$  (fig. 5-a et 5-b respectivement).

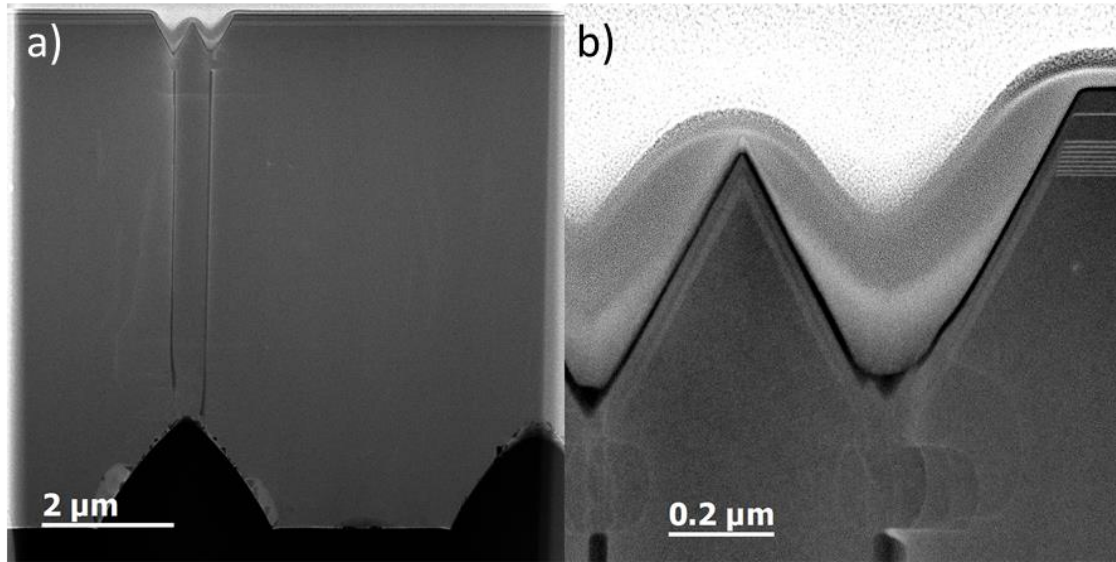


*Figure 5: Image TEM en champ sombre de la lame FIB en figure 4 (a) direction  $g=0002$  (b) direction  $g=11\bar{2}0$*

Les images 5-a et 5-b nous permettent de voir que le long de  $g=0002$  et  $g=11\bar{2}0$  les deux pinholes sont reliés par du contraste sous forme de tube en dessous des trous en V. Des dislocations de type « c » sur l'image 5-a sont visibles entre les « tubes » et les bords du pinholes. De plus, le pinhole de taille moyenne est connecté à une dislocation de type « c ».



Le contraste sous forme de tube en dessous des pinholes laisse perplexe, puisqu'en utilisant juste les images en champ sombre à faisceau faible, nous ne pouvons pas dire s'il s'agit d'un regroupement de dislocations ou d'une inversion de domaine. Dans ce cadre, une investigation par STEM est nécessaire afin de déterminer d'où proviennent ces contrastes. Ainsi, la figure 6-a est une image STEM en vue globale de la même lame FIB et l'image 6-b un zoom autour d'un V-pit.



*Figure 6: (a) Vue globale de la lame FIB (b) Zoom vers la surface des deux pinholes*

Ainsi, les tubes sont présents au-dessus d'un cristal photonique du saphir mais s'arrêtent dans la couche tampon de GaN. Les puits quantiques sont parallèles aux facettes des pinholes (fig. 6-b) laissant penser que les trous se forment durant la croissance du film mince car la croissance le long des faces  $[10\bar{1}1]$  est plus lente que le long de  $[0001]$  [75]. De plus, les dislocations « c » visibles en champ noir relient la fin des tubes visibles en noir et le super réseau le long de  $[10\bar{1}1]$ . Le contraste HAADF est différent pour les tubes, laissant supposer que la composition chimique à l'intérieur est différente que celle observée pour le substrat de GaN. Par conséquent, plusieurs analyses EDX proches du saphir adenté (fig. 7 et 8) ont été effectuées afin de déterminer la composition chimique dans et autour de ces tubes.



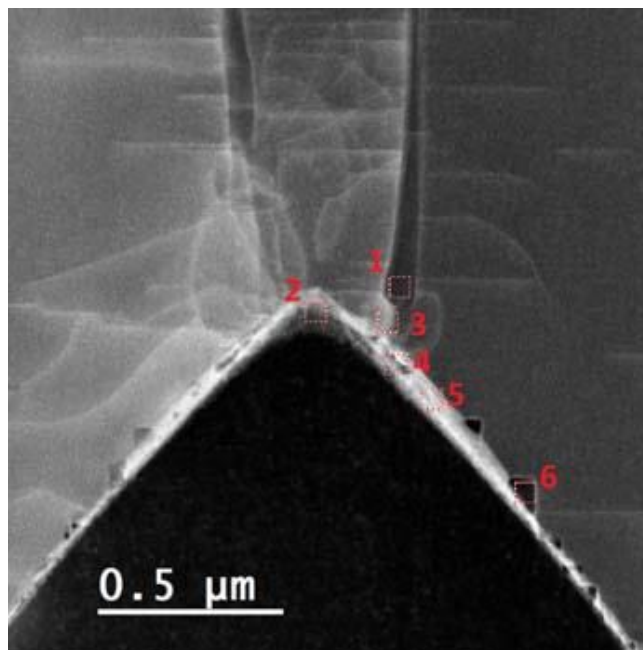


Figure 7: Image STEM-HAADF avec une longueur de caméra de 20 cm et comportant les différentes mesures EDX effectuées à l'intérieur, extérieur des tubes et sur la dent de saphir

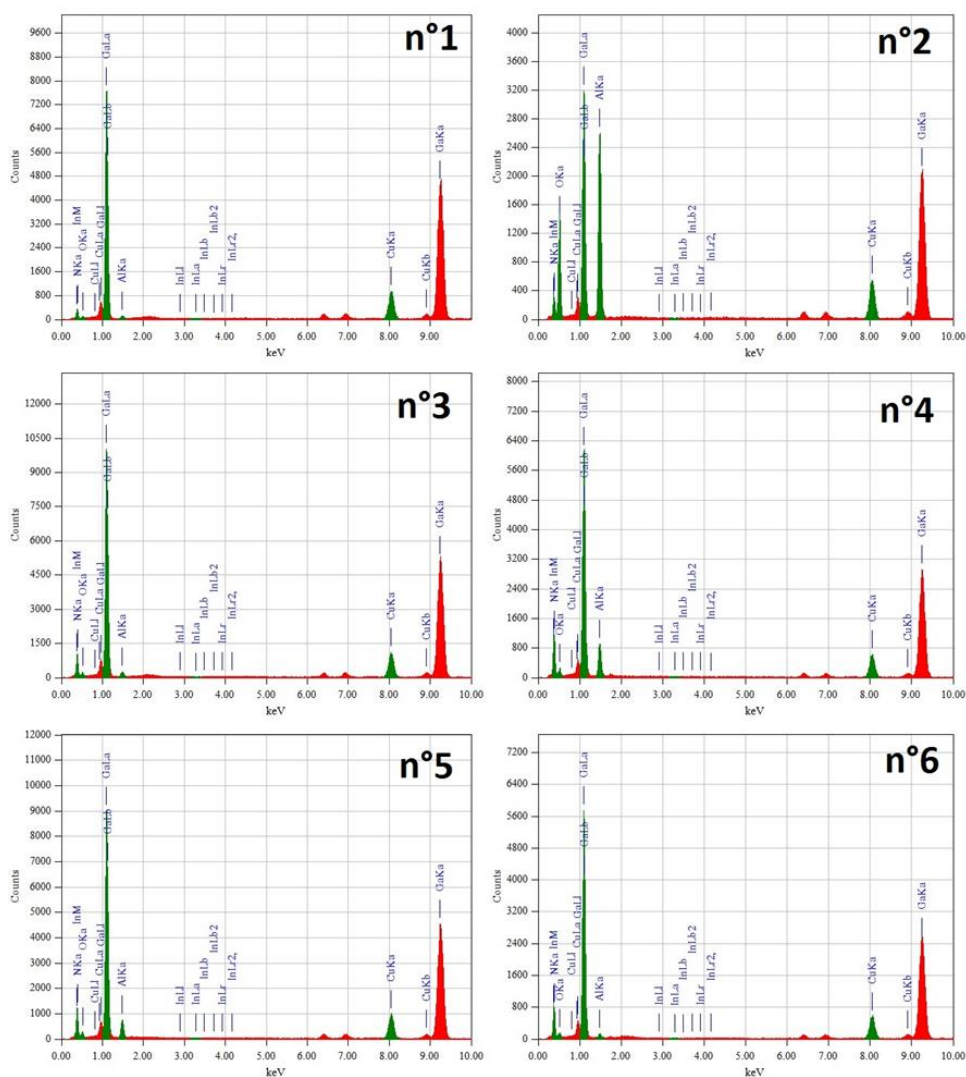


Figure 8: Mesures EDX reliées aux carrés rouges de l'image 7

Les mesures EDX montrent plusieurs pics, notamment celui du Carbone relié à la contamination lors des mesures EDX mais aussi qu'il n'y a seulement que du GaN dans les tubes (n°1), entre les tubes et la dent de saphir (n°3) et le carré sombre (n°6). Les profils n°2, 4, 5 détectent l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec du GaN. En conclusion, ces mesures indiquent que les régions noires visibles en image HAADF sont seulement du vide ou autrement dit des trous dans le GaN, c'est pourquoi, ces tubes sous les gros pinholes sont appelés communément « Nanotubes » [76]. Enfin, aucun élément étranger provenant d'une possible contamination pendant la croissance n'a été détecté contrairement à d'autres observations [77].

Le mécanisme de formation des nanotubes reste une question ouverte, cependant, l'image de la figure 7 utilisant une grande longueur de caméra permet de voir les effets de contrainte en plus des effets de composition. Sur cette image, beaucoup de dislocations « c » sont reliées à ces tubes et proviennent du cristal photonique du saphir et des trous en surface de celui-ci. Par conséquent, la morphologie du saphir est un élément décisif dans la relaxation de la contrainte à l'interface entre le saphir et le GaN. Les cristaux photoniques peuvent provoquer la formation de dislocations « c » pouvant être le mécanisme de formation des nanotubes dans la couche tampon du GaN et ainsi créant des pinholes aux diamètres très élevés en surface.

#### **Pinholes ayant des diamètres de 80 nm et inférieur à 50 nm:**

Suspectant une grande relation entre les pinholes et les dislocations traversantes (fig. 5-a) [78], les deux dernières catégories de pinhole sur cet échantillon ont été regroupées ensemble dans cette partie.

Une première lame FIB a été préparée avec l'image de la zone en SEM représentée par un rectangle rouge (fig. 9-a), puis cette lame a fait l'objet d'observations TEM selon deux directions  $g=0002$  et  $g=11\bar{2}0$  en champ sombre à faisceau faible (fig. 9-b, c).

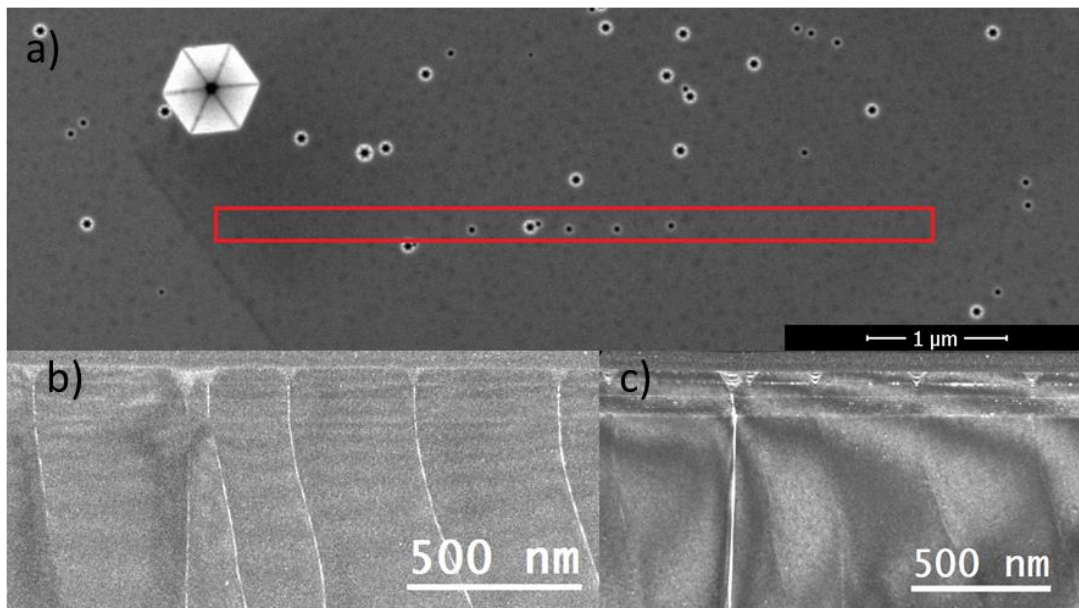


Figure 9: (a) Image SEM de l'échantillon S9 avec le rectangle rouge représentant la lame préparée par FIB (b) Image TEM en champ noir à faisceau faible avec  $g=11-20$  (c)  $g=0002$

D'après la figure 9-a, nous avons observé six pinholes dont un faisant un diamètre proche de 90 nm correspondant au cercle bleu de la figure 2, quatre autres avec un diamètre de 50 nm correspondant au cercle jaune de la figure 2 et un plus petit de 30 nm juste à côté du pinhole faisant 90 nm. L'image 9-b révèle que tous ces pinholes sont connectés à des dislocations ayant une composante « a » mais seul le plus gros est connecté à une dislocation en position de diffraction avec  $g=0002$ . Ainsi, à l'aide de plusieurs observations TEM, nous avons pu constater que les pinholes (fig. 5-a et 9-c) ayant un diamètre plus important ont une composante « c » et sont connectés à des dislocations traversantes vis ou mixtes tandis que les petits pinholes sont connectés par des dislocations traversantes coins. Dans notre étude et grâce à d'autres lames FIB, aucun pinhole non connecté à une dislocation n'a été observé contrairement à d'autres références [70].

Dans le cas où le vecteur de Burger contient une composante  $[0001]$ , le mécanisme d'ouverture du cœur de la dislocation en pinhole est plus important que dans le cas d'une dislocation coin. Cet effet a déjà été observé par Chen et al. [34]; le déplacement initial le long de la direction de croissance est plus important dans le cas d'une dislocation vis ou mixte [31,64] et ainsi facilite la formation du pinhole par l'ouverture plus grande de la dislocation comportant une composante « c ». Par conséquent, les pinholes observés en surface de l'échantillon S9 sont corrélés d'une

part à l'état de surface du saphir dans la formation de nanotubes, et d'autre part par le nombre de dislocations traversantes dans la couche tampon de GaN.

Le cas des dislocations est très discuté et reste une question ouverte dans les semiconducteurs III-V. En effet, plusieurs observations contradictoires ont été faites sur l'impact des dislocations et des pinholes sur la photoluminescence. Certaines observations concluent que les dislocations n'ont pas d'impact sur l'émission grâce à un champ de contrainte élevé faisant un effet d'écrantage autour d'elles [15,16]. Dans d'autres cas, les dislocations et pinholes sont considérés comme étant des centres non-radiatifs diminuant l'intensité de la photoluminescence en piégeant les excitons [79]. De nos observations STEM-HAADF en utilisant une longueur de caméra élevée, nous avons vu que le champ de contrainte autour de ces dislocations était élevé et peut expliquer la haute efficacité des LEDs bleues malgré la grande densité de dislocations observées [80] avec de possibles fluctuations d'indium dans les puits quantiques InGaN. Cependant, il a été montré que la croissance des pinholes en surface impactait la croissance des puits quantiques InGaN. Ces puits ont une croissance sur les faces  $[10\bar{1}1]$ , et cette croissance sur ces faces étant plus lente, l'épaisseur des puits et la concentration en indium engendrées sont alors plus faibles. Ainsi, il est possible que l'émission autour de ces pinholes entraîne un décalage des longueurs d'onde. Finalement, au vu de tous ces effets, il est important de réaliser un traitement de surface du saphir afin d'améliorer la croissance du GaN et d'éviter la formation de nanotubes. Les dislocations traversantes dans le GaN sont corrélées au décalage paramétrique entre le saphir et le GaN, l'augmentation de l'épaisseur de la couche tampon de GaN reste un point clé pour limiter la formation des pinholes en surface [69].

#### 4. Résumé

Plusieurs morphologies de pinholes ont été observées par SEM et la microscopie électronique en transmission. Les trous en surface appelés pinholes ayant un diamètre supérieur à 600 nm sont connectés à des nanotubes. Ces nanotubes sont sûrement formés par des dislocations « c » qui proviennent de l'interface entre les cristaux photoniques du saphir et le GaN. Le changement de morphologie par la création de dents de saphir pour renvoyer la lumière afin d'augmenter l'émission du film entraîne donc une dégradation du film par la formation de ces grands pinholes.

D'autres pinholes avec un diamètre plus petit ont été également observés. Ils sont tous connectés à des dislocations traversantes. Selon le type de dislocations, les pinholes en surface ont un diamètre plus ou moins élevé d'environ 80 nm à 30 nm. Dans le premier cas, les pinholes (80 nm de diamètre) sont connectés à des dislocations comportant une composante « c » ou « a+c » alors que dans l'autre cas les pinholes sont connectés à des dislocations n'ayant qu'une composante « a ». Le mécanisme d'ouverture du coeur de la dislocation en pinhole est plus important pour une composante « c » qu'une composante « a ». Ainsi, il est possible de relier la morphologie de surface des pinholes avec le type de dislocations connectées dans le film mince. Aucune corrélation entre les pinholes et la concentration en indium des puits quantiques n'a été observée puisque dans nos hétérostructures, les pinholes sont uniquement reliés aux dislocations traversantes donc à l'état de l'interface entre le saphir et le GaN plutôt qu'aux puits quantiques d'InGaN en surface. L'effet des pinholes sur la photoluminescence reste une question ouverte. Il a été montré par les images HAADF que les puits quantiques suivent la surface des pinholes et ont une croissance plus lente le long des faces  $[10\bar{1}1]$ . Ainsi, les puits sont déformés, ont de plus faibles épaisseurs et contiennent moins d'indium autour de ces défauts pouvant impacter la photoluminescence localement en plus de la présence de dislocations connectées comme possibles centres non radiatifs. L'objectif reste donc de limiter la formation des pinholes qui reste un dénouement de défauts structuraux ayant possiblement un effet négatif sur l'émission de ces films.

## II. Défauts Intrinsèques

### 1. Introduction

La relaxation de la contrainte induite par la différence de paramètres de maille entre le substrat et le film où les différentes multicouches entraînent la formation de dislocations traversantes, est un problème crucial dans l'hétéroépitaxie des semiconducteurs III-V. Ces dislocations sont de types mixtes, coins ou vis et leur densité dépend des conditions de croissance et du substrat utilisés. Il existe plusieurs types de mécanismes de formation de ces dislocations, l'une d'elle est de type Matthews-Blakesley où les dislocations se forment et s'accumulent entre les îlots ayant un angle de désorientation faible lors d'une croissance 3D et entraînent une

mosaïcité des grains [81]. Ces dislocations dites de type « a » avec un vecteur de Burger  $\vec{b} = \frac{1}{3}[11\bar{2}0]$  sont présentes dans le cas de la croissance le long de l'axe [0001] [82]. Cependant, dans le cas d'une croissance du plan c, le glissement des dislocations sur les plans de base primaires et prismatiques secondaires de la structure hexagonale ne produit pas de relaxation significative [83] et n'est pas compatible avec la densité de dislocations « a » observée qui dépasse souvent  $10^{10}$  cm<sup>-2</sup>. Ainsi, un autre mécanisme pour la formation des dislocations « a » doit être considéré.

L'autre mécanisme associé à la formation des dislocations « a » ayant un vecteur de Burger égal à  $\vec{b} = \frac{1}{3}[11\bar{2}0]$  est relié à la dissociation de dislocations partielles de type Shockley avec un vecteur de Burger égal à  $\vec{b} = \frac{1}{3}[10\bar{1}0]$  relié à une faute d'empilement. Ce mécanisme a déjà été reporté dans le cas d'hétérostructures de type GaN/InGaN. Cependant, ce type de dissociation  $\frac{1}{3}[10\bar{1}0] \rightarrow \frac{1}{3}[0\bar{1}10] + \frac{1}{3}[11\bar{2}0]$  connecté à une faute d'empilement de type I2 n'est pas énergétiquement favorable [32]. En effet, les fautes d'empilement I1 sont plus abondantes dans le cas des semiconducteurs III-V [84], leur formation est reliée à un plan supplémentaire (0002) en plus d'un déplacement égal à  $\frac{1}{3}[10\bar{1}0]$  ce qui les oblige à être délimitées par des dislocations partielles de type Frank-Shockley avec un vecteur de Burger égal à  $\vec{b} = \frac{1}{6}[20\bar{2}3]$ .

Il est donc important de comprendre la formation des dislocations qui sont des centres non radiatifs pouvant diminuer l'émission de nos hétérostructures [85]. Dans cette partie, nous parlerons des fautes d'empilement et des dislocations « a » qui ont été observées par la microscopie électronique en transmission en corrélation avec les mesures de photoluminescence.

## 2. Echantillons

Les films minces étudiés dans cette partie ont la même structure que dans la partie 3.2, ils sont déposés sur un substrat de saphir et comportent une couche tampon de GaN d'environ 1 µm, d'un super réseau de 8 puits quantiques (QWs) d'InGaN/GaN avec un faible taux d'indium (de l'ordre de 8%) et un puit quantique InGaN/GaN avec

un fort taux d'indium à environ 50 nm de la surface. Toutes les couches ont été déposées le long de la direction [0001].

Le tableau 4 regroupe les caractéristiques de six échantillons qui seront étudiés ordonnés de façon croissante par rapport à la concentration d'indium nominale variant de 15% à 28% pour le dernier puit quantique et une épaisseur de 2,5 nm à 3,8 nm. La concentration nominale étant proche de la réalité vérifiée par les calculs de STEM dans la partie précédente, nous pouvons les utiliser sans questionnement.

Echantillons	T (°C)	Temps (s)	Epaisseur QW (nm)	% In du QW
S1	-	-	-	-
S7	780	90	3.8	15
S5	760	60	2.8	18
S3	750	60	2.5	20
S4	730	60	3.5	23
S2	700	60	3.4	27.8

*Tableau 4: Caractéristiques des six échantillons ordonnés selon la concentration en indium dans le dernier puit quantique*

L'échantillon S1 ne comporte que le super réseau et reste une référence dans cette étude sur les possibles défauts reliés au puit quantique d'InGaN. Pour les 5 autres échantillons, la température de croissance a été modifiée allant de 700°C à 780°C avec deux temps de croissance différents par MOVPE (60 et 90 secondes).

### 3. Photoluminescence

La photoluminescence de chaque échantillon a été mesurée à 300K sous une excitation de 266 nm afin de mettre en évidence d'éventuels centres non-radiatifs. Ces mesures de photoluminescence sont représentées en figure 10 et les caractéristiques d'émission de ces échantillons sont regroupées dans le tableau 5. L'émission de l'échantillon S1 n'est pas représentée sur le graphique puisqu'il n'a pas de puit quantique à la surface.



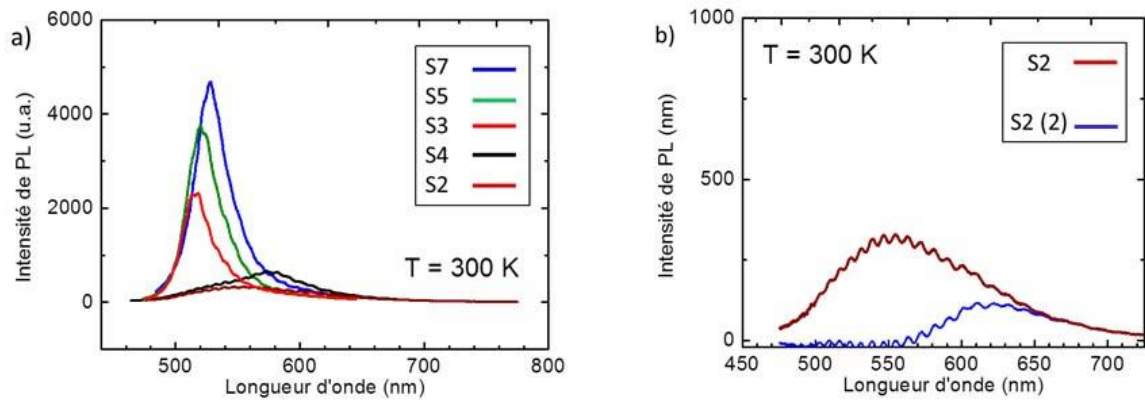


Figure 10: (a) Emission à 300K des échantillons S7, S5, S3, S4 et S2 (b) Zoom de l'émission de l'échantillon S2 et après soustraction de la bande jaune S2(2)

échantillons	$\lambda_{QW}$ (nm)	Intensité PL (u.a.)	PL intégré (u.a.)	Largeur à mi-hauteur (nm)
S7	528	4,69E+03	5,00E+05	32
S5	520	3,74E+03	6,80E+05	31
S3	516	2,28E+03	6,60E+05	29
S4	578	6,41E+02	1,10E+05	88
S2	620	1,16E+02	1,02E+04	84

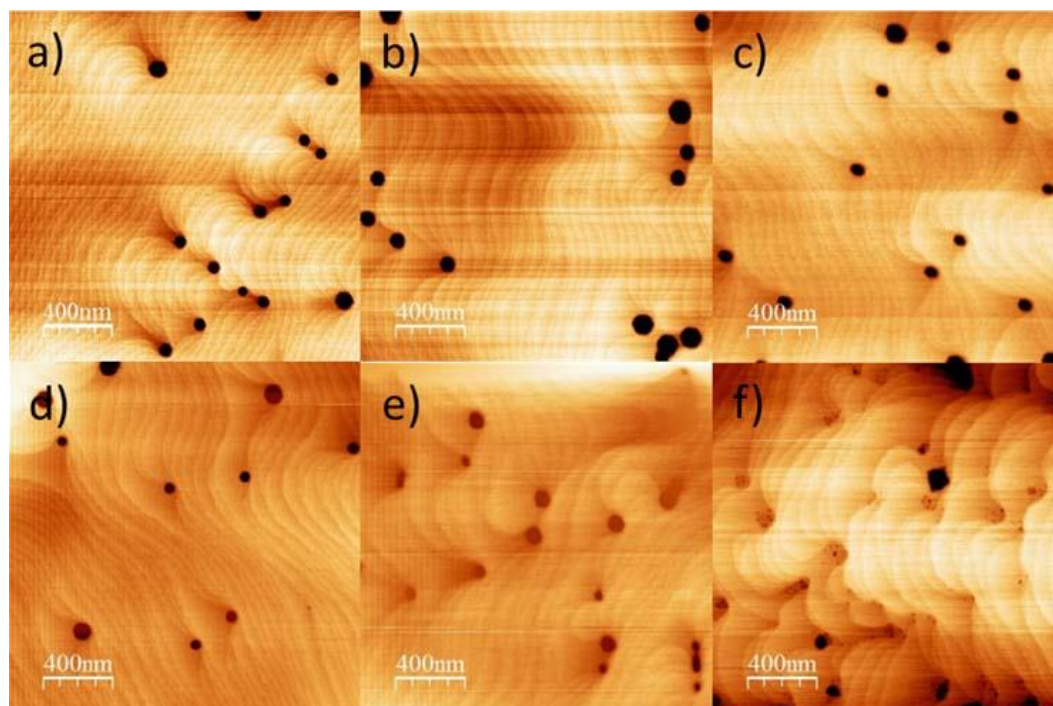
Tableau 5: Caractéristiques d'émission de photoluminescence des six échantillons à 300K

Pour les échantillons S7 à S2 à 300K avec l'augmentation de l'indium dans les puits quantiques d'InGaN, les intensités de la photoluminescence décroissent et les largeurs à mi-hauteur augmentent. Afin d'expliquer pourquoi l'intensité de PL des échantillons S4 et S2 est très faible avec des largeurs de pics importantes, une étude de la surface par microscopie à force atomique suivie d'une étude par microscopie électronique en transmission ont été faites afin de mettre en évidence d'éventuels défauts.

#### 4. Microscopie à force atomique

Toujours comme première étape, la morphologie de surface des échantillons a été étudiée par des mesures d'AFM représentées en figure 11. Comme nous pouvons le constater, les différentes marches de croissance sont visibles avec une faible rugosité pour chaque échantillon. Des pinholes sont uniquement présents en surface, comme expliqué dans la partie précédente et sont sûrement connectés à des dislocations traversantes du buffer de GaN.





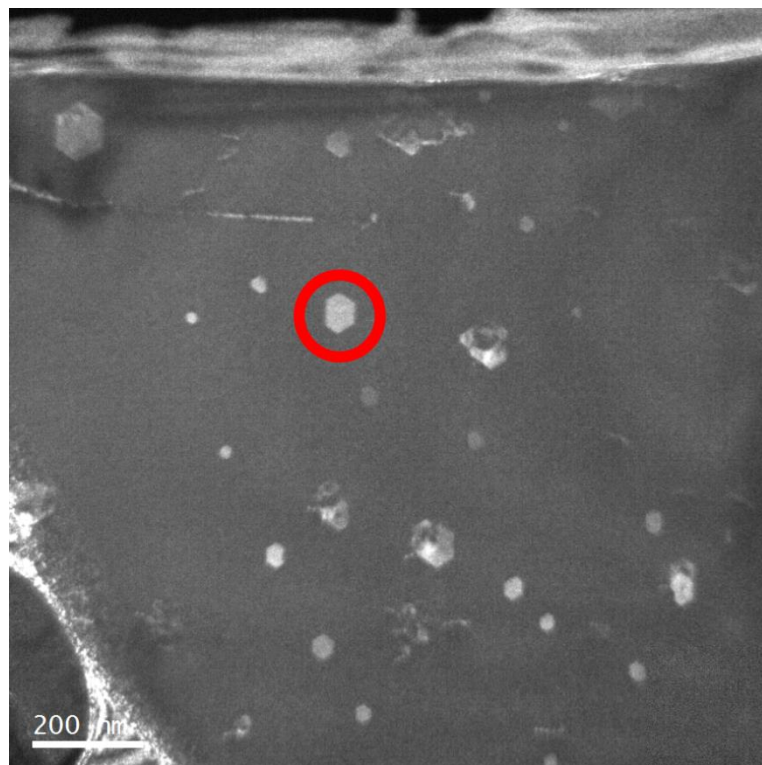
*Figure 11: Image AFM des surfaces (a) à (f) correspondants aux échantillons S1, S7, S5, S3, S4 et S2 respectivement*

Les surfaces des cinq premiers échantillons sont relativement proches, cependant, pour le dernier échantillon S2 comportant le plus d'indium, de petits regroupements de trous en surface sont visibles. La taille de ces trous suggère qu'ils peuvent s'apparenter à des terminaisons de dislocations ce qui pourrait expliquer la diminution de l'intensité de photoluminescence sur cet échantillon avec la présence de centres non radiatifs.

Afin de comprendre la morphologie de surface du dernier échantillon S2, plusieurs observations par microscopie électronique en transmission de cet échantillon ont été réalisées.

## 5. Microscopie électronique en transmission

Les investigations TEM ont été focalisées sur l'échantillon S2 comportant le plus de défauts en surface, ainsi, une vue plane de l'échantillon a été préparée afin de corrélérer les résultats de microscopie à force atomique avec la microscopie électronique en transmission. Cette image TEM obtenue en utilisant la direction  $g=10\bar{1}0$  en champ sombre et à faisceau faible est représentée en figure 12 afin d'observer tous types de défauts.

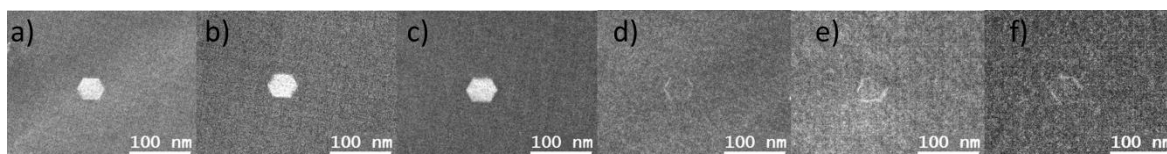


*Figure 12: Image en vue plane de l'échantillon S2 en utilisant le  $g=10\bar{1}0$ , en rouge un défaut hexagonal éclairé*

La surface de l'échantillon S2 contient beaucoup de défauts hexagonaux qui ont une répartition aléatoire en position de diffraction avec  $g=10\bar{1}0$ . Ainsi, ces hexagones peuvent s'apparenter à des domaines qui peuvent être des fautes d'empilement qui elles, sont visibles par toutes les directions de la famille  $g=10\bar{1}0$ .

**Critères de visibilité et d'extinction des défauts:**

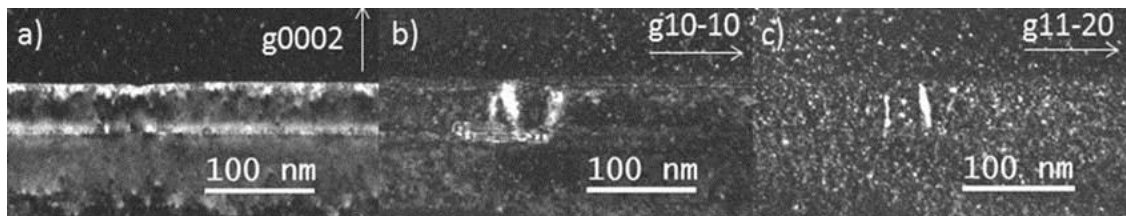
C'est pourquoi, dans une seconde étape, nous nous sommes focalisés sur un défaut hexagonal en champ sombre à faisceau faible en utilisant toutes les directions principales  $g=10\bar{1}0$  et  $g=11\bar{2}0$  représentées en figure 13. Chaque hexagone présent en surface a fait l'objet de la même observation.



*Figure 13: Image en vue plane d'un hexagone de l'échantillon S2 en faisceau faible (a)  $g=1-100$  (b)  $g=01-10$  (c)  $g=-1010$  (d)  $g=-1-120$  (e)  $g=2-1-10$  (f)  $g=-12-10$*

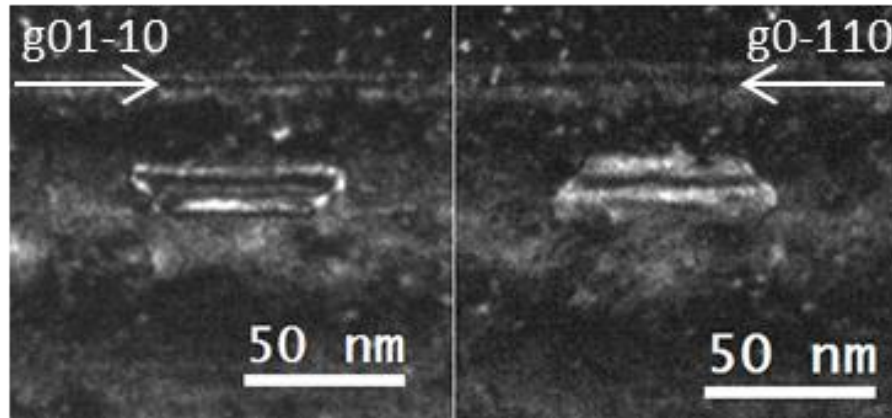
Ces images en champ sombre montrent que les hexagones sont visibles pour toute la famille  $g=10\bar{1}0$  ce qui permet de conclure que ces hexagones obéissent aux mêmes critères que les fautes d'empilement de visibilité  $2\pi \cdot g \cdot R = 0$  avec R le vecteur

déplacement [86]. De plus, pour chaque  $g=11\bar{2}0$  des contrastes sont visibles sur les limites de ces hexagones et deux bordures sont éteintes suivant les critères d'invisibilité  $b.g=0$ , les déplacements des bordures ont donc un vecteur de burger le long des directions de type  $[10\bar{1}0]$ . Les images en vue plane nous ont donc montré les possibles directions de déplacement de ces défauts. Néanmoins, avec ce type d'image (vue plane), nous ne pouvons pas déterminer où les hexagones sont formés et corrélés avec l'image de la surface en AFM de la figure 11-f. C'est pourquoi, une section transverse du même échantillon a été faite avec les différentes directions  $g=0002$ ,  $g=10\bar{1}0$  et  $g=11\bar{2}0$  sur un hexagone en champ sombre à faisceau faible (fig. 14).



*Figure 14: Image en vue transverse d'un hexagone de l'échantillon S2 en faisceau faible (a)  $g=0002$  (b)  $g=10-10$  (c)  $g=11-20$*

D'après la figure 14-a, nous n'observons aucun contraste dans la direction  $g=0002$  ce qui indique qu'il n'y a pas de composante  $c$  associée aux défauts. L'image 14-b montre la direction  $g=10\bar{1}0$  avec un hexagone visible en bonne corrélation avec les images en vue plane où les hexagones étaient allumés (fig. 12 et 13). Cet hexagone se trouve très proche du puit quantique d'InGaN visible avec les contrastes en  $g=0002$ . La direction  $g=10\bar{1}0$  révèle également des contrastes entre cet hexagone et la surface de l'échantillon. Enfin pour la direction  $g=11\bar{2}0$ , seuls les contrastes entre l'hexagone et la surface sont visibles révélant des dislocations de type « a ». Par conséquent, au vu de ces images, il est possible de corrélés ces observations avec l'image AFM en figure 11-f : les regroupements de trous peuvent être associés aux dislocations « a » connectées à un hexagone. Par la suite, deux images utilisant les directions  $g=01\bar{1}0$  et  $g=0\bar{1}10$  proches de l'axe de zone  $[4\bar{2}\bar{2}3]$  en tiltant l'échantillon de  $30^\circ$  autour de l'axe  $[10\bar{1}0]$  (fig. 15) ont été effectuées afin de comprendre le déplacement des bordures des hexagones observé sur les figures 13-c, d, e avec les  $g=11\bar{2}0$ .

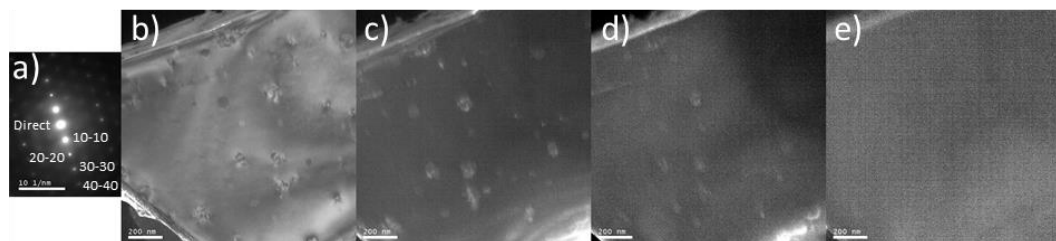


*Figure 15: Image en vue transverse d'un hexagone de l'échantillon S2 en faisceau faible en  $g=01-10$  et  $g=0-110$  proche de l'axe de zone  $[4-2-23]$*

En utilisant les deux directions  $g=01\bar{1}0$  et  $g=0\bar{1}10$ , des franges de contraste symétriques sont visibles dans les hexagones prouvant ainsi que les domaines hexagonaux sont délimités par des défauts plans [86].

#### **Vecteur de déplacement des hexagones:**

La détermination du vecteur de déplacement des domaines reste la dernière étape dans l'étude des hexagones en champ sombre à faisceau faible. Ainsi, une série de mesures des directions  $g=10\bar{1}0$  à  $g=40\bar{4}0$  a été effectuée (fig. 16) afin de déterminer le critère de visibilité  $2\pi \cdot g \cdot R=0$  pour lequel les hexagones s'éteignent.

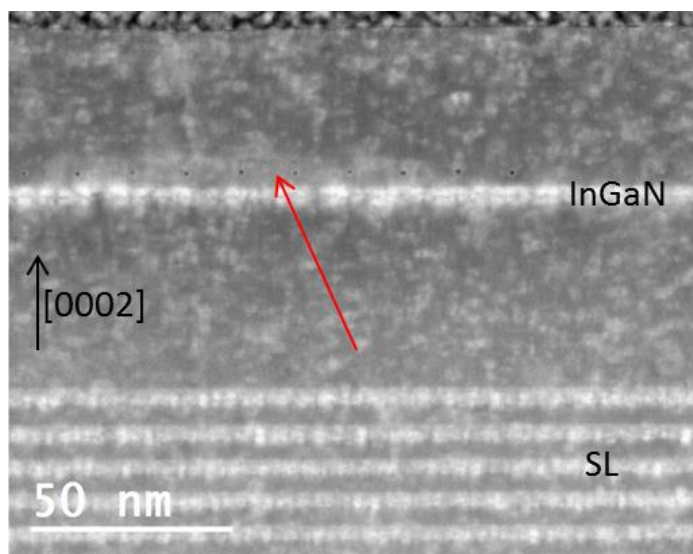


*Figure 16: (a) Cliché de diffraction avec uniquement la rangée (10-10) allumée (b) à (e) Images en vue plane du S2 en utilisant les  $g=10-10$ ,  $g=20-20$ ,  $g=30-30$  et  $g=40-40$  respectivement*

Les hexagones sont visibles du  $g=10\bar{1}0$  à  $g=30\bar{3}0$  et disparaissent en employant le  $g=40\bar{4}0$  ; par conséquent, en utilisant la méthode de Wu et al. [87], les déplacements  $R$  possibles de ces hexagones sont égaux ou inférieurs à  $\frac{1}{8} [10\bar{1}0]$ . Ces déplacements sont donc très petits et la microscopie conventionnelle atteint ses limites dans la précision des déplacements et dans la détermination de ces défauts. De plus, nos observations des images 14-a et 14-b montrent que les hexagones sont proches du puits quantiques d'InGa<sub>N</sub> mais nous ne savons pas où exactement. Afin de répondre à

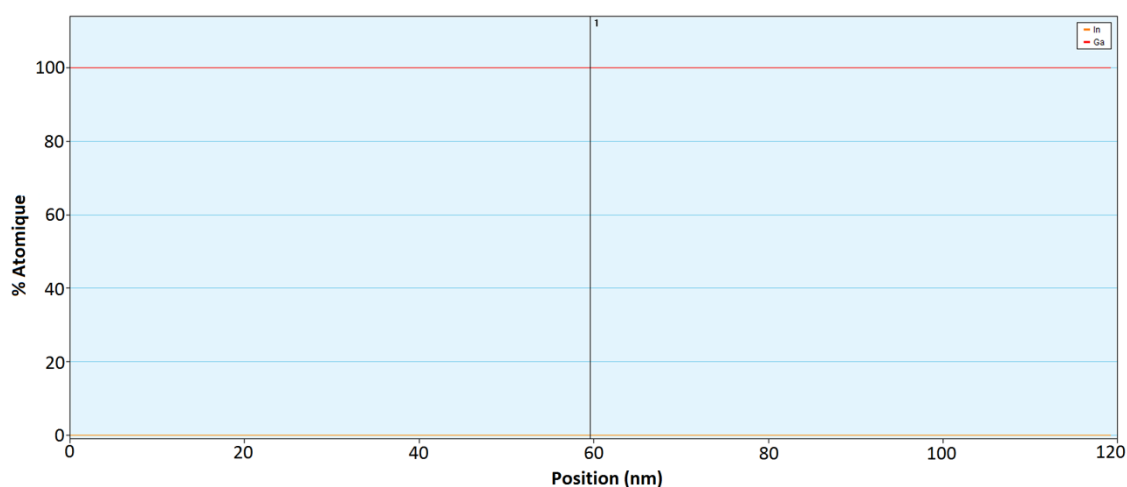


ces questions, des études en STEM-HAADF ont été faites avec une longueur de caméra égale à 20 cm en section transverse (fig. 17).



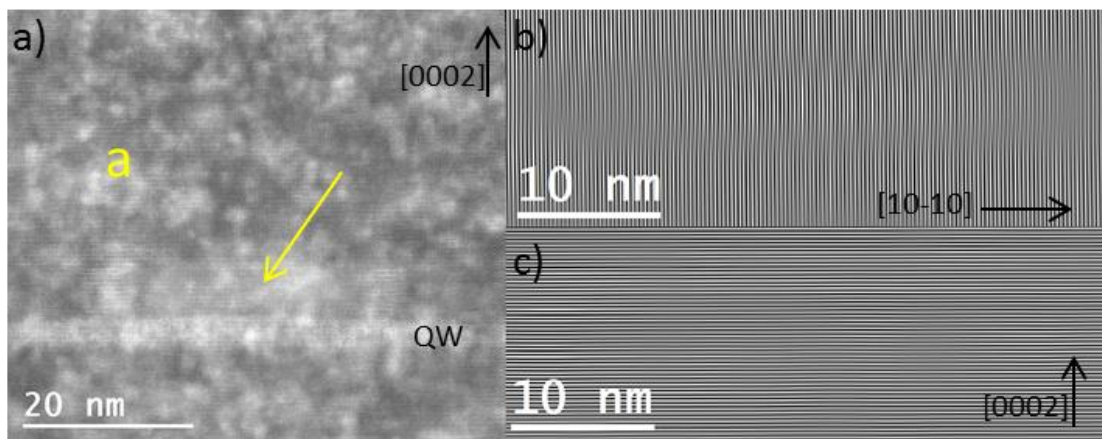
*Figure 17: Image STEM-HAADF le long de l'axe de zone [11-20] avec une longueur de camera égale à 20 cm d'un hexagone montré en rouge de l'échantillon S2*

Dans cette image, le puit quantique d'InGaN et le super réseau sont visibles en brillance par la différence de composition entre le GaN et l'InGaN. Le défaut hexagonal est indiqué par une flèche rouge et se trouve sur le puit d'InGaN. Ce défaut est uniquement visible en utilisant de grandes longueurs de caméra, indiquant que le contraste n'est relié qu'à la contrainte et non par un changement de composition (visible avec de faibles longueurs de caméra). Ceci a été vérifié par des mesures EDX faites sur cet hexagone visible par un scan longitudinal sur l'image 17 ; le profil EDX le long de ce défaut est représenté ci-dessous en figure 18.



*Figure 18: Profil EDX avec les concentrations atomiques du gallium et de l'indium sur l'hexagone correspondant aux points de mesure sur l'image 17*

La concentration en indium mesurée par l'EDX est égale à 0% avec un maximum de 1% par endroits due à l'erreur de mesure de l'EDX puisque la sonde est très proche du puit quantique. Les domaines hexagonaux sont donc formés dans le GaN et sont reliés uniquement à la relaxation de la contrainte dans le GaN et non pas à un changement de composition. Le changement de contraste visible est donc relié à la contrainte et à un possible changement de structure du GaN lié à une faute d'empilement. Dans ce cas, le déplacement local étant très faible et inférieur à  $\frac{1}{8}$   $[10\bar{1}0]$ , une image haute résolution d'un hexagone de 8 nm de largeur et 25 nm de longueur connecté à une dislocation « a » visible en figure 19-a a été utilisée afin d'accéder aux familles de plans  $\{10\bar{1}0\}$  et  $\{0002\}$  (figures 19-b et 19-c respectivement).



*Figure 19: (a) Image brute le long de l'axe de zone  $[11-20]$  avec une longueur de camera égale à 20 cm d'un hexagone connecté à une dislocation (b) Zoom sur les franges des plans de la famille  $\{10-10\}$  autour de l'hexagone (c) Zoom sur les franges des plans de la famille  $\{0002\}$*

Dans les images 19-b et 19-c, les franges associées aux plans  $(10\bar{1}0)$  et  $(0002)$  autour du défaut hexagonal sont visibles. Contrairement aux plans  $(0002)$ , les plans  $(10\bar{1}0)$  ont une distorsion autour de l'hexagone mais pas de discontinuité, cette distorsion entre l'intérieur et l'extérieur de l'hexagone explique la visibilité de ceux-ci par champ sombre à faisceau faible sur les images des figures 13 et 16.

### **Fautes d'empilement:**

Dans la continuité des investigations, les séquences d'empilement de ces domaines ont été étudiées (fig. 20).

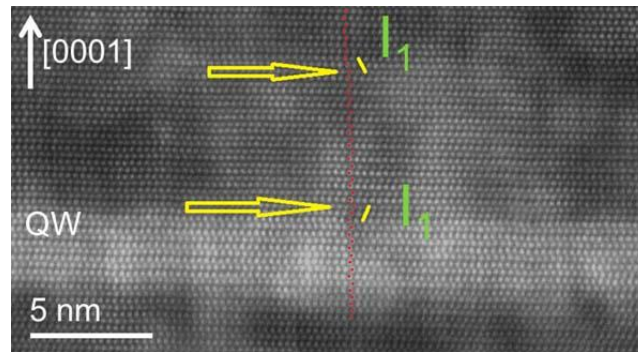


Figure 20: Image d'un hexagone avec deux fautes d'empilement opposées I1

Sur la figure 20, on observe un hexagone sur le puit quantique d'InGaN limité sur les faces supérieure et inférieure par deux fautes d'empilement avec des séquences I1 : AaBbCcBbAaBb. Ces fautes d'empilement ont l'énergie de formation la plus favorable dans les semiconducteurs III-V [32]. L'hexagone est donc limité par ces deux fautes d'empilement qui ont un déplacement R opposé, ce qui correspond bien aux critères d'extinction en champ sombre à faisceau faible effectués en figure 13-d,e,f.

Deux autres études dans la littérature relèvent le même type d'observations sur les fautes d'empilement et la présence de dislocations « a » connectées à ces défauts. La première est de Meng et al. [88] où de « nouvelles » dislocations « a » ont été reportées dans les multipuits d'InGaN/GaN avec des concentrations d'indium relativement faibles de 7% à 15%. Ce premier travail montre des dislocations « a » générées aux bords de fautes d'empilement montant vers la surface. Meng et al. attribuent la formation des dislocations « a » uniquement via la dissociation de dislocations partielles type Shockley  $\frac{1}{3}[10\bar{1}0] \rightarrow \frac{1}{3}[0\bar{1}10] + \frac{1}{3}[11\bar{2}0]$  donc connectées à des fautes d'empilement de type I2. Cependant, ces conclusions sont hâtives et le peu d'informations en imagerie ne permettent pas de prouver ceci. D'une part, nous ne pouvons pas savoir via ce rapport où se forment exactement les fautes d'empilement par des images HRTEM. D'autre part, la dissociation Shockley n'est pas énergétiquement favorable et il est impossible de dissocier les types I1 et I2 en utilisant le champ sombre à faisceau faible pour des sections transverses en utilisant les directions  $g=10\bar{1}0$ . Finalement, ces auteurs concluent que les fautes d'empilement sont reliées à la concentration d'indium et possiblement à des effets de fluctuations dans les puits quantiques d'InGaN expliquant ainsi les effets de distribution aléatoire

et l'augmentation de la densité de ces défauts. Mais une augmentation de la concentration en indium induit de la contrainte supplémentaire dans les puits quantiques pouvant expliquer directement la formation de ces défauts sans forcément parler des fluctuations d'indium qui ne sont peut-être pas présentes. Ainsi, grâce à ce travail, nous pouvons conclure que nous avons des fautes d'empilement et que les dislocations « a » sont bien connectées aux bords de nos défauts hexagonaux. De plus, la densité de ces défauts augmente avec la concentration en indium dans les puits ce qui va dans le sens d'une augmentation de la relaxation de la contrainte et possiblement reliée à la présence de fluctuations d'indium. Dans notre cas, plusieurs analyses en STEM-evaluation (Chapitre 3) de la composition en indium ont été effectuées sur cet échantillon et aucune de ces analyses n'a mis en évidence la présence de fluctuations dans le puit quantique d'InGaN.

Dans un second travail plus récent de Smalc-Koziorowska et al. [89], cette observation a également été faite sur des fautes d'empilement situées dans les puits quantiques d'InGaN où les plans  $(10\bar{1}0)$  sont distordus mais n'ont pas de discontinuités comme sur la figure 21.

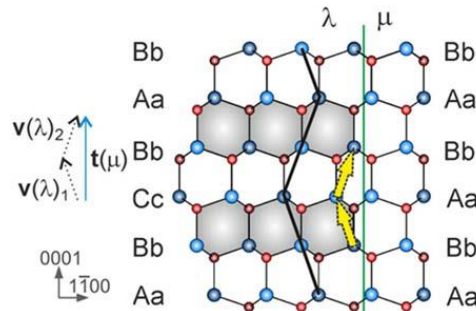


*Figure 21: Image d'un hexagone en superposition avec des calculs de GPA avec deux fautes d'empilement opposées I1 et les franges  $(10\bar{1}0)$  aux bords de Smalc-Koziorowska et al. [89]*

Dans le cas où nous avons un domaine fermé par des fautes d'empilement I1, le vecteur de burger associé est de type  $\pm \frac{1}{6} [20\bar{2}3]$  pour chaque faute I1. Or, dans les deux cas aussi bien ce travail de la littérature, que nos observations : il n'y a pas de composante « c » visible en champ noir à faisceau faible, laissant supposer que les deux fautes d'empilement ont une composante « c » inverse qui s'annule lors de la combinaison des deux fautes. La question reste ouverte sur la fermeture d'un tel domaine pouvant former des dislocations « a ». En effet, cette référence propose que les deux I1 forment une faute d'empilement type I3 [32] avec une fermeture de



domaine hors plan de type  $\vec{b} = \frac{1}{6}[11\bar{2}0]$ , c'est-à-dire que deux vecteurs de déplacements résultant de cette opération peuvent former une dislocation « a » de l'hexagone vers la surface (fig. 22).

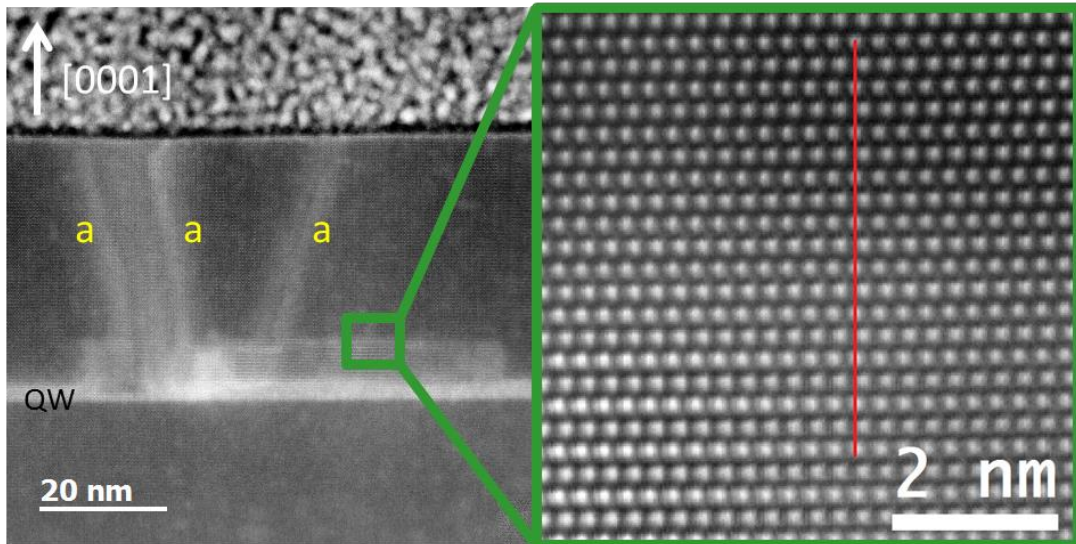


*Figure 22: Opération hors plan proposée par Smalc-Koziorowska et al. [89] pour la fermeture des domaines suivant la recombinaison des deux fautes d'empilement opposées I1*

Cependant, nous avons montré dans notre cas que ces hexagones sont délimités par des déplacements le long des directions  $[10\bar{1}0]$  et non  $[11\bar{2}0]$  en figure 13. De plus, les deux fautes d'empilement sont espacées dans chaque cas d'environ 8 nm correspondant à la largeur du défaut et ceci ne peut pas expliquer la recombinaison de fautes d'empilement en un point par la proposition donnée en référence en figure 22. Par conséquent, nous pouvons proposer un mécanisme de formation des dislocations « a » par les défauts hexagonaux suite à nos observations : tout d'abord nous savons qu'ils sont délimités par des défauts plans et des fautes d'empilement I1 en sens opposés. Ainsi, nous proposons en exemple deux déplacements de type I1 opposés de  $\frac{1}{6}[20\bar{2}3]$  et  $\frac{1}{6}[02\bar{2}\bar{3}]$  : les composantes « c » s'annulent et peuvent donner par combinaison un déplacement résiduel  $\vec{b} = \frac{1}{3}[11\bar{2}0]$ . Cette proposition reste acceptable dans le cas où les deux fautes d'empilement I1 se recombinaient dans les plans prismatiques sans changer de vecteur déplacement, ce qui a déjà été observé par Ruterana et al. [90].

### **Pas de fautes d'empilement:**

Dans d'autres cas, nous avons également observé que des hexagones ne présentaient pas de fautes d'empilement I1 en sens opposé, (fig. 23 ci-dessous); l'hexagone est connecté à trois dislocations mais aucune faute d'empilement n'a été détectée le long du domaine.



*Figure 23: Image d'un hexagone connecté à trois dislocations « a » mais sans fautes d'empilement visibles*

Ainsi, tous les plans sont alignés et aucune séquence autre qu'AaBb n'a été détectée laissant supposer que les déplacements sont inférieurs ou égaux à  $\frac{1}{8} [10\bar{1}0]$  allant dans le sens des observations de la figure 16. Cependant, ces petits déplacements sont suffisants pour « fabriquer » des dislocations « a » entre le défaut et la surface. Par ailleurs, il n'est pas possible de parler de fermeture de domaine lorsqu'il n'y a pas de faute d'empilement dans ce dernier cas.

Par conséquent, pour le moment il est très difficile de savoir le mécanisme de formation de ces défauts ne sachant pas exactement si tous les hexagones ont des fautes d'empilement I1 ou non. Le problème pour fermer ce dernier type de domaine formant des dislocations avec un vecteur de burger unique  $\vec{b} = +/\frac{1}{6} [11\bar{2}0]$  reste encore compliqué et donc une question ouverte.

#### **Impact des défauts sur la photoluminescence:**

En reprenant toutes les observations de vues planes des six échantillons, les densités des hexagones ont été répertoriées dans le tableau 6, de même que la présence des dislocations « a » entre les défauts et la surface, ainsi que les mesures de photoluminescence afin de pouvoir corréler les propriétés de l'émission et la présence de défauts.

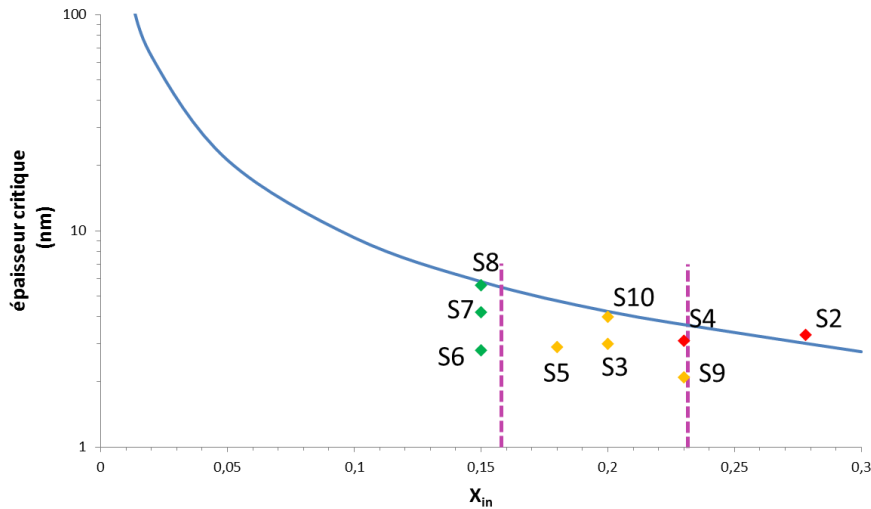
échantillons	Epaisseur QW (nm)	% In du QW	$\lambda_{QW}$ (nm)	Intensité PL (u.a.)	Largeur à mi-hauteur (nm)	densité d'hexagones ( $\times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ )	dislocations "a"
S1	-	-	-	-	-	-	-
S7	3,8	15	528	4,69E+03	32	-	-
S5	2,8	18	520	3,74E+03	31	<0,01	-
S3	2,5	20	516	2,28E+03	29	0,03	-
S4	3,5	23	578	6,41E+02	88	2,1	oui
S2	3,4	27,8	620	1,16E+02	84	7	oui

*Tableau 6: Caractéristiques d'émission de photoluminescence des six échantillons à 300K et des défauts, en vert aucun défaut visible, en orange uniquement des hexagones et en rouge des hexagones connectés à des dislocations*

Ainsi, lorsque les défauts hexagonaux sont présents l'intensité de l'émission de photoluminescence décroît petit à petit avec l'augmentation de leur densité. Dans le cas où les hexagones sont connectés à des dislocations (centres non radiatifs), l'intensité est minimale.

Le mécanisme de ces défauts reste encore un point obscur, la relaxation du GaN au-dessus de puits quantiques d'InGaN laisse supposer que ceci est lié à la concentration d'indium et possiblement aux fluctuations d'indium dans le puit quantique s'il y en a. Dans ce but, nous avons tracé l'épaisseur critique d'InGaN dans le cas de couches d'InGaN sur GaN en nous basant sur différents calculs théoriques [91–93]. L'épaisseur critique est une valeur théorique reliée au pourcentage d'indium et à l'épaisseur d'une couche d'InGaN. Passée une certaine valeur appelée épaisseur critique, l'épitaxie du film devient pseudomorphique sur le substrat avec une relaxation de la contrainte via des déformations plastiques telles que les dislocations. Dans notre cas, il s'agit d'un puit quantique et non pas d'un bulk d'InGaN. De plus, les dislocations sont corrélées à un mécanisme de relaxation d'un défaut et non pas uniquement de la concentration en indium ou à l'épaisseur de la couche. Cependant, la courbe d'épaisseur critique est très utile afin de placer des échantillons (fig. 24) en fonction de leur concentration mais également de leur épaisseur, deux paramètres très difficiles à séparer dans notre cas. Pour avoir une plus grande statistique, les 4 échantillons possédant un puit quantique d'InGaN du Chapitre 3 ont été ajoutés en plus des échantillons du tableau 6. Les couleurs des points sont corrélés aux couleurs

dans le tableau 6 suivant les échantillons possédant des défauts connectés ou non à des dislocations allant vers la surface.

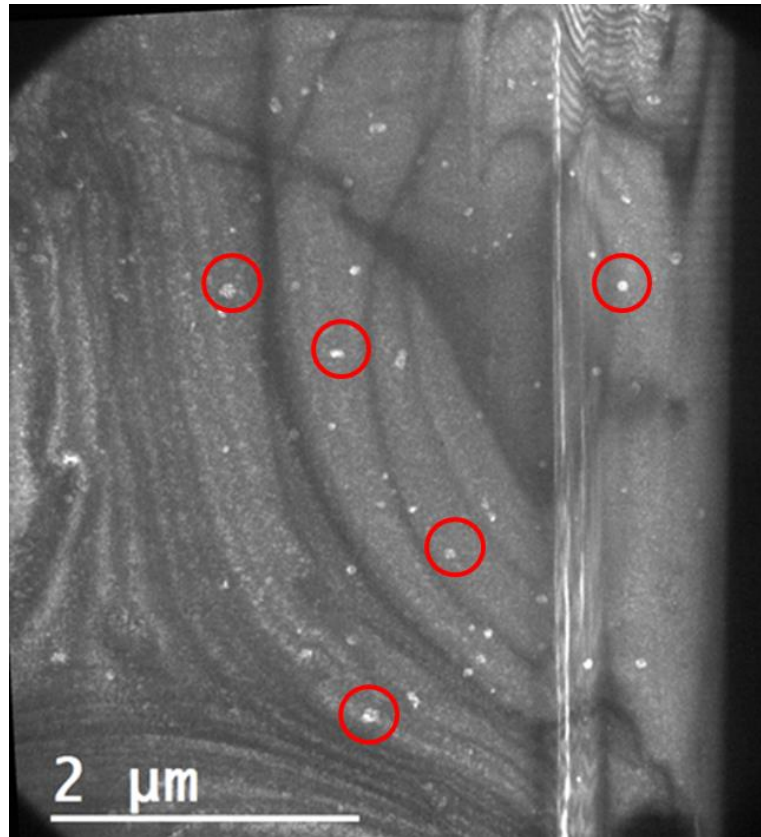


*Figure 24:* Courbe de l'épaisseur critique dans le cas de l'InGaN avec les échantillons et la présence des défauts

On remarque que l'épaisseur critique ne varie que très peu pour des épaisseurs fines et un taux d'indium entre 15 et 28%. Ceci tend à prouver que la formation des défauts dans ces échantillons est fortement corrélée à l'augmentation du taux d'indium dans les puits quantiques plutôt qu'à l'épaisseur de ces derniers. Ainsi, les échantillons au-dessus de deux valeurs critiques (16% et 23%) ont de grandes chances de former des défauts hexagonaux puis de générer des dislocations ce qui va diminuer l'intensité d'émission [94]. Dans notre cas, le fait que le GaN possède des défauts de structure avec des plans  $(10\bar{1}0)$  distordus entraîne une chance supplémentaire dans la formation de dislocations vers la surface.

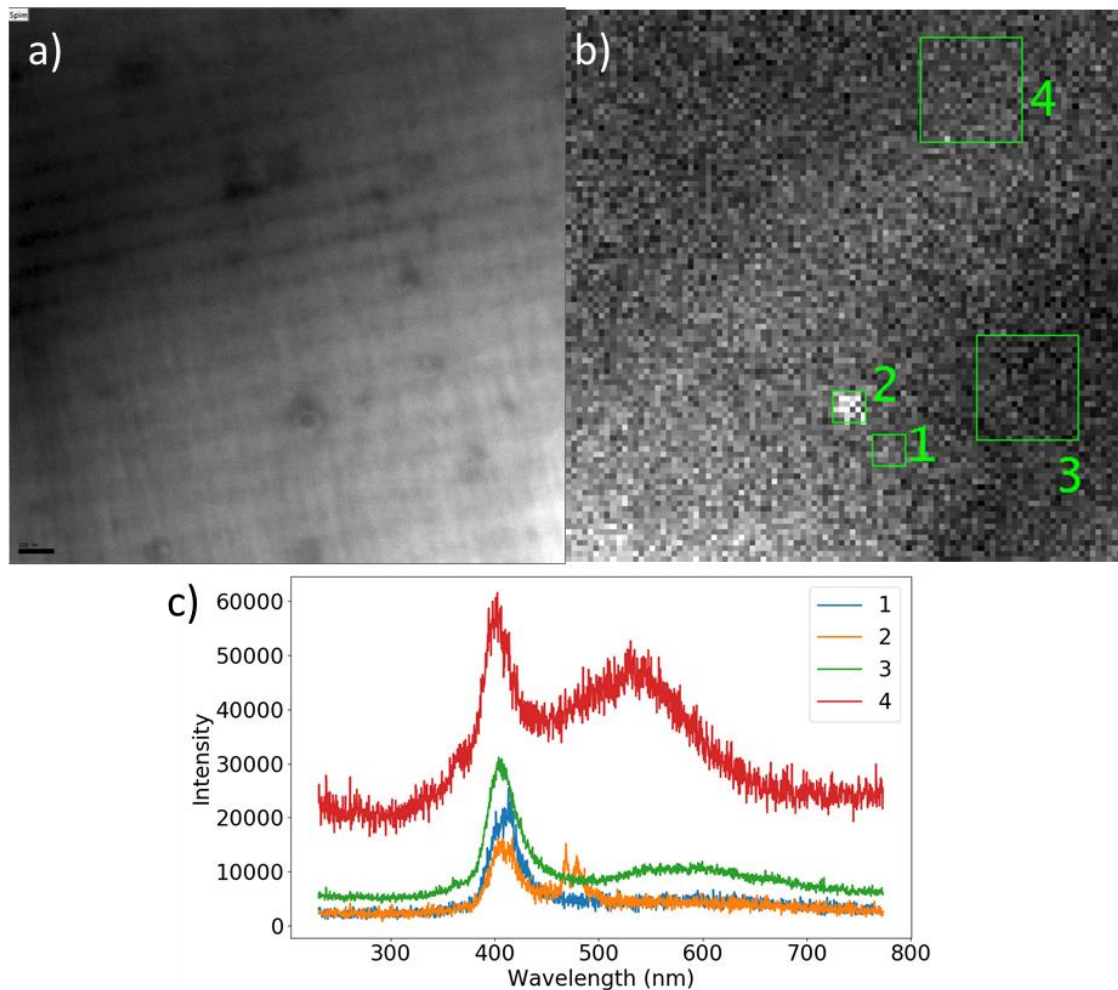
#### **Résultats préliminaires des défauts hexagonaux par cathodoluminescence:**

D'après les résultats de photoluminescence (tableau 6), la relaxation de la contrainte dans les hétérostructures par la formation de défauts entraîne donc une diminution de l'efficacité d'émission. Ceci a été vérifié par des études de cathodoluminescence insitu-STEM grâce au Projet METSA2018 en collaboration avec le LPS de l'Université de Paris-Sud. Une vue plane de l'échantillon S2 a été préparée par FIB et étudiée préalablement par TEM en champ sombre avec un faisceau faible le long de la direction  $[10\bar{1}0]$  représentée en Figure 25.



*Figure 25: Image de la vue plane à faisceau faible en champ sombre utilisant un  $g=10-10$*

L'image en champ sombre (fig. 25) confirme la présence de défauts hexagonaux (cercles rouge) inclus dans la lame. La vue plane a une épaisseur d'environ 200 nm, une épaisseur conséquente et élevée afin d'avoir un maximum d'émission lors des mesures de cathodoluminescence insitu STEM. Ces mesures ont été réalisées avec une tension du STEM fixée à 60 keV et des temps d'exposition de l'ordre de 100 ms. L'image ADF de la zone sur laquelle les mesures de cathodoluminescence ont été effectuées est présentée dans la figure 26-a. Les émissions à 100K obtenues dans les zones 1 à 4 (fig. 26-b) sont présentées en figure 26-c.



*Figure 26: (a) Image STEM ADF 60kV en vue plane (b) Image en mode Cathodoluminescence utilisant une fenêtre en longueur d'onde de 460-500 nm (c) Spectre de cathodoluminescence pour les différents points de mesure de l'image b*

Sur l'image STEM ADF (Fig. 26-a), nous pouvons voir différents contrastes reliés à la possible présence de défauts. Comme nous pouvons le constater, le point n°4 de la figure 26-b correspond à une zone sans défaut visible (Fig. 26-a), la cathodoluminescence de ce point révèle un pic d'émission à 400 nm correspondant au superréseau avec un faible taux d'indium et une émission à environ 550 nm pour le QW avec une concentration en indium de 28%. Le décalage vers le jaune entre la longueur d'onde d'émission du QW observée en STEM et des précédents résultats de photoluminescence (tableau 6) donnant une longueur d'onde d'émission de 620 nm peut s'expliquer par le caractère local de la mesure par STEM. Il est difficile d'attribuer cette émission à la bande jaune souvent présente dans les couches de GaN car elle serait détectée en tout point. Les points n°1 et 3 n'ont pas d'émission du puit quantique et nous ne pouvons pas relier les contrastes visibles sur l'image ADF avec les émissions correspondantes. La zone n°2 présente un défaut hexagonal en ADF,



cependant, nous ne pouvons pas savoir clairement s'il s'agit d'un pinhole ou d'un domaine. Cette zone est intéressante puisqu'un pic est visible à environ 490 nm et il n'y a pas d'intensité lumineuse pour le puit quantique. Ce pic pourrait correspondre à un pinhole. En effet, comme explicité dans l'étude des défauts extrinsèques, les puits quantiques peuvent avoir une croissance plus lente le long des faces  $[10\bar{1}1]$  en bordure de pinhole.

Ces résultats préliminaires de cathodoluminescence montrent qu'il y a des émissions locales différentes sur l'échantillon. Cependant, il faut poursuivre ces analyses afin d'obtenir une corrélation entre les différents défauts que nous avons caractérisés par TEM et l'émission locale.

## 6. Résumé

Il a été montré dans ce chapitre que l'accroissement du taux d'indium dans les puits quantiques d'InGaN résultait en une plus forte densité de défauts. Ces défauts se présentent sous forme de domaines pouvant être limités ou non par deux fautes d'empilement I1 en sens opposés. Le déplacement mesuré par champ sombre peut être inférieur à  $\frac{1}{8} [10\bar{1}0]$  et ce type de domaine ne présente pas de déplacement visible par STEM. Ces défauts se forment dans le GaN juste au-dessus du puit quantique riche en indium et leur composition en indium est en dessous du seuil de détection dans nos conditions de mesure EDS. Ils peuvent être connectés à des dislocations de type « a » allant jusqu'à la surface de l'échantillon. Les résultats préliminaires de cathodoluminescence tendent à prouver que les défauts présents diminuent l'intensité d'émission. Ces défauts sont reliés à l'augmentation de la concentration en indium dans les puits quantiques d'InGaN et sont donc un facteur limitant l'efficacité d'émission de ces hétérostructures. Par conséquent, il est important de clarifier le mécanisme de formation de ces défauts.

# Chapitre V. Couches AlGaN compensatrices de contrainte

---

## 1. Introduction

Comme montré dans les chapitres précédents, l'origine de la perte d'efficacité des LEDs peut être liée à la variation d'épaisseur des puits quantiques ou encore aux possibles mécanismes de relaxation par la formation de défauts.

L'utilisation de couches compensatrices d'AlGaN a déjà été abordée dans de nombreux rapports. En effet, le paramètre de maille de l'AlN est plus petit que celui du GaN et la croissance d'une couche d'AlN sur du GaN entrainera une contrainte compressive. Par cet effet, il est donc possible d'espérer de contrebalancer la contrainte extensive entre l'InGaN/GaN par une contrainte compressive de l'AlGaN/GaN [72], limitant ainsi les effets de polarisation qui séparent les porteurs de charge comme observé par Zhao et al. [96], et à l'origine de l'augmentation du gain des LEDs de type InGaN/AlGaN [97,98]. Saito et al. [99] ont également rapporté que l'utilisation d'AlGaN en couche compensatrice conduisait à une croissance de l'efficacité des LEDs par un gain de l'homogénéité des puits quantiques obtenu par une diminution des fluctuations d'indium et par une uniformité des épaisseurs. De même, il a été démontré que la compensation de la contrainte par l'utilisation de couches d'AlGaN augmentait la qualité cristalline via la diminution de densité de défauts [100–102]. La croissance du super réseau d'AlGaN/GaN/InGaN comporte donc de nombreux avantages pour les raisons citées [103,104]. Cependant, la croissance de ce type de matériau est très difficile et rajoute un challenge supplémentaire. En effet, la croissance doit se faire par étapes successives car la croissance de l'AlGaN se fait à plus haute température que le GaN, elle-même plus élevée que celle de l'InGaN [9].

Dans cette étude, nous avons étudié l'effet de la compensation de la contrainte des puits quantiques InGaN/GaN en utilisant des barrières d'AlGaN de plus en plus épaisses en les caractérisant par DRX et TEM et en reliant ces résultats à la photoluminescence.



## 2. Echantillons

Les échantillons étudiés dans cette partie ont les mêmes caractéristiques de dépôts que dans les parties précédentes. Ils sont déposés sur un substrat de saphir composé de cristaux photoniques en surface, avec une couche tampon de GaN plus épaisse d'environ 6  $\mu\text{m}$ , puis d'une couche de GaN dopé Silicium pour un dopage de type n. Puis les couches forment une hétérostructure en alternant 10 puits quantiques (MQWs) GaN:Si/AlGaN:Si/GaN/InGaN. Toutes les couches ont été déposées le long de la direction [0001] dite (fig. 1).

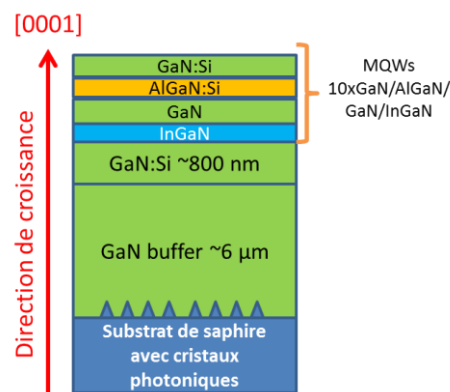


Figure 1: Schéma de la structure des échantillons

Seuls les changements d'épaisseurs des puits quantiques d'AlGaN/GaN ont fait l'objet d'une étude, ainsi que pour un échantillon (M5) où le taux d'indium a été augmenté. Les conditions de croissance dont la température de croissance  $TC_{QW}$ , les temps de croissance, les concentrations et les épaisseurs sont regroupées dans le tableau 1.

Echantillons	$TC_{QW}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temps $C_{QW}$ (s)	X <sub>In</sub>	$L_{\text{InGaN}}$ (nm)	$L_{\text{AlGaN}}$ (nm)	$L_{\text{GaN}}$ (nm)
M1	715	120	0.21	2.6	0	15.2
M2	715	120	0.21	2.6	1.4	15.6
M3	715	120	0.21	2.6	5.2	11.9
M4	715	120	0.21	2.6	10.6	7.0
M5	700	120	0.23	2.6	5.2	11.9

Tableau 1: Conditions de croissance des échantillons

L'alternance des couches d'AlGaN et GaN présente une épaisseur constante, c'est à dire que l'épaisseur entre les puits quantiques d'InGaN reste inchangée (16 nm) selon la variation des épaisseurs des couches d'AlGaN/GaN. L'échantillon M1 ne présente qu'une alternance de puits quantiques InGaN/GaN et servira de référence pour étudier l'effet des couches compensatrices d'AlGaN. Du M2 au M4, l'épaisseur des

couches d'AlGaIn augmente en gardant constante l'épaisseur entre les couches actives d'InGaIn environ égale à 16-17 nm. Le dernier échantillon M5 comporte une concentration d'indium plus élevée dans les puits quantiques d'InGaIn qui est le seul paramètre changeant par rapport à l'échantillon M3.

### 3. Photoluminescence

L'émission de ces hétérostructures a été mesurée à 8K et 300K sous une excitation de 266 nm (fig. 2) et les caractéristiques d'émission de ces échantillons sont regroupées dans le tableau 2 suivant.

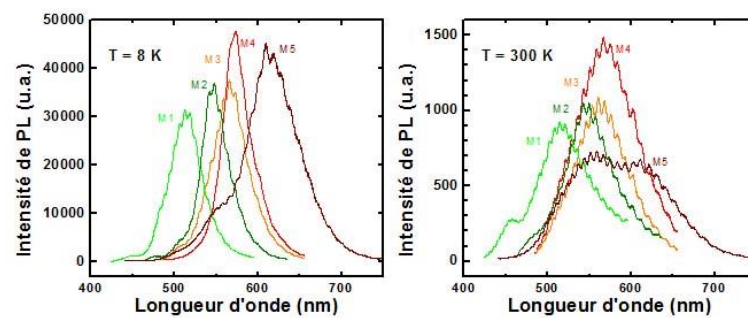


Figure 2: Emission des échantillons M1 à M5 à 8K et 300K

Echantillons	à 8K				à 300K			
	$\lambda$ (nm)	Intensité (u.a.)	PL intégré	Largeur à mi-hauteur (nm)	$\lambda$ (nm)	Intensité (u.a.)	PL intégré	Largeur à mi-hauteur (nm)
M1	515	3,10E+04	1,62E+05	43	519	9,02E+02	7,78E+04	77
M2	547	3,69E+04	1,70E+05	36	546	1,04E+03	7,96E+04	66
M3	565	3,73E+04	2,09E+05	49	562	1,08E+03	8,57E+04	75
M4	575	4,77E+04	2,21E+05	38	569	1,47E+03	1,30E+05	87
M5	615	4,52E+04	3,77E+05	70	627	5,76E+02	1,04E+05	147

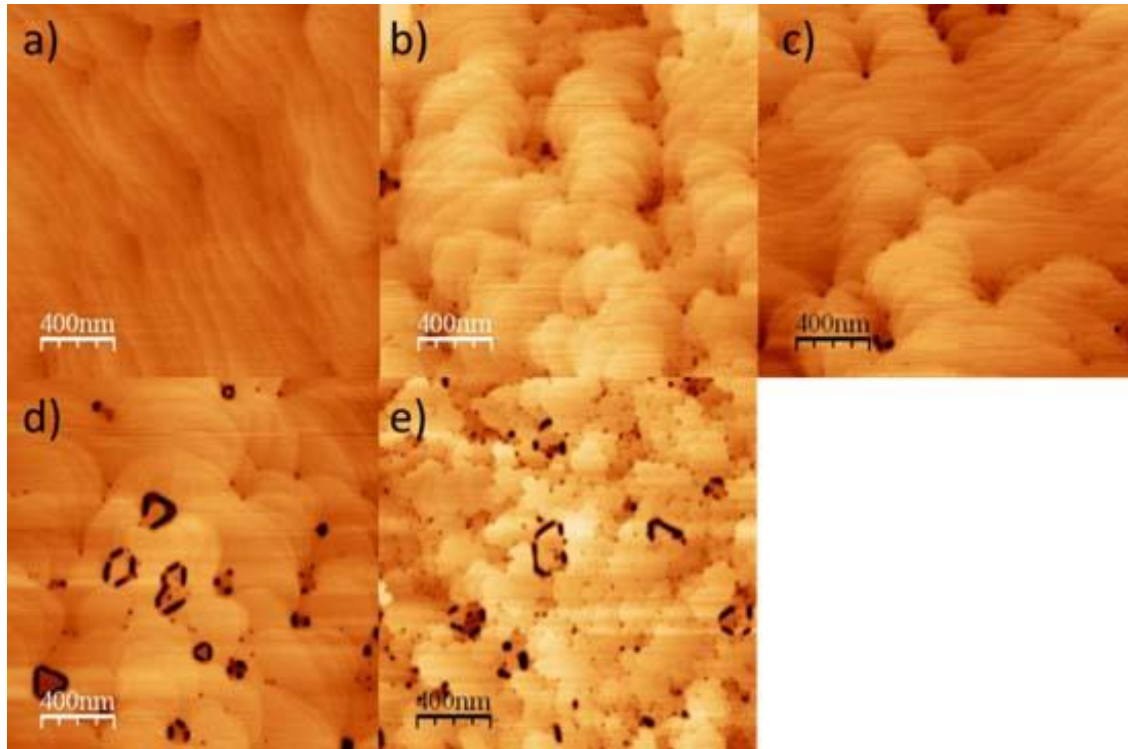
Tableau 2: Caractéristiques de PL des échantillons en orange à 8K, en bleu à 300K

L'augmentation de l'épaisseur de la couche d'AlGaIn entraîne un décalage vers le rouge dont l'origine est l'effet QCSE dû à l'augmentation du champ électrique interne [105]. A 8K, l'intensité d'émission photoluminescente des échantillons M1 à M5 est de même ordre de grandeur mais les échantillons M4 et M5 ont la plus grande intensité d'émission, suivis des échantillons M3, M2 puis M1. Avec l'augmentation de la température à 300K, l'intensité d'émission décroît d'un facteur 10. De plus, l'échantillon M4 a la plus grande intensité d'émission suivi des échantillons M1, M2 et M3. Le dernier échantillon M5 présente une grande largeur à mi-hauteur du pic d'émission avec une intensité la plus faible. La présence de possibles défauts dans l'échantillon M5 pourrait être l'origine d'une émission plus faible. C'est pourquoi des

études de la structure et de la contrainte via la microscopie à force atomique, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission ont été réalisées afin de comprendre les mécanismes d'émission dans ces hétérostructures.

#### 4. Microscopie à force atomique

La morphologie de surface des échantillons M1 à M5 a été étudiée par la microscopie à force atomique (fig. 3).



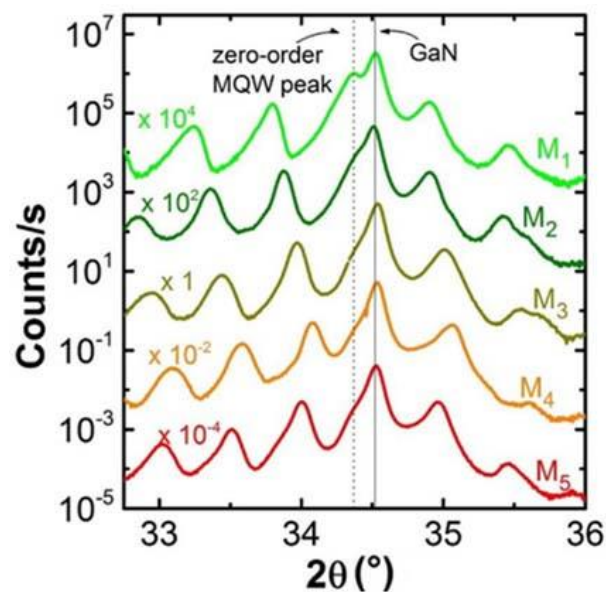
*Figure 3: Images AFM de la surface des échantillons (a) M1 à (e) M5 respectivement*

L'échantillon M1 sans barrières d'AlGaIn a une surface régulière comportant les marches de croissance visibles. De l'échantillon M2 à M4 on observe que lorsque l'épaisseur des couches d'AlGaIn augmente, la surface comporte de plus en plus de défauts de type trous et tranchées. Le dernier échantillon M5 contient le plus de défauts comparé à l'échantillon M3 qui a moins d'indium dans les puits quantiques. Ainsi, la présence de couches compensatrices d'AlGaIn n'apporte pas une amélioration visuelle de la qualité cristalline en surface.

#### 5. Diffraction des rayons X en haute résolution

Des études préliminaires par diffraction des rayons X des échantillons M1 à M5 ont été réalisées au CRHEA [106]. La figure 4 représente des scans symétriques  $\omega$ - $2\theta$

(rocking curve) autour de la réflexion (0002) du substrat de GaN. Ces scans permettent de mettre en évidence la distribution des différents ordres d'interférences du super réseau (SL) autour d'un pic intense et fin correspondant au substrat de GaN. Le second pic le plus intense et apparaissant à un angle  $2\theta$  plus faible par rapport à celui du 0002 GaN est appelé pic d'ordre zéro (SL0). Les pics d'ordre supérieur SL sont centrés autour du pic SL0. De nombreuses informations peuvent être extraites de ce type de scan: qualité structurale et des interfaces (liée à l'élargissement des pics et à leur variation d'intensité), paramètre de maille  $c$  (extrait de la position du pic SL0), la période du super réseau (extraite à partir de la différence d'angles entre les pics satellites)... Afin d'établir les corrélations éventuelles entre l'état de relaxation des échantillons M1 à M5 hors plan (mais aussi dans le plan) et les défauts présents dans ces super réseaux visibles en AFM et étudiés ci-après par TEM, nous ne nous intéresserons dans ce travail qu'à la position  $2\theta$  du pic SL0 dans ces rocking curves.



*Figure 4: Rocking curves des échantillons M1 à M5 ; la ligne en pointillée indique la position du pic SL0 0002 de l'InGaN tandis que la ligne continue celle du GaN*

Pour les échantillons M1 à M4 (ayant un taux d'indium de 21%), lorsque l'épaisseur des couches d'AlGaIn augmente, on observe un décalage du pic SL0 vers celui du GaN. Il apparaît donc que le paramètre  $c$  du super-réseau se rapproche de celui du GaN, ce qui peut être assimilé à une compensation de la contrainte le long de l'axe  $c$ . Afin de pouvoir accéder avec précision aux valeurs des paramètres  $c$  dans ces échantillons, des cartographies de l'espace réciproque du pic symétrique de la raie

0002 ont été réalisées au Laboratoire CIMAP pour les échantillons M1, M2, M4 (fig. 5) mais aussi pour l'échantillon M5 (ayant un taux d'indium de 23%).

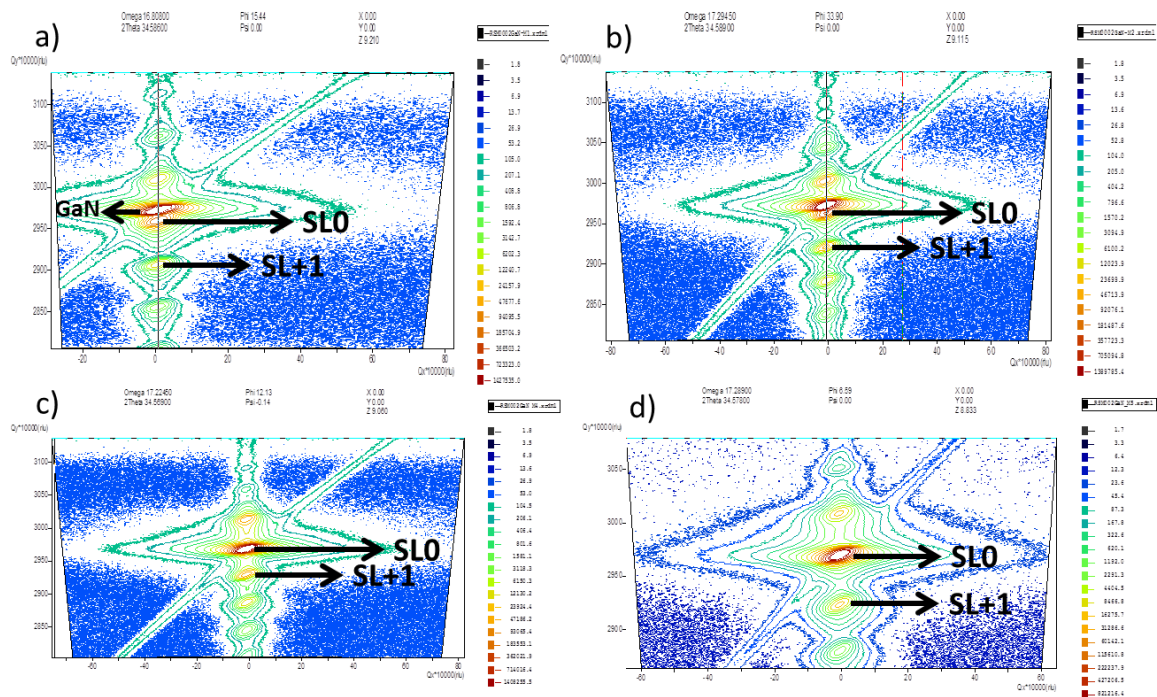


Figure 5: Cartographie de l'espace réciproque de la raie symétrique 0002 des échantillons (a) M1 à (d) M5 respectivement

Sur ces cartographies, à partir de la position  $2\theta$  du pic 0002 SL0 nous avons pu ainsi accéder aux paramètres  $c$  de ces super réseaux ; le taux de relaxation  $R_c$  hors plan (selon c) de ces échantillons sera ensuite calculé via l'équation 1 suivante [107]:

$$R_c = \frac{c_{InGaN^{exp}} - c_{0GaN^{théo}}}{c_{0InGaN^{théo}} - c_{0GaN^{théo}}} \quad \text{Eq.1}$$

Où  $c_{InGaN^{exp}}$  est la valeur du paramètre de maille  $c$  expérimental déterminé par la diffraction,  $c_{0GaN^{théo}}=5.1860 \text{ \AA}$  la valeur théorique du paramètre de maille  $c$  du substrat GaN et  $c_{0InGaN^{théo}}$  la valeur théorique des super-réseaux d'InGaN en utilisant la loi de Vegard. Pour M1, M2 et M4 avec un taux d'indium de 21%,  $c_{0InGaN^{théo}}=5.2925 \text{ \AA}$  et pour M5 avec un taux d'indium égal à 23%,  $c_{0InGaN^{théo}}=5.3026 \text{ \AA}$ . Les valeurs expérimentales de  $c$  et du taux de relaxation  $R_c$  hors plan sont reportées dans le tableau 3 ci-après. Dans ce tableau, ont également été reportées pour information les valeurs mesurées (paramètres de maille) pour le substrat de GaN.

échantillons		Raies (hkl)		2θ (°)	d <sub>hkl</sub> (Å)	c et Δc (Å)	a et Δa (Å)	R (%)
M1	film	0	0	2	34.4385	2.602	5.2041+/-0.0002	R <sub>c</sub> = 17.0
		1	0	4	81.7290	1.1773	3.194+/-0.001	
	GaN	0	0	2	34.5896	2.591	5.1820+/-0.0002	R <sub>a</sub> = 7.1
		1	0	4	82.0984	1.1729	3.190+/-0.001	
M2	film	0	0	2	34.4645	2.6001	5.2003+/-0.0002	R <sub>c</sub> = 13.4
		1	0	4	81.7890	1.1766	3.194+/-0.001	
	GaN	0	0	2	34.5891	2.5911	5.1821+/-0.0002	R <sub>a</sub> = 3,9
		1	0	4	82.0871	1.1731	3.192+/-0.001	
M4	film et GaN	0	0	2	34.5898	2.5910	+/-0.0002	R <sub>c</sub> = 0
		1	0	4	82.0881	1.1731	+/-0.001	R <sub>a</sub> = 0
M5	film et GaN	0	0	2	34.5889	2.5911	5.1821+/-0.0002	R <sub>c</sub> = 0
		1	0	4	82.0884	1.1731	3.1915+/-0.001	R <sub>a</sub> = 0

*Tableau 3: Résultats de la diffraction des rayons X en haute résolution avec les taux de relaxations dans et hors plan (Ra et Rc respectivement) pour les échantillons M1 à M5*

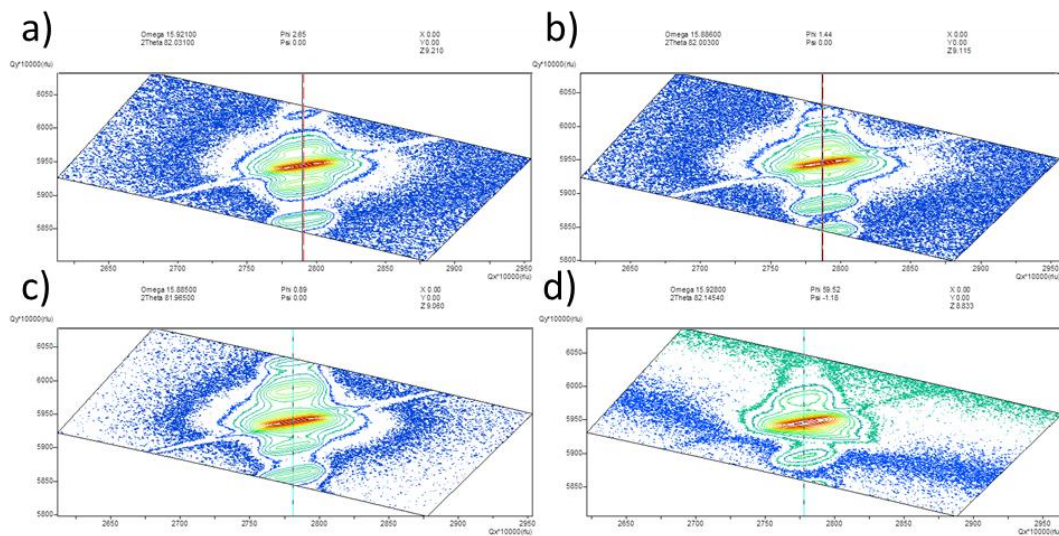
Les valeurs des taux de relaxation le long de l'axe [0001] sont de 17% pour l'échantillon M1, 13% pour l'échantillon M2 et égales à 0% pour les échantillons M4 et M5. Par conséquent, l'introduction et l'augmentation des épaisseurs de couches compensatrices d'AlGaIn dans les hétérostructures d'InGaIn/GaN entraînent une augmentation de la contrainte le long de l'axe c pour finir par une contrainte totale le long de cet axe.

Dans un second temps, afin d'accéder à la relaxation dans le plan ( $\vec{a}, \vec{b}$ ) de ces super-réseaux, des cartographies de l'espace réciproque du pic asymétrique de la raie 10 $\bar{1}$ 4 ont été réalisées (figure 6). Sur ces cartographies apparaissent une ligne noire en trait plein et passant par tous les centres des pics SL0 et SL du super réseau, et une ligne rouge en pointillés passant par le centre du nœud 10 $\bar{1}$ 4 du GaN. Dans une structure relaxée dans le plan, ces deux lignes présenteront un désalignement et suivant le pourcentage de relaxation correspondant, la ligne passant par les centres des pics SL se décalera vers la gauche par rapport celle du GaN (puisque  $a_{0\text{GaIn}} < a_{0\text{InGaIn}}$ ). En mesurant ce décalage, il est alors possible de remonter au taux de relaxation dans le plan Ra de ces super-réseaux calculé via l'équation 2 :

$$Ra = \frac{a_{\text{InGaIn}^{\text{exp}}} - a_{0\text{GaIn}^{\text{théo}}}}{a_{0\text{InGaIn}^{\text{théo}}} - a_{0\text{GaIn}^{\text{théo}}}} \quad \text{Eq.2}$$



Où,  $a_{\text{InGaN}_{\text{exp}}}$  est la valeur du paramètre de maille  $a$  expérimental déterminé par la diffraction,  $a_{0\text{GaN}_{\text{théo}}}=3.1890 \text{ \AA}$  la valeur théorique du paramètre de maille  $a$  du substrat GaN et  $a_{0\text{InGaN}_{\text{théo}}}$  la valeur théorique des super-réseaux d'InGaN en utilisant la loi de Vegard. Pour M1, M2 et M4 avec un taux d'indium de 21%,  $a_{0\text{InGaN}_{\text{théo}}}=3.2612 \text{ \AA}$  et pour M5 avec un taux d'indium égal à 23%,  $a_{0\text{InGaN}_{\text{théo}}}=3.2681 \text{ \AA}$ . Les valeurs expérimentales de  $a$  et du taux de relaxation  $R_a$  dans le plan sont également reportées dans le tableau 3.



*Figure 6: Cartographie de l'espace réciproque de la raie asymétrique 10-14 des échantillons (a) M1 à (d) M5 respectivement*

Dans le cas des échantillons M1 et M2, on observe un petit décalage entre les pics du GaN et les pics SL et valant  $9,2 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$  et  $6,2 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$  respectivement pour M1 et M2. Ces petits décalages correspondent à des taux de relaxation  $R_a$  de 7,1% et 3,9% pour M1 et M2 respectivement (Tableau3). Pour l'échantillon M4, aucun décalage n'étant visible ( $R_a = 0\%$ ), il y a donc une totale contrainte de cette hétérostructure dans le plan basal. Pour l'échantillon M5 ayant un taux d'indium plus élevé égal à 23%, nous observons comme pour l'échantillon M4 une contrainte totale dans le plan ( $\vec{a}, \vec{b}$ ). Cette observation a été confirmée en mesurant la cartographie d'une autre raie inclinée ( $10\bar{1}3$ ).

Ainsi, d'après les valeurs des taux de relaxation le long des directions  $[0001]$  et  $[11\bar{2}0]$ , on constate que l'incorporation de couches d'AlGaIn dans les multipuits quantiques d'InGaIn (M1 et M2) engendrent une augmentation de la contrainte dans et hors plan ; c'est également le cas lorsque l'épaisseur des couches d'AlGaIn



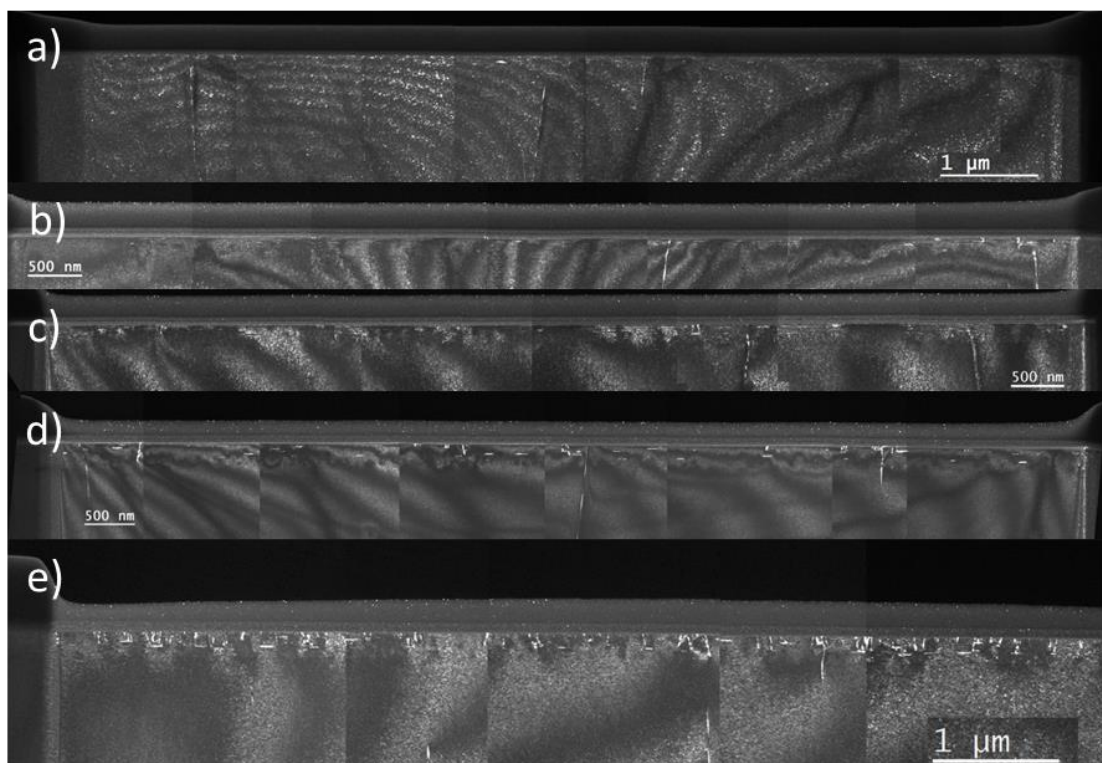
augmente en gardant constante l'épaisseur entre les couches actives d'InGaN environ égale à 16-17 nm (M4). L'échantillon M5 ayant un taux d'Indium de 23% et une épaisseur d'AlGaIn relativement faible de 5.2 nm est également totalement contraint dans et hors plan.

Le seul mécanisme possible de relaxation attendu dans ces hétérostructures étant la création de défauts, pour les échantillons M4 et M5, totalement contraints dans et hors plan, on s'attend donc à avoir une densité de défauts plus importante dans ces échantillons. On constate donc que les mesures par diffraction des rayons X peuvent être corrélées à nos observations de microscopie à force atomique (figure 3).

## 6. Microscopie électronique en transmission

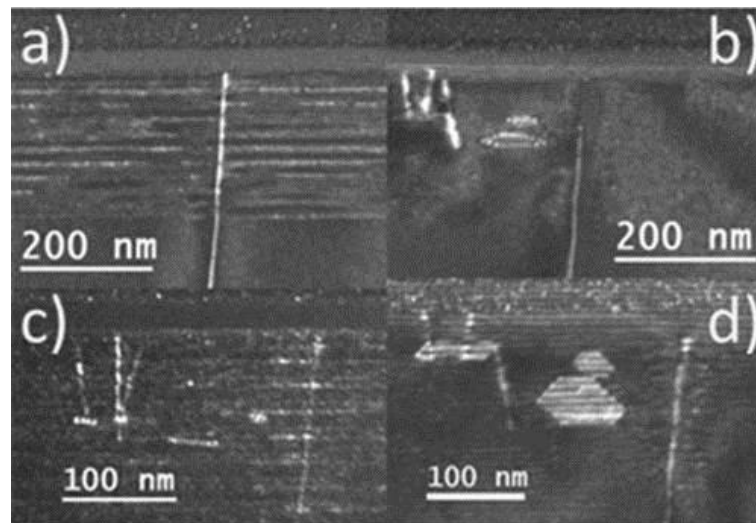
Les échantillons ont ensuite été observés par TEM afin d'étudier la structure et les possibles formations de défauts.

Dans un premier temps, la tâche  $g=10\bar{1}0$  en champ sombre à faisceau faible a été utilisée pour chaque échantillon afin de voir les possibles défauts ayant une composante « a » et « c » ; les images correspondantes des échantillons M1 à M5 sont représentées sur les figures 8-a à 8-e respectivement.



*Figure 8: Image TEM en champ noir à faisceau faible utilisant la direction  $g=10\bar{1}0$  de l'échantillon (a) M1 à (e) M5*

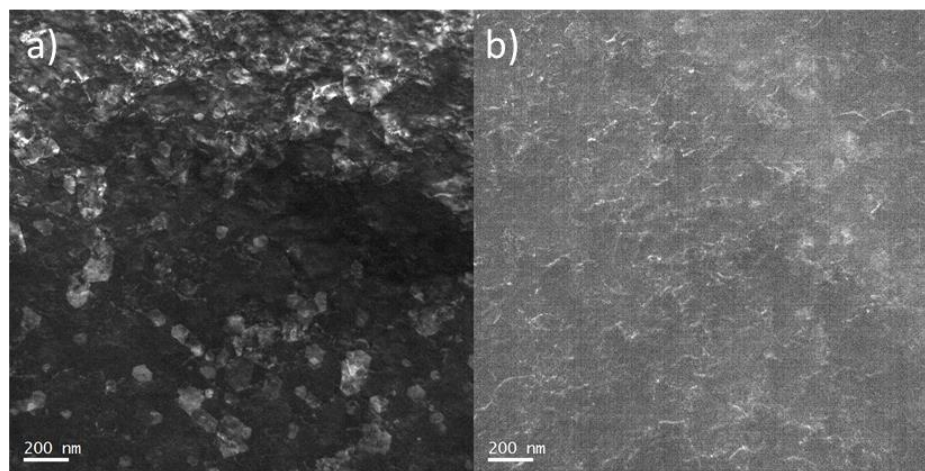
De M1 au M5 le nombre de défauts proches de la surface dans les multicouches augmente, ce qui est en bonne corrélation avec les mesures de morphologie en AFM et prouvant que les couches compensatrices d'AlGaIn n'améliorent pas la structure cristalline. Ces défauts sont représentés à plus fort grossissement pour l'échantillon M5 utilisant différents  $g$  : en figure 9-a  $g=0002$ , 9-b  $10\bar{1}0$ , 9-c  $11\bar{2}0$  et 9-d  $10\bar{1}0$  proche de l'axe de zone  $[4\bar{2}\bar{2}3]$ . Les défauts sont nombreux et de tous types : dislocations traversantes, fautes d'empilement, tranchées et défauts hexagonaux déjà étudiés dans la partie 4.2.



*Figure 9: Image d'une même zone de l'échantillon M5 en champ sombre à faisceau faible utilisant la direction (a)  $g=0002$  (b)  $g=10\bar{1}0$  proche de l'axe de zone  $[11\bar{2}0]$  (c)  $g=11\bar{2}0$  proche de l'axe de zone  $[10\bar{1}0]$  (d)  $g=10\bar{1}0$  proche de l'axe de zone  $[4\bar{2}\bar{2}3]$*

En utilisant le  $g=0002$ , une dislocation traversante est visible sur la figure 9-a, le  $g=10\bar{1}0$  sur la figure 9-b révèle une dislocation et la présence de défauts hexagonaux avec des contrastes entre ces défauts et la surface. La figure 9-c représente le champ sombre en  $g=11\bar{2}0$ ; la dislocation traversante est toujours présente, elle est donc de type mixte et seules les dislocations entre les défauts hexagonaux et la surface sont visibles. Ainsi, nous avons le même cas que dans la partie 4.2 avec les défauts hexagonaux qui peuvent être connectés à des dislocations coins. La dernière image avec  $g=10\bar{1}0$  mais proche de l'axe de zone  $[4\bar{2}\bar{2}3]$  en tiltant l'échantillon de  $30^\circ$  autour de la direction  $[10\bar{1}0]$  montre des franges symétriques ; nous pouvons donc en conclure que ces défauts sont limités par des défauts plans.

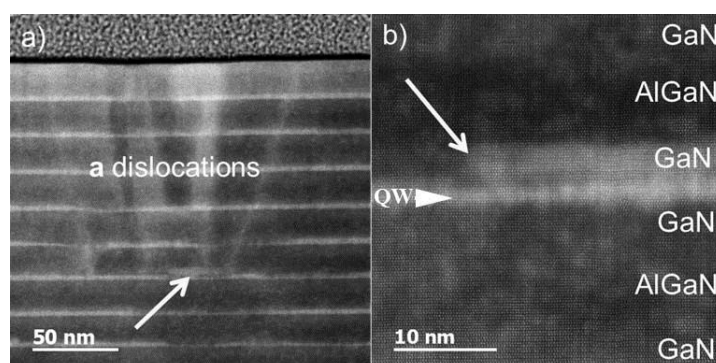
Une vue plane de cet échantillon (M5) a été réalisée afin de s'assurer que les domaines visibles en vue transverse obéissent aux mêmes critères de  $g$  que dans la partie 4.2 (fig. 10) et aussi pour obtenir une vue globale de la densité de ces défauts.



*Figure 10: (a) Vue plane de l'échantillon M5 en champ sombre à faisceau faible ( $g=10-10$ ) (b)  $g=11-20$*

L'image en champ sombre à faisceau faible utilisant le  $g=10\bar{1}0$  en figure 10-a montre beaucoup de défauts hexagonaux proches de la surface; la figure 10-b dévoile les contours de ces hexagones avec  $g=11\bar{2}0$ . Il est difficile de déterminer la densité de ces défauts due à la superposition et à leur nombre important. Néanmoins nous pouvons les estimer à plus de  $35 \cdot 10^8$  par  $\text{cm}^2$ . Ainsi, ces observations en vue transverse et en vue plane nous indiquent que les hexagones observés sont identiques à ceux caractérisés dans la partie 4.2.

Dans le Chapitre 4.2, nous avons vu que les défauts hexagonaux se formaient sur le puit quantique d'InGaN dans le GaN; dans le cas des multicouches d'AlGaIn-GaN-InGaIn, nous ne savons pas où se forment ces hexagones. Des images en haute résolution STEM-HAADF de l'échantillon M5 comportant le plus de défauts ont été faites afin de répondre à cette question et de voir l'état des multicouches (fig. 11). Ces images ont été faites avec une grande longueur de caméra égale à 200 mm.



*Figure 11: (a) Vue globale de l'échantillon M5 avec un défaut hexagonal connecté à des dislocations « a » (b) Défaut hexagonal visible dans le GaN au-dessus du puit quantique InGaIn*

Dans un premier temps, la figure 11-a nous montre une vue globale de l'échantillon M5 avec un défaut hexagonal connecté à des dislocations « a », cet échantillon comporte également des fluctuations d'épaisseurs ce qui pourrait changer l'émission de photoluminescence. La figure 11-b est une image à fort grossissement d'un défaut hexagonal pris comme exemple: celui-ci s'est formé au-dessus d'un puit quantique d'InGaN dans le GaN comme dans la partie 4.2 mais est stoppé par la couche compensatrice d'AlGaN. Par conséquent, il est intéressant de noter que dans la partie 4.2 nous faisons état d'un défaut uniquement relié à la relaxation de la contrainte dans le GaN. Dans le cas des multicouches d'AlGaN-GaN-InGaN, nous avons le même cas de figure, mais les couches compensatrices de contrainte d'AlGaN jouent le rôle de compression sur le GaN en même temps que le rôle d'extension entre le GaN et l'InGaN. Ainsi, les défauts observés sont reliés à une relaxation entre les différentes contraintes établies dans le GaN.

La densité de ces défauts augmente avec l'augmentation de l'épaisseur des couches d'AlGaN et de la concentration en indium dans les puits quantiques d'InGaN pour le dernier échantillon. L'incorporation de couches compensatrices de contrainte d'AlGaN accentue donc la contrainte dans et hors plan des couches d'InGaN déterminée par la diffraction des rayons X et entraîne une relaxation de celle-ci dans le GaN par la création de fautes d'empilement et de dislocations montantes vers la surface provoquant de possibles tranchées.

## 7. Résumé

L'effet de l'épaisseur des couches compensatrices d'AlGaN sur les multipuits quantiques d'InGaN a été étudié. Par la diffraction des rayons X en haute résolution, il a été montré que l'augmentation de leur épaisseur finit par contraindre totalement les couches d'InGaN sur le GaN. Le seul mécanisme possible de relaxation dans ces hétérostructures totalement contraintes dans et hors plan est la création de défauts observés dans un premier temps par microscopie à force atomique. Ces défauts sont sous la forme de domaines et des dislocations traversantes de type a dont la densité augmente avec l'épaisseur des couches compensatrices de contrainte d'AlGaN mais aussi avec la concentration en indium dans les puits quantiques d'InGaN. Cependant, il a été montré que l'intensité de photoluminescence de ces hétérostructures augmente de M1 à M4 malgré le nombre de défaut croissant, ce qui semble assez

paradoxal. Nous pouvons donc supposer que l'augmentation de la photoluminescence est reliée à la diminution du champ électrique interne par l'AlGaN augmentant ainsi l'efficacité malgré la présence de défauts dans les couches. Au-delà d'une certaine densité de ces défauts, les centres non radiatifs prennent le dessus et l'émission des hétérostructures décroît expliquant les résultats d'émission du dernier échantillon. Par conséquent, il est important de noter que les couches compensatrices de contrainte d'AlGaN jouent bien un rôle positif sur l'émission des hétérostructures d'InGaN/GaN. Cependant, des épaisseurs trop grandes de ces couches entraînent la formation de nombreux défauts et provoquent l'effet escompté inverse. La principale perspective concluant sur ce chapitre serait de déterminer une valeur optimale d'épaisseur de couches compensatrices d'AlGaN avant la formation des défauts en fonction de l'épaisseur et de la concentration d'indium des puits quantiques d'InGaN afin d'optimiser l'émission de ces hétérostructures.

## Conclusion

---

Au cours de ce travail, la composition et la microstructure des puits quantiques de haute qualité cristalline InGaN, GaN et AlGaIn sur substrat de saphir comportant des cristaux photoniques ont été étudiées principalement par microscopie électronique en transmission. La composition en indium des puits quantiques InGaN a été déterminée localement par évaluation des contrastes des images HAADF-STEM. Le contraste dans une image HAADF est relié à la composition, l'épaisseur de l'échantillon mais également à la contrainte. Ces deux dernières variables sont à prendre en compte et peuvent largement influencer sur les résultats de la concentration finale calculée. La diminution de l'épaisseur de l'échantillon entraîne l'apparition de contrastes autour du puit quantique reliée aux effets de contrainte du matériau. Ces contrastes ont une grande influence sur le calcul du bruit de fond dans la zone de référence du GaN et ainsi sur les calculs de la concentration en indium. Il est donc impératif d'exclure ces régions afin d'éviter de faire une fausse moyenne des intensités du GaN qui par la suite est utilisée pour calculer les concentrations en indium. En excluant ces régions « contraintes », la concentration en indium a été déterminée et correspond bien aux concentrations calculées pour d'autres épaisseurs d'échantillon. Par la suite, il a été montré que les puits quantiques d'InGaN possédaient de faibles déviations standards comparés au GaN et donc qu'ils ne possédaient pas de fluctuations en indium détectables par cette méthode. L'observation de possibles fluctuations dépend de la taille de celles-ci et de l'épaisseur de l'échantillon, des fluctuations seront visibles que si leurs tailles sont de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'échantillon. Ainsi, des changements de composition n'ont pas été observés pour les épaisseurs d'échantillon étudiées mais la présence de fluctuations de composition dans les puits quantiques d'InGaN ne peut pas être exclue. L'augmentation des largeurs à mi-hauteur et la diminution des intensités des pics d'émission en photoluminescence avec l'augmentation de l'indium dans les puits ne peuvent pas être directement corrélées avec les fluctuations de concentration en indium pour les raisons citées précédemment. Cependant, des variations d'épaisseur des puits quantiques ont été observées pouvant expliquer ainsi l'élargissement des pics d'émission. La diminution de l'intensité de photoluminescence quant à elle peut s'expliquer par la présence de défauts.



Ces défauts ont pu être répertoriés en deux catégories : les pinholes qui sont des défauts en surface reliés aux dislocations traversantes, et les défauts sous forme de domaines qui sont reliés aux puits quantiques à l'intérieur des films minces. Plusieurs morphologies de pinholes ayant des diamètres allant de plus de 600 nm à 50 nm ont été observées. Dans le cas des pinholes possédant un diamètre supérieur à 600 nm, des nanotubes formés de dislocations « c » qui proviennent de l'interface entre les dents du substrat de saphir et le GaN connectés à ces pinholes ont été observés. La création de cristaux photoniques à la surface du saphir afin d'augmenter l'émission du film peut donc entraîner la formation de ces grands pinholes. Les autres pinholes sont tous reliés à des dislocations traversantes avec un diamètre voisin de 80 nm pour les dislocations vis « c » ou mixtes « a+c », et inférieur à 50 nm pour les dislocations coins « a ». Par conséquent, la morphologie de surface des pinholes peut être directement reliée aux types de dislocations traversantes dans le film. Il n'y a aucune corrélation entre les pinholes et la concentration en indium. Nous avons mis en évidence aussi que les puits quantiques ont une croissance plus lente le long des faces  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$  lors de l'ouverture des pinholes, sur ces flancs les puits sont inclinés et ont de plus faibles épaisseurs, ce qui peut modifier localement l'émission.

Les défauts en forme de domaines sont reliés au puit quantique en surface pour de fortes compositions en indium et à la relaxation du GaN. Il a été montré que l'augmentation du taux d'indium dans les puits quantiques d'InGaN accroît leur densité. Le mécanisme de formation de ces défauts n'est pas encore bien compris, le déplacement relié aux fautes d'empilement détecté par champ sombre peut être inférieur à  $\frac{1}{8}$  de  $[10\bar{1}0]$  et certains hexagones ne présentent pas de déplacement. Ces domaines se forment uniquement dans le GaN, ils ne contiennent pas d'indium et ils peuvent être à l'origine de dislocations de type « a » allant jusqu'à la surface de l'échantillon.

Les premiers résultats de cathodoluminescence semblent montrer que les défauts pourraient impacter de façon significative l'émission de ces dispositifs. Nous devons poursuivre ce type d'analyses pour comprendre le rôle que peut jouer chaque type de défaut.



Finalement, nous avons étudié la microstructure des couches compensatrices d'AlGa<sub>N</sub> car il a été récemment montré qu'elles pouvaient aider à optimiser l'émission des hétérostructures InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>. Au cours de cette étude, seul l'effet du changement d'épaisseur des couches d'AlGa<sub>N</sub> sur les multipuits quantiques d'InGa<sub>N</sub> a été étudié. Par diffraction des rayons X en haute résolution, il a été montré que l'augmentation de ces épaisseurs entraînait une contrainte du puit InGa<sub>N</sub> sur Ga<sub>N</sub> selon l'axe de croissance [0001] et selon le long du plan basal [11 $\bar{2}$ 0]. Par MET, il a été mis en évidence que ces hétérostructures se relaxent en formant des défauts hexagonaux et des dislocations « a » dont la densité augmente avec les épaisseurs des multicouches AlGa<sub>N</sub>.

Cette étude montre donc que les hétérostructures de type InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ont des mécanismes de relaxation de la contrainte variés et très complexes pour des taux d'indium supérieurs à 16%. Certains mécanismes comme la formation des domaines hexagonaux restent encore à déterminer ; il est important de le clarifier par des études beaucoup plus fines en fonction de l'épaisseur et de la concentration en indium dans les puits quantiques d'InGa<sub>N</sub>. En ce qui concerne les couches compensatrices de contrainte AlGa<sub>N</sub>, il faut approfondir les analyses pour arriver à corrélérer la dégradation cristallographique observée par microscopie électronique en transmission aux mesures de la photoluminescence.

## Références

---

1. D. Jenny, "The Status of Transistor Research in Compound Semiconductors," *Proc. IRE* 46, 959–968 (1958).
2. P. Rinke, M. Scheffler, A. Qteish, M. Winkelnkemper, D. Bimberg, and J. Neugebauer, "Band gap and band parameters of InN and GaN from quasiparticle energy calculations based on exact-exchange density-functional theory," *Appl. Phys. Lett.* 89, 161919 (2006).
3. S. Fujita, "Wide-bandgap semiconductor materials: For their full bloom," *Jpn. J. Appl. Phys.* 54, 030101 (2015).
4. B. Damilano and B. Gil, "Yellow–red emission from (Ga,In)N heterostructures," *J. Phys. Appl. Phys.* 48, 403001 (2015).
5. M. A. der Maur, A. Pecchia, G. Penazzi, W. Rodrigues, and A. Di Carlo, "Efficiency drop in green InGaN/GaN light emitting diodes: The role of random alloy fluctuations," *Phys. Rev. Lett.* 116, 027401 (2016).
6. D. Cherns, S. J. Henley, and F. A. Ponce, "Edge and screw dislocations as nonradiative centers in InGaN/GaN quantum well luminescence," *Appl. Phys. Lett.* 78, 2691 (2001).
7. T. H. Ngo, B. Gil, B. Damilano, K. Lekhal, and P. De Mierry, "Internal quantum efficiency and Auger recombination in green, yellow and red InGaN-based light emitters grown along the polar direction," *Superlattices Microstruct.* 103, 245–251 (2017).
8. S. Pimputkar, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, "Prospects for LED lighting," *Nat. Photonics* 3, 180–182 (2009).
9. W. Lee, J. Limb, J.-H. Ryou, D. Yoo, T. Chung, and R. D. Dupuis, "Influence of growth temperature and growth rate of p-GaN layers on the characteristics of green light emitting diodes," *J. Electron. Mater.* 35, 587–591 (2006).
10. E. Papadomanolaki, C. Bazioti, S. A. Kazazis, M. Androulidaki, G. P. Dimitrakopoulos, and E. Iliopoulos, "Molecular beam epitaxy of thick InGaN(0001) films: Effects of substrate temperature on structural and electronic properties," *J. Cryst. Growth* 437, 20–25 (2016).
11. S. Surender, K. Prabakaran, R. Loganathan, S. Pradeep, S. Singh, and K. Baskar, "Effect of growth temperature on InGaN/GaN heterostructures grown by MOCVD," *J. Cryst. Growth* (2016).
12. S. F. Chichibu, A. Uedono, T. Onuma, B. A. Haskell, A. Chakraborty, T. Koyama, P. T. Fini, S. Keller, S. P. DenBaars, J. S. Speck, U. K. Mishra, S. Nakamura, S. Yamaguchi, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, J. Han, and T. Sota, "Origin of defect-insensitive emission probability in In-containing (Al,In,Ga)N alloy semiconductors," *Nat. Mater.* 5, 810–816 (2006).
13. S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura, "Spontaneous emission of localized excitons in InGaN single and multiquantum well structures," *Appl. Phys. Lett.* 69, 4188–4190 (1996).
14. S. Nakamura, "The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes," *Science* 281, 956–961 (1998).
15. A. Hangleiter, F. Hitzel, C. Netzel, D. Fuhrmann, U. Rossow, G. Ade, and P. Hinze, "Suppression of Nonradiative Recombination by V-Shaped Pits in GaInN / GaN Quantum Wells Produces a Large Increase in the Light Emission Efficiency," *Phys. Rev. Lett.* 95, (2005).

16. F. C.-P. Massabuau, P. Chen, M. K. Horton, S. L. Rhode, C. X. Ren, T. J. O'Hanlon, A. Kovács, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, R. E. Dunin-Borkowski, and R. A. Oliver, "Carrier localization in the vicinity of dislocations in InGaN," *J. Appl. Phys.* 121, 013104 (2017).
17. J. C. Zhang, D. S. Jiang, Q. Sun, J. F. Wang, Y. T. Wang, J. P. Liu, J. Chen, R. Q. Jin, J. J. Zhu, H. Yang, T. Dai, and Q. J. Jia, "Influence of dislocations on photoluminescence of InGaN/GaN multiple quantum wells," *Appl. Phys. Lett.* 87, 071908 (2005).
18. J. Abell and T. D. Moustakas, "The role of dislocations as nonradiative recombination centers in InGaN quantum wells," *Appl. Phys. Lett.* 92, 091901 (2008).
19. T. Sugahara, M. Hao, T. Wang, D. Nakagawa, Y. Naoi, K. Nishino, and S. Sakai, "Role of dislocation in InGaN phase separation," *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, L1195 (1998).
20. M. Meneghini, G. Meneghesso, and E. Zanoni, eds., *Power GaN Devices: Materials, Applications and Reliability*, Power Electronics and Power Systems (Springer, 2017).
21. Z. Mi and C. Jagadish, *III-Nitride Semiconductor Optoelectronics*, 1st ed. (Academic Press, 2017), Vol. 96.
22. F. Bechstedt, U. Grossner, and J. Furthmüller, "Dynamics and polarization of group-III nitride lattices: A first-principles study," *Phys. Rev. B* 62, 8003 (2000).
23. F. J. Garlick and F. Gibson, "The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors," 18 (n.d.).
24. S. Krishnamoorthy, F. Akyol, and S. Rajan, "InGaN/GaN tunnel junctions for hole injection in GaN light emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.* 105, 141104 (2014).
25. Z. I. Alferov, "The double heterostructure: concept and its applications in physics, electronics and technology (Nobel Lecture)," (2000).
26. S. Nakamura, "Background Story of the Invention of Efficient InGaN Blue-Light-Emitting Diodes (Nobel Lecture)," *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 7770–7788 (2015).
27. Z. Liliental-Weber, "Structural defects in GaN revealed by transmission electron microscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 100205 (2014).
28. M.-K. Chen, Y.-C. Cheng, J.-Y. Chen, C.-M. Wu, C. C. Yang, K.-J. Ma, J.-R. Yang, and A. Rosenauer, "Effects of silicon doping on the nanostructures of InGaN/GaN quantum wells," *J. Cryst. Growth* 279, 55–64 (2005).
29. D. Hull and D. J. Bacon, *Introduction to Dislocations*, 5. ed (Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2011).
30. V. Potin, P. Ruterana, G. Nouet, R. C. Pond, and H. Morkoç, "Mosaic growth of GaN on (0001) sapphire: A high-resolution electron microscopy and crystallographic study of threading dislocations from low-angle to high-angle grain boundaries," *Phys. Rev. B* 61, 5587–5599 (2000).
31. A. M. Sanchez, G. P. Dimitrakopoulos, and P. Ruterana, "Mechanism for pinhole formation in GaN/AlN/Si(111) layers from steps at the substrate surface," *Appl. Phys. Lett.* 86, 011917 (2005).
32. C. Stampfl and C. G. Van de Walle, "Energetics and electronic structure of stacking faults in AlN, GaN, and InN," *Phys. Rev. B* 57, R15052–R15055 (1998).
33. H. Blank, P. Delavignette, R. Gevers, and S. Amelinckx, "Fault Structures in Wurtzite," *Phys. Status Solidi B* 7, 747–764 (1964).
34. Z. Chen, C. L. Tang, J. Y. Shi, L. W. Su, P. Gao, and X. L. Wang, *AFM Application in III-Nitride Materials and Devices* (INTECH Open Access Publisher, 2012).

35. D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, 2. ed (Springer, 2009).
36. M. Saito, T. Aoyama, T. Hashimoto, and S. Isakozawa, "Transmission Electron Microscope Sample Shape Optimization for Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy Using the Focused Ion Beam Technique," *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, 355–359 (1998).
37. A. Rosenauer, K. Gries, K. Müller, A. Pretorius, M. Schowalter, A. Avramescu, K. Engl, and S. Lutgen, "Measurement of specimen thickness and composition in Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN using high-angle annular dark field images," *Ultramicroscopy* 109, 1171–1182 (2009).
38. J. M. LeBeau, S. D. Findlay, L. J. Allen, and S. Stemmer, "Quantitative Atomic Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy," *Phys. Rev. Lett.* 100, (2008).
39. A. Rosenauer, D. Gerthsen, and V. Potin, "Strain state analysis of InGa<sub>x</sub>N/GaN - sources of error and optimized imaging conditions," *Phys. Status Solidi A* 203, 176–184 (2006).
40. M. Schowalter, A. Rosenauer, J. T. Titantah, and D. Lamoen, "Temperature-dependent Debye–Waller factors for semiconductors with the wurtzite-type structure," *Acta Crystallogr. A* 65, 227–231 (2009).
41. T. P. Bartel and C. Kisielowski, "A quantitative procedure to probe for compositional inhomogeneities in In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N alloys," *Ultramicroscopy* 108, 1420–1426 (2008).
42. Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, S. Fujita, S. Fujita, and S. Nakamura, "Role of self-formed InGa<sub>x</sub>N quantum dots for exciton localization in the purple laser diode emitting at 420 nm," *Appl. Phys. Lett.* 70, 981–983 (1997).
43. N. G. Chew and A. G. Cullis, "Iodine ion milling of indium-containing compound semiconductors," *Appl. Phys. Lett.* 44, 142–144 (1984).
44. T. M. Smeeton, M. J. Kappers, J. S. Barnard, M. E. Vickers, and C. J. Humphreys, "Electron-beam-induced strain within InGa<sub>x</sub>N quantum wells: False indium "cluster" detection in the transmission electron microscope," *Appl. Phys. Lett.* 83, 5419 (2003).
45. J. P. O'Neill, I. M. Ross, A. G. Cullis, T. Wang, and P. J. Parbrook, "Electron-beam-induced segregation in InGa<sub>x</sub>N/GaN multiple-quantum wells," *Appl. Phys. Lett.* 83, 1965–1967 (2003).
46. M. Albrecht, V. Grillo, J. Borysiuk, T. Remmele, H. Strunk, T. Walther, W. Mader, P. Prystawko, M. Leszczynski, I. Grzegory, and S. Porowski, "Correlating compositional, structural and optical properties of InGa<sub>x</sub>N quantum wells by transmission electron microscopy," *Institute of physics conference series Vol. 169* (2001).
47. N. K. van der Laak, R. A. Oliver, M. J. Kappers, and C. J. Humphreys, "Role of gross well-width fluctuations in bright, green-emitting single InGa<sub>x</sub>N/GaN quantum well structures," *Appl. Phys. Lett.* 90, 121911 (2007).
48. M. J. Galtrey, R. A. Oliver, M. J. Kappers, C. McAleese, D. Zhu, C. J. Humphreys, P. H. Clifton, D. Larson, and A. Cerezo, "Compositional inhomogeneity of a high-efficiency In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N based multiple quantum well ultraviolet emitter studied by three dimensional atom probe," *Appl. Phys. Lett.* 92, 041904 (2008).

49. P. Ruterana, S. Kret, A. Vivet, G. Maciejewski, and P. Dłuzewski, "Composition fluctuation in InGaN quantum wells made from molecular beam or metalorganic vapor phase epitaxial layers," *J. Appl. Phys.* 91, 8979 (2002).
50. D. Watson-Parris, M. J. Godfrey, P. Dawson, R. A. Oliver, M. J. Galtrey, M. J. Kappers, and C. J. Humphreys, "Carrier localization mechanisms in In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN quantum wells," *Phys. Rev. B* 83, (2011).
51. R. Bierwolf, M. Hohenstein, F. Phillipp, O. Brandt, G. E. Crook, and K. Ploog, "Direct measurement of local lattice distortions in strained layer structures by HREM," *Ultramicroscopy* 49, 273–285 (1993).
52. M. J. Hÿtch, E. Snoeck, and R. Kilaas, "Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs," *Ultramicroscopy* 74, 131–146 (1998).
53. T. Walther, C. J. Humphreys, M. P. Grimshaw, and A. C. Churchill, "Detection of random alloy fluctuations in high-resolution transmission electron micrographs of AlGaAs," *Philos. Mag. A* 72, 1015–1030 (1995).
54. S. Kret, P. Ruterana, A. Rosenauer, and D. Gerthsen, "Extracting quantitative information from high resolution electron microscopy," *Phys. Status Solidi B* 227, 247–295 (2001).
55. K. Tillmann, A. Thust, M. Lentzen, P. Swiatek, A. Förster, K. Urban, W. Laufs, D. Gerthsen, T. Remmele, and A. Rosenauer, "Determination of segregation, elastic strain and thin-foil relaxation in In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As islands on GaAs (001) by high resolution transmission electron microscopy," *Philos. Mag. Lett.* 74, 309–315 (1996).
56. A. Zoroddu, F. Bernardini, P. Ruggerone, and V. Fiorentini, "First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: Comparison of local and gradient-corrected density-functional theory," *Phys. Rev. B* 64, (2001).
57. T. Li, E. Hahn, D. Gerthsen, A. Rosenauer, A. Strittmatter, L. Reißmann, and D. Bimberg, "Indium redistribution in an InGaN quantum well induced by electron-beam irradiation in a transmission electron microscope," *Appl. Phys. Lett.* 86, 241911 (2005).
58. A. Rosenauer, T. Mehrtens, K. Müller, K. Gries, M. Schowalter, P. Venkata Satyam, S. Bley, C. Tessarek, D. Hommel, K. Sebald, M. Seyfried, J. Gutowski, A. Avramescu, K. Engl, and S. Lutgen, "Composition mapping in InGaN by scanning transmission electron microscopy," *Ultramicroscopy* 111, 1316–1327 (2011).
59. C.-L. Tsai, "Effects of underlying InGaN/GaN superlattice structures on the structural and optical properties of InGaN LEDs," *J. Lumin.* 174, 36–41 (2016).
60. T. Grieb, K. Müller, R. Fritz, M. Schowalter, N. Neugebohrn, N. Knaub, K. Volz, and A. Rosenauer, "Determination of the chemical composition of GaNAs using STEM HAADF imaging and STEM strain state analysis," *Ultramicroscopy* 117, 15–23 (2012).
61. M. Herrera, A. Cremades, M. Stutzmann, and J. Piqueras, "Electrical properties of pinholes in GaN:Mn epitaxial films characterized by conductive AFM," *Superlattices Microstruct.* 45, 435–443 (2009).
62. C. J. Humphreys, J. T. Griffiths, F. Tang, F. Oehler, S. D. Findlay, C. Zheng, J. Etheridge, T. L. Martin, P. A. J. Bagot, M. P. Moody, D. Sutherland, P. Dawson, S. Schulz, S. Zhang, W. Y. Fu, T. Zhu, M. J. Kappers, and R. A. Oliver, "The atomic structure of polar and non-polar InGaN quantum wells and the green gap problem," *Ultramicroscopy* 176, 93–98 (2017).



63. T. H. Ngo, N. Chery, P. Valvin, A. Courville, P. de Mierry, B. Damilano, P. Ruterana, and B. Gil, "Internal quantum efficiency in polar and semipolar (11–22) In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/In<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>N quantum wells emitting from blue to red," *Superlattices Microstruct.* 113, 129–134 (2018).
64. B. Jahnén, M. Albrecht, W. Dorsch, S. Christiansen, H. P. Strunk, D. Hanser, and R. F. Davis, "Pinholes, Dislocations and Strain Relaxation in InGaN," *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 3, e39 (1998).
65. C. X. Ren, B. Rouet-Leduc, J. T. Griffiths, E. Bohacek, M. J. Wallace, P. R. Edwards, M. A. Hopkins, D. W. E. Allsopp, M. J. Kappers, R. W. Martin, and others, "Analysis of defect-related inhomogeneous electroluminescence in InGaN/GaN QW LEDs," *Superlattices Microstruct.* (2016).
66. H. Wang, X. Wang, Q. Tan, and X. Zeng, "V-defects formation and optical properties of InGaN/GaN multiple quantum well LED grown on patterned sapphire substrate," *Mater. Sci. Semicond. Process.* 29, 112–116 (2015).
67. J. Kim, Y.-H. Cho, D.-S. Ko, X.-S. Li, J.-Y. Won, E. Lee, S.-H. Park, J.-Y. Kim, and S. Kim, "Influence of V-pits on the efficiency droop in InGaN/GaN quantum wells," *Opt. Express* 22, A857 (2014).
68. H.-L. Tsai, T.-Y. Wang, J.-R. Yang, C.-C. Chuo, J.-T. Hsu, Z.-C. Feng, and M. Shiojiri, "Observation of V defects in multiple InGaN/GaN quantum well layers," *Mater. Trans.* 48, 894–898 (2007).
69. F. Liu, L. Huang, R. Kamaladasa, Y. N. Picard, E. A. Preble, T. Paskova, K. R. Evans, R. F. Davis, and L. M. Porter, "Site-specific comparisons of V-defects and threading dislocations in InGaN/GaN multi-quantum-wells grown on SiC and GaN substrates," *J. Cryst. Growth* 387, 16–22 (2014).
70. M. C. Johnson, Z. Liliental-Weber, D. N. Zakharov, D. E. Mccready, R. J. Jorgenson, J. Wu, W. Shan, and E. D. Bourret-Courchesne, "Investigation of microstructure and V-defect formation in In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN MQW grown using temperature-gradient metalorganic chemical vapor deposition," *J. Electron. Mater.* 34, 605–611 (2005).
71. F. C.-P. Massabuau, L. Trinh-Xuan, D. Lodié, S.-L. Sahonta, S. Rhode, E. J. Thrush, F. Oehler, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, and R. A. Oliver, "Towards a better understanding of trench defects in InGaN/GaN quantum wells," *J. Phys. Conf. Ser.* 471, 012042 (2013).
72. A. M. Sánchez, P. Ruterana, M. Benamara, and H. P. Strunk, "Inversion domains and pinholes in GaN grown over Si(111)," *Appl. Phys. Lett.* 82, 4471–4473 (2003).
73. X. Zhou, T. Lu, Y. Zhu, G. Zhao, H. Dong, Z. Jia, Y. Yang, Y. Chen, and B. Xu, "Surface Morphology Evolution Mechanisms of InGaN/GaN Multiple Quantum Wells with Mixture N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Grown GaN Barrier," *Nanoscale Res. Lett.* 12, (2017).
74. Y.-S. Lin, K.-J. Ma, C. Hsu, S.-W. Feng, Y.-C. Cheng, C.-C. Liao, C. C. Yang, C.-C. Chou, C.-M. Lee, and J.-I. Chyi, "Dependence of composition fluctuation on indium content in InGaN/GaN multiple quantum wells," *Appl. Phys. Lett.* 77, 2988 (2000).
75. M. Shiojiri, C. C. Chuo, J. T. Hsu, J. R. Yang, and H. Saijo, "Structure and formation mechanism of V defects in multiple InGaN/GaN quantum well layers," *J. Appl. Phys.* 99, 073505 (2006).
76. J. H. O'Connell, M. E. Lee, J. Westraadt, and J. A. A. Engelbrecht, "Defect characterization of MOCVD grown AlN/AlGaIn films on sapphire substrates by TEM and TKD," *Phys. B Condens. Matter* (2017).

77. Z. Liliental-Weber, Y. Chen, S. Ruvimov, and J. Washburn, "Formation mechanism of nanotubes in GaN," *Phys. Rev. Lett.* 79, 2835 (1997).
78. H. Ben Ammar, A. Minj, M.-P. Chauvat, P. Gamarra, C. Lacam, M. Morales, and P. Ruterana, "The structure of InAlGaN layers grown by metal organic vapour phase epitaxy: effects of threading dislocations and inversion domains from the GaN template: THE STRUCTURE OF InAlGaN LAYERS GROWN BY METAL ORGANIC VAPOUR PHASE EPITAXY," *J. Microsc.* 268, 269–275 (2017).
79. S. J. Henley and D. Cherns, "Cathodoluminescence studies of threading dislocations in InGaN/GaN as a function of electron irradiation dose," *J. Appl. Phys.* 93, 3934 (2003).
80. T. Mukai, M. Yamada, and S. Nakamura, "Characteristics of InGaN-based UV/blue/green/amber/red light-emitting diodes," *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, 3976 (1999).
81. Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto, "Threading dislocations in heteroepitaxial AlN layer grown by MOVPE on SiC (0001) substrate," *J. Cryst. Growth* 298, 310–315 (2007).
82. J. A. Floro, D. M. Follstaedt, P. Provencio, S. J. Hearne, and S. R. Lee, "Misfit dislocation formation in the AlGaNGaN heterointerface," *J. Appl. Phys.* 96, 7087–7094 (2004).
83. C. Bazioti, E. Papadomanolaki, T. Kehagias, T. Walther, J. Smalc-Koziorowska, E. Pavlidou, P. Komninou, T. Karakostas, E. Iliopoulos, and G. P. Dimitrakopoulos, "Defects, strain relaxation, and compositional grading in high indium content InGaN epilayers grown by molecular beam epitaxy," *J. Appl. Phys.* 118, 155301 (2015).
84. S.-L. Sahonta, P. Komninou, G. P. Dimitrakopoulos, T. Kehagias, J. Kioseoglou, T. Karakostas, C. Salcianu, and E. J. Thrush, "Microstructure of defects in InGaN/GaN quantum well heterostructures," *J. Phys. Conf. Ser.* 126, 012048 (2008).
85. Y. Yang, X. A. Cao, and C. H. Yan, "Rapid efficiency roll-off in high-quality green light-emitting diodes on freestanding GaN substrates," *Appl. Phys. Lett.* 94, 041117 (2009).
86. C. Hitzenberger, H. P. Karnthaler, and A. Korner, "Contrast Analysis of Intrinsic and Extrinsic Stacking Faults in HCP Cobalt," *Phys. Status Solidi A* 89, 133–146 (1985).
87. X. H. Wu, L. M. Brown, D. Kapolnek, S. Keller, B. Keller, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, "Defect structure of metal-organic chemical vapor deposition-grown epitaxial (0001) GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Appl. Phys.* 80, 3228–3237 (1996).
88. F. Y. Meng, H. McFelea, R. Datta, U. Chowdhury, C. Werkhoven, C. Arena, and S. Mahajan, "Origin of predominantly a type dislocations in InGaN layers and wells grown on (0001) GaN," *J. Appl. Phys.* 110, 073503 (2011).
89. J. Smalc-Koziorowska, C. Bazioti, M. Albrecht, and G. P. Dimitrakopoulos, "Stacking fault domains as sources of a-type threading dislocations in III-nitride heterostructures," *Appl. Phys. Lett.* 108, 051901 (2016).
90. P. Ruterana, B. Barbaray, A. Béré, P. Vermaut, A. Hairie, E. Paumier, G. Nouet, A. Salvador, A. Botchkarev, and H. Morkoç, "Formation mechanism and relative stability of the  $\{112\} = 0$  stacking fault atomic configurations in wurtzite (Al, Ga, In) nitrides," *Phys. Rev. B* 59, 15917 (1999).
91. D. Holec, P. M. F. J. Costa, M. J. Kappers, and C. J. Humphreys, "Critical thickness calculations for InGaN/GaN," *J. Cryst. Growth* 303, 314–317 (2007).



92. D. Holec, Y. Zhang, D. V. S. Rao, M. J. Kappers, C. McAleese, and C. J. Humphreys, "Equilibrium critical thickness for misfit dislocations in III-nitrides," *J. Appl. Phys.* 104, 123514 (2008).
93. H. Ye, P. Lu, Z. Yu, Z. Chen, B. Jia, H. Feng, and Y. Liu, "Equilibrium critical thickness for a wurtzite InGaN/GaN heterostructure," *Superlattices Microstruct.* 48, 58–65 (2010).
94. W. Lü, D. B. Li, C. R. Li, F. Shen, and Z. Zhang, "Effect of critical thickness on structural and optical properties of In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN multiple quantum wells," *J. Appl. Phys.* 95, 4362–4366 (2004).
95. Shouu-Jinn Chang, L. Lu, Yu-Yao Lin, and Shuguang Li, "GaN-Based Light-Emitting Diodes With AlGa<sub>N</sub> Strain Compensation Buffer Layer," *J. Disp. Technol.* 9, 910–914 (2013).
96. H. Zhao, R. A. Arif, Y.-K. Ee, and N. Tansu, "Optical gain analysis of strain-compensated InGa<sub>N</sub>–AlGa<sub>N</sub> quantum well active regions for lasers emitting at 420–500 nm," *Opt. Quantum Electron.* 40, 301–306 (2008).
97. J.-I. Hwang, R. Hashimoto, S. Saito, and S. Nunoue, "Wavelength Dependence of Internal Electric Field on Local Structure of Green-Yellow InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> Quantum Wells," *Jpn. J. Appl. Phys.* 52, 08JL13 (2013).
98. T. Shioda, H. Yoshida, K. Tachibana, N. Sugiyama, and S. Nunoue, "Enhanced light output power of green LEDs employing AlGa<sub>N</sub> interlayer in InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> MQW structure on sapphire (0001) substrate," *Phys. Status Solidi A* 209, 473–476 (2012).
99. S. Saito, R. Hashimoto, J. Hwang, and S. Nunoue, "InGa<sub>N</sub> Light-Emitting Diodes on c-Face Sapphire Substrates in Green Gap Spectral Range," *Appl. Phys. Express* 6, 111004 (2013).
100. B. Leung, J. Han, and Q. Sun, "Strain relaxation and dislocation reduction in AlGa<sub>N</sub> step-graded buffer for crack-free Ga<sub>N</sub> on Si (111): Strain relaxation and dislocation reduction in AlGa<sub>N</sub> step-graded buffer for crack-free Ga<sub>N</sub> on Si (111)," *Phys. Status Solidi C* 11, 437–441 (2014).
101. T. Doi, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano, "Strain-Compensated Effect on the Growth of InGa<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> Multi-Quantum Well by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy," *Jpn. J. Appl. Phys.* 52, 08JB14 (2013).
102. H. Zhao, R. A. Arif, Y.-K. Ee, and N. Tansu, "Self-Consistent Analysis of Strain-Compensated InGa<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> Quantum Wells for Lasers and Light-Emitting Diodes," *IEEE J. Quantum Electron.* 45, 66–78 (2009).
103. R. Czernecki, S. Krukowski, G. Targowski, P. Prystawko, M. Sarzynski, M. Krysko, G. Kamler, I. Grzegory, M. Leszczynski, and S. Porowski, "Strain-compensated AlGa<sub>N</sub>Ga<sub>N</sub>InGa<sub>N</sub> cladding layers in homoepitaxial nitride devices," *Appl. Phys. Lett.* 91, 231914 (2007).
104. S. Hussain, T. Zerín, and M. A. Khan, "Design and simulation to improve the structural efficiency of green light emission of Ga<sub>N</sub>/InGa<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> light emitting diode," *Front. Optoelectron.* 10, 370–377 (2017).
105. T. H. Ngo, B. Gil, P. Valvin, B. Damilano, K. Lekhal, and P. De Mierry, "Internal quantum efficiency in yellow-amber light emitting AlGa<sub>N</sub>-InGa<sub>N</sub>-Ga<sub>N</sub> heterostructures," *Appl. Phys. Lett.* 107, 122103 (2015).
106. K. Lekhal, B. Damilano, H. T. Ngo, D. Rosales, P. De Mierry, S. Hussain, P. Vennéguès, and B. Gil, "Strain-compensated (Ga,In)<sub>N</sub>/(Al,Ga)<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> multiple quantum wells for improved yellow/amber light emission," *Appl. Phys. Lett.* 106, 142101 (2015).

107. P. Horenburg, E. R. Buß, U. Rossow, H. Bremers, F. A. Ketzner, and A. Hangleiter, "Strain dependence of In incorporation in  $m$ -oriented GaInN/GaN multi quantum well structures," Appl. Phys. Lett. 108, 102105 (2016).

## Publications et contributions scientifiques

---

### Publications

1. T. H. Ngo, **N. Chery**, P. Valvin, A. Courville, P. de Mierry, B. Damilano, P. Ruterana, and B. Gil, "Internal quantum efficiency in polar and semipolar (11–22) In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/In<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>N quantum wells emitting from blue to red," *Superlattices and Microstructures* 113, 129–134 (2018).
2. **N. Chery**, T. H. Ngo, M. P. Chauvat, B. Damilano, A. Courville, P. De Mierry, T. Grieb, T. Mehrtens, F. F. Krause, K. Müller-Caspary, M. Schowalter, B. Gil, A. Rosenauer, and P. Ruterana, "The microstructure, local indium composition and photoluminescence in green-emitting InGaN/GaN quantum wells" *Journal of Microscopy* 268, 305–312 (2017).

### Contributions scientifiques

1. **N. Chery**, T. H. Ngo, M.P. Chauvat, B. Damilano, B. Gil, M. Morales, S. Kret and P. Ruterana, "Structural investigation of InGaN/GaN quantum wells for long wavelength emission", (ISGN 7<sup>th</sup>, International Conference on Growth of III-Nitrides, Aug. 2018, Oral)
2. **N. Chery**, M.P. Chauvat, T. H. Ngo, M. Morales, B. Damilano, B. Gil and P. Ruterana, "Investigations of green-red emitting InGaN/GaN multiple quantum wells with AlGaN strain compensating layers", (ADEPT 6<sup>th</sup>, International Conference of Advances in Electronic and Photonic Technologies, Jun. 2018, Oral)
3. **N. Chery**, T. H. Ngo, M.P. Chauvat, A. Minj, B. Damilano, B. Gil, T. Grieb, M. Schowalter, K. Müller-Caspary, A. Rosenauer and P. Ruterana, "The structure of InGaN/GaN quantum wells for long wavelength emission", (ICNS-12<sup>th</sup>, International Conference on Nitride Semiconductors, Jul. 2017, Poster)
4. T.H. Ngo, **N. Chery**, P. Valvin, A. Courville, P. de Mierry, B. Damilano, P. Ruterana and B. Gil, "Internal quantum efficiency in InGaN-GaN heterostructures emitting from blue to red", (25<sup>th</sup> International Symposium, Nanostructures: Physics and Technology, June 2017, Oral and ICNS-12<sup>th</sup>, International Conference on Nitride Semiconductors, Jul. 2017, Oral)
5. **N. Chery**, T. H. Ngo, M.P. Chauvat, B. Damilano, B. Gil, T. Grieb, M. Schowalter, A. Rosenauer, X. Portier and P. Ruterana, "Local structure and composition versus the optical properties of InGaN/GaN QWs for emission in and past the green gap", (MSM 20<sup>th</sup>, International Conference of Microscopy of Semiconducting Materials, Apr. 2017, Oral)

**Analyse de la structure locale et propriétés optiques de semiconducteurs nitrures pour le développement des diodes électroluminescence efficaces au-delà du vert**

Les puits quantiques InGaN/GaN montrent la plus grande efficacité connue dans le bleu-UV et le défi actuel dans ce type de matériau est de pousser leur émission vers les grandes longueurs d'ondes. Ceci serait possible en augmentant la composition en indium, mais il faut alors gérer les contraintes résultantes. Ce travail a mis en œuvre la microscopie électronique en transmission et la diffraction des rayons X pour déterminer la composition chimique à l'intérieur des couches InGaN, le taux de relaxation et le type de défauts présents. Les résultats montrent qu'il n'y a pas de fluctuations de composition en indium dans les couches d'InGaN étudiées avec des taux d'indium de l'ordre de 20%. Ainsi, la différence d'émission des échantillons pourrait s'expliquer par la variation d'épaisseur des puits quantiques InGaN et la présence de défauts. En effet, plusieurs types de défauts ont été observés et caractérisés tels que les pinholes ou des domaines de défauts plans selon leur origine. Dans les multicouches InGaN/GaN avec couches AlGaN compensatrices de contrainte, la diffraction des rayons X a montré que lorsque l'épaisseur des couches d'AlGaN augmente en gardant constante l'épaisseur entre les couches actives d'InGaN (avec une valeur d'environ 16-17 nm), les puits quantiques sont totalement contraints dans le plan de croissance et en dehors. Par microscopie électronique, nous montrons que leur relaxation se fait par formation aussi bien de défauts en domaines plans que de dislocation de type a. Ces dislocations se propagent des puits quantiques vers la surface, et la densité des défauts augmente avec l'épaisseur des couches d'AlGaN.

Mots clés: semiconducteurs III-V, puits quantiques, microscopie électronique en transmission, diffraction des rayons X, défauts

**Analysis of the local structure and optical properties of nitrides semiconductors for LEDs beyond the green wavelength range**

InGaN/GaN quantum wells show the highest known emission efficiency in UV-blue and the current challenge is to push to longer wavelengths. This would be possible by increasing the indium composition but the challenge becomes how to handle the resulting strains. This work has combined transmission electron microscopy and X-ray diffraction in order to determine the relaxation rates, the local chemical composition and defects formation in these systems. The results show that there are no composition fluctuations in these InGaN layers where the indium content was around 20%. Therefore, the differences in emission may be explained by the changes in quantum wells thicknesses and/or the presence of defects. Indeed, several types of defects have been observed and characterized, such as pinholes or planar defect domains. For InGaN/GaN quantum wells with strain compensating AlGaN layers, X-ray diffraction showed that, when the AlGaN layer thickness increases, keeping constant the spacing between InGaN layers (around 16-17 nm), the quantum wells are totally strained in and out the growth plan. Using transmission electron microscopy, it is shown that the relaxation occurs through the formation of domains as well as a type dislocations. The dislocations propagate from the quantum well to the surface and the density of the defects increases with the thickness of the AlGaN layers.

Keywords: III-V semiconductors, quantum wells, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, defects