



Hétérostructures nitrures d'éléments III réalisées par épitaxie par jets moléculaires et application aux diodes électroluminescentes

Julien Brault

► To cite this version:

Julien Brault. Hétérostructures nitrures d'éléments III réalisées par épitaxie par jets moléculaires et application aux diodes électroluminescentes. Matériaux. Université Côte d'Azur, France; UFR Sciences - Ecole Doctorale de Sciences Fondamentales et Appliquées, 2018. tel-02531407

HAL Id: tel-02531407

<https://theses.hal.science/tel-02531407>

Submitted on 3 Apr 2020

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.

UNIVERSITÉ CÔTE D'AZUR - UFR Sciences
Ecole Doctorale de Sciences Fondamentales et Appliquées

Habilitation à Diriger des Recherches

Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications

UPR10 du Centre National de la Recherche Scientifique

Présentée et soutenue publiquement par

Julien BRAULT

à Sophia-Antipolis, le lundi 03 décembre 2018

Hétérostructures nitrures d'éléments III réalisées par épitaxie par jets moléculaires et application aux diodes électroluminescentes

Jury

Isabelle Berbezier	Directrice de Recherche, CNRS, IM2NP	Rapporteuse
Guillaume Cassaboïs	Professeur, Université de Montpellier	Rapporteur
Xavier Wallart	Directeur de Recherche, CNRS, IEMN	Rapporteur
Marie-Paule Besland	Directrice de Recherche, CNRS, IMN	Examinatrice
Marc De Micheli	Directeur de Recherche, CNRS, INPHYNI	Président
Bernard Gil	Directeur de Recherche, CNRS, L2C	Examineur
Jean Massies	Directeur de Recherche CNRS, CRHEA	Examineur

« Un imbécile qui marche ira toujours plus loin que deux intellectuels assis » - proverbe chinois

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier l'ensemble du personnel du CRHEA (Centre de Recherche sur l'Hétéro-épitaxie et ses Applications) : merci à toutes et à tous pour votre aide, votre soutien, les projets, les discussions, etc. sans lesquels je n'aurais pas pu mener à bien mes travaux de recherche, et donc soutenir (enfin) mon HDR. Merci également de rendre le quotidien au CRHEA toujours agréable, motivant et stimulant, c'est un tel atout de pouvoir travailler dans d'aussi bonnes conditions.

Je remercie également les membres du jury - Isabelle Berbezier, Marie-Paule Besland, Guillaume Cassabois, Xavier Wallart, Marc De Micheli, Bernard Gil et Jean Massies – de m'avoir fait d'une part l'honneur de lire le manuscrit, de le commenter et de m'en proposer de nouvelles perspectives, et d'autre part le plaisir d'assister à la soutenance.

Je remercie plus particulièrement les collègues avec lesquels j'ai eu la chance de collaborer, monter des projets ou des manips, obtenir des résultats publiés, à publier ou non publiables, avoir des discussions – scientifiques mais pas seulement – animées et également passer des moments moins studieux mais qui permettent de prendre le recul nécessaire à une analyse plus objective des travaux de recherche. Veuillez m'excuser de ne pas me lancer dans l'exercice de vous nommer car je ne me pardonnerais pas d'oublier certaines personnes.

Merci également à tous les thésards et stagiaires qui ont accepté de travailler sur mes sujets de recherche et dû subir mes critiques, mes coups de pression, mes commentaires sur le rythme de travail, la vie d'un chercheur et mes comparaisons parfois hasardeuses avec les étudiants et la recherche universitaire au Japon. Au final, j'espère que votre séjour au CRHEA aura toujours été positif et sans regret. De mon côté, j'ai toujours appris à vos côtés.

J'adresse des remerciements plus particuliers à mes mentors, mon directeur et ma directrice de thèse, les chercheurs, professeurs, directeurs que j'ai eu la chance de croiser et côtoyer, et qui m'ont donné l'envie de poursuivre dans la recherche et de travailler au CNRS.

Finalement, je remercie l'ensemble de ma famille, mon épouse et mes deux enfants, mes parents, mon frère et ma sœur, ainsi que mes amis qui par leur présence, leur amour et leur amitié m'ont toujours apporté un soutien inestimable et une confiance sans faille.

Un grand Merci à vous de remplir mes années de beaux moments partagés, il est toujours impressionnant de voir comme le temps passe vite lorsqu'on se lance dans l'écriture d'un mémoire !

SOMMAIRE

Chapitre 1. Activités de recherche (1997-2010)	1
CURRICULUM VITAE.....	4
Introduction.....	5
I. Principales contributions scientifiques (1997-2004)	6
• I.1. Croissance auto-organisée de fils et boîtes quantiques d'InAs/InP(001) pour composants optoélectroniques	6
I.1.1. Mécanismes de formation et de croissance des nanostructures InAs/InP.....	7
Formation des nanostructures.....	7
Mise en évidence d'un paramètre « moteur » : la relaxation chimique	8
I.1.2. Contrôle de la forme et de la taille des nanostructures : InAs/(Al,In)As(001)	8
a) L'auto-organisation latérale	8
b) L'auto-organisation verticale	8
• I.2. Elaboration par Epitaxie par Jets Moléculaires d'hétérostructures à base de nitrures d'éléments III.....	9
I.2.1. Etude des mécanismes de croissance du nitrure de gallium	10
Homoépitaxie de GaN : existence et influence du taux de couverture de Ga.....	10
I.2.2. Détermination et développement d'un substrat adapté pour la croissance des semiconducteurs nitrures d'éléments III	10
a) Croissance d'AlN sur substrats SiC désorientés : structuration de la surface.....	10
b) Auto-organisation de boîtes quantiques de GaN sur surfaces nano-structurées	11
• I.3. Etude de transistors MOSFET à canal nanométrique à base de nano- cristaux de Si	11
I.3.1. Transistors MOS à canal nanométrique pour mémoires non volatiles	12
I.3.2. Caractérisations et potentialités du dispositif proposé.....	12

II. Hétérostructures à base de nitrides d'éléments III pour composants optoélectroniques (2004-2010)	13
• II.1. Photodétecteurs GaN pour le rayonnement UV	13
• II.2. Guides optique planaires pour applications à l'optique non linéaire	14
• II.3. Diodes Electroluminescentes Blanches Monolithiques	16
II.3.1. Diodes électroluminescentes blanches monolithiques « à large spectre »	17
II.3.2. Diode électroluminescente blanche monolithique avec un convertisseur de lumière à base de puits/boîtes quantiques	18
• II.4. Nanostructures GaN/(Al,Ga)N pour la conversion de couleur	19
II.4.1. Croissance auto-assemblée de boîtes quantiques GaN sur (Al,Ga)N	20
II.4.2. Des boîtes quantiques aux bâtonnets quantiques	23
• II.5. Dopage p des matériaux « grands gaps » à base de GaN	26
• II.6. Hétéro-épitaxie de GaN sur templates de ZnO sur saphir	28
III. Conclusion	31

Chapitre 2. Hétérostructures nitrides d'éléments III réalisées par épitaxie par jets moléculaires et application aux diodes électroluminescentes **33**

I. Introduction	36
• I.1. Les nitrides pour les applications aux diodes électroluminescentes	36
• I.2. Croissance hétéro-épitaxiale	38
• I.3. Structure cristalline et polarisation	39
• I.4. Voies proposées en vue de la réalisation de dispositifs optoélectroniques	43
II. Les nanostructures GaN pour une émission dans l'ultra-violet	44
• II.1. Contexte	44
• II.2. Nanostructures : boîtes et fils quantiques	47
II.2.1. Conditions expérimentales et procédé de fabrication des nanostructures	47
II.2.2. Nanostructures polaires et semi-polaires	51
• II.3. Propriétés optiques et potentiel des nanostructures GaN pour l'UV	54
II.3.1. Photoluminescence des « petites » boîtes quantiques GaN (0001)	55
II.3.2. Photoluminescence des boîtes et fils quantiques GaN (11 $\bar{2}$ 2)	57

III. Hétéro-épitaxie de nitrure de gallium sur substrats d'oxyde de zinc	60
• III.1. Contexte	60
• III.2. Hétérostructures polaires GaN/ZnO.....	62
III.2.1. Contrôle de la polarité du GaN.....	62
III.2.2. Propriétés structurales et optiques de GaN/ZnO polarité Ga et polarité N	63
• III.3. Hétérostructures non-polaires à base de GaN plan a et plan m	64
IV. Diodes électroluminescentes.....	67
• IV.1. LEDs UV à boîtes quantiques.....	67
IV.1.1. LEDs GaN/Al _{0,5} Ga _{0,5} N (0001).....	67
IV.1.2. LEDs GaN/Al _{0,5} Ga _{0,5} N (11 $\bar{2}$ 2)	71
• IV.2. Intégration de nitrures sur substrats ZnO pour composants.....	72
IV.2.1. LEDs (In,Ga)N/GaN (0001).....	72
IV.2.2. Limitations de l'approche et perspectives.....	73
V. Conclusion.....	75
 Chapitre 3. Projet de recherche	 78
I. Introduction.....	79
II. Matériaux Al_xGa_{1-x}N et boîtes quantiques pour l'ultra-violet profond.....	79
• II.1. Boîtes quantiques polaires Al _y Ga _{1-y} N.....	79
II.1.1. Propriétés structurales et optiques des boîtes quantiques	80
Formation des nanostructures Al _{0,1} Ga _{0,9} N/Al _{0,5} Ga _{0,5} N	80
Propriétés optiques et structurales des nanostructures Al _{0,1} Ga _{0,9} N/Al _{0,5} Ga _{0,5} N.....	82
II.1.2. Rendement quantique interne et dessin de la région active.....	84
• II.2. Applications aux LEDs UVA et UVB	85
II.2.1. Fabrication des structures LEDs.....	85
II.2.2. Propriétés électriques et optiques des LEDs.....	86
Caractéristiques électriques.....	86

Propriétés électro-optiques	86
• II.3. Développement d'un tremplin d'AlN pour la réalisation de LEDs	88
II.3.1. Croissance et propriétés structurales de l'AlN sur saphir (0001)	88
II.3.2. Hétérostructure $\text{Al}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{N}$ sur AlN en vue de la réalisation de LEDs UV	90
III. Conclusions & Perspectives	90
 Références	 93
 Autres activités	 105
 Bibliographie	 109

Chapitre 1. Activités de recherche (1997-2010)

SOMMAIRE

CURRICULUM VITAE	4
Introduction.....	5
I. Principales contributions scientifiques (1997-2004)	6
• I.1. Croissance auto-organisée de fils et boîtes quantiques d'InAs/InP(001) pour composants optoélectroniques	6
I.1.1. Mécanismes de formation et de croissance des nanostructures InAs/InP.....	7
Formation des nanostructures.....	7
Mise en évidence d'un paramètre « moteur » : la relaxation chimique	8
I.1.2. Contrôle de la forme et de la taille des nanostructures : InAs/(Al,In)As(001)	8
a) L'auto-organisation latérale	8
b) L'auto-organisation verticale	8
• I.2. Elaboration par Epitaxie par Jets Moléculaires d'hétérostructures à base de nitrures d'éléments III.....	9
I.2.1. Etude des mécanismes de croissance du nitrure de gallium	10
Homoépitaxie de GaN : existence et influence du taux de couverture de Ga.....	10
I.2.2. Détermination et développement d'un substrat adapté pour la croissance des semiconducteurs nitrures d'éléments III	10
a) Croissance d'AlN sur substrats SiC désorientés : structuration de la surface.....	10
b) Auto-organisation de boîtes quantiques de GaN sur surfaces nano-structurées	11
• I.3. Etude de transistors MOSFET à canal nanométrique à base de nano-cristaux de Si.....	11
I.3.1. Transistors MOS à canal nanométrique pour mémoires non volatiles	12
I.3.2. Caractérisations et potentialités du dispositif proposé.....	12

II. Hétérostructures à base de nitrures d'éléments III pour composants optoélectroniques (2004-2010)	13
• II.1. Photodétecteurs GaN pour le rayonnement UV	13
• II.2. Guides optique planaires pour applications à l'optique non linéaire.....	14
• II.3. Diodes Electroluminescentes Blanches Monolithiques	16
II.3.1. Diodes électroluminescentes blanches monolithiques « à large spectre »	16
II.3.2. Diode électroluminescente blanche monolithique avec un convertisseur de lumière à base de puits/boîtes quantiques	17
• II.4. Nanostructures GaN/(Al,Ga)N pour la conversion de couleur.....	19
II.4.1. Croissance auto-assemblée de boîtes quantiques GaN sur (Al,Ga)N.....	20
II.4.2. Des boîtes quantiques aux bâtonnets quantiques.....	23
• II.5. Dopage <i>p</i> des matériaux « grands gaps » à base de GaN	26
• II.6. Hétéro-épitaxie de GaN sur templates de ZnO sur saphir	28
III. Conclusion	31

CURRICULUM VITAE

Julien BRAULT

Né le 20 décembre 1974,
à St-Jean-de-Maurienne (73)
Marié, 2 enfants

Adresse professionnelle : CNRS-CRHEA
Rue Bernard Grégory
06560 Valbonne, FRANCE

Téléphone : 04.93.95.41.08 / 43.02 e-mail : jb@crhea.cnrs.fr

Expérience professionnelle

- Depuis 2004 **CNRS-CRHEA**, Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications
Chargé de Recherche (CRCN)
Hétérostructures et dispositifs pour l'optoélectronique à base de semi-conducteurs III-N élaborés par épitaxie sous jets moléculaires
 - Croissance par EJM sur surfaces polaires, non & semi polaires
 - Fabrication de nanostructures auto-assemblées: boîtes et fils quantiques
 - Composants: diodes électroluminescentes bleues, blanches et UV**Coordinateur du projet ANR NANOGANUV (2015 – 2019)**
<http://www.crhea.cnrs.fr/nanoganuv/>
- 2002-2004 **LIMMS/CNRS-IIS**, Institute of Industrial Science, University of Tokyo, **Japan**
Contrat post-doctoral
Développement de dispositifs nano-électroniques pour applications mémoires
 - Fabrication de boîtes quantiques de Si par épitaxie en phase vapeur
 - Réalisation et étude de diodes / transistors à BQs par technologie CMOS
- 2000-2002 **Equipe CEA-CNRS "Nanophysique & Semiconducteurs" (INAC, Grenoble) - Contrat post-doctoral**
Matériaux semiconducteurs III-N (Ga,Al)N - Carbure de silicium (SiC)
 - Mécanismes de croissance (relaxation de contraintes, surfaces vicinales, BQs)
 - Prop. structurales & optiques - application lasers UV (Projet national RMNT)
- 1997-2000 **Institut des Nanotechnologies de Lyon (LEOM - UMR CNRS 5512, Ecully)**
Projet de recherche doctoral
Matériaux nanostructurés de la filière InAs/InP pour composants optoélectroniques
 - Mécanismes de croissance de fils et boîtes quantiques (Projet Rhône-Alpes)
 - Application à la réalisation de dispositifs (photodétecteurs, micro-lasers)

Formation

- 1997 – 2000 DOCTORAT de l'Ecole Centrale de Lyon** intitulé : "Croissance auto-organisée de fils et boîtes quantiques d'InAs/InP(001) pour composants optoélectroniques"
- 1996 – 1997 Diplôme d'Etudes Approfondies** – Université Claude Bernard, Lyon,
Science des Matériaux et des Surfaces, option Matériaux Semiconducteurs
- 1992 – 1996 Maîtrise de Physique** – Université Claude Bernard, Lyon
Options : Electronique, Physique du Solide, Informatique

Introduction

La synthèse de mes activités de recherche présentée dans ce manuscrit est décrite en trois parties. Dans le premier chapitre, après une brève introduction de mes activités menées dans le cadre de mon doctorat (INL, Lyon, 1997-2000), mon parcours de recherche à travers les principaux projets sur lesquels j'ai travaillé lors de deux contrats post-doctoraux (CEA-INAC, Grenoble, 2000-2002 et Université de Tokyo, Japon, 2002-2004) jusqu'à mes premières années de recherche au CRHEA (2004-2010), est présenté. En particulier, mes débuts au CRHEA m'ont donné l'opportunité d'intervenir sur différentes thématiques (diodes électroluminescentes, boîtes quantiques, dopage, détecteurs ultra-violet, guides optiques) sur lesquelles je me suis appuyé par la suite pour développer mes activités de recherche qui sont détaillées dans la partie suivante.

Le second chapitre, qui constitue la partie centrale du manuscrit, décrit les principaux projets que j'ai menés entre 2011 et 2016. Mon activité de recherche s'est ainsi progressivement orientée vers le développement de deux voies possibles visant à adresser quelques problématiques importantes des hétérostructures nitrures pour l'émission dans la gamme UV-visible (croissance hétéro-épitaxiale, chute de l'efficacité quantique interne, champ électrique et effet Stark confiné quantique) : 1°) l'utilisation de nanostructures (en particulier les boîtes quantiques GaN), et 2°) l'utilisation de surfaces non ou semi-polaires (à hauts indices de Miller), en particulier dans le cadre de l'hétéro-épitaxie de structures à base de GaN sur substrats de ZnO. La partie finale de ce chapitre présente les principales performances de LEDs (émettant dans la partie visible ou ultra-violette du spectre électromagnétique) utilisées comme véhicule de test pour la validation des approches proposées.

Le dernier chapitre est une synthèse de mes travaux de recherche les plus récents. Il s'attache à montrer les potentialités de l'épitaxie par jets moléculaires pour la fabrication de nanostructures (Al,Ga)N – plus particulièrement de boîtes quantiques – émettant dans l'UV, et la réalisation de LEDs dont le domaine de recherche est actuellement en forte progression. Les principaux résultats, obtenus dans le cadre du projet ANR « NANOGANUV » que je coordonne, sont présentés. En conclusion, plusieurs axes de développement autour de cette thématique sont donnés en perspective à ces travaux.

Pour finir, la description de mes activités d'encadrement, enseignement, valorisation et autres responsabilités, ainsi que la liste de mes publications sont données.

I. Principales contributions scientifiques (1997-2004)

La première partie de ce chapitre a pour objectif de présenter mon parcours de recherche à travers les principaux projets sur lesquels j'ai travaillé depuis mes débuts dans la recherche en 1997 jusqu'à mon arrivée au CRHEA en 2004. Mes travaux de doctorat sont tout d'abord brièvement introduits, et sont suivis de la description succincte des résultats obtenus lors de mes deux projets post-doctoraux. Dans la seconde partie, une présentation générale de mes activités de recherche au CRHEA est donnée, et sert de cadre à la description plus approfondie des projets que j'ai mené au cours des dernières années et qui sont décrits dans le chapitre suivant.

PROJET DE RECHERCHE DOCTORAL (LEOM/INL, Ecole Centrale de Lyon)

I.1. Croissance auto-organisée de fils et boîtes quantiques d'InAs/InP(001) pour composants optoélectroniques

Lorsque j'ai débuté mon doctorat au sein du Laboratoire d'Electronique, Optoélectronique et Microsystème (LEOM – UMR 5512) de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), l'intérêt pour les systèmes de basse dimensionnalité,¹ c.-à-d. les fils quantiques (dimensionnalité égale à 1) et les boîtes quantiques (dimensionnalité égale à 0), dans le domaine des matériaux semiconducteurs était en très forte progression. Ces objets, communément appelés nanostructures, c.-à-d. présentant des dimensions de l'ordre de la dizaine de nanomètres (nm) suivant deux voire trois directions de l'espace, suscitaient un engouement en raison : d'une part, de leurs procédés de fabrication et des instruments de caractérisation en fort développement et de mieux en mieux maîtrisés ; et d'autre part, en raison des possibilités d'accès et d'utilisation de plus en plus grandes aux équipements de haute technologie utilisés pour leur étude (les techniques de croissance épitaxiale, la microcopie à haute résolution (à force atomique, à effet tunnel, en transmission...), les procédés micro-technologiques en salle blanche, etc.). En conséquence, la mise en évidence et l'étude de leurs propriétés physiques furent alors possibles, telle la détermination de la morphologie et des propriétés structurales des boîtes quantiques (BQs),^{[Gol-85],[Moi-94]} leurs propriétés de confinement^[Ara-82] ou bien encore leurs propriétés optiques individuelles.^[Mar-94] Par suite, de nombreuses applications pouvaient être envisagées, notamment dans le domaine de l'optoélectronique et des lasers pour lesquels, dès 1982, Arakawa et Sakaki^[Ara-82] avaient montré l'intérêt et les conséquences d'une quantification à 2 ou 3 dimensions (réduction de la densité de courant de seuil, amélioration de la stabilité en température, augmentation du gain optique). D'ailleurs, les performances des lasers à BQs depuis les années 90, en particulier dans les filières GaAs et InP, ont confirmé leur potentiel.^[Led-11]

A mon arrivée au LEOM, il s'agissait de développer une nouvelle activité autour de la fabrication et la caractérisation de nanostructures à base de matériaux semiconducteurs III-V dans la filière InP. Plus précisément, le but de mes travaux de recherche était d'étudier les potentialités du système InAs/InP pour des applications dans le domaine infrarouge et notamment autour de

¹ Les propriétés de la matière sont complètement modifiées pour des dimensions inférieures à la longueur d'onde de de Broglie. Cette longueur est donnée par $\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_e E}}$ où $\hbar$ est la constante de Planck ($1,04.10^{-34}$ J.s) et E l'énergie

d'une particule de masse m_e ($E > 0$). Pour de telles dimensions, la notion de trajectoire doit alors être remplacée par celles d'état quantique et de fonction d'onde.

1,3-1,55 μ m (longueurs d'onde des télécommunications par fibre optique) et donc d'étudier les nanostructures d'InAs.

Dans ce système de matériaux, la principale difficulté à la réalisation de nanostructures était attribuée au désaccord de maille relativement modéré mis en jeu (de l'ordre de 3% contre 7% pour le système de référence InAs/GaAs), ce qui rendait la fabrication d'îlots quantiques ainsi que leur auto-organisation plus délicates car fortement dépendantes des conditions de croissance. Les études menées au LEOM antérieurement à ce travail mettaient aussi en exergue les difficultés de la fabrication d'îlots quantiques de faible dimensionnalité (fils ou boîtes).^[Gen-92]

Pour présenter très brièvement mon projet, j'ai choisi les deux thèmes centraux qui étaient d'une part les mécanismes de formation et de croissance des nanostructures, et d'autre part le contrôle de leur forme et de leur taille.

1.1.1. Mécanismes de formation et de croissance des nanostructures InAs/InP

Formation des nanostructures

Les matériaux InAs et InP ont une différence de paramètre de maille (ϵ) de 3,2%.² La croissance d'InAs sur InP est du type Stranski-Krastanov. Ce mode de croissance est caractérisé par une croissance initiale bidimensionnelle (îlots 2D), suivie d'une croissance tridimensionnelle (îlots 3D) au-delà d'une épaisseur critique h_{2D-3D} . Au début de la croissance hétéroépitaxiale, la maille du matériau déposé s'adapte dans le plan d'interface à celle du substrat par déformation élastique. La couche est donc soumise à une contrainte biaxiale et son énergie totale augmente. Si la croissance reste bidimensionnelle, la couche contrainte emmagasine de l'énergie élastique proportionnellement à son épaisseur. Lorsque l'énergie de contrainte ne peut plus être accommodée élastiquement, la couche a alors atteint une épaisseur dite critique (h_{2D-3D}) et une relaxation de cette énergie doit intervenir. Elle peut se faire de manière élastique par un passage en mode de croissance tridimensionnel (3D). Le mode de croissance tridimensionnel correspond à la formation d'îlots 3D cohérents (c.-à-d. sans défauts) de dimensions nanométriques, qui correspondent, en fonction des conditions de croissance, à des boîtes ou à des fils quantiques.^[Bim-99]

Le passage pour le matériau contraint d'un mode de croissance en couche par couche à un mode de croissance 3D résulte d'un compromis énergétique entre l'énergie de contrainte mieux relaxée et l'énergie de surface supérieure en mode 3D (car proportionnelle à la surface mise en jeu). La morphologie dépend donc de l'équilibre entre l'énergie élastique ($\Delta E_E < 0$) relaxée par la création de bords libres et l'augmentation concomitante de l'énergie de surface ($\Delta E_S > 0$) dans la configuration 3D, par rapport à la configuration 2D équivalente prise comme référence.^[Ter-93] La formation d'îlots 3D est donc obtenue lorsque la condition $|\Delta E_E| > |\Delta E_S|$ est satisfaite. Elle va être dépendante de la valeur de la contrainte épitaxiale entre la couche déposée et le substrat (l'énergie élastique emmagasinée étant proportionnelle à ϵ_C^2), ainsi que de la différence entre l'énergie de surface dans un mode 2D et dans un mode 3D (liée à l'orientation (plan cristallin) de la surface de croissance 2D, des facettes constituant les îlots 3D, des potentiels chimiques des espèces atomiques présentes, etc.). Ainsi, une valeur plus importante de ϵ_C va conduire à une augmentation plus rapide de l'énergie élastique du système en fonction de l'épaisseur déposée, dont l'accommodation va nécessiter la mise en place de mécanismes de relaxation (élastiques ou plastiques) à un stade de croissance plus précoce. Egalement, l'énergie de surface initiale 2D peut

• ² On définit le désaccord paramétrique ϵ par : $\epsilon = \frac{a_c - a_s}{a_s}$ avec a_s le paramètre de maille du substrat et a_c le

paramètre de maille naturel du matériau de la couche épitaxiée, et la contrainte épitaxiale ϵ_C par : $\epsilon_C = \frac{a_s - a_c}{a_c}$.

induire une minimisation du coût en énergie de surface ΔE_s , par un ajustement des conditions de croissance (et du potentiel chimique des différentes espèces chimiques présentes) et favoriser une relaxation de la contrainte par formation d'îlots 3D (et de facettes).

Mise en évidence d'un paramètre « moteur » : la relaxation chimique

Nous nous sommes alors intéressés aux mécanismes de relaxation élastique de la contrainte à l'aide d'une analyse microscopique de l'énergie. Cette analyse est fondée sur le principe que l'énergie de contrainte emmagasinée dans une couche est due à la distorsion des liaisons chimiques entre les atomes de cette couche (formalisme de Keating).^[Kea-66] Ces travaux ont mis en évidence deux mécanismes de relaxation possibles :

- ❖ **un mécanisme de relaxation morphologique**, via un mode de croissance 3D de la couche ;
- ❖ **un mécanisme de relaxation chimique**, via des modulations de composition entre la couche épitaxiée et le substrat.

Ce résultat a alors permis d'interpréter les mécanismes de relaxation d'une couche contrainte d'InAs/InP, en fonction de la nature de la couche tampon ((Ga,In)As, (Al,In)As ou InP : c'est-à-dire les trois systèmes InAs/Ga_{0,47}In_{0,53}As/InP(001), InAs/Al_{0,48}In_{0,52}As/InP(001) et InAs/InP/InP(001), les couches tampons ayant pour propriété de posséder le même paramètre de maille dans le plan que le substrat initial d'InP) : ces mécanismes résultent d'une compétition entre une énergie élastique d'origine extrinsèque, liée au désaccord de maille, l'énergie de surface liée à la morphologie de surface et une énergie élastique d'origine intrinsèque, liée aux différentes liaisons III-V mises en jeu dans un alliage.^{[Bra-98],[Bra-99]}

I.1.2. Contrôle de la forme et de la taille des nanostructures : InAs/(Al,In)As(001)

a) L'auto-organisation latérale

Nous avons alors cherché à contrôler la formation des îlots (détermination des paramètres cinétiques et thermodynamiques), afin d'optimiser leur forme et réduire leur dispersion en taille.

J'ai alors mis en évidence l'existence de deux facteurs influençant la forme des îlots quantiques d'InAs/Al_{0,48}In_{0,52}As via une modification de l'énergie de surface du système :

- ❖ **la reconstruction de surface de l'InAs, (2x4) ou (2x1) ;**
- ❖ **la morphologie de la surface de l'Al_{0,48}In_{0,52}As.**

Ces facteurs permettent d'accentuer ou de diminuer l'anisotropie « naturelle » caractéristique de ce système et par conséquent de fabriquer des îlots soit de type « fil », soit de type « boîte » quantique. Le contrôle de la forme de ces îlots quantiques étant une condition nécessaire pour parfaire leur auto-organisation, les dispersions, initialement de 40%, ont été réduites à 15% aussi bien sur des îlots de type « fil » que de type « boîte » quantiques.^[Bra-02]

b) L'auto-organisation verticale

Un résultat remarquable concernant l'auto-organisation des îlots est observé lorsque des plans d'îlots (auto-organisés) sont empilés en alternance avec des couches barrières, formant ainsi des multi-plans d'îlots quantiques. Il a été montré que les derniers plans d'îlots déposés sont plus homogènes en taille et en répartition que le(s) premier(s).^{[Xie-95],[Ter-96]} Cet effet a été expliqué en supposant que chaque îlot enterré provoque un champ de déformation à sa verticale dans la barrière qui favorise la formation d'un îlot juste au-dessus d'un îlot enterré : on obtient ainsi une auto-organisation verticale. Pour une épaisseur de barrière donnée, seuls les îlots au-dessus d'une taille critique provoquent un champ de déformation suffisant pour conduire à un site de nucléation préférentiel aux îlots du plan suivant. Chaque barrière joue le rôle d'un « filtre » qui contribue à améliorer plan après plan l'homogénéité des îlots tout en les organisant verticalement.

Toutefois, d'un point de vue pratique, un tel empilement conduit en général à une augmentation de la taille des îlots plan après plan, entraînant une forte inhomogénéité. La situation est différente dans le système InAs/Al_{0,48}In_{0,52}As pour lequel j'ai montré que l'auto-organisation latérale des îlots quantiques d'InAs pouvait être améliorée dans les structures empilées en raison d'une propriété originale : l'arrangement vertical en anti-corrélation, c.-à-d. que les îlots d'une couche supérieure sont situés entre deux îlots de la couche inférieure, en raison d'un mécanisme de séparation de phase entre l'indium et l'aluminium dans la barrière d'Al_{0,48}In_{0,52}As lors de l'encapsulation des îlots. Une forte réduction des dispersions sur les largeurs de fils a ainsi été obtenue en optimisant l'épaisseur de la barrière pour favoriser la nucléation des îlots de la couche supérieure sans entraîner leur augmentation en taille plan après plan.^[Bra-00]

Ce travail a alors ouvert de nombreuses perspectives liées aux propriétés originales que nous avons mises en évidence : de nouveaux composants ont ainsi pu être développés, en utilisant les boîtes et fils quantiques, notamment pour des applications en optoélectronique inter-sous-bande. Cela a permis d'établir des collaborations avec des laboratoires nationaux et internationaux et donné lieu à de nombreuses études et publications.^{[Web-99],[Fin-01],[Per-01],[Per-03],[Fos-04]}

Post-doctorat (INAC, CEA Grenoble, 2000 – 2002)

I.2. Elaboration par Epitaxie par Jets Moléculaires d'hétérostructures à base de nitrures d'éléments III

Mes travaux se sont alors poursuivis au sein du service Photonique, Electronique et Ingénierie Quantiques (Pheliqs), l'un des services de l'INAC (Institut Nanosciences et Cryogénie) situé à Grenoble, dans le laboratoire « NanoPhysique et Semiconducteurs » (NPSC), qui associe le CEA, le Laboratoire de Spectrométrie Physique (UMR 5588) et l'Université Joseph Fourier.

Cette mobilité a constitué une suite directe de mon travail de thèse – associant à la fois les aspects « matériaux » (propriétés structurales) et les aspects « dispositifs » (propriétés opto-électroniques) – et également un prolongement vers une nouvelle famille de matériaux à grande bande interdite, les nitrures d'éléments III (GaN, AlN, InN et leurs alliages), en utilisant l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) à source plasma d'azote.

A la fin des années 90, les matériaux nitrures ont suscité un engouement exceptionnel suite aux travaux des professeurs Akasaki, Amano et Nakamura, qui étaient parvenus au début de la décennie, et après une vingtaine d'années de recherche à la marge des autres matériaux semiconducteurs III-V (arséniures, phosphures) ou II-VI (séléniures), à lever les principaux verrous scientifiques et technologiques permettant la fabrication d'hétérostructures compatibles avec la réalisation de composants optoélectroniques.^{[Nak-97],[Aka-06]} La commercialisation des diodes électroluminescentes (LEDs) et diodes lasers bleues-violettes par la société japonaise Nichia a alors conduit à la fabrication des « LEDs blanches » et de la technologie « Blu-Ray ». Ces travaux ont été consacrés par l'attribution du prix Nobel de Physique à ces trois chercheurs en 2014.^[Nob-14]

L'EJM, qui permet un contrôle *in-situ* de la croissance à l'échelle sub-nanométrique (par diffraction par réflexion d'électrons de haute énergie - RHEED en anglais), est particulièrement adaptée à l'étude des mécanismes de croissance qui est un outil essentiel à la maîtrise de la fabrication des hétérostructures de basses dimensionnalités. De plus, les conditions de croissance inhérentes à l'EJM (faibles vitesses, ultra-haut vide, jets moléculaires) la rendent particulièrement adaptée à la fabrication contrôlée de nanostructures. Mon programme de recherche s'était articulé autour des deux axes suivants : l'étude des mécanismes de croissance du GaN et le développement d'un substrat adapté à la croissance d'hétérostructures à base de boîtes quantiques.

I.2.1. Etude des mécanismes de croissance du nitrure de gallium

Homoépitaxie de GaN : existence et influence du taux de couverture de Ga

L'EJM du nitrure de gallium (GaN) à source plasma d'azote (PA-EJM) est particulièrement délicate à réaliser puisqu'elle dépend fortement du rapport métal (élément III)/azote (élément V) : en effet, une croissance sous excès de métal permet d'obtenir un front de croissance lisse alors qu'une croissance sous excès d'azote conduit à la formation de couches rugueuses et à la fabrication de matériaux de qualité cristalline médiocre.^[Tar-97]

Cet effet a été expliqué à l'aide de considérations cinétiques : la barrière à la diffusion pour les atomes de Ga lors d'une croissance sous excès d'azote a été évaluée à 1,8eV alors qu'elle est de 0,4eV seulement dans le cas d'une croissance sous excès de gallium.^[Zyw-98] Par conséquent, un rapport III/V inférieur à 1 conduit à une très faible mobilité des adatoms en surface, favorisant un front de croissance rugueux. De fait, la croissance du GaN est réalisée sous excès de Ga afin d'obtenir des surfaces lisses. Cependant, de telles conditions de croissance entraînent en général la formation de gouttes de Ga en surface, néfaste aux propriétés structurales et optiques du matériau. Nous nous sommes alors intéressés à la croissance du GaN en fonction de la température de croissance et du flux de Ga. Cela a permis de construire un diagramme de croissance du GaN, via l'étude par RHEED du taux de couverture de gallium (θ_{Ga}) à la surface.^[Ade-02] L'existence d'une fenêtre de croissance (θ_{Ga} indépendant des fluctuations de flux et de température et correspondant à la formation d'une bi-couche de Ga adsorbée à la surface du GaN) a ainsi été mise en évidence, permettant d'obtenir des couches de qualité structurale optimale.

I.2.2. Détermination et développement d'un substrat adapté pour la croissance des semiconducteurs nitrures d'éléments III

Beaucoup de difficultés liées à la croissance épitaxiale des nitrures vient de l'absence de substrats adaptés en paramètre de maille (les substrats utilisés sont principalement le saphir, le silicium et le carbure de Silicium (SiC)), ce qui nécessite d'optimiser les conditions de croissance de GaN (ou AlN) -comme décrit ci-dessus-, et notamment l'étape de nucléation. Dans ce contexte, le SiC peut être considéré comme un substrat bien adapté à la croissance des nitrures, principalement en raison de son faible désaccord de paramètre de maille (~ 1% de désaccord avec AlN et ~ 3,5% avec GaN). De plus, les dispositifs nitrures tirent grandement parti des propriétés du SiC, entre autres sa bonne conductivité thermique et sa conductivité électrique ajustable de type n , p ou semi-isolant. Les objectifs de cette étude, réalisée en collaboration avec le Laboratoire d'Electronique, de Technologie et d'Instrumentation (LETI), étaient : de définir et développer le type de substrat le mieux adapté à la croissance des nitrures (polarité, désorientation, préparation de surface...) et d'optimiser les propriétés des matériaux nitrures en vue du développement d'applications en optoélectronique (laser UV) ou hyper fréquences.

a) Croissance d'AlN sur substrats SiC désorientés : structuration de la surface

En utilisant des substrats désorientés par rapport au plan de croissance (0001), des couches épitaxiales d'AlN meilleures en terme de qualité cristalline que les couches obtenues sur surfaces (0001) ont ainsi été réalisées. L'amélioration provient à la fois de la bonne qualité cristalline du substrat SiC mais aussi de l'utilisation originale de surfaces à marches qui permettent de compenser la faible mobilité des adatoms en surface en favorisant une croissance par incorporation en bord de marches. Un mode de croissance par regroupement de marches (« step-bunching ») a ainsi été mis en évidence. Ce mode de croissance annihile la formation de dislocations vis émergentes néfastes à la qualité des couches et classiquement observées sur

surfaces nominales, ce qui explique l'amélioration des propriétés structurales de l'AlN. L'autre résultat remarquable de cette étude a été observé par diffraction de rayons X à haute résolution. Sur les cartographies dans l'espace réciproque des plans (0002), nous avons remarqué que l'axe de croissance de la couche épitaxiée d'AlN présentait une désorientation significative par rapport à l'axe [0001] du SiC (de $0,075^\circ$). Ce tilt peut s'expliquer par i) une manière efficace d'accommoder la différence de hauteur de marche entre les deux matériaux (c_{SiC} et c_{AlN}) et ii) une façon de relaxer une partie de la contrainte (dans le plan des couches) liée au désaccord de maille entre les deux matériaux. Cette dernière caractéristique entraîne alors une réduction du nombre de dislocations nécessaires pour relaxer la couche et par conséquent une amélioration des propriétés structurales du matériau.^[Bra-03]

b) Auto-organisation de boîtes quantiques de GaN sur surfaces nano-structurées

Des boîtes quantiques (BQs) GaN ont alors été épitaxiées sur les surfaces à marches d'AlN. Ces BQs étant la partie active des hétérostructures, maîtriser leur taille et leur répartition spatiale est un des défis à relever pour la réalisation de dispositifs performants. Or, comme dans le cas de la croissance d'AlN/SiC, les marches jouent également un rôle très important dans la nucléation des BQs. **La maîtrise de la largeur des terrasses de l'AlN, par un contrôle de la cinétique de surface, a conduit à une organisation des boîtes quantiques en bord de marches, sites de nucléation préférentiels permettant une relaxation efficace de l'énergie élastique présente dans le GaN qui est en contrainte compressive sur l'AlN.**^[Bra-03(2)] En optimisant la largeur des terrasses de l'AlN à une valeur proche de la longueur de diffusion des atomes de Ga (donc à la largeur des boîtes quantiques de GaN), **il a été également possible d'aligner les boîtes le long des marches et ainsi de les organiser spatialement.**^[Bra-03(2)]

Post-doctorat (Tokyo University, 2002 – 2004)

I.3. Etude de transistors MOSFET à canal nanométrique à base de nano-cristaux de Si

J'ai ensuite décidé de m'orienter plus fortement sur la technologie et la caractérisation de dispositifs semi-conducteurs. J'ai ainsi choisi de rejoindre le Laboratoire des Systèmes Micro-Mécatroniques Intégrés (LIMMS), à Tokyo (Japon). Ce laboratoire de recherche dans le domaine des micro/nano systèmes a été initialement créé en 1995, et est devenu un laboratoire international européen-japonais (EUJO-LIMMS) en 2012. Il est le résultat d'un accord de coopération entre le CNRS et l'Institut des Sciences Industrielles (IIS) de l'Université de Tokyo. Le LIMMS accueille des scientifiques français qui sont intégrés dans différentes équipes franco-japonaises.

J'ai travaillé dans le laboratoire du Prof. Hiramoto, dont les thématiques concernent la modélisation et la réalisation de dispositifs de type CMOS dédiés à la micro/nano-électronique pour des applications associées à la technologie VLSI (« Very Large Scale Integration »). Je me suis intéressé aux propriétés des transistors à base de nano-cristaux (nc) de Si formés par épitaxie en phase vapeur. Ce projet visait à la réalisation d'une nouvelle technologie de transistors à effet de champ de type métal-oxyde-semiconducteur (MOSFET) pour la réalisation de mémoires non volatiles. Mon travail s'est orienté : 1) sur la réalisation de transistors MOSFETs à canal nanométrique et la validation de la technologie proposée pour la réduction en taille des mémoires non volatiles ; ainsi que 2) sur l'étude des propriétés électroniques à l'échelle nanométrique (effets quantiques) et leur impact sur les performances des dispositifs.

I.3.1. Transistors MOS à canal nanométrique pour mémoires non volatiles

Ce dispositif original fonctionne selon le principe suivant : les nc-Si sont insérés dans une matrice d'oxyde de silicium (SiO_2) dont la couche inférieure –d'épaisseur de quelques nm– est appelée oxyde de grille et la couche supérieure –d'épaisseur de quelques dizaines de nm– oxyde de contrôle. L'injection/éjection de charges dans les nc entraîne alors un décalage dans la tension de seuil du dispositif et l'observation d'un cycle d'hystérésis permettant la réalisation de mémoires.^[Tiw-96]

Le procédé de fabrication d'une mémoire MOSFET à canal nanométrique est le suivant : le composant est fabriqué sur un substrat « silicon-on-insulator » (SOI) dopé p , et dans un premier temps, l'épaisseur de la couche SOI est réduite de 100nm à 20nm par procédés répétés d'oxydation thermique et de réduction de l'oxyde par attaque chimique HF. Ensuite, la longueur et la largeur du canal sont définies par lithographie électronique et gravure ionique réactive, la largeur de canal variant par pas de 2,5nm entre les différents dispositifs. Finalement, la largeur du canal est réduite par gravure chimique jusqu'à atteindre des dispositifs avec une largeur minimale de 2,5nm. Différentes longueurs de canal ont été définies (entre 100 et 1000nm) avec une hauteur finale de 10nm. Le diamètre des nc-Si est de 8nm et la densité de $6 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$. Les dernières étapes de fabrication sont identiques aux étapes utilisées dans la fabrication d'un transistor MOSFET conventionnel. Les potentialités de l'approche ont été évaluées en mesurant les caractéristiques I-V d'une large série de dispositifs.

I.3.2. Caractérisations et potentialités du dispositif proposé

Les dispositifs ont été mesurés à température ambiante et dans un premier temps, le décalage de la tension de seuil ΔV_{th} a été mesuré. Des valeurs de décalage de la tension de seuil ΔV_{th} aussi élevées que 1,0-1,7Volt ont été mesurées pour les transistors présentant une largeur de canal inférieure ou égale à 10nm, c.-à-d. 10 fois plus élevées que la valeur moyenne ΔV_{th} obtenue dans le cas d'un canal supérieur ou égal à 40nm, indépendamment de la longueur du canal.^[Bra-05] Cette forte variation de ΔV_{th} pour les canaux plus étroits est la conséquence directe d'un « *effet d'étranglement* » (*bottleneck effect*) qui caractérise une région du canal, appelée région d'étranglement, où une réduction efficace de la conduction est obtenue par un unique nano-cristal de Si, en raison de l'augmentation du potentiel induit par l'injection d'un électron dans le nc. Pour les canaux de largeur inférieure à 10nm, la probabilité que le passage du courant soit bloqué par un nano-cristal couvrant une large région du canal est d'autant plus élevée que les dimensions du nano-cristal et du canal sont proches. En conséquence, les valeurs de décalage ΔV_{th} sont exacerbées pour un canal de largeur inférieure ou égale à 10nm.

Les caractéristiques de rétention des mémoires ont ensuite été évaluées en mesurant le décalage ΔV_{th} en fonction du temps et des temps de rétention plus élevés ont été obtenus lorsque la largeur du canal des transistors a été réduite en dessous de 10nm.^[Bra-05] Deux mécanismes ont été identifiés pour expliquer cette propriété remarquable : l'« *effet d'étranglement* », présenté ci-dessus, et un effet de *confinement quantique* dans le canal. Concernant le premier effet, un nombre limité d'électrons contrôle les propriétés de transport et l'influence d'un unique électron dans un nc est amplifiée comparativement à un transistor avec un canal plus large. Par conséquent, la variation de ΔV_{th} est plus faible à nombre d'électrons par nc identique pour la mémoire avec un canal plus étroit. Concernant le confinement quantique, il a été clairement mis en évidence pour les dispositifs présentant un canal inférieur ou égal à 5nm. La faible variation de ΔV_{th} en fonction du temps est la conséquence d'une forte augmentation du niveau d'énergie fondamental dans le canal. En conséquence, le passage d'un électron d'un nano-cristal vers le canal (par effet tunnel) est fortement réduit, améliorant drastiquement les caractéristiques de rétention.^[Bra-05]

II. Hétérostructures à base de nitrures d'éléments III pour composants optoélectroniques (2004-2010)

Dans cette seconde partie, une présentation générale de mes activités de recherche initialement menées au CRHEA est donnée. Elle servira à la description plus approfondie des axes de recherche que j'ai développés entre 2011 et 2016 et qui seront décrits dans le chapitre suivant.

Chargé de Recherche (CRHEA/CNRS, depuis 2004)

J'ai intégré le Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications en tant que chargé de recherche 2^{ème} classe en décembre 2004. Tout d'abord au sein de l'équipe « EJM » puis, suite à une réorganisation du laboratoire en 2007, au sein de l'équipe « Optoélectronique », que j'anime depuis 2016, à la suite de Jean Massies et Fabrice Semond. L'activité de l'équipe s'articule autour de la croissance (par les procédés d'épitaxie par jets moléculaires (EJM) et épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques (EPVOM)) et de la caractérisation des matériaux semiconducteurs à grands gaps à base de GaN et ZnO (et leurs alliages) et s'étend à la réalisation de dispositifs optoélectroniques associés (diodes, lasers, détecteurs,...).

Au cours de mes premières années, j'ai eu l'opportunité d'intervenir sur plusieurs thématiques. Cela m'a permis d'approfondir des projets sur lesquels le CRHEA était fortement impliqué, et également de débiter sur de nouveaux sujets, en développant à la fois mes compétences dans le domaine de la physique des matériaux nitrures, ainsi que dans le domaine des composants optoélectroniques. La synthèse de mes travaux m'a conduit à introduire deux thématiques importantes auxquelles j'ai participé et dont le savoir-faire acquis m'a permis de développer de nouveaux projets. Les principales thématiques sur lesquelles j'ai progressivement centré mes activités de recherche sont alors décrites : elles concernent la croissance d'hétérostructures à base de matériaux III-N pour des applications optoélectroniques et la réalisation de diodes électroluminescentes (LEDs).³

II.1. Photodétecteurs GaN pour le rayonnement UV

Ce travail de recherche s'inscrivait dans le cadre d'une convention entre le CRHEA et Thales Research & Technology (TRT) puis s'est poursuivi, entre 2006 et 2009, par le projet ANR SYNCHROGAN, « photodétecteurs GaN pour le rayonnement UV-X », coordonné par J.-Y. Duboz.⁴ Partant du constat que la détection était basée sur des technologies très variées dans la région spectrale allant de l'ultra-violet (UV) aux rayons X, l'objectif était de déterminer le potentiel du GaN pour la détection et l'imagerie dans cette large gamme spectrale. Le GaN étant un matériau peu sensible aux défauts et ses liaisons cristallines très fortes rendant difficile la création de nouveaux défauts, il est bien adapté à la détection de rayonnements de haute énergie.

Mon activité concernait la réalisation de structures à base de GaN, **et plus précisément l'épitaxie d'hétérostructures (Al,Ga)N sur des substrats de saphir**,⁵ pour la fabrication de

³ Sauf indication contraire, les structures présentées dans ce mémoire ont été réalisées par épitaxie par jets moléculaires sur un réacteur RIBER 32P en utilisant de l'ammoniac gazeux (NH₃) comme source d'azote et des sources solides pour les éléments III (Al,Ga,In) et les dopants (Si et Mg pour le dopage de type *n* et *p*, respectivement).

⁴ Projet ANR BLANC 2005, en collaboration avec Thales TRT (Palaiseau - 91), Synchrotron Soleil (Gif sur Yvette - 91), Thales TED (Moirans - 38).

⁵ Comme je le détaillerai dans la partie II.4, ce type de structures à base d'(Al,Ga)N, et plus particulièrement le développement de couches tampons AlN/GaN permettant une ingénierie de la contrainte (liée au désaccord de

détecteurs UV dans la gamme 280-360nm, insensibles au visible ou au soleil (dits « solar blind »). Les détecteurs étaient fabriqués par Thales TRT. La matrice de détection étant éclairée par la face arrière de l'hétérostructure, l'utilisation du saphir est parfaitement adaptée en raison de sa transparence dans la gamme spectrale allant de 200 à 360nm. Une première couche « fenêtre » riche en Al et dopée Si est épitaxiée et utilisée comme contact arrière pour la diode Schottky. Nous avons ainsi développé le **dopage de type n des hétérostructures à base d'(Al,Ga)N**, dans le cadre du post-doctorat de R. Tauk, entre 2007 et 2009. Cette étude a conduit à l'**obtention de couches d'(Al,Ga)N de type n, pour des concentrations en Al comprises entre 5% et 80%, avec les caractéristiques électriques suivantes : densité de porteurs $n \geq 10^{18} \text{cm}^{-3}$, mobilité $\mu \geq 40 \text{cm}^2/(\text{Vs})$, résistivité $\rho \leq 10^{-2} \Omega \text{cm}$.**^[Tau-08] La couche active est alors réalisée avec une concentration en Al inférieure de 10 à 20% à la couche fenêtre (**figure 1**), concentration fixée par la longueur d'onde de coupure visée pour la photodiode.

Un des résultats marquant a été l'obtention des premières images « solar blind » avec la matrice UV développée dans le projet : sur la **figure 1.1** ci-dessous est présentée l'image de la fente de sortie d'un monochromateur où la longueur d'onde a été réglée vers 280nm. Sur un film, nous avons montré que lorsque la longueur d'onde du monochromateur défilait de 240 à 400nm, la fente éclairée était visible en dessous de 290nm, puis l'image disparaissait pour les longueurs d'onde supérieures, confirmant la sélectivité spectrale de la matrice hybridée.^{[Rev-07],[Dub-09]}

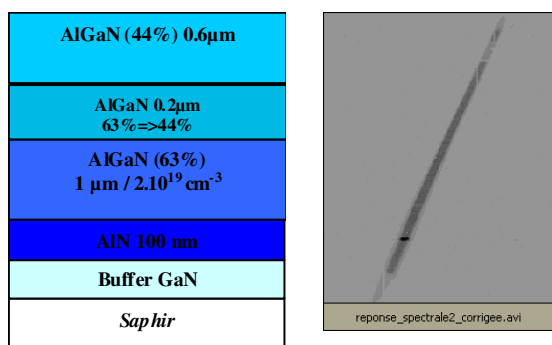


Figure 1.1 – Schéma de la structure Schottky « solar blind » (Al,Ga)N épitaxiée sur substrat saphir, et à droite, image corrigée de la fente de sortie d'un monochromateur à 280nm avec la matrice « solar blind » hybridée sur un circuit silicium (l'image est corrigée des imperfections de la matrice, qui sont dues majoritairement à l'électronique de lecture).

Un autre résultat remarquable obtenu a été la réalisation d'un prototype de caméra UV (**figure 1.2** à gauche). Il est possible en quelques minutes de changer la matrice de détecteurs (**figure 1.2** à droite) pour modifier la longueur d'onde de coupure haute entre 260 et 360nm.^[Dub-09]

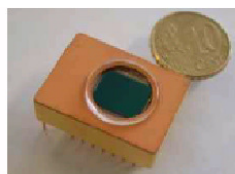


Figure 1.2 – Photo d'un prototype de caméra UV (à gauche) et d'une matrice de détecteurs (à droite), utilisant un circuit de lecture Si commercial (Indigo), de format 320x256 au pas de 30μm.

II.2. Guides optique planaires pour applications à l'optique non linéaire

Cette étude a été initialement développée dans le cadre de la thèse de Sébastien Pezzagna,^[Pez-05] en collaboration avec l'équipe de Marc de Micheli du Laboratoire de Physique de Nice (INΦNI) de l'Université de Nice. Elle s'est poursuivie jusqu'en 2007 par un contrat post-doctoral obtenu par S. Pezzagna. Les propriétés du GaN, sa large zone de transparence et ses coefficients non linéaires d'ordre deux $\chi^{(2)}$ élevés (quelques dizaines de pm/V),^[Pez-05] permettent

paramètre de maille entre les différents matériaux) des couches actives (Al,Ga)N, m'a ensuite conduit à développer des activités de recherche mettant à profit de telles hétérostructures pour la fabrication d'objets de basse dimensionnalité (boîtes et fils quantiques) ainsi que pour la réalisation de diodes électroluminescentes (chapitre II).

d'envisager des conversions de fréquences optiques efficaces. De plus, tout comme l'ingénierie de bande interdite permet de couvrir un vaste domaine spectral pour les émetteurs et récepteurs de lumière, il est possible, notamment avec l'alliage (Al,Ga)N, de réaliser une ingénierie de l'indice de réfraction au sein de structures de guides d'onde. Cet aspect est important car des guides d'onde symétriques (offrant les meilleurs rendements non linéaires) de GaN dans (Al,Ga)N peuvent ainsi être réalisés. De plus, l'alliage (Al,Ga)N peut aussi être utilisé comme guide d'onde. Au début de ce projet, seules quelques études d'optique non linéaire concernaient les nitrures, avec pour objet la détermination des coefficients $\chi^{(2)}$.

Lors de cette étude, nous avons notamment réalisé des guides d'onde planaires asymétriques de GaN de type GaN/saphir et GaN/(Al,Ga)N/saphir afin de déterminer l'influence de l'état de contrainte du guide GaN sur les indices optiques et d'étudier les propriétés de propagation dans le GaN (**figure 1.3**).⁵ Les propriétés optiques des guides (indices effectifs, indices de réfraction, coefficients élasto-optiques relatifs à la variation de la constante diélectrique en fonction de la contrainte) ont été déterminées dans une large gamme de longueurs d'onde (visible et infra-rouge). Il s'agit de paramètres essentiels à la réalisation de guides d'onde.^[Pez-08]

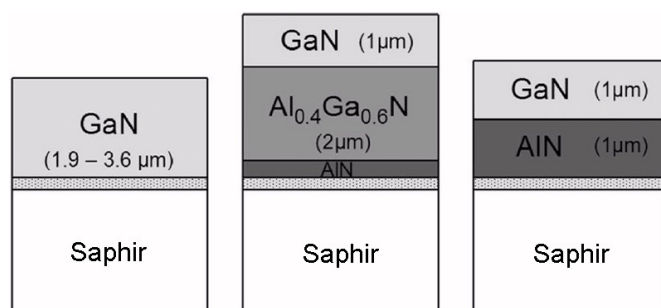


Figure 1.3 – Schémas des différents guides d'onde planaires GaN étudiés en fonction du guide optique (Al,Ga)N. La couche à l'interface entre le substrat saphir et la structure (Al,Ga)N représente la couche tampon de GaN basse température typiquement utilisée pour faire croître les matériaux nitrures.^[Gra-97]

Les mesures de pertes optiques des différents modes en polarisations transverse électrique (TE) et transverse magnétique (TM) ont montré une forte augmentation des pertes depuis les modes fondamentaux (>5dB/cm) vers ceux d'ordres élevés (>10dB/cm), attribuée à la diffusion aux interfaces des guides en raison des contrastes d'indice très élevés : 1,35 à l'interface GaN/air et 0,6 à l'interface GaN/Saphir (à la longueur d'onde de 632,8nm).^[Pez-07] A cette période, ces résultats avaient été un frein à l'observation d'effets non linéaires tel que le doublage de fréquence.

Cependant, la poursuite du projet dans le cadre du financement d'une thèse par le laboratoire d'excellence GANEX⁶ (coordonnée par J.-Y. Duboz), nous a récemment permis de réaliser des couches de confinement (guide optique) épaisses et sans fissures en combinant croissance par EJM et EPVOM. Cela a conduit à l'obtention de couches constituant le guide d'onde avec des pertes à la propagation inférieures à 1dB/cm pour les modes fondamentaux et de l'ordre de 1 à 3dB/cm pour les ordres élevés.^[Gro-17] Ces performances nous ont permis de concevoir des structures guidées planaires utilisant un accord de phase modal pour convertir un rayonnement dans le proche infra-rouge (~1,2µm) en un rayonnement visible (600nm) (**figure 1.4**).

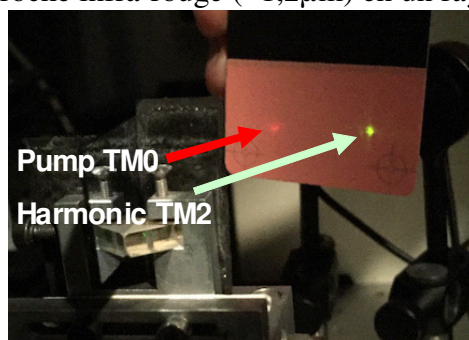


Figure 1.4 – Schéma du guide d'onde de GaN et observation de la génération de la seconde harmonique (TM2) par accord de phase modal.^[Gro-17]

⁶ GANEX est un Labex (2012-2019). Il s'agit d'un réseau de laboratoires français travaillant sur les nitrures d'éléments III. Son objectif est de renforcer le positionnement des acteurs académiques (connaissance, visibilité) et de renforcer celui des industriels (savoir faire, parts de marché) : voir <http://www.ganex.fr/>

II.3. Diodes Electroluminescentes Blanches Monolithiques

L'impact environnemental, notamment la consommation d'énergie, est le critère qui a suscité, au début du XXI^{ème} siècle, le développement d'une nouvelle voie pour l'éclairage : le «Solid-State Lighting», c'est-à-dire l'éclairage par « source à l'état solide », plus précisément par diode électroluminescente (LED). En effet, le rendement de conversion lumière/électricité des sources traditionnelles varie de quelques pour cent pour les lampes à incandescence (dont la production est interdite depuis 2009) à 25% au maximum pour les lampes à décharge (**figure 1.5**). Le concept de base pour obtenir une LED émettant de la lumière blanche, initialement développé par Nakamura,^[Nak-97] est d'utiliser une LED bleue à base de puits quantiques d'(In,Ga)N/GaN et de la recouvrir par une couche de « phosphores », qui absorbent une partie de la lumière bleue et la convertissent en lumière jaune. Cette approche est dite « LED à conversion de couleur ». En fait, le principe pour obtenir de la lumière blanche est de mélanger différentes longueurs d'onde : simplement bleu + jaune par exemple, idéalement bleu + vert + rouge. Les progrès extrêmement rapides de l'efficacité lumineuse des LEDs à base de GaN (**figure 1.5**) ont conduit à la commercialisation et l'utilisation de LEDs à émission de lumière blanche qui atteignent à présent en R&D une efficacité lumineuse supérieure à 300 lumens par Watt (à 350mA).^[Cre-14]

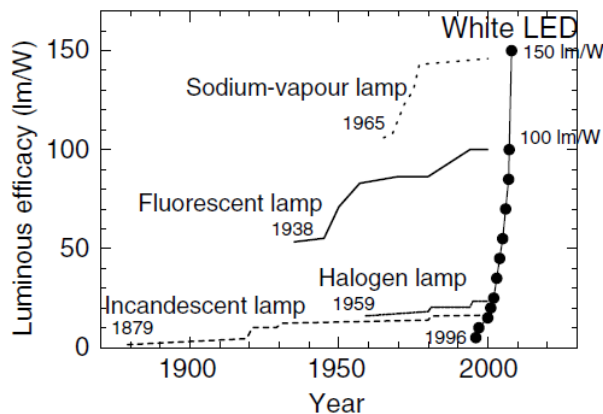


Figure 1.5 – Historique de l'évolution de l'efficacité lumineuse des lampes à incandescence, lampes fluorescentes, lampes à vapeur de sodium et des diodes électroluminescentes blanches.^[Nar-10]

Par rapport à cette architecture de LED, l'approche originale développée au CRHEA a consisté à réaliser un dispositif monolithique, c'est-à-dire produisant directement de la lumière blanche par l'intermédiaire de différentes couches actives de nitrures d'éléments III présentes dans la structure. A l'origine, la première LED monolithique a été réalisée en incluant dans la jonction *p-n* une série de puits quantiques émettant à différentes longueurs d'onde afin de restituer de la lumière blanche. Ceci permet en principe d'éviter la diminution de la durée de vie liée à la dégradation de l'ensemble phosphore et sa matrice (vieillessement dû à la diffusion des photons à l'intérieur du mélange), et de diminuer le coût de production en supprimant l'étape du dépôt du phosphore. Ainsi, en 2000, le CRHEA, en collaboration avec Picogiga (Soitec), a démontré pour la première fois une LED blanche monolithique réalisée par EJM et utilisant le système de matériaux (Ga,In)N/GaN.^[Dam-01]

II.3.1. Diodes électroluminescentes blanches monolithiques « à large spectre »

Lors de mon arrivée au laboratoire et dans le cadre de la fin de thèse d'Amélie Dussaigne (+ post-doctorat), nous avons travaillé sur la réalisation d'une LED blanche monolithique à large spectre afin d'améliorer la « qualité de la lumière blanche émise » (coordonnées chromatiques) ainsi que l'indice de rendu des couleurs.⁷ Pour cela, cinq puits quantiques ont été utilisés dans la

⁷ L'indice de rendu des couleurs (IRC) permet de quantifier la capacité d'une source lumineuse à rendre compte des couleurs d'un objet mesuré à partir d'une source lumineuse de référence (ex. le soleil) dont l'IRC est pris égal à 100.

zone active, chacun émettant à une longueur d'onde particulière (LED de « type A », **figure 1.6(a)**). Nous nous sommes également intéressés à l'optimisation du dessin de la structure dans le but d'augmenter le rendement de luminescence des puits proches de la couche de GaN de type *p*. En effet, en plus de la difficulté d'obtenir une concentration élevée de porteurs libres dans le GaN dopé Mg (voir plus loin partie II.5), un phénomène de diffusion du Mg dans la zone active peut être observé suivant les conditions de croissance et/ou la structure de la LED utilisées.^[Köh-05] La présence de Mg s'accompagne alors de recombinaisons principalement non radiatives dans le GaN et peut fortement diminuer l'efficacité radiative des puits. Nous avons cherché à minimiser ce processus par l'insertion d'une couche de GaN non intentionnellement dopée (*nid*) entre les puits quantiques et la couche de GaN:Mg (LED de « type B », **figure 1.6(b)**).

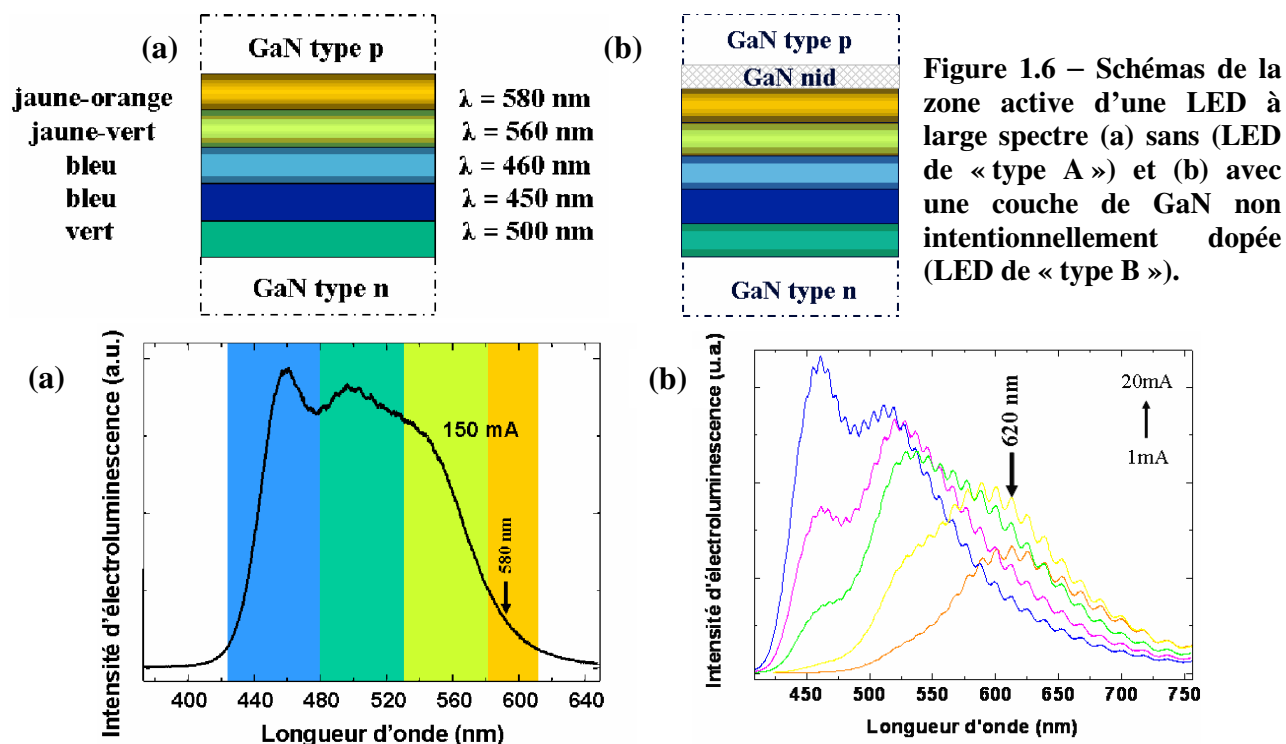


Figure 1.7 – Spectres d'électroluminescence (a) d'une LED blanche de « type A » pour un courant de 150mA et (b) d'une LED blanche de « type B » pour des courants appliqués variant de 1 à 20mA.

La **figure 1.7** résume les principaux résultats obtenus : pour la LED A, un large spectre d'émission est observé, avec une largeur à mi-hauteur de 125nm (soit 620meV) (**figure 1.7(a)**). De plus, l'émission apparaît blanche. Cependant, la couleur est assez éloignée du blanc pur en raison de la faible contribution du puits quantique le plus proche du GaN de type *p*, attribué à la présence du Mg comme évoqué dans le paragraphe précédent. L'insertion d'une couche de GaN *nid* permet d'augmenter la contribution du puits le plus proche de la couche de GaN de type *p* (émettant autour de 600nm) comme le montre la **figure 1.7(b)** pour la LED B. Par conséquent, pour ce type de LED, l'indice de rendu des couleurs est de 70 alors qu'il n'est que de 40 pour les LEDs A. De plus, les coordonnées chromatiques se rapprochent de celle du « blanc pur ».^[Dus-07]

II.3.2. Diode électroluminescente blanche monolithique avec un convertisseur de lumière à base de puits/boîtes quantiques

Suite à cette étude préliminaire, nous avons décidé, avec Jean Massies et Benjamin Damilano, de monter un projet visant à la réalisation de LEDs blanches monolithiques dans le

cadre de l'appel à projet ANR PNANO 2006. C'est ainsi que le projet DEMONI,⁸ de réalisation d'une « *Diode Electroluminescente blanche Monolithique à base d'un empilement de boîtes et puits quantiques Nitrures* », a été mené entre février 2007 et janvier 2010, et dont j'avais la responsabilité de coordinateur à partir de décembre 2007 à la suite de J. Massies. L'objectif était de développer un procédé industrialisable de LED blanche pour les applications à l'éclairage (économie d'énergie), alternatif à ceux actuellement utilisés.

Il s'agissait de valider une approche en rupture technologique avec la filière actuelle (cf. ci-dessus). La LED était réalisée en intégrant, en une seule étape de croissance épitaxiale (aspect monolithique), à la structure d'une LED bleue (constituée de puits quantiques (In,Ga)N/GaN) un convertisseur constitué d'un empilement *ad hoc* de plans de puits ou de boîtes quantiques (In,Ga)N/(Al,Ga)N placés au-dessus ou au-dessous de la jonction *p-n*. En effet, la réalisation de LEDs blanches présentée dans la section II.3.1. s'avèrait limitée par le faible rendement quantique des puits quantiques (PQs) (In,Ga)N émettant dans le jaune et le rouge, au moins deux fois plus faible que dans le bleu. Les performances de ce type de diodes restaient donc faibles (efficacité lumineuse de l'ordre de 10lm/W). De plus, la couleur de la LED variait énormément en fonction du courant en raison de la variation de la répartition des charges électriques dans les différents PQs.^[Dal-02] Or il avait été également montré au CRHEA que l'on pouvait obtenir de la luminescence du bleu au rouge à partir de boîtes quantiques (BQs) de GaN dans une matrice d'AlN et ce avec des efficacités meilleures que ce que l'on peut obtenir avec des PQs (In,Ga)N/GaN aux grandes longueurs d'onde.^{[Dam-99],[Dam-01(2)]} Cependant, comme il n'est pas possible de doper efficacement l'AlN, en particulier de type *p* en raison de l'énergie d'activation des accepteurs d'environ 630meV,^[Tan-06] ce qui rend délicat la réalisation de LEDs avec des BQs GaN/AlN, le principe de fonctionnement de la structure LED a été modifié, en intégrant, à la structure d'une LED bleue classique, un convertisseur constitué d'un empilement de plans de BQs (In,Ga)N/(Al,Ga)N placé au-dessus ou au-dessous de la jonction *p-n* (**figure 1.8**).

Par rapport au concept initial discuté précédemment, la zone d'injection électrique concerne ici uniquement l'émission dans le bleu. Les photons jaunes (ou du vert au rouge) sont émis de façon plus efficace grâce au pompage optique par photons bleus d'un empilement hors jonction *p-n* de BQs ou PQs. Ce concept élimine le problème de l'injection électrique dans une série de puits de rendements radiatifs différents et permet d'utiliser les avantages spécifiques des BQs (rendement quantique interne élevé), qui seront discutés dans la partie suivante.

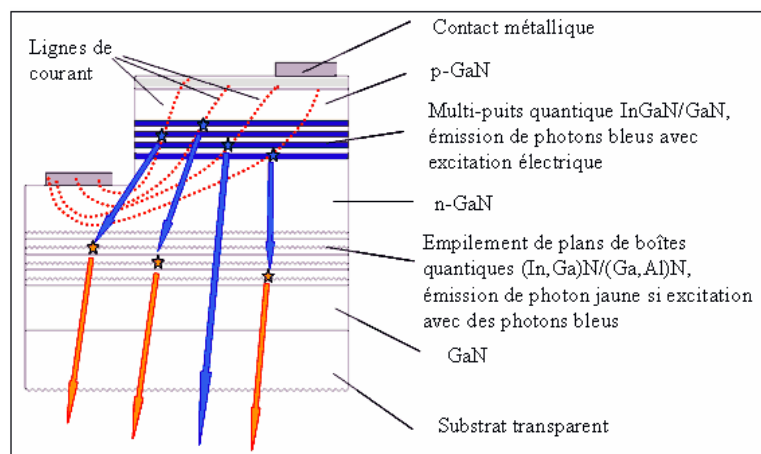


Figure 1.8 – Structure et principe de fonctionnement d'une LED blanche monolithique avec un convertisseur de lumière à base de boîtes quantiques (In,Ga)N/(Al,Ga)N.^[Mas-07]

Nous avons ainsi réussi à valider ce nouveau concept de LED blanche en réalisant des diodes à partir d'un convertisseur constitué de puits quantiques (In,Ga)N émettant dans le jaune et épitaxiés préalablement à la jonction *p-n* constituant la LED bleue. Les mesures

⁸ Les partenaires du projet étaient : LUMILOG/SAINT-GOBAIN (Vallauris – 06), fabricant de substrats de GaN; RIBER (Rueil Malmaison – 92), fabricant de réacteurs d'épitaxie par jets moléculaires ; et PICOGIGA/SOITEC (Bernin – 38), fabricant de structures épitaxiées par épitaxie par jets moléculaires à base de GaN et GaAs.

d'électroluminescence (EL) ont alors montré un spectre présentant deux composantes (**figure 1.9**) : un pic centré autour de 440nm (bleu) et un pic plus large centré autour de 540nm (jaune-vert). Cette seconde composante du spectre d'EL à plus grande longueur d'onde a pour origine l'absorption et la conversion d'une partie des photons émis par la LED bleue en photons de longueur d'onde plus élevée. De plus, l'indice de rendu des couleurs est de 89, soit nettement plus élevé que celui obtenu pour les LEDs blanches à large spectre qui était de 70 (voir ci-dessus section II.3.1 p.16), ce qui valide également l'approche qui permet de s'affranchir du problème de répartition des charges électriques dans les différents puits quantiques.^[Dam-08]

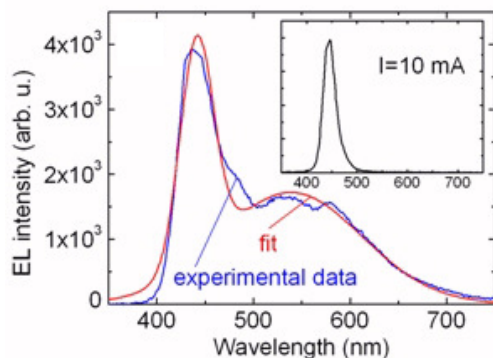


Figure 1.9 – Spectre d'électroluminescence (EL) de la LED blanche obtenu pour un courant d'injection de 10mA. En encart, spectre d'EL obtenu pour une LED bleue sans convertisseur.^[Dam-08]

Suite à la réalisation de ces démonstrateurs, nous avons travaillé sur la conception de nouvelles structures, en combinant les techniques de croissance EJM et EPVOM afin de mettre à profit leurs avantages respectifs,^[Dam-10] et en développant également des structures réalisées entièrement par EPVOM, technique utilisée à l'échelle industrielle pour la production de LEDs blanches.^[Dam-13, Dam-13(2)] Cette dernière étude a été réalisée dans le cadre d'un projet ANR intitulé DELMONO, « *Prototype de diode électroluminescente monolithique pour la lumière blanche* », coordonné par B. Damilano,⁹ avec pour objectif la réalisation d'un prototype de laboratoire aux performances *ad hoc* pour envisager une valorisation par un développement industriel.

L'expérience acquise à travers ces activités de recherche m'a conduit à m'orienter plus particulièrement sur deux thématiques, détaillées dans les sections suivantes : 1) la fabrication et l'étude des propriétés optiques de nanostructures GaN émettant à grande longueur d'onde (pour la réalisation du convertisseur de couleur) ; 2) le dopage de type p et les propriétés électriques du GaN dopé au magnésium (verrou technologique pour les performances des LEDs).

II.4. Nanostructures GaN/(Al,Ga)N pour la conversion de couleur

Cette étude consistait à réaliser des boîtes quantiques (BQs) émettant à grande longueur d'onde. L'objectif principal était d'utiliser les BQs comme convertisseur de lumière (typiquement conversion lumière bleue → lumière jaune) et d'augmenter la capacité d'absorption aux longueurs d'onde situées entre 400-470nm (longueur d'onde de pompe de la LED bleue, voir section précédente). L'un des principaux intérêts des BQs dans les matériaux nitrures, et plus généralement dans les matériaux à fortes densités de dislocations, est que les efficacités de luminescence obtenues sont nettement supérieures à ce que l'on peut obtenir avec des puits quantiques (PQs) en raison de la forte localisation des porteurs.^{[Gér-96],[Dau-97],[Dam-99]} En effet, les densités de dislocations très élevées dans les matériaux nitrures (typiquement de l'ordre de 10^{10} à $10^{11}/\text{cm}^2$ pour les structures (Al,Ga)N sur saphir réalisées en EJM) entraînent une chute de l'intensité de photoluminescence (PL) des PQs de plusieurs ordres de grandeurs (10^2 - 10^3) entre les basses températures et la température ambiante, les porteurs n'étant pas confinés dans le plan du

⁹ Projet ANR EMERGENCE 2011, en collaboration avec la société FIST SA, Paris.

puits. Dans le cas des boîtes quantiques, l'intensité de PL ne varie que très faiblement (< 5) en raison du confinement des porteurs dans les trois directions de l'espace (**figure 1.10**).

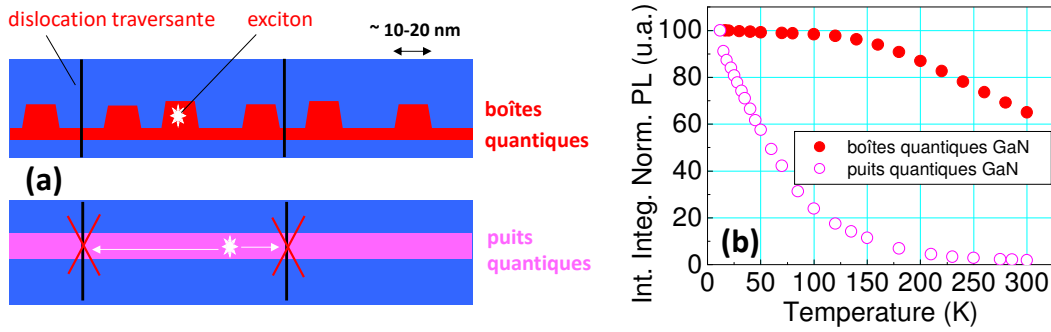


Figure 1.10 – (a) Schéma comparant le confinement des excitons dans une boîte quantique (BQ) et dans un puits quantique (PQ) dans des structures à forte densité de dislocations traversantes : dans le cas d'un PQ, les excitons peuvent diffuser dans le plan de croissance en raison du confinement spatial selon la seule direction de croissance, et sont susceptibles de se recombiner non radiativement sur les dislocations qui sont des centres de recombinaison non radiatifs, alors que dans le cas d'une BQ, le confinement à l'échelle nanométrique selon les trois directions (3D) favorise la recombinaison radiative des excitons par émission de photons ; (b) variation de l'intensité intégrée de photoluminescence en fonction de la température pour des BQs et des PQs GaN/Al_{0.5}Ga_{0.5}N (0001).

II.4.1. Croissance auto-assemblée de boîtes quantiques GaN sur (Al,Ga)N

Lors de cette étude, nous avons notamment montré **qu'il était possible de faire croître des nanostructures (boîtes ou fils quantiques) de GaN sur des couches d'Al_xGa_{1-x}N pour des concentrations en Al comprises entre 0,20 ≤ x ≤ 1.**^{[Hua-08],[Dam-15]} Au-delà d'une épaisseur critique (h_{2D-3D}), la couche épitaxiée de GaN passe spontanément d'une morphologie bidimensionnelle (2D), c.-à-d. une couche lisse à l'échelle atomique, à une morphologie tridimensionnelle (3D) et la formation d'îlots de GaN de tailles nanométriques, lors d'une interruption de croissance sans ammoniac (voir images RHEED de la **figure 1.12**).^[Dam-99] Aussi, en fonction de la contrainte élastique entre la couche d'Al_xGa_{1-x}N et le GaN (conséquence de la différence de paramètre de maille cristalline entre les matériaux AlN ($a_{AlN} = 3,114\text{\AA}$) et GaN ($a_{GaN} = 3,189\text{\AA}$)), c.-à-d. en fonction de la concentration x de la couche d'Al_xGa_{1-x}N, l'épaisseur h_{2D-3D} passe de 0,8 nm pour le système le plus contraint GaN/AlN à 3,4 nm pour le système le plus faiblement contraint GaN/Al_{0.22}Ga_{0.78}N (**figure 1.11**). Ces mesures indiquent clairement que la contrainte entre le GaN et la couche d'Al_xGa_{1-x}N joue un rôle prépondérant sur la transition 2D-3D observée. Empiriquement, nous observons que h_{2D-3D} varie proportionnellement à ϵ_C^{-1} avec ϵ_C la contrainte épitaxiale entre GaN et Al_xGa_{1-x}N défini par : $\epsilon_C = (a_{Al_xGa_{1-x}N} - a_{GaN}) / a_{GaN}$.¹⁰

¹⁰ Cette variation de l'épaisseur critique n'est pas en accord avec un modèle énergétique à l'équilibre thermodynamique classiquement utilisé pour modéliser la transition 2D-3D. Ce modèle basé sur le calcul de l'énergie libre du système (définie par la somme de la variation de l'énergie élastique et de l'énergie de surface entre une couche 2D et 3D) dans le cadre de la théorie de l'élasticité continue linéaire donne une variation proportionnelle à ϵ^2 . Une différence importante avec les systèmes classiquement étudiés, tels que (In,Ga)As/GaAs ou (Si,Ge)/Si, vient du processus de fabrication des BQs qui nécessite une interruption de croissance sous vide de la couche de GaN pour initier la transition 2D-3D.^[Dam-99] quelle que soit l'épaisseur déposée de GaN sur Al(Ga)N, c.-à-d pour h supérieure à h_{2D-3D} , la croissance reste 2D, en raison de l'utilisation de l'ammoniac (NH₃). Une étude approfondie des mécanismes de formation des BQs épitaxiées par NH₃ nous a permis de montrer que la cinétique, associée à la désorption de molécules (notamment la recombinaison NH₂ + H), jouait un rôle moteur sur la variation de l'énergie de surface (ΔE_s), et donc sur la transition 2D-3D.^[Dam-15] Il faut aussi noter que la morphologie de surface (en particulier les marches et les dépressions associées à l'émergence de dislocations traversantes dont les densités avoisinent les 10¹⁰-10¹¹ cm⁻²) joue également un rôle prépondérant sur la nucléation et la distribution spatiale des BQs.^{[Rou-99],[Kor-17]}

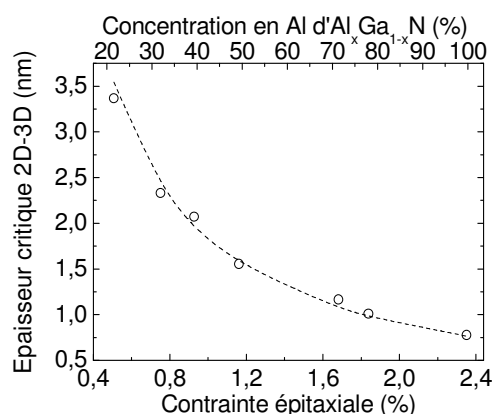


Figure 1.11 – Variation de l'épaisseur critique de la transition 2D-3D (h_{2D-3D}) d'une couche de GaN épitaxiée sur une couche d' $Al_xGa_{1-x}N$ en fonction de la contrainte épitaxiale ε_C (en valeur absolue) et de la concentration équivalente x en Al. La courbe en tirets est un ajustement de la variation de h_{2D-3D} en considérant une fonction proportionnelle à l'inverse de la contrainte épitaxiale (ε_C^{-1}).

Nous nous sommes alors intéressés aux propriétés structurales et optiques des BQs GaN épitaxiées sur l'alliage $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$. A l'origine de cette approche, nous avons cherché à minimiser la contrainte élastique entre la structure de la LED, réalisée à partir du GaN (**figure 1.8**), et la structure constituant le convertisseur à BQs à base d' $Al_xGa_{1-x}N$. La surface d' $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ présente également l'avantage d'être lisse avec une rugosité moyenne typique de 0,5nm (pour des surfaces de $1\mu m^2$) comme le montre l'image de microscopie à force atomique (AFM) de la **figure 1.12(a)**, ce qui est un paramètre important pour obtenir une dispersion en taille de BQs la plus faible possible. Nous avons obtenu des BQs présentant une forme pyramidale (**figure 1.12(c)**) avec des dimensions latérales comprises entre 20 et 30nm et des hauteurs variant de 3 à 5nm. Les densités sont comprises entre $1-2 \cdot 10^{11}/cm^2$ (**figure 1.12(b)**).

Les propriétés optiques de structures présentant trois plans de BQs (**figure 1.13(a)**) ont été étudiées par photoluminescence (PL). Nous avons d'abord comparé l'intensité de PL entre 11K et 300K afin de déterminer les propriétés de confinement des porteurs dans les BQs. La **figure 1.13(b)** montre la faible dépendance de l'efficacité de PL en température, avec un rapport d'environ 2,5 entre l'intensité intégrée à 11K et celle obtenue à 300K.

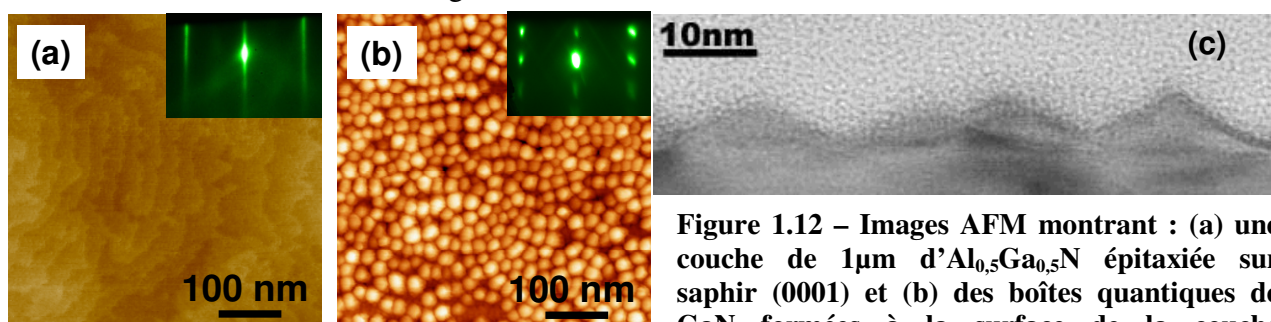


Figure 1.12 – Images AFM montrant : (a) une couche de $1\mu m$ d' $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ épitaxiée sur saphir (0001) et (b) des boîtes quantiques de GaN formées à la surface de la couche

$Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ après une interruption de croissance sans ammoniac. En encart, images RHEED d'une couche 2D, caractérisée par des lignes de diffraction (a), et d'une couche 3D, caractérisée par des tâches de Bragg (b). (c) Image en coupe transverse de microscopie électronique en transmission de BQs de GaN à la surface de l' $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ (0001).

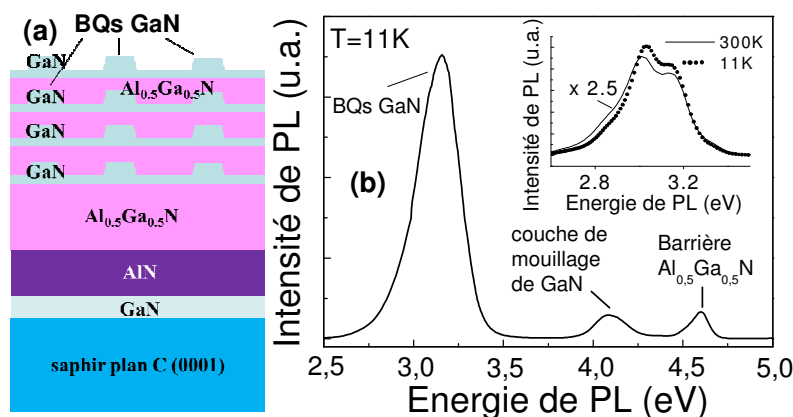


Figure 1.13 – (a) Structure réalisée pour l'étude des propriétés de photoluminescence (PL) des boîtes quantiques (BQs) de GaN/ $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ contenant 3 plans de BQs enterrées et 1 plan de surface. (b) Spectre de PL montrant l'émission des BQs GaN, de la couche de mouillage et de la barrière $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$. En encart, comparaison entre le spectre de PL des BQs à 11K et à 300K.

Cette étude était fondamentale puisque très peu de résultats avaient été publiés sur les BQs GaN/(Al,Ga)N.^{[Tan-96],[Hor-07]} De plus, l'émission obtenue est située dans le visible (i.e. le bleu, entre 400 et 420nm) alors que les résultats publiés montraient une émission dans l'ultra-violet. Ce travail a mis en avant les potentialités du système GaN/(Al,Ga)N pour l'émission de lumière visible et pour l'utilisation des BQs comme convertisseur de lumière. Aussi, en augmentant l'épaisseur de GaN déposée, ce qui conduit à une augmentation de la taille des BQs (**figure 1.14**), un décalage de la longueur d'onde d'émission des BQs vers les grandes longueurs d'onde est observé (**figure 1.15**) : la longueur d'onde d'émission varie ainsi de 430 à 470nm au maximum d'intensité du spectre pour une épaisseur déposée de GaN augmentant de 2,1 à 4,1nm, c.-à-d. pour une hauteur de BQs variant de 4 à 6,2nm.^[Hua-08]

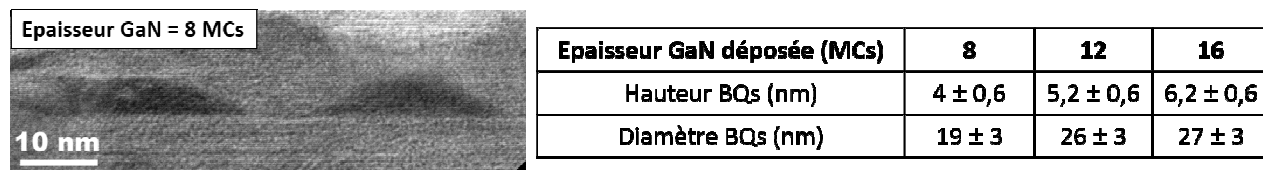


Figure 1.14 – Image de microscopie électronique en transmission (TEM) en coupe transverse de boîtes quantiques (BQs) GaN/Al_{0,5}Ga_{0,5}N pour une épaisseur de GaN déposée de 8 monocouches (MCs) (une MC équivaut à la moitié du paramètre de maille c du GaN, c.-à-d. 0,259nm). Le tableau indique les dimensions des BQs (mesurées par TEM) en fonction de l'épaisseur de GaN.^[Kor-09]

Ce décalage de l'émission des BQs vers le rouge est la conséquence directe de l'effet Stark quantique confiné (ESQC) dans les matériaux nitrures, en raison du fort champ électrique présent dans les hétérostructures GaN/(Al,Ga)N.^[Ler-98] Ce champ a pour origine une polarisation (non coïncidence du barycentre des charges positives et négatives) spontanée – intrinsèque à la structure wurtzite des nitrures d'éléments III –, et piézoélectrique – provenant de la déformation de la structure imposée par une contrainte (due au désaccord de paramètres de maille entre les différents matériaux constituant l'hétérostructure, dans le cas présenté ici GaN et Al_{0,5}Ga_{0,5}N).

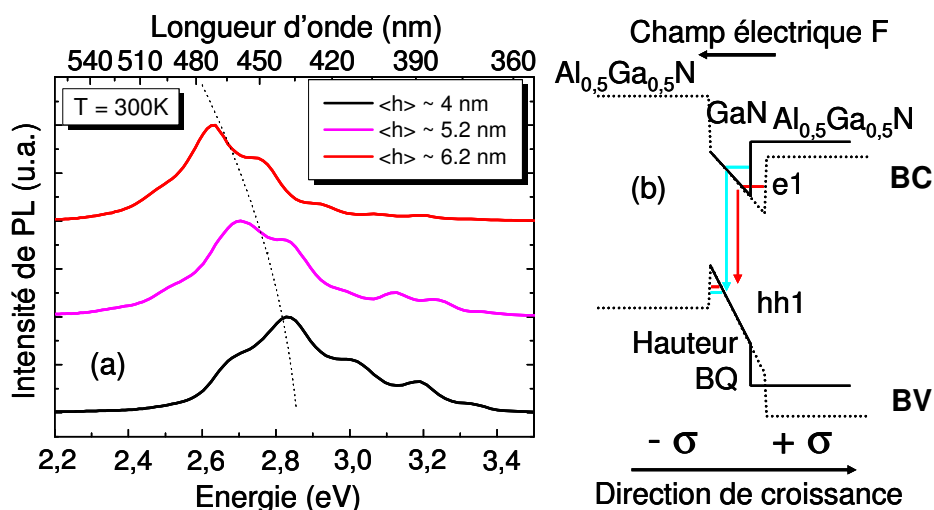


Figure 1.15 – (à gauche) Spectres de photoluminescence à température ambiante des boîtes quantiques (BQs) GaN dans Al_{0,5}Ga_{0,5}N (0001) en fonction de leur taille (c.-à-d. de leur hauteur moyenne <h>). La ligne en pointillés est un guide pour les yeux. (à droite) Schéma de la structure de bande suivant la direction de croissance d'une BQ insérée dans une matrice d'Al_{0,5}Ga_{0,5}N : la présence d'un champ électrique interne (F), lié à la différence de polarisation aux interfaces GaN-Al_{0,5}Ga_{0,5}N, conduit à une inclinaison de la structure de bande en raison de l'effet Stark quantique confiné associé. σ représente la densité surfacique de charge (voir chapitre II, partie I.3 p.39).

II.4.2. Des boîtes quantiques aux bâtonnets quantiques

Suite à ces résultats, l'objectif a alors été la mise au point de nanostructures pour la réalisation de lumière blanche, sachant qu'il est nécessaire de couvrir la quasi-totalité du domaine spectral visible pour obtenir du blanc. Pour ce faire, nous avons étudié les mécanismes de formation des nanostructures GaN/Al_{0,5}Ga_{0,5}N et cherché à maîtriser **leur forme et leur taille afin d'obtenir les propriétés optiques adéquates**.

Nous avons ainsi mis en évidence une **transition de forme boîtes quantiques → fils (bâtonnets) quantiques** en modifiant la pression d'ammoniac (NH₃) pendant la formation des nanostructures. Plus précisément, en formant les nanostructures avec une pression de NH₃ élevée (typiquement ~ 10⁻⁵ Torr), nous avons pu réaliser des bâtonnets de GaN, alors que les BQs sont fabriquées pour des pressions 100 fois plus faibles (de l'ordre de 10⁻⁷ Torr) (**figure 1.16**).

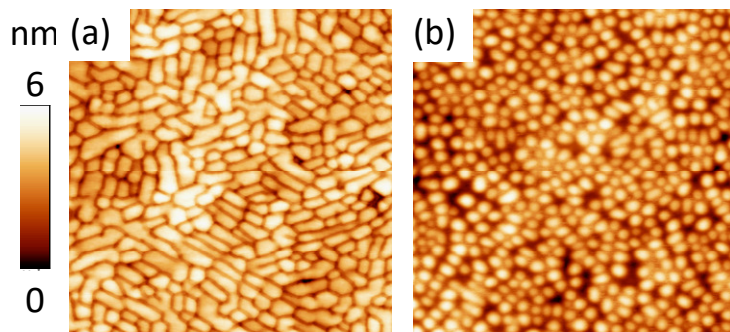


Figure 1.16 – Images AFM (500x500nm²) présentant (a) des bâtonnets quantiques et (b) des boîtes quantiques de GaN épitaxiées sur une couche d'Al_{0,5}Ga_{0,5}N (0001). La forme des nanostructures est contrôlée en modifiant la pression d'ammoniac pendant leur formation.

Ce résultat original vient de la particularité du procédé de croissance des BQs GaN liée à l'utilisation de NH₃ : lors de la croissance du GaN, le mode de croissance reste 2D quelle que soit l'épaisseur déposée de GaN, et la transition 2D-3D (pour une épaisseur déposée de GaN supérieure ou égale à l'épaisseur critique h_{2D-3D}) n'est observée que lors d'une interruption de croissance sous vide (qui nécessite de couper les flux de gallium et d'ammoniac).^{[Dam-99],[Dam-01(2)]} La morphologie de surface est donc uniquement contrôlée à l'aide du flux d'ammoniac pendant l'arrêt de croissance. De plus, la réversibilité de la transition 2D-3D a montré qu'elle était gouvernée par des termes d'énergie de surface dépendant du flux d'ammoniac.^{[Dam-01(2)],[Dam-15]}

La transition de forme des îlots de GaN observée ici a également été attribuée à une modification de l'énergie de surface liée à la pression d'ammoniac. En effet, la transition 2D-3D est classiquement décrite comme la conséquence d'une minimisation de l'énergie libre du système (ΔE), cette énergie étant définie comme la somme de la variation de l'énergie élastique (ΔE_E) et de l'énergie de surface (ΔE_S) entre la configuration 2D et la configuration 3D de la couche contrainte (de GaN) (cf. partie I.1) :^[Ter-93]

$$\Delta E = \Delta E_E + \Delta E_S \quad (1.1)$$

Dans les conditions de croissance présentées ici, la forme des îlots est indépendante de l'épaisseur de GaN déposée et de la contrainte : cela implique que seule l'interruption de croissance est à l'origine de la modification de forme des îlots. Plus précisément, la forme est contrôlée par la pression d'ammoniac, les pressions élevées favorisant la formation de fils/bâtonnets et les faibles pressions la formation de BQs. De plus, il a été montré théoriquement que l'énergie de surface de GaN augmente pour des pressions d'azote et d'hydrogène plus élevées.^{[Els-98],[Gra-01],[Mar-05]} Ainsi, en prenant en compte les dimensions moyennes des BQs et des bâtonnets présentées sur le tableau suivant, et en considérant une forme pyramidale à base hexagonale (identifiée par RHEED et TEM), nous avons pu déterminer et comparer le rapport surface (S)/volume (V) des nanostructures, qui passe de 0,87 pour une boîte à 0,45 pour un bâtonnet. Ce résultat implique que, à volume constant (la quantité de GaN déposée étant conservée lors de la transition 2D-3D), la surface moyenne développée par un îlot de GaN est 2 fois plus

faible dans le cas des bâtonnets que dans celui des BQs. Plus généralement, le rapport S/V est toujours plus faible pour un îlot allongé par rapport à un îlot de forme isotrope.^[Kor-10] Par conséquent, **dans des conditions de fortes pressions d'ammoniac, la formation de bâtonnets apparaît comme la façon la plus efficace pour le système de relaxer la contrainte avec un coût en énergie de surface associé le plus faible possible.**

Forme de la nanostructure	Boîte	Bâtonnet
Hauteur Moyenne (nm)	3,8 (± 0,5)	4,5 (± 0,8)
Dimensions Latérales Moyennes (nm)	$\Phi = 20 (\pm 2)$	30 (± 5) x 100 (± 25)
Densité de Nanostructures (cm ⁻²)	1,6 (± 0,2) x 10 ¹¹	2 (± 1) x 10 ¹⁰
Rapport Surface/Volume	0,87 (± 0,09)	0,45 (± 0,07)

Tableau 1.1 - Dimensions et densités (déterminées par AFM) des nanostructures de GaN/Al_{0,5}Ga_{0,5}N (0001) en fonction de leur forme (pour une épaisseur nominale déposée de GaN de 2,3nm). La dimension Φ correspond au diamètre moyen d'une BQ.

Nous nous sommes alors intéressés aux propriétés optiques des bâtonnets de GaN, en réalisant des structures identiques à la structure décrite sur la **figure 1.13**, afin de pouvoir également les comparer au cas des BQs. Les résultats obtenus (**figure 1.17**) montrent clairement les potentialités des bâtonnets quantiques par rapport aux BQs : en effet, alors que la longueur d'onde d'émission des BQs est limitée au bleu-violet, il est possible de couvrir la quasi-totalité du domaine spectral visible (du violet jusqu'au jaune-orange) dans le cas des bâtonnets. Ce résultat résulte du fait qu'il est possible de fabriquer des bâtonnets avec des dimensions (hauteurs) supérieures à celles obtenues dans le cas des BQs, pour une épaisseur de GaN déposée identique (**figure 1.18**). Cette étude combinant mesures par TEM et PL a alors permis de déterminer l'énergie d'émission des nanostructures dans les différents échantillons GaN/Al_{0,5}Ga_{0,5}N, en fonction de leur hauteur, comme présenté sur la **figure 1.19**. En effet, il est possible de considérer, en première approximation, les boîtes et les bâtonnets comme l'équivalent de puits quantiques (PQs) GaN de largeur h (identique à la hauteur moyenne des boîtes ou bâtonnets déterminée par TEM) insérés dans une matrice d'Al_{0,5}Ga_{0,5}N, afin de calculer l'énergie de la transition fondamentale E_{e1-hh1} entre le niveau d'énergie e_1 dans la bande de conduction et le niveau d'énergie hh_1 dans la bande de valence à l'aide de la relation suivante :

$$E_{e1-hh1}(h) = E_g + e_1(h) + hh_1(h) - R_y(h) - e.F_{int}.h \quad (1.2)$$

avec E_g la bande interdite du matériau constituant le PQ (GaN contraint), e_1 et hh_1 les niveaux d'énergie des électrons et des trous dans le puits (en valeur absolue par rapport au bas de la bande de conduction pour les électrons et au haut de la bande de valence pour les trous), R_y l'énergie de liaison excitonique, F_{int} le champ électrique dans le PQ et h la largeur du PQ.¹¹ La validité de cette

¹¹ Les propriétés optiques des BQs de GaN (0001) sont principalement gouvernées par le confinement et la séparation spatiale des électrons et des trous, induite par le champ électrique, selon l'axe de croissance. Comme rapporté dans le **tableau 1.1**, les dimensions latérales moyennes des nanostructures GaN/Al_{0,5}Ga_{0,5}N sont typiquement de 20nm pour les BQs et varient de 30nm à 100nm dans le cas des bâtonnets. Des valeurs similaires ont été mesurées par TEM, avec une largeur pour les BQs augmentant de 19nm à 27nm pour une épaisseur déposée de GaN augmentant de 8 à 16MCs, respectivement (voir **tableau figure 1.14**). Ainsi, le rapport de forme R, défini comme le rapport entre hauteur et largeur de la nanostructure, se situe entre 0,15 et 0,20 pour les BQs et les bâtonnets. Cela signifie que les dimensions latérales d'une nanostructure GaN sont 5 fois supérieures (ou plus) à sa hauteur. Dans le cas des BQs GaN/AlN cité dans le texte,^{[Dam-99],[Bre-06]} R est compris entre 3,5 et 4,5, il est donc inférieur à celui que nous obtenons pour le système GaN/Al_{0,5}Ga_{0,5}N. Par conséquent, le confinement latéral est négligeable par rapport au confinement suivant la hauteur des nanostructures (en raison des masses effectives importantes dans les matériaux nitrures).

approche dans le cas de BQs GaN/AlN a été montrée par T. Bretagnon et al.^[Bre-06] De plus, la hauteur moyenne des nanostructures étant supérieure à 3nm dans les différents échantillons, la variation de l'énergie d'émission des BQs et bâtonnets est contrôlée par la valeur du champ électrique interne, c.-à-d. que la variation varie linéairement en fonction de la hauteur, comme présenté sur la **figure 1.19**. La meilleure correspondance entre les valeurs théoriques obtenues en utilisant un programme de calcul des niveaux d'énergie des PQs dans le formalisme de la fonction enveloppe incluant le champ électrique et l'énergie de liaison excitonique,^[Dam-01(2)] conduit à une valeur du champ électrique F_{int} égale à $3,5 \pm 0,5 \text{ MV/cm}$.^[Bra-09] L'étude des mécanismes d'écrantage du champ électrique en fonction de la densité de porteurs injectés dans les nanostructures (en réalisant des mesures de PL en fonction de la puissance d'excitation du laser) a conduit au développement d'un modèle, par M. Leroux et al.,^[Ler-14] s'appuyant sur la hauteur moyenne des BQs et la variance de leur distribution en hauteur. Ce modèle donne une description de la dépendance de l'énergie de PL en fonction de la puissance d'excitation ainsi que de l'efficacité radiative des BQs. Il a également permis d'estimer la valeur de F_{int} , comprise entre 3,2–4MV/cm, en accord avec la valeur obtenue sur la **figure 1.19**.

Toutefois, il n'a pas été possible d'utiliser ces nanostructures pour la conversion de couleur, en raison de leur absorption trop faible aux longueurs d'onde supérieures à 400nm (c.-à-d. à la longueur d'onde de la LED bleue de pompe). Par contre, l'émission de photoluminescence à plus grandes longueurs d'onde des bâtonnets quantiques GaN/Al_{0,5}Ga_{0,5}N par rapport aux boîtes quantiques pourrait être potentiellement intéressante pour la réalisation de LEDs nitrures émettant dans le jaune-rouge, qui constitue encore un verrou technologique, en vue de la réalisation de LEDs blanches « multipuces », assemblage de trois LEDs de couleur bleue, verte et rouge.^[Dam-06]

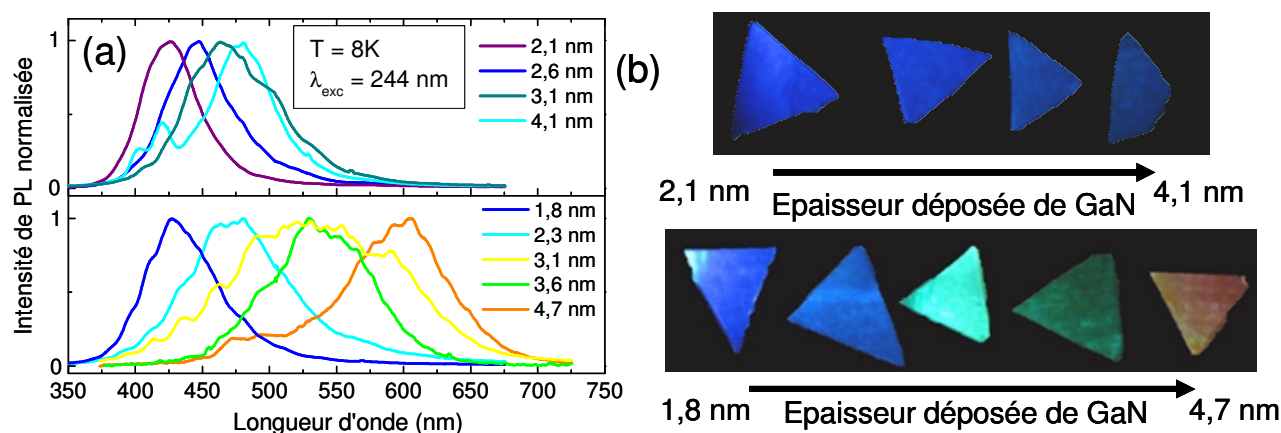


Figure 1.17 – (a) Spectres de photoluminescence (8K) de boîtes (en haut) et de bâtonnets quantiques (en bas) de GaN en fonction de l'épaisseur nominale déposée (les échantillons ont été excités par un laser Ar doublé défocalisé avec une puissance d'excitation de $0,5 \text{ mW/cm}^2$). (b) Photographies (correspondantes aux spectres présentés sur la figure de gauche) de l'émission par photoluminescence des boîtes quantiques (en haut), et des bâtonnets quantiques (en bas).

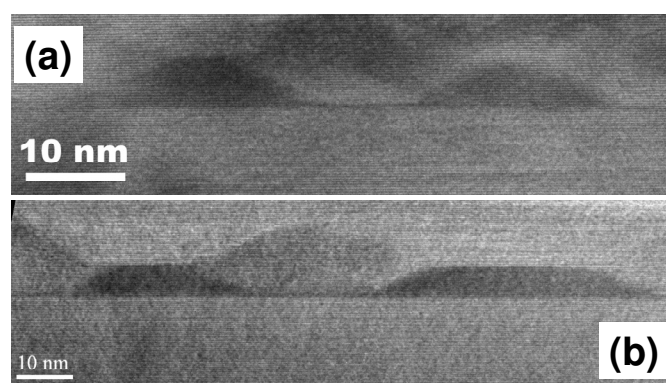


Figure 1.18 – Images TEM de haute résolution de nanostructures GaN/Al_{0,5}Ga_{0,5}N (0001) observées en coupe transverse, dans le cas de : (a) boîtes quantiques d'une hauteur de 5,3nm (à gauche) et 5,1nm (à droite) et (b) de bâtonnets quantiques d'une hauteur de 6,1nm et 5,8nm, pour une épaisseur de GaN déposée identique de 3,1nm. La présence d'une couche de mouillage de GaN (d'une épaisseur de 0,75nm à 1nm) est également observable entre les nanostructures.

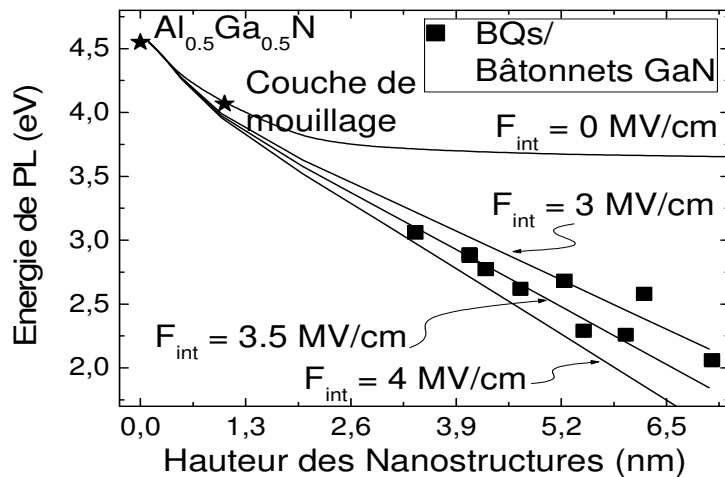


Figure 1.19 – Calcul de l'énergie de la transition fondamentale E_{e1-hh1} dans les boîtes et bâtonnets quantiques GaN/Al_{0.5}Ga_{0.5}N (0001) en fonction de leur hauteur moyenne déterminée par TEM (incluant la transition obtenue pour la couche de mouillage d'épaisseur 1nm) pour différentes valeurs du champ électrique interne F_{int} . Comparaison avec les mesures de photoluminescence obtenues à 8K. [Bra-09]

II.5. Dopage p des matériaux « grands gaps » à base de GaN

Le dopage de type p de GaN est bien plus délicat que le dopage de type n , pour lequel des concentrations de porteurs (électrons) – à partir d'une source de Si ou de Ge – de l'ordre de 10^{17} à quelques $10^{19}/\text{cm}^3$, voire supérieurs à $10^{20}/\text{cm}^3$ récemment dans le cas du Ge, sont atteints, avec un taux d'incorporation dans la matrice proche de 1 et une énergie d'ionisation (E_a) située entre 20 et 30 meV. [Mor-08],[Fri-12] Jusqu'à présent, le dopage de type p n'a pu être obtenu qu'avec du magnésium (Mg). La première difficulté pour obtenir des valeurs de dopage satisfaisantes provient du dopage résiduel de type n des couches de GaN (non intentionnellement dopées), lié à la présence d'impuretés et/ou de défauts structuraux. Il est donc nécessaire de réaliser des couches non intentionnellement dopées avec de faibles concentrations résiduelles. Les concentrations en impuretés donatrices se situent vers $3 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$ pour le Si et $3 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$ pour l'oxygène.

L'un des principaux avantages de l'EJM par rapport à l'EPVOM, qui est la technique la plus utilisée pour l'épitaxie des nitrures, est que l'activation électrique du Mg ne nécessite pas de traitement post croissance [Gra-98] alors qu'il est nécessaire d'effectuer un recuit à haute température (au-dessus de 700°C sous atmosphère d'azote) [Nak-92] pour les couches réalisées en EPVOM en raison de la passivation du Mg par l'hydrogène et de la nécessité de dissocier les complexes Mg-H formés lors de la croissance. [Nak-97] Un autre avantage de l'EJM est la température de croissance, de l'ordre de 800°C alors que des températures proches de 1100°C sont utilisées en EPVOM, ce qui peut conduire à une dégradation de l'alliage (In,Ga)N – utilisé pour faire les puits quantiques – dont la température de croissance est beaucoup plus faible, c.-à-d. entre 500 et 700°C, en raison de la faible énergie de liaison In-N.

Habituellement, les couches de GaN dopées Mg (GaN:Mg) présentent une concentration de porteurs (trous) relativement faible et typiquement limitée à des valeurs situées autour de $1 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$. [Ven-02] Cette limite a plusieurs origines, en particulier l'énergie d'ionisation E_a du Mg de l'ordre de 160-230 meV, [Ler-99],[Oku-16] mais également la présence de défauts compensateurs actifs au-delà d'une concentration en atomes de Mg supérieure à $2 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ tels que lacunes d'azote, [Obl-98] défauts ponctuels, [Wal-04] domaines d'inversion de polarité et défauts pyramidaux [Ven-02] ou encore complexes lacunaires gallium-azote. [Ued-16] Ainsi, les meilleurs résultats publiés entre les années 1990 et 2010 avaient été montrés par EPVOM dans l'équipe de S. Nakamura au sein de Nichia Chemical Industries dès 1991, avec les caractéristiques suivantes : une concentration en trous p égale à $3 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$, une mobilité μ de $9 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$, et une résistivité ρ de $0,2 \Omega \text{ cm}$. [Nak-91]

Dans le cadre de travaux menés par Amélie Dussaigne (voir partie II.3.1 p.16), nous avons fait une étude intensive des paramètres de croissance (en particulier de la température de

croissance) afin d'améliorer les propriétés électriques du GaN dopé Mg dont les caractéristiques au début de l'étude étaient typiquement de $p = 2.10^{17}/\text{cm}^3$, $\mu = 6\text{cm}^2/(\text{Vs})$, et $\rho = 4,5\Omega\text{cm}$. En diminuant la température de croissance, c.-à-d. de 800°C à 740°C , nous avons montré que la concentration en atomes de Mg, déterminée par SIMS (spectrométrie de masse à ionisation secondaire), variait faiblement de $4,5.10^{19}$ à $3.10^{19}\text{at}/\text{cm}^3$. Nous avons interprété ce résultat par une accumulation du Mg en surface, du fait de la plus faible température de croissance, qui sature les sites Ga vacants et conduit à une concentration presque constante d'atomes de Mg. Par contre, la concentration en hydrogène (liée à l'utilisation de l'ammoniac NH_3 comme source d'azote) diminue de $7.10^{18}\text{at}/\text{cm}^3$ à $1.10^{18}\text{at}/\text{cm}^3$ alors que la concentration en trous p augmente de 2.10^{17}cm^{-3} à 1.10^{18}cm^{-3} . La diminution de la concentration en hydrogène peut s'expliquer par le fait qu'à des températures inférieures à 800°C , l'efficacité de craquage de l'ammoniac¹² est plus faible et la quantité d'hydrogène à la surface du substrat moins grande. Par conséquent, l'augmentation de la concentration en trous s'explique par le fait que les atomes de Mg peuvent utiliser des sites libérés par l'hydrogène pour s'incorporer, ou bien, l'hydrogène étant moins présent, il ne peut plus jouer le rôle de compensateur des accepteurs Mg. En utilisant une température de croissance de 740°C , les résultats d'effet Hall de couches de GaN:Mg ont donné les valeurs suivantes : $\mu \sim 9\text{cm}^2/(\text{Vs})$, $\rho \sim 0,75\Omega\text{cm}$ et $p \sim 1.10^{18}\text{cm}^{-3}$. [Dus-08]

Dans le prolongement de cette étude, nous avons cherché à améliorer les résultats obtenus à basse température de croissance. Cette étude a été initiée dans le cadre d'un stage ingénieur (V. Joseph, INSA Toulouse) et poursuivie dans le cadre de deux contrats post-doctoraux (R. Tauk et S. Brochen). Ainsi, nous avons déterminé les caractéristiques électriques des couches de GaN dopées Mg épitaxiées dans différentes conditions de croissance, c.-à-d. en fonction du flux (Φ) de Mg (Φ_{Mg} compris entre 1.10^{-10}Torr et 3.10^{-9}Torr) et de la température de croissance (comprise entre 700 - 750°C). En augmentant progressivement le flux de Mg, nous avons pu obtenir des concentrations de Mg dans les couches de GaN:Mg comprises entre $6.10^{17}\text{at.cm}^{-3}$ et $2.10^{20}\text{at.cm}^{-3}$. Il est important de noter que la concentration de $2.10^{20}\text{at.cm}^{-3}$ de Mg est proche de la valeur de concentration volumique pour laquelle une inversion de la polarité d'une couche de GaN dopée Mg est observée en EJM : ainsi, pour $[\text{Mg}] \sim 3.10^{20}\text{at.cm}^{-3}$, la couche initiale de GaN de polarité Ga devient alors de polarité N via la formation de parois d'inversion de domaine. [Pez-04] Ces inversions de domaine dégradent les propriétés structurales du GaN et doivent donc être évitées pour les applications optoélectroniques.

D'autre part, en optimisant la température de croissance, entre 720 - 740°C , nous avons pu minimiser la compensation des accepteurs dans les couches, et obtenir une concentration effective de dopants $N_A - N_D$ – soit la différence entre la concentration d'accepteurs et de donneurs mesurée par capacité-tension $C(V)$ – proche de la valeur limite correspondant à la concentration en atomes de Mg ($[\text{Mg}]$) (**figure 1.20(a)**). L'efficacité de dopage du Mg se situe entre 70 et 90% , sauf pour l'échantillon dopé avec une concentration $[\text{Mg}]$ égale à $2.10^{20}\text{at.cm}^{-3}$ pour lequel une concentration $N_A - N_D$ égale à 8.10^{17}cm^{-3} est mesurée. [Bro-13] Cette diminution abrupte dans la couche la plus fortement dopée résulte de la compensation des accepteurs et indique que des défauts de type donneurs, attribués à des lacunes d'azote ou défauts ponctuels, [Obi-98],[Wal-04] sont présents dans la couche et que leur création est favorisée pour des flux élevés de Mg (typiquement supérieurs à 2.10^{-9}Torr). La variation de la concentration en trous p en fonction de la concentration en accepteurs N_A a alors été modélisée et S. Brochen a montré que l'énergie d'ionisation de l'accepteur E_A variait (diminuait) en fonction de la concentration en accepteur N_A (proportionnellement à $N_A^{1/3}$) avec une valeur d'énergie d'ionisation de l'accepteur aux faibles concentrations ($[\text{Mg}] \sim 10^{18}\text{cm}^{-3}$) égale à $245 \pm 25\text{meV}$ et de l'ordre de $80 \pm 20\text{meV}$ pour les très fortes concentrations ($[\text{Mg}] \sim 10^{20}\text{cm}^{-3}$). [Bro-13] Cette étude a permis de déterminer une fenêtre de

¹² L'azote utilisé pour la croissance du GaN provient de la décomposition pyrolytique (craquage) de la molécule NH_3 sur la surface de croissance. [Mes-98]

croissance pour l'obtention de couches GaN:Mg fortement dopées en fonction de la température de Mg (**figure 1.20(b)**). Ainsi, cette optimisation conduit aux caractéristiques électriques, déterminées par effet Hall à température ambiante, suivantes : une résistivité $\rho \sim 0,4 \pm 0,1 \Omega \text{cm}$, une densité de trous $p \sim 8.10^{18} \pm 2.10^{18} \text{cm}^{-3}$ et une mobilité $\mu \sim 3 \pm 2 \text{cm}^2/(\text{Vs})$.

En conclusion, les potentialités de l'épithaxie par jets moléculaires pour le dopage de type *p* du GaN ont clairement été démontrées au cours de cette étude, en réalisant des couches présentant des caractéristiques électriques à l'état de l'art. **Ces résultats nous ont conduit à développer un nouveau type de cellule (à vanne) pour le Mg, en collaboration avec la société RIBER, et à poursuivre l'étude des propriétés de transport dans les matériaux (Al,Ga)N, en collaboration avec le laboratoire L2C, dans le cadre du projet ANR NANOGANUV.**¹³

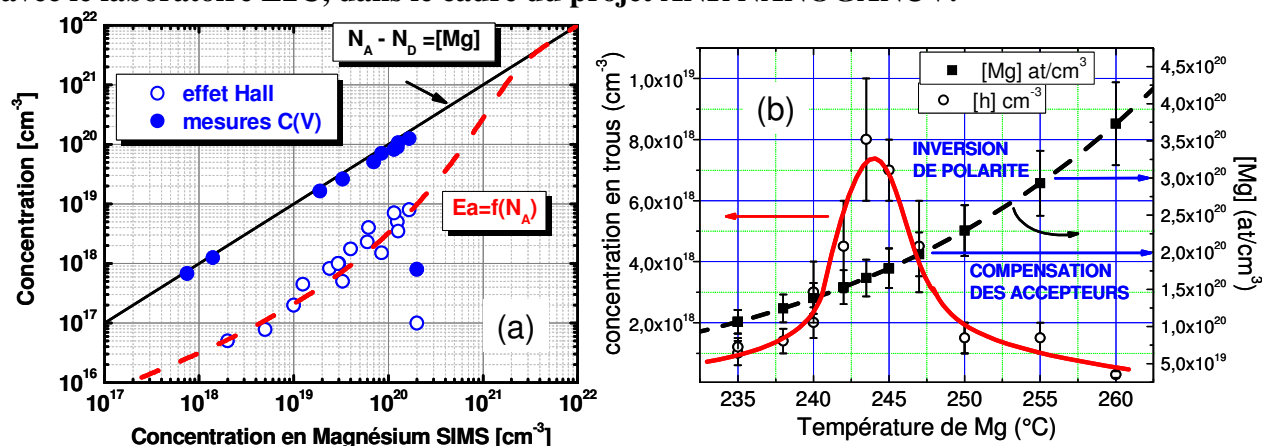


Figure 1.20 – (a) Concentration effective en dopants $N_A - N_D$ (cercles pleins) et densité de trous à température ambiante (cercles vides) en fonction de la concentration en magnésium mesurée par SIMS. La droite en trait plein correspond à une activation en accepteurs de 100% (égale à $[\text{Mg}]$). L'ajustement de la variation de la densité de trous en fonction de la concentration en accepteurs $N_A = [\text{Mg}]$ est représentée par la ligne en pointillés qui tient compte de la variation de l'énergie d'ionisation de l'accepteur en fonction de la concentration d'accepteurs.^[Bro-13] (b) Variation de la densité de trous (cercles vides et courbe en trait plein) et de la concentration en magnésium (carrés pleins et ligne en pointillés) en fonction de la température de la cellule de Mg.

II.6. Hétéro-épithaxie de GaN sur templates de ZnO sur saphir

Cette thématique a été développée au sein de l'équipe avec Jean-Michel Chauveau. **L'objectif était d'étudier les potentialités du système GaN/ZnO pour la réalisation de structures non polaires.** En effet, les dispositifs à base de GaN sont, quasiment tous, épithaxiés sur le plan (0001) et selon la direction de croissance [0001]. La structure wurtzite des nitrures présente une polarisation spontanée (du fait de la non coïncidence entre les barycentres des charges positives et négatives) et piézoélectrique (induite par les contraintes) très élevée suivant l'axe [0001] (voir chapitre II partie I.3. p.39). Comme décrit précédemment dans l'étude des nanostructures GaN/(Al,Ga)N, le champ électrique peut atteindre plusieurs centaines voire milliers de kV/cm. D'un point de vue des propriétés optoélectroniques, il a des conséquences néfastes sur l'intensité de photoluminescence des puits/boîtes quantiques et le fonctionnement des diodes électroluminescentes (LEDs) en réduisant la force d'oscillateur des paires électron-trou dans les puits quantiques et en déplaçant les transitions radiatives vers les grandes longueurs d'onde. Pour les LEDs émettant dans l'ultra-violet par exemple, il serait très bénéfique de supprimer cette

¹³ Ce contrat, dont j'assure la coordination depuis janvier 2015, est un projet collaboratif en partenariat public-privé avec la société RIBER SA (Bezons, 95), et les laboratoires Charles Coulomb - L2C (Montpellier, 34), l'Institut de Physique de Nice - INΦNI (Nice, 06) et l'Institut des Nano-Sciences de Paris - INSP (Paris, 75).

polarisation, comme nous le présenterons dans le second chapitre de ce manuscrit. L'épitaxie de nitrures suivant un axe non polaire, en bénéficiant des structures non polaires de ZnO développées par J.-M. Chauveau, apparaissait comme une approche originale que nous avons développée.

Les structures à base de ZnO, épitaxiées sur des substrats saphir plan r ($1\bar{1}02$) par EJM, permettent d'obtenir des couches non polaires orientées selon le plan a ($11\bar{2}0$). L'orientation des couches épitaxiales a été déterminée par diffraction de faisceau d'électrons convergent (CBED en anglais) : selon la direction de croissance, il a été trouvé que $[1\bar{1}02]_{\text{saphir}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{ZnO}}$ et dans le plan de croissance, les relations sont $[11\bar{2}0]_{\text{saphir}} \parallel [1\bar{1}00]_{\text{ZnO}}$ et $[1\bar{1}01]_{\text{saphir}} \parallel [0001]_{\text{ZnO}}$.^{[Cha-07],[Ven-09]}

En particulier, de faibles rugosités de surface de quelques nm pour des surfaces de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ sont observées en utilisant des alliages (Zn,Co)O et (Zn,Mg)O.^[Cha-07, Cha-08] De plus, les paramètres de maille du ZnO et du GaN selon le plan a étant proches ($5,2069\text{\AA}$ et $5,629\text{\AA}$ pour ZnO ; $5,185\text{\AA}$ et $5,524\text{\AA}$ pour GaN), nous avons cherché dans un premier temps à démontrer la faisabilité et le concept d'hétéro-épitaxie GaN/ZnO. Les propriétés cristallines caractéristiques déterminées par TEM de couches de ZnO/saphir et de GaN/ZnO/saphir sont présentées dans le **tableau 1.2**. On observe une densité de défauts similaires entre le GaN épitaxié et la couche tampon de ZnO. De plus, la morphologie du GaN reproduit la morphologie de la couche de ZnO, permettant d'obtenir des surfaces de faibles rugosités (**figure 1.22**) et confirmant les potentialités de l'hétéro-épitaxie de GaN/ZnO pour la réalisation d'hétérostructures non polaires.

Structure	Défauts structuraux	Densité
ZnO (11-20)/saphir (1-102)	Fautes d'empilement basales	$1 - 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$
	Dislocations	$4 - 7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$
	Fautes d'empilement prismatiques	aucune
GaN (11-20)/ZnO (11-20) /saphir (1-102)	Fautes d'empilement basales	$2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$
	Dislocations	$5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$
	Fautes d'empilement prismatiques	$2 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$

Tableau 1.2 – Densités de défauts de couches épitaxiées non polaires ($11\bar{2}0$) de ZnO/saphir et de GaN/ZnO/saphir mesurées par microscopie électronique en transmission, d'après [Ven-09].

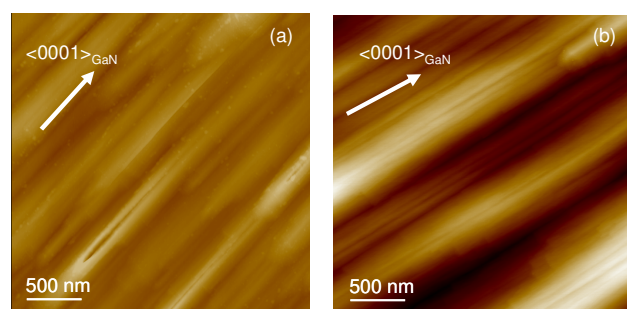


Figure 1.22 – Images de microscopie à force atomique de surfaces de GaN épitaxiées sur ZnO : (a) pour une couche de 100 nm d'épaisseur et (b) pour une couche de 1 μm d'épaisseur. La rugosité de surface de l'ordre de quelques nanomètres et la morphologie caractérisée par des lattes allongées selon la direction $\langle 0001 \rangle$ reproduisent la rugosité et la morphologie des templates ZnO.

Suite à ces résultats, obtenus dans le cadre de deux stages de master 2^{ème} année (S. El Kazzi, Univ. Toulouse, et G. Sophia, Ecole Polytechnique, Palaiseau), des structures GaN/(Al,Ga)N non polaires ont été étudiées en utilisant de telles couches tremplins de ZnO non polaires ($11\bar{2}0$), dans le cadre de la thèse de Yuanyang XIA, dont j'ai assuré la co-direction.^[Xia-13] Ces structures ont été principalement caractérisées par diffraction de rayons X (DRX), AFM et PL. La **figure 1.23** montre les différents pics de diffraction obtenus lors d'un balayage $2\theta/\omega$ qui permet d'identifier les différentes phases cristallographiques présentes dans un tremplin de GaN/ZnO/saphir. Sur cette figure, seuls les pics de diffraction correspondant au substrat saphir ($1\bar{1}02$), au tremplin ZnO et à la couche GaN orientées ($11\bar{2}0$) sont observés : cela confirme que

les hétérostructures à base de GaN reproduisent la même orientation que les couches tremplins de ZnO et donc que le plan de croissance est le plan a ($11\bar{2}0$).

Afin d'étudier les propriétés optiques des hétérostructures non polaires, nous avons réalisé une série d'échantillons à multi-puits quantiques (PQs) GaN/Al_{0,2}Ga_{0,8}N en faisant varier l'épaisseur des puits quantiques de 0,5 à 7nm. Les structures sont constituées de trois PQs identiques (**figure 1.24(a)**). Dans ce cas, les tremplins ont été réalisés avec l'alliage Zn_{1-x}Mg_xO (avec $x \sim 0,26$) qui nous a permis d'obtenir, d'une part, des surfaces avec des rugosités plus faibles que ZnO (typiquement de l'ordre de 2nm au lieu de 8nm pour des surfaces de 25μm²) et, d'autre part, un désaccord du paramètre de maille avec GaN suivant la direction $\langle 0001 \rangle$ proche de 0%.

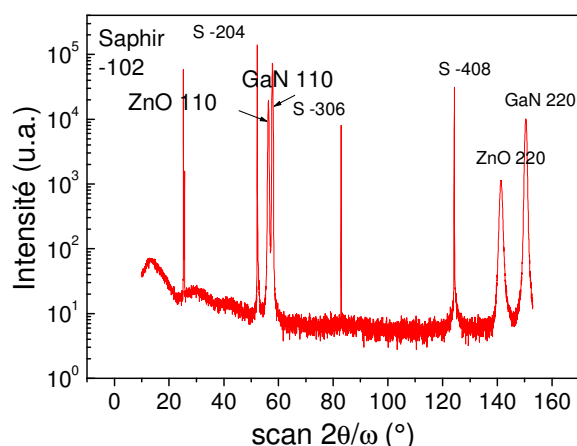


Figure 1.23 – Scan 2θ/ω obtenu par diffraction de rayons X d'une couche de GaN ($11\bar{2}0$) épitaxiée sur un tremplin de ZnO réalisé sur un substrat de saphir orienté selon le plan ($1\bar{1}02$).

Les spectres de PL obtenus à 14K sont présentés sur la **figure 1.24(b)** en fonction de l'épaisseur des PQs. Les spectres sont tous dominés par une composante associée aux multi-PQs qui se décale vers les hautes énergies lorsque l'épaisseur des PQs diminue. Un second pic situé à plus haute énergie (3,8 eV) vient de l'émission de la barrière Al_{0,2}Ga_{0,8}N. Comme attendu pour des structures épitaxiées suivant l'orientation non polaire ($11\bar{2}0$), l'énergie des PQs reste supérieure à l'énergie de bande interdite du GaN quelle que soit l'épaisseur déposée. Les valeurs des énergies de PL liées à la transition fondamentale des multi-PQs non-polaires GaN/Al_{0,2}Ga_{0,8}N ($11\bar{2}0$) sont rapportées sur la **figure 1.25** et comparées aux énergies de PQs polaires similaires GaN/Al_{0,2}Ga_{0,8}N (0001) réalisés précédemment au CRHEA.^[Gra-99] Alors que dans ce dernier cas, les énergies mesurées par PL sont situées en-dessous de l'énergie de bande interdite du GaN pour des épaisseurs supérieures à 3nm en raison du champ électrique interne et de l'effet Stark quantique associé, la variation de l'énergie de transition fondamentale des multi-PQs non-polaires suit la variation obtenue par la quantification en énergie de puits quantiques rectangulaires dont les énergies des barrières de potentiel correspondent au couple GaN/Al_{0,2}Ga_{0,8}N. **Ce résultat a mis en évidence l'absence de champ électrique interne dans la série de puits quantiques réalisés.**^[Xia-11]

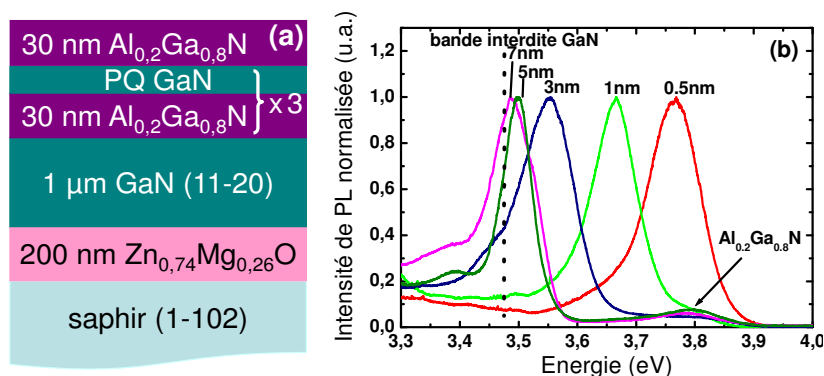


Figure 1.24 – (a) Schéma des hétérostructures GaN/Al_{0,2}Ga_{0,8}N à puits quantiques (PQs) épitaxiées sur tremplins Zn_{0,74}Mg_{0,26}O ($11\bar{2}0$); (b) Spectres de PL à 14K de PQs de GaN ($11\bar{2}0$) en fonction de leur épaisseur. La ligne en pointillés indique l'énergie de bande interdite du GaN ($11\bar{2}0$).^[Xia-11]

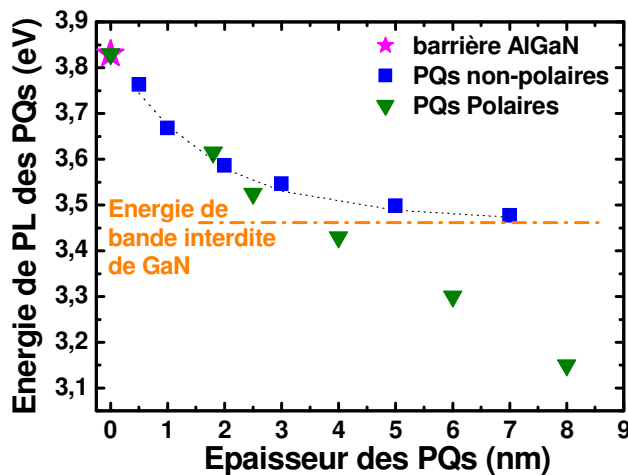


Figure 1.25 – Energie d’émission des multi-puits quantiques (PQs) GaN/Al_{0,2}Ga_{0,8}N (11 $\bar{2}$ 0) en fonction de l’épaisseur des PQs, d’après [Xia-11]. Les carrés représentent les transitions excitoniques pour les PQs non-polaires qui sont comparées avec les énergies de PQs polaires (0001) épitaxiés sur saphir d’après la référence [Gra-99]. L’énergie de bande interdite du GaN est indiquée par une ligne en pointillés.

Ces résultats ont montré les potentialités de l’approche GaN/ZnO en travaillant par épitaxie par jets moléculaires dans des conditions de croissance permettant d’obtenir des couches lisses reproduisant la morphologie du ZnO ainsi que son orientation cristalline, ce qui est particulièrement intéressant pour l’obtention de couches d’orientation non polaire telle que (11 $\bar{2}$ 0). De plus, nous avons démontré la possibilité de réaliser des hétérostructures à puits quantiques GaN/(Al,Ga)N non polaires, c.-à-d. sans champ électrique interne, émettant dans l’ultra-violet entre 330nm (3,75eV) et 360nm (3,45eV).

III. Conclusion

Mon parcours initial dans la recherche, axé sur l’étude de différentes familles de matériaux semi-conducteurs (Si, InAs, InP, GaN) lors de mes travaux de doctorat et contrats post-doctoraux, s’est orienté sur la fabrication et la caractérisation d’hétérostructures en vue de la réalisation de composants pour la micro- et/ou l’opto-électronique. Je me suis particulièrement intéressé à la fabrication, principalement par épitaxie par jets moléculaires (EJM), d’objets dits de « basse dimensionnalité » (puits, fils et boîtes quantiques), et à leur intégration dans différents dispositifs (mémoires, lasers, photodétecteurs, diodes électroluminescentes).

C’est ainsi que mon activité au CRHEA a débuté au sein de l’équipe EJM et se poursuit à présent dans l’équipe OPTO. Mon activité a pour cadre la physique de la croissance des matériaux nitrures d’éléments III par EJM et les différents projets dans lesquels j’ai eu l’opportunité d’intervenir au cours de mes premières années (diodes électroluminescentes, boîtes quantiques, dopage, détecteurs ultra-violet, guides optiques) m’ont conduit à développer des activités centrées sur les thématiques suivantes: **les nanostructures, les hétérostructures à champ électrique interne réduit et les diodes électroluminescentes**. Les principaux résultats obtenus au cours de ces différents projets (entre 2011 et 2016) sont développés dans le prochain chapitre de ce mémoire.

Chapitre 2. Hétérostructures nitrures d'éléments III réalisées par épitaxie par jets moléculaires et application aux diodes électroluminescentes

SOMMAIRE

I. Introduction.....	36
• I.1. Les nitrures pour les applications aux diodes électroluminescentes.....	36
• I.2. Croissance hétéro-épitaxiale.....	38
• I.3. Structure cristalline et polarisation	39
• I.4. Voies proposées en vue de la réalisation de dispositifs optoélectroniques.....	43
II. Les nanostructures GaN pour une émission dans l'ultra-violet.....	44
• II.1. Contexte.....	44
• II.2. Nanostructures : boîtes et fils quantiques	47
II.2.1. Conditions expérimentales et procédé de fabrication des nanostructures	47
II.2.2. Nanostructures polaires et semi-polaires	51
• II.3. Propriétés optiques et potentiel des nanostructures GaN pour l'UV	54
II.3.1. Photoluminescence des « petites » boîtes quantiques GaN (0001)	55
II.3.2. Photoluminescence des boîtes et fils quantiques GaN (11 $\bar{2}$ 2)	57
III. Hétéro-épitaxie de nitrure de gallium sur substrats d'oxyde de zinc	60
• III.1. Contexte.....	60
• III.2. Hétérostructures polaires GaN/ZnO.....	62
III.2.1. Contrôle de la polarité du GaN.....	62
III.2.2. Propriétés structurales et optiques de GaN/ZnO polarité Ga et polarité N	63
• III.3. Hétérostructures non-polaires à base de GaN plan a et plan m	64
IV. Diodes électroluminescentes.....	67
• IV.1. LEDs UV à boîtes quantiques.....	67
IV.1.1. LEDs GaN/Al _{0,5} Ga _{0,5} N (0001).....	67
IV.1.2. LEDs GaN/Al _{0,5} Ga _{0,5} N (11 $\bar{2}$ 2).....	71
• IV.2. Intégration de nitrures sur substrats ZnO pour composants.....	72

IV.2.1. LEDs (In,Ga)N/GaN (0001).....	72
IV.2.2. Limitations de l'approche et perspectives.....	73
V. Conclusion.....	75

I. Introduction

I.1. Les nitrures pour les applications aux diodes électroluminescentes

Les matériaux à base de nitrure de gallium (GaN) représentent le 2nd marché de l'industrie des semi-conducteurs après le silicium,¹ et connaissent depuis une vingtaine d'années une très forte croissance, avec une valeur du marché des composants GaN évaluée à 480 millions USD en 2014 et un marché prévisionnel estimé à 1315 millions USD pour 2021.² De fait, une grande partie de l'activité R&D des nitrures est étroitement liée aux applications dans les domaines à fort potentiel d'exploitation qui regroupent : les semi-conducteurs de puissance, les dispositifs radio-fréquence et les composants opto-électroniques (principalement les diodes électroluminescentes).

Comme introduit dans le chapitre précédent, mes travaux de recherche sont centrés sur la fabrication d'hétérostructures en vue d'applications optoélectroniques. A partir de 2011, mon activité s'est principalement focalisée sur trois thématiques connexes et complémentaires, dont les principaux résultats seront détaillés dans la suite de ce chapitre. Ces thématiques sont : **les nanostructures, l'hétéro-épitaxie sur oxyde de zinc et les diodes électroluminescentes (LEDs)**. L'application aux LEDs, orientée dans les domaines des courtes longueurs d'onde ($\leq 360\text{nm}$) et des grandes longueurs d'onde ($\geq 500\text{nm}$), a été motivée à la fois par leurs performances limitées dans ces domaines spectraux (**figure 2.1(a)**) ainsi que par le nombre important d'applications potentielles (éclairage, technologie Li-Fi, dermatologie, purification de l'air et de l'eau, etc), en particulier dans le domaine émergent de l'ultra-violet (UV) (**figure 2.1(b)**).

Cependant, pour espérer représenter à moyen terme une part significative du marché, les technologies LEDs développées nécessitent de combiner forte efficacité et coût réduit.

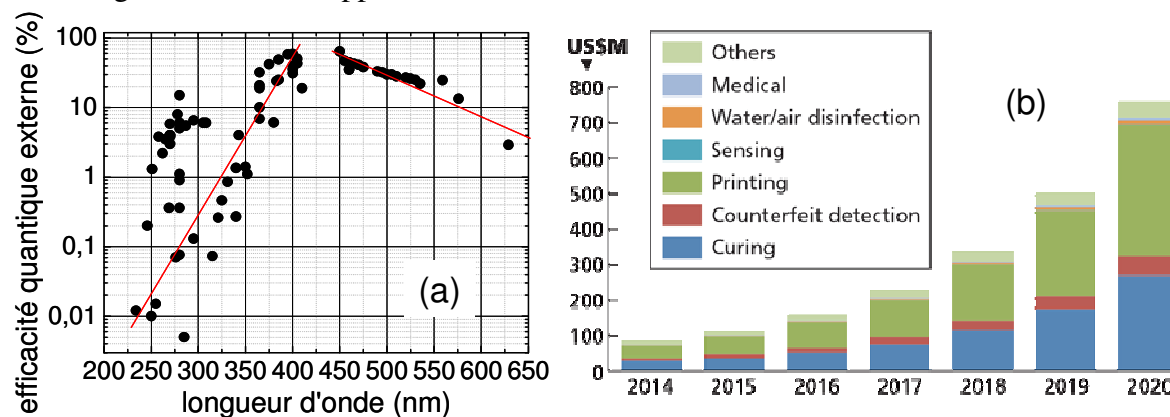


Figure 2.1 – (a) Efficacité quantique externe (EQE) des LEDs nitrures d'éléments III en fonction de la longueur d'onde d'émission : les points représentent les valeurs données dans la littérature, et les deux segments indiquent les tendances observées pour les LEDs émettant à plus courte et à plus grande longueur d'onde par rapport aux LEDs émettant dans le bleu (450nm) et le violet (400nm) pour lesquelles les valeurs d'EQE sont les plus élevées (courtoisie de J.-Y. Duboz). (b) Principaux domaines d'application des LEDs UV et prévisions de l'évolution du marché jusqu'en 2020.³

¹ Pour donner un ordre de grandeur, le marché global de l'industrie des semi-conducteurs a atteint une valeur de 335 milliards USD en 2015 (https://www.semiconductors.org/news/2016/02/01/global_sales_report_2015/global_semiconductor_sales_top_335_billion_in_2015/), et le marché global du GaN (incluant les secteurs des LEDs, RF, Puissance et laser) a été estimé à 16 milliards USD en 2016, et devrait atteindre les 20 milliards USD en 2020 (<http://electroiq.com/blog/2017/08/what-is-the-status-of-iii-n-technology/>).

² Voir l'article sur le lien : http://www.semiconductor-today.com/news_items/2015/jul/transparency_280715.shtml.

³ Voir l'article sur le lien : <http://www.ledsmagazine.com/articles/print/volume-12/issue-11/features/strategically-speaking/emerging-applications-for-uv-leds-drive-broad-interest.html>.

Une figure de mérite couramment utilisée d'une LED est son **rendement quantique externe (η_{ext})**, qui est le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre d'électrons injectés. Ce rendement peut se déterminer à l'aide des relations suivantes :

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{P_{\text{opt}}}{hc/\lambda} \cdot \frac{e}{I} = \eta_{\text{inj}} \cdot \eta_{\text{int}} \cdot \eta_{\text{extract}} \quad (2.1)$$

avec P_{opt} la puissance mesurée en sortie de la LED, λ la longueur d'onde émise, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, e la charge de l'électron et I le courant injecté dans la LED. **Ce rendement se définit également comme le produit du rendement d'injection (η_{inj}) par le rendement quantique interne (η_{int}) et le rendement d'extraction (η_{extract}).** η_{inj} représente la proportion d'électrons parcourant le dispositif qui sont effectivement injectés dans la région active de la LED (en général constituée de puits quantiques), η_{int} définit le rapport entre le nombre de photons émis de la région active sur le nombre d'électrons injectés dans celle-ci et η_{extract} définit le rapport entre le nombre de photons extraits de la LED sur le nombre de photons créés. [Dam-06]

D'après la relation (2.1), la chute de η_{ext} est donc la conséquence d'une diminution d'un ou de plusieurs des rendements définis ci-dessus. Les principaux paramètres à l'origine de ce comportement peuvent être les suivants :

1) **le rendement d'injection η_{inj} rend compte du nombre d'électrons injectés dans la zone active par rapport au courant appliqué à la LED.** L'existence de courants de fuite importants, ou bien une résistance série élevée vont conduire à une quantité plus ou moins grande d'électrons qui ne seront pas injectés dans la zone active, donc à une diminution du rendement d'injection η_{inj} .

2) par définition, **le rendement quantique interne η_{int} rend compte de la « qualité » des matériaux semi-conducteurs** (c.-à-d. des propriétés structurales, en particulier de la densité de défauts non-radiatifs, et des propriétés optiques qui dépendent des matériaux utilisés ainsi que du dessin de la structure). Les phénomènes de recombinaison dans la région active de la LED sont alors déterminés par le rapport entre la durée de vie radiative (τ_{rad}) et la durée de vie non radiative

(τ_{nrad}), selon la relation : $\eta_{\text{int}} = \frac{1}{1 + \tau_{\text{rad}}/\tau_{\text{nrad}}} \cdot \tau_{\text{rad}}$ caractérise les recombinaisons radiatives

(recombinaison excitonique et émission d'un photon) et τ_{nrad} les recombinaisons non radiatives (dues à des dislocations, défauts ponctuels, impuretés...). Par conséquent, plus le rapport $\tau_{\text{rad}}/\tau_{\text{nrad}}$

tend vers 0, plus le rendement quantique interne est élevé. Au contraire, dans le cas d'une hétéro-structure constituée de matériaux présentant de fortes densités de défauts, les durées de vie non radiatives très courtes seront généralement associées à des rendements quantiques internes faibles.

3) **le rendement d'extraction η_{extract} rend compte de la capacité de la LED à extraire un maximum de photons à l'interface semi-conducteur-air.** Les photons créés dans la zone active sont émis de façon aléatoire dans le dispositif (émission spontanée). En se propageant, ces photons peuvent être réabsorbés, ou bien se réfléchir aux interfaces (en particulier semi-conducteur/air), ou encore être émis hors de la LED, ce qui définit l'extraction. Ce rendement dépend directement de l'indice de réfraction du semi-conducteur n_s et de la géométrie de la LED, sachant que la lumière est totalement réfléchiée à l'interface semi-conducteur-air si l'angle d'émission dépasse une valeur critique θ_c , donnée par la loi de Snell-Descartes : $\theta_c = \arcsin(1/n_s)$. Par conséquent, seuls les

photons se trouvant à l'intérieur du cône défini par l'angle θ_c , appelé cône d'extraction, peuvent être extraits dans l'air. Dans le cas du GaN, l'indice n_s est de l'ordre de 2,5, et l'angle θ_c est donc égal à 23,5°. Par conséquent, dans le cas d'une LED émettant par une surface plane (et lisse à l'échelle de la longueur d'onde), la probabilité d'extraction des photons est faible : quand l'émission est isotrope, le rendement d'extraction correspond à la fraction de l'angle solide formé par le cône d'extraction à l'intérieur d'une sphère selon la relation $\eta_{\text{extract}} = 1/2(1 - \cos \theta_c)$, ce qui

donne un rendement d'extraction d'environ 4% seulement (par face) dans le cas d'une LED GaN. Cependant, le rendement le plus pertinent d'une LED est le rendement global (η_{RP}) ou « rendement à la prise » (« wall plug efficiency »), qui correspond au rapport entre la puissance optique émise et la puissance électrique appliquée :

$$\eta_{RP} = \frac{P_{opt}}{P_{elec}} = \frac{P_{opt}}{I_{injection} \cdot V_{appliquée}} \quad (2.2)$$

I.2. Croissance hétéro-épitaxiale

Comme introduit dans le chapitre précédent, l'une des problématiques majeures des matériaux nitrures d'éléments III, et en particulier des matériaux binaires GaN et AlN utilisés comme couches trempins (c.-à-d. comme couches de nucléation et épitaxiées sur des substrats hôtes tels que le silicium et dans une très grande majorité des cas, le saphir) lors de la réalisation des hétérostructures et composants associés, concerne les très fortes densités de dislocations généralement présentes. Elles sont typiquement comprises entre quelques 10^8cm^{-2} et quelques 10^{10}cm^{-2} pour les procédés d'épitaxie « standards », c.-à-d. des procédés monolithiques sans étape technologique supplémentaire ni reprise(s) de croissance, utilisés en épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM) ou en épitaxie par jets moléculaires (EJM). La raison première vient du recours quasi-systématique à l'hétéro-épitaxie, avec l'utilisation principale de trois substrats : le saphir (Al_2O_3), le silicium (Si) et le carbure de silicium (SiC). En fait, ce recours à l'hétéro-épitaxie est avant tout dicté par la faible disponibilité, les petites dimensions et/ou le coût très élevé des substrats massifs (GaN et AlN).⁴ Les principales caractéristiques, avantages et inconvénients, des différents substrats sont les suivantes :

1) **le saphir** est actuellement le substrat le plus couramment utilisé. Les caractéristiques qui le rendent particulièrement adapté à l'épitaxie des matériaux nitrures sont sa forte disponibilité, sa fenêtre de transparence (en particulier dans les domaines visible et UV, son énergie de bande interdite étant d'environ 9eV) et sa stabilité à haute température (supérieure à 1500°C). Un autre atout majeur est qu'il présente l'avantage d'obtenir des structures non contraintes (relaxées) ou en contrainte compressive. Cette caractéristique permet notamment la croissance de couches épaisses (jusqu'à plusieurs dizaines de μm) non fissurées. Cette propriété est fondamentale car la présence de fissures limite très fortement voire interdit la réalisation de dispositifs opto-électroniques (performants) en étant à l'origine de courants de fuite élevés dans la structure qui ne permettent pas l'injection des porteurs dans la zone active du composant. Par contre, le saphir présente également des inconvénients importants qui sont, outre son désaccord de maille élevé et sa différence de structure cristalline (rhomboédrique), sa faible conductivité thermique ($\sim 0,35 \text{W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et son caractère isolant. Ces deux dernières propriétés le rendent inutilisable pour la fabrication de dispositifs à géométrie verticale, et/ou fonctionnant à forte puissance. Par exemple, pour les LEDs de puissance développées pour l'éclairage, il est nécessaire de séparer le saphir de la structure épitaxiale qui constitue la LED, par un procédé laser délicat et coûteux. ^[Dup-08]

2) **les polytypes hexagonaux de SiC** présentent un paramètre de maille (a) dans le plan de base (0001) proche de celui de l'AlN et du GaN (avec un désaccord de l'ordre de 1% et 3,5%, respectivement). De plus, contrairement au saphir, le SiC a une conductivité thermique élevée (de

⁴ Le prix d'un substrat de saphir de 2 pouces (2" soit 5cm de diamètre) est d'environ 40€ (source CRYSTEC GmbH, Berlin, Allemagne), mais une politique commerciale agressive menée par la Chine a très récemment donné lieu à une chute importante des tarifs proposés, qui peuvent être inférieurs à 10€ (source Jiaozuo Commercial FineWin Co., Ltd, Henan, China). Le prix d'un substrat de 2" de GaN et d'AlN se situe respectivement entre 1000-1500€ et 2000-5000€ (sources : Lumilog/Saint-Gobain (Vallauris, France), Ammono S.A. (Varsovie, Pologne), Sumitomo Electric Industries (Osaka, Japan), CrystAl-N (Fürth, Germany), HexaTech (Morrisville, USA). Le prix d'un substrat SiC de 3" (7,5cm de diamètre) est de l'ordre de 800 à 1000€ (source : CREE, Inc., North Carolina, USA).

l'ordre de $4\text{W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et peut être intentionnellement dopé (dopage de type n). Il est donc utilisé pour la réalisation de dispositifs de puissance et/ou à géométrie verticale. Cependant, son coût très élevé par rapport à celui du saphir (typiquement d'un facteur 15 à 20)⁴ est un frein pour les applications « grand public », ce qui limite son développement industriel à des marchés spécifiques.

3) **le Si** connaît un développement important pour l'épitaxie des III-N en raison d'atouts significatifs que sont : sa grande disponibilité, ses grandes surfaces, ses excellentes propriétés cristallines et son très bas coût (de l'ordre de 10€ pour un substrat de 2 pouces). Par contre, il a une structure de type « diamant » et non « wurtzite » (phase thermodynamiquement la plus stable des matériaux nitrures et selon laquelle ont été épitaxiées les hétérostructures décrites dans ce mémoire), ce qui nécessite d'avoir recours à des substrats d'orientations (111) ou (110). Il n'est actuellement pas possible d'obtenir des couches III-N de bonne qualité structurale avec l'orientation (001) qui est l'orientation utilisée dans l'industrie micro-électronique, bien que des progrès importants ont récemment été rapportés,^[Mar-16] et que les investissements en R&D connaissent une hausse significative. Cependant, le Si a comme inconvénient majeur de présenter un désaccord de coefficient de dilatation thermique avec les matériaux III-N qui peut engendrer une contrainte extensive dans les couches à base de GaN et conduire à l'apparition de fissures. La croissance sur Si nécessite alors de faire croître une (ou plusieurs alternances de) couche(s) à base d'AlN et de GaN afin de compenser la contrainte extensive par une contrainte compressive.^[Nat-03] Cette complexité du procédé d'épitaxie, associé à un coût du procédé de fabrication plus élevé par rapport à la croissance sur saphir, représente encore une limite importante à l'utilisation du Si.

Dans ce chapitre, nous présentons deux approches de croissance épitaxiale (selon des procédés excluant toute autre étape technologique supplémentaire) qui visent à palier certaines difficultés liées à l'hétéro-épitaxie : la première concerne la fabrication de nanostructures (boîtes ou fils quantiques) de GaN, et la seconde est basée sur la croissance sur substrat d'oxyde de zinc (ZnO). Dans une dernière partie, nous présentons les résultats obtenus sur des LEDs, principale application (et véhicule de test et de validation) des approches développées.

I.3. Structure cristalline et polarisation

Les nitrures d'éléments III (GaN, AlN, InN) ont la propriété de pouvoir cristalliser dans la phase blende de zinc ou wurtzite. La phase thermodynamiquement stable, dans laquelle les structures présentées dans ce travail ont été réalisées, est la wurtzite et jusqu'à présent tous les dispositifs commercialisés sont de phase wurtzite. Il s'agit d'une structure hexagonale constituée de deux sous-réseaux hexagonaux compacts occupés par des atomes d'espèces différentes : un sous-réseau occupé par les éléments III (cations) et l'autre sous-réseau occupé par les éléments V (anions, l'azote), ces deux sous-réseaux étant décalés de $b = (3/8).c$ dans la structure wurtzite idéale, dont les paramètres de maille a et c sont représentés sur la **figure 2.2(a)**. Chaque atome possède quatre plus proches voisins situés aux sommets d'un tétraèdre (**figure 2.2(b)**).

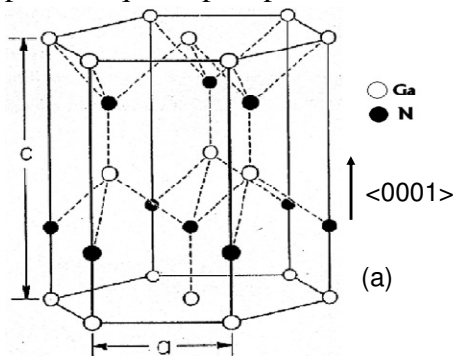


Figure 2.2 – (a) Maille de la structure wurtzite de GaN et représentation des paramètres de maille : a correspondant au paramètre dans le plan (0001) et c au paramètre selon l'axe $\langle 0001 \rangle$ et équivalent à deux monocouches moléculaires. (b) Atome (Ga) entouré de ses quatre plus proches voisins (atomes N), situés aux sommets d'un tétraèdre.

Un point fondamental est que l'axe $\langle 0001 \rangle$ (appelé également axe c) est un axe **polaire**, qui ne coïncide avec aucun autre axe du cristal par des opérations de symétrie. Par

convention, le sens positif selon cette direction (+c ou [0001]) est défini comme allant d'un cation (élément III) vers un atome d'azote (anion). Ainsi, un cristal dont la croissance se fait dans la direction [0001] est de polarité cation (Ga, Al ou In) et il est de polarité anion (N) si la croissance se fait dans la direction [000 $\bar{1}$]. L'existence de cet axe polaire peut entraîner la présence d'une polarisation macroscopique dans le cristal massif, même en l'absence de contrainte, définie sous le terme de polarisation spontanée ($\vec{P}^{sp}$). L'origine de cette polarisation vient de la non concordance des barycentres des charges positives et négatives dans la structure wurtzite, propriété qui est exacerbée par la non idéalité de la structure wurtzite des matériaux nitrures, ainsi que par l'électronégativité plus importante de l'azote que des éléments III et la forte ionicité des liaisons III-N.^[Ber-97] De plus, une contrainte dans la structure (par exemple dans le cas d'une croissance hétéro-épitaxiale), associée à nouveau au déplacement des barycentres des charges positives et négatives lors de la déformation du tétraèdre, va entraîner l'existence d'une polarisation piézoélectrique reliée à la contrainte dans le matériau par un tenseur d'ordre 3 : $P_i^{pz} = e_{ijk} \sigma_{jk}$ avec P_i^{pz} la composante du vecteur polarisation piézoélectrique suivant la direction i, e_{ijk} le tenseur de rang 3 des coefficients piézoélectriques et σ_{jk} le tenseur de rang 2 des contraintes. La polarisation totale (dans un matériau de structure wurtzite) est alors la somme des polarisations spontanée et piézoélectrique : $\vec{P} = \vec{P}^{pz} + \vec{P}^{sp}$.

Selon la polarité des couches, le sens de l'orientation de la polarisation spontanée va changer par rapport à la direction de croissance : elle est orientée dans le sens contraire à la direction de croissance dans les couches à polarité cation et suivant la direction de croissance dans les couches à polarité azote. Ainsi, **la polarisation spontanée est toujours orientée suivant la direction [000 $\bar{1}$]**. Dans le cas de la polarisation piézoélectrique, le sens va changer selon le signe de la contrainte : pour une couche contrainte en compression, la polarisation est orientée suivant la direction [0001] et elle est orientée suivant la direction [000 $\bar{1}$] pour une couche contrainte en tension.^[Amb-99] Par conséquent, selon les hétérostructures étudiées (quelle que soit la polarité), les deux polarisations vont s'ajouter ou bien se soustraire : **si la couche est en tension, les polarisations spontanée et piézoélectrique sont de même signe, et si la couche est en compression, elles sont de signe opposé.**^[Amb-99]

Pour une hétérostructure, à l'interface entre deux matériaux polaires a et b (par exemple un puits et une barrière), il existe une densité surfacique de charge σ égale à : $\sigma = \vec{n} \cdot (\vec{P}_b - \vec{P}_a)$ avec $\vec{P}_b$ et $\vec{P}_a$ les polarisations totales de chaque côté de l'interface et $\vec{n}$ le vecteur unitaire normal à l'interface. Si l'on se place alors dans le cas d'un puits quantique GaN/(Al,Ga)N épitaxié selon le plan de croissance (0001), on a $\vec{n}$ parallèle à la direction [0001]. Supposons que l'interface est située en $z = 0$, alors le champ électrique F créé par cette densité de charges surfaciques est :

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{(Al,Ga)N} = \frac{\sigma_{GaN/(Al,Ga)N}^{interface}}{2\epsilon_{(Al,Ga)N}\epsilon_0} \quad \text{pour } z > 0 \\ F_{GaN} = -\frac{\sigma_{GaN/(Al,Ga)N}^{interface}}{2\epsilon_{GaN}\epsilon_0} \quad \text{pour } z < 0 \end{array} \right. \quad (2.3)$$

avec ϵ_{GaN} et $\epsilon_{(Al,Ga)N}$ les constantes diélectriques du puits et de la barrière, respectivement, et ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide.

La conservation du vecteur déplacement électrique $\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{F} + \vec{P}$ à l'intérieur de l'hétéro-structure permet alors d'écrire pour chaque interface entre le puits quantique et la barrière : $\vec{D}_{\text{GaN}} = \vec{D}_{(\text{Al,Ga})\text{N}}$, ce qui conduit à la relation suivante :

$$\epsilon_0 \epsilon_{\text{GaN}} F_{\text{GaN}} - \epsilon_0 \epsilon_{(\text{Al,Ga})\text{N}} F_{(\text{Al,Ga})\text{N}} = P_{(\text{Al,Ga})\text{N}} - P_{\text{GaN}} \quad (2.4)$$

Ainsi, dans le cas d'un puits quantique avec des barrières infinies, les champs électriques dans les barrières dus aux charges d'interfaces s'annulent et le champ dans le puits dépend uniquement de la différence de polarisation entre le puits et les barrières (en considérant, par approximation, les constantes diélectriques du puits et de la barrière identiques) :

$$F_{\text{GaN}} = \frac{P_{(\text{Al,Ga})\text{N}} - P_{\text{GaN}}}{\epsilon_{\text{GaN}} \epsilon_0} \quad (2.5)$$

Ce champ électrique va conduire à un effet Stark confiné quantique (ESCQ). Cet effet se caractérise par une inclinaison des bandes de valence et de conduction : cela engendre alors un décalage spatial des fonctions d'onde de l'électron et du trou et une diminution de l'énergie de transition dans le puits quantique (PQ). La transition fondamentale dans un puits quantique GaN/(Al,Ga)N d'épaisseur L_{GaN} soumis à un champ électrique F s'écrit alors comme :

$$E_{e_1-hh_1} = E_g^{\text{GaN}} + e_1 + hh_1 - R_y - eF_{\text{int}} L_{\text{GaN}} \quad (2.6)$$

où e_1 et hh_1 représentent respectivement les niveaux d'énergie de confinement des électrons et des trous dans le puits, E_g^{GaN} est l'énergie de bande interdite du matériau constituant le puits (GaN), R_y est l'énergie de liaison excitonique qui correspond à l'énergie d'interaction coulombienne entre l'électron et le trou, e est la charge de l'électron et $eF_{\text{int}} L_{\text{GaN}}$ le terme responsable de l'inclinaison des bandes et du décalage vers le rouge induit par le champ électrique F_{int} dans le puits.

En fait, la grande majorité des hétéro-structures nitrures sont élaborées selon cette direction [0001]. Or dans une hétérostructure, le champ F_{int} peut atteindre plusieurs centaines voire milliers de kV/cm (**figure 2.3**). Dans ce cas, les propriétés optoélectroniques des hétérostructures sont fortement dépendantes de ce champ qui a souvent des conséquences néfastes sur le fonctionnement des composants : par exemple, dans le cas des LEDs et diodes lasers (LDs), il conduit à une augmentation des durées de vie radiatives et donc généralement à une diminution de l'efficacité radiative dans les puits quantiques ainsi qu'à un décalage des transitions radiatives vers les grandes longueurs d'onde, ^[Mas-10] tel que présenté sur la **figure 2.4** d'après la **relation (2.6)**. De même, pour les dispositifs inter-sous-bandes, ce champ modifie fortement la structure de bande et la position des niveaux d'énergie dans les hétérostructures et nécessite une ingénierie de bande complexe. ^[Bee-13] Ainsi, tant pour les dispositifs interbandes émettant dans le visible aux grandes longueurs d'onde (> 500nm) et dans l'ultra-violet aux courtes longueurs d'onde (< 350nm), que pour les dispositifs inter-sous-bandes (diode à effet tunnel, modulateur électro-optique, photodétecteurs etc.), il serait souhaitable de supprimer cette polarisation.

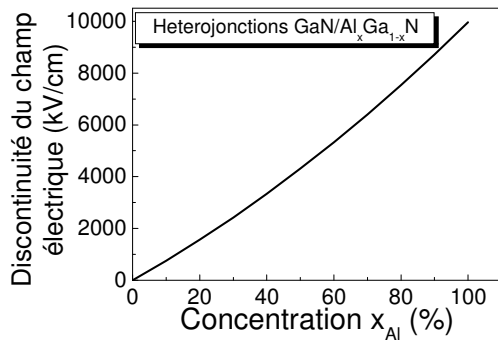


Figure 2.3 – Détermination théorique de la discontinuité du champ électrique dans le cas d'hétérostructures « polaires » GaN/Al_xGa_{1-x}N (0001), en utilisant les valeurs données dans [Amb-02] et en considérant la couche de GaN contrainte sur une couche d'Al_xGa_{1-x}N relaxée (d'après [Ler-14]).

Une solution est alors d'utiliser des orientations différentes de l'orientation (0001) : on parle alors d'orientations « non-polaires » pour les plans

(11 $\bar{2}$ 0) et (1 $\bar{1}$ 00) qui sont perpendiculaires au plan (0001), et « semi-polaires » pour les orientations qui définissent l'ensemble des plans faisant un angle non nul et non orthogonal avec le plan (0001).^{[Tak-00],[Rom-06]} La **figure 2.5** représente schématiquement les plans polaire, non polaires et deux exemples de plans semi-polaires utilisés pour la croissance d'hétérostructures nitrures d'éléments III. Pour les orientations non-polaires, le vecteur polarisation bascule dans le plan de croissance, il est alors parallèle à l'interface entre le puits et la barrière, ce qui entraîne une absence de discontinuités de polarisation (selon la direction [0001]) et par conséquent une suppression du champ électrique interne dans les hétérostructures non-polaires (selon l'axe de croissance). Dans le cas des orientations semi-polaires, la différence de polarisation à l'interface d'une hétérostructure est fortement affectée (outre les coefficients élastiques) par différents paramètres : 1) l'angle d'inclinaison de l'axe c par rapport à l'axe de croissance ; 2) le signe de la contrainte (extensive ou compressive) ; et 3) l'amplitude de la contrainte, fonction de la composition des différentes couches.^{[Big-12],[Rom-06]} Ainsi, comme présenté dans l'exemple ci-dessous (**figure 2.6**) d'une structure (Al,Ga)N/GaN, la différence de polarisation totale à l'interface est fortement dépendante de l'angle d'inclinaison de l'axe c par rapport à l'axe de croissance :^[Rom-06] elle diminue progressivement quand l'axe de croissance s'incline par rapport à l'axe c et s'annule pour un angle proche de 70° par rapport à c (ainsi que pour un angle de 90° correspondant à un plan non-polaire).

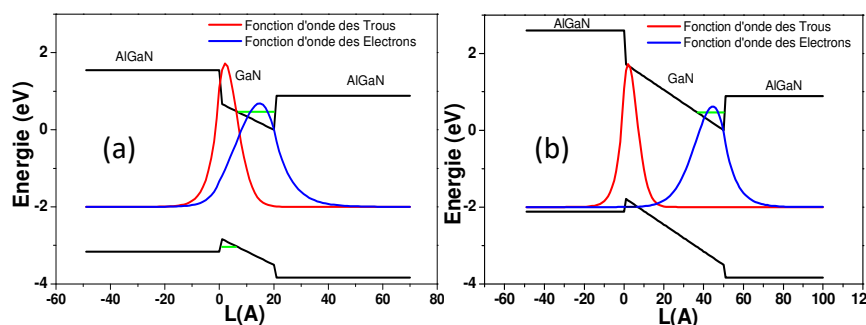


Figure 2.4 – Diagramme de bande, niveau d'énergie fondamental et recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous pour un PQ GaN/Al_{0,5}Ga_{0,5}N (0001), avec des barrières infinies et un champ F_{int} de 3500kV/cm,^{[Bra-09],[Ler-14]} dans le cas d'un PQ d'épaisseur $L=2nm$ (a) et d'épaisseur $L=4nm$ (b). La présence du champ électrique induit une inclinaison des bandes dans le PQ et une séparation des fonctions d'onde qui est d'autant plus importante que l'épaisseur du puits est grande.

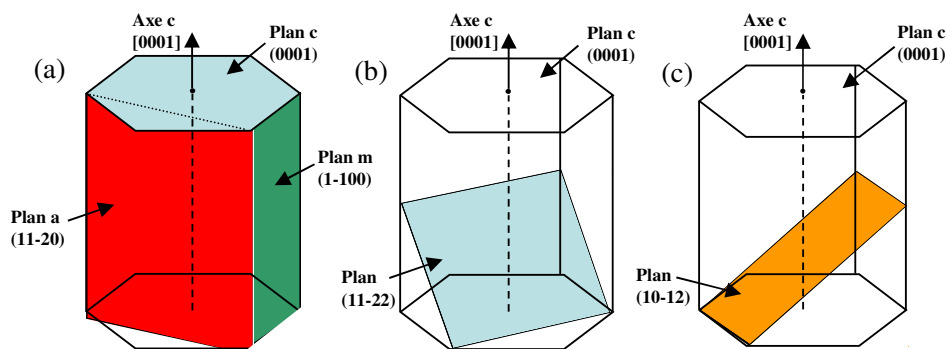


Figure 2.5 – (a) Plan polaire (0001) «c», et plans non-polaires (1-100) «m» et (11 $\bar{2}$ 0) «a» ; (b) plan semi-polaire (11 $\bar{2}$ 2) (famille «plan a») et (c) plan semi-polaire (10-12) (famille «plan m»).

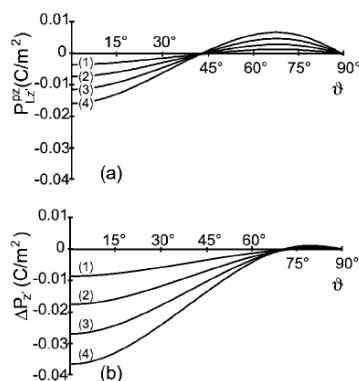


Figure 2.6 – (a) Évolution de la polarisation piézoélectrique et (b) de la différence de polarisation totale de couches d'Al_xGa_{1-x}N/GaN en fonction de l'angle de croissance par rapport à l'axe [0001] et de différentes compositions en aluminium (x) : (1) x=0,1 ; (2) x=0,2 ; (3) x=0,3 et (4) x=0,4.^[Rom-06]

Au début des années 2000, des travaux avaient montré l'intérêt de telles orientations sur les propriétés optiques des hétérostructures nitrures, en réalisant des couches non-polaires sur divers substrats tels que LiAlO_2 ,^[Wal-00] LiGaO_2 ,^[Sch-10] LaAlO_3 ,^[Ho-08] SiC ,^[Zak-05] et saphir.^{[Cra-02],[Ng-02]} Cependant, les fortes densités de défauts structuraux généralement obtenues avec ces substrats entraînaient une forte réduction de l'efficacité radiative des matériaux et dispositifs qui n'était pas compatible avec la réalisation de composants opto-électroniques efficaces. L'obtention de couches avec des densités de défauts fortement réduites avait été rendue possible en utilisant des procédés de fabrication originaux mettant à profit des étapes technologiques de masquage ou de gravure sélective de la surface, notamment au CRHEA.^{[Bou-07],[Mie-10]} Egalement, des structures épitaxiées sur des substrats massifs de GaN avaient démontré les potentialités de l'approche pour des applications optoélectroniques, en éliminant les effets du champ électrique interne, notamment dans le cas de LEDs et LDs épitaxiées sur substrats orientés selon les plans *a* et *m*.^{[Liu-08],[Sch-07]}

I.4. Voies proposées en vue de la réalisation de dispositifs optoélectroniques

Comme présenté succinctement dans le premier chapitre, mon activité de recherche s'est progressivement orientée vers le développement de deux voies possibles visant à adresser quelques-unes des problématiques majeures des hétérostructures nitrures pour l'émission dans la gamme UV-visible : **1) l'utilisation de nanostructures (en particulier les boîtes quantiques)**, dont les efficacités de luminescence obtenues à température ambiante sont typiquement supérieures d'un facteur 10 à 100 aux efficacités obtenues dans des puits quantiques (chapitre I, partie II.4 p.19), et **2) l'utilisation de surfaces non ou semi-polaires**, afin de réduire voire de s'affranchir du champ électrique interne, en particulier dans le cadre de l'hétéro-épitaxie de structures à base de GaN sur substrats (ou couches tremplins) de ZnO (chapitre I, partie II.6 p.28).

Le dénominateur commun à ces approches est l'épitaxie par jets moléculaires (EJM), qui propose des procédés de croissance alternatifs à l'épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques (EPVOM), et s'est progressivement positionnée comme une technologie complémentaire à ce procédé de croissance actuellement utilisé pour l'industrialisation de composants à base de GaN :

- La fabrication de nanostructures de basse dimensionnalité s'adapte parfaitement à l'utilisation de l'EJM car elle utilise : i) la caractérisation *in situ* par diffraction d'électrons de haute énergie sous incidence rasante (RHEED), qui permet de suivre la transition 2D-3D du mode de croissance (voir chapitre I partie II.4.1 p.20) et donc la formation des boîtes ou fils quantiques ; ii) les faibles vitesses de croissance (typiquement de l'ordre de 1Å/s), qui permettent de contrôler les dimensions des nanostructures et donc en particulier leur longueur d'onde d'émission ; iii) la combinaison possible entre deux sources d'azote différentes : une source ammoniac (NH_3) et une source plasma d'azote (N_2). En fait, toutes les structures présentées jusqu'ici ont été réalisées avec une source NH_3 , qui conduit à l'utilisation de conditions de croissance riches N, c.-à-d. que le rapport N/III est supérieur à 1. Cela permet notamment de contrôler la composition des couches $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en ajustant simplement la vitesse de croissance des deux composés binaires AlN et GaN, tel que $x = V_{\text{CR}}(\text{AlN}) / V_{\text{CR}}((\text{Al,Ga})\text{N})$ et $V_{\text{CR}}((\text{Al,Ga})\text{N}) = V_{\text{CR}}(\text{AlN}) + V_{\text{CR}}(\text{GaN})$. **Dans la suite du manuscrit, nous ferons référence à ce procédé de croissance EJM par l'acronyme NH_3 -EJM.** Alors que dans le cas de la croissance avec une source plasma d'azote, les conditions de croissance nécessitent d'utiliser un rapport N/III égal à 1 (conditions stœchiométriques), voire inférieur à 1 (riche métal) lors de la croissance de couches 2D (voir chap. I section I.2.1 p.10). Par contre, comme nous le présenterons dans le cas du GaN/ZnO (ci-dessous) et dans le troisième chapitre, dédié à la présentation de mes projets de recherche, c'est l'utilisation d'une source plasma N_2 qui favorise la transition 2D-3D pendant la croissance de couches d'($\text{Al,Ga})\text{N}$ contraintes, et sur laquelle je me suis appuyé pour fabriquer des boîtes quantiques $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$

émettant dans la gamme UVB-UVC, c.-à-d. à des longueurs d'onde inférieures à 320nm. **Par la suite, nous ferons référence à ce procédé de croissance EJM par l'acronyme PA-EJM.**

- La réalisation d'hétérostructures de GaN sur substrat ZnO par EJM permet de proposer des approches adaptées aux deux principaux facteurs limitant l'utilisation du ZnO pour l'hétéroépitaxie des matériaux nitrures d'éléments III : i) sa faible stabilité thermique par rapport au GaN (les températures de croissance de ZnO se situent autour de 450°C alors que le GaN est épitaxié autour de 1000°C en EPVOM) et ii) les réactions entre l'ammoniac et le ZnO qui peuvent conduire à la décomposition du ZnO (au-dessus de 700°C). Ainsi, l'EJM permet de réaliser des couches de GaN à des températures inférieures à 800°C, voire 600°C par PA-EJM ou en jouant sur le rapport N/III, l'efficacité de craquage de NH₃ (par décomposition pyrolytique sur la surface de croissance) chutant fortement en-dessous de 600°C,^[Mes-98] comme nous le détaillerons par la suite.

- En ce qui concerne les composants, le dopage de type *p* est bien maîtrisé en EJM (avec des concentrations en trous dans GaN pouvant atteindre 10¹⁹cm⁻³, voir chapitre I partie II.5 p.26) et les dopants sont directement actifs après épitaxie, alors qu'il est nécessaire de les activer dans le cas des couches réalisées par EPVOM (via des recuits post-croissance sous azote).

Les principaux résultats obtenus sont décrits dans les deux prochaines parties, et la partie finale de ce chapitre présente les principales performances de LEDs utilisées comme véhicule de test pour la validation des approches proposées.

II. Les nanostructures GaN pour une émission dans l'ultra-violet

II.1. Contexte

Les diodes électroluminescentes (LEDs) bleues-violettes à base d'(In,Ga)N présentent aujourd'hui des rendements quantiques externes qui dépassent 80% (**figure 2.1**).^{5,[Nar-10]} Ces performances sont d'autant plus exceptionnelles que les matériaux nitrures sont en général hétéro-épitaxiés sur des substrats de saphir et présentent des densités de dislocations, qui sont des centres de recombinaisons non-radiatifs, typiquement supérieures à 10⁸cm⁻².

L'origine exacte de cette extrême robustesse des dispositifs nitrures dans cette gamme de longueur d'onde (400–470nm), en particulier les LEDs et lasers (LDs) « Blu-ray » commercialisés depuis une vingtaine d'années, par rapport aux autres matériaux semi-conducteurs III-V tel que GaAs/(Al,Ga)As pour lesquelles les performances se dégradent très rapidement pour des densités de dislocations supérieures à 10³cm⁻² – nécessitant de recourir à l'homoépitaxie –, n'est toujours pas clairement identifiée.⁶ Toutefois, **la localisation dans le plan de croissance des alliages (In,Ga)N, utilisés comme puits quantiques (PQs) dans les LEDs et LDs bleus, est fréquemment mise en avant pour expliquer les rendements quantiques internes (η_{int}) élevés, et est attribuée à des mécanismes de fluctuations d'alliage lors de la croissance épitaxiale de l'(In,Ga)N : ces**

⁵ Ces rendements sont obtenus pour des densités de courant typiquement comprises entre 1 et 20 A.cm⁻². Au-delà, il est observé une diminution de l'efficacité quantique externe des LEDs appelé « droop ». Parmi les mécanismes évoqués (réduction de l'efficacité d'injection, dissociation ou délocalisation de l'exciton, ou encore effet Auger),^[She-07] il est généralement admis que la principale cause de ce « droop » est liée à des mécanismes de recombinaison non radiatifs par effet Auger, mis en évidence par spectroscopie d'émission d'électrons.^[Ive-13]

⁶ Différentes explications sont avancées, notamment : les états électroniques des dislocations situés en dehors de la bande interdite des matériaux nitrures, les fluctuations d'alliage, la séparation de phase, la formation de clusters, voir référence [Sch-06], chapitre 13.

mécanismes ont pour origine la faible miscibilité de l'In dans GaN du fait de la faible énergie de liaison entre l'indium et l'azote et également du fort désaccord de paramètre de maille entre InN et GaN (de l'ordre de 10%).^[Dus-05]

Dans les LEDs (et LDs) ultra-violetes (UV), la situation est très différente : la raison fondamentale est le changement de famille de matériaux utilisés. En effet, il faut passer, pour la réalisation de la zone active des composants, du système $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ au système $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}(\text{Ga})\text{N}$, afin d'utiliser la large bande interdite des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour atteindre des longueurs d'ondes plus courtes. Ainsi, sachant que l'énergie de bande interdite de GaN est de 3,4eV^[Dal-01] et celle d'AlN de 6,0eV^[Sil-08] à température ambiante, et que les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sont à bande interdite directe, il est alors possible d'atteindre une gamme de longueur d'onde allant de 205 à 400nm, permettant de réaliser des LEDs couvrant les régions UVA (400–320nm), UVB (320–280nm) et une grande partie de l'UVC (280–205nm) (figure 2.7).⁷

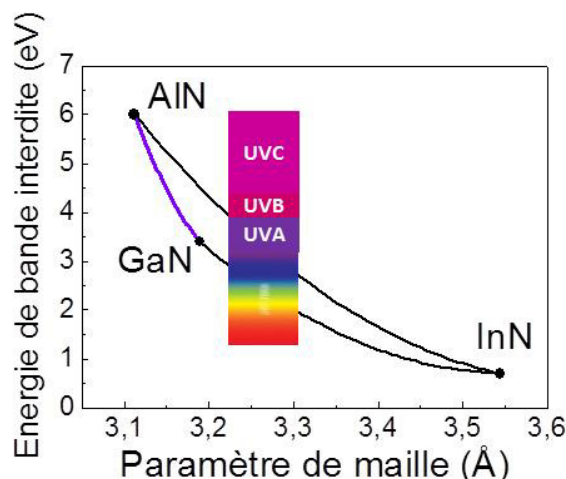


Figure 2.7 – Energies de bande interdite des alliages binaires et ternaires des matériaux (Al,Ga,In)N déterminées en utilisant les paramètres de gauchissement des alliages (Al,Ga)N, (Al,In)N et (In,Ga)N respectivement donnés dans les références [Fen-02], [Lio-05], [Dav-02]. La variation de l'énergie de bande interdite des alliages (Al,Ga)N est indiquée en trait violet.

Actuellement, **la source UV la plus utilisée est la lampe à vapeur de mercure (Hg)**, qui fait partie de la famille des lampes dites « à décharge ». Une telle lampe fonctionne par décharge d'un courant électrique (électrons) dans une atmosphère gazeuse (vapeur de mercure) dans laquelle les électrons entrent en collision avec les électrons présents dans le gaz de la lampe. Lors de ces collisions, les électrons du gaz sont chassés de leur orbite, changent de couche et y reviennent en se désexcitant via l'émission de photons de différentes énergies, c.-à-d. de différentes longueurs d'onde principalement situées dans l'UV. La décharge se fait au travers d'un « tube à décharge » situé dans une ampoule sous vide. Les lampes à mercure donnent les rendements les plus élevés pour les pics d'émission situés dans les différentes régions UVA, B et C (dont l'efficacité, fonction de la pression du gaz, peut atteindre des valeurs comprises entre 30 et 60%).^[Hee-04] **Cependant, les lampes UV nécessitent de fortes tensions de fonctionnement (plusieurs centaines de Volts), et la forte toxicité du mercure ainsi que l'absence de possibilité de recyclage conduisent progressivement à son retrait du marché et au développement de technologies de substitution.** Aussi, les LEDs UV sont particulièrement adaptées en raison des multiples avantages offerts par cette technologie : **compacité (de l'ordre du centimètre contre dix ou vingt fois plus pour les lampes Hg), faible puissance de fonctionnement (quelques Watts), accordabilité dans une large gamme spectrale, et usage de matériaux non toxiques ni nocifs pour l'environnement.** Des études ont ainsi montré, depuis une vingtaine d'années, la possibilité de couvrir le « proche UV » (correspondant à la région UVA), l'« UV moyen » (correspondant à la région UVB) et l'« UV profond » (correspondant à une émission en dessous de 280nm) à l'aide des matériaux $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et de la fabrication de régions actives à base de puits quantiques (PQs) $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.^[Asi-05] En 2006, la réalisation d'une LED AlN constituée d'une jonction *p-n* a permis

⁷ Ces différentes régions sont définies par rapport à l'absorption du rayonnement par la couche d'ozone, les UVA n'étant pas absorbés alors que les UVC le sont complètement.

d'atteindre la plus courte longueur d'onde d'émission dans les matériaux nitrures à 210nm.^[Tan-06] Toutefois, comparées aux performances obtenues dans le bleu-violet, **les performances des LEDs UV sont encore limitées, avec des rendements quantiques externes (η_{ext}) typiquement inférieurs à 4% pour des longueurs d'onde inférieures à 350nm,**^[Ras-15] comme présenté sur la **figure 2.1(a)** qui rassemble les valeurs publiées par les principaux acteurs du domaine.

La chute de η_{ext} des LEDs UV peut être la conséquence **d'une diminution du rendement d'injection (η_{inj}), et/ou du rendement quantique interne (η_{int}) et/ou du rendement d'extraction (η_{extract}) (relation (2.1)).** Les principaux facteurs en cause sont les suivants :

1) **les caractéristiques électriques des matériaux (Al,Ga)N** : généralement, de faibles efficacités d'injection et des tensions de fonctionnement élevées sont obtenues en raison de la faible conductivité des couches, en particulier pour le dopage de type p (Mg), liée notamment à la forte augmentation de l'énergie d'ionisation des dopants pour les concentrations en Al plus élevées.

2) **les propriétés structurales des matériaux (Al,Ga)N** : la fabrication des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ présente des difficultés (températures de croissance élevées (1100-1400°C), faible mobilité de surface de l'Al) et leur qualité cristalline est généralement bien inférieure à celle de GaN. Notamment, les densités de dislocations traversantes (c.-à-d. qui se propagent selon la direction de croissance) y sont supérieures d'environ un ordre de grandeur, soit dans le cas des structures EJM que nous réalisons, entre $(2-4) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ pour GaN et entre $(2-4) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ pour $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.^[Hua-08] Ces dislocations sont des centres de recombinaison non radiatifs pour les porteurs injectés dans la zone active et dégradent fortement les propriétés optiques des hétérostructures à base d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (**figure 2.8**) : une forte chute de η_{int} est observée dans le cas de multi-puits quantiques $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}$ émettant entre 230 et 350nm, passant d'une valeur de 64% à 4% pour une densité de dislocations variant de $2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ à $6 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$.^[Ban-11]

3) **les rendements d'extraction des matériaux (Al,Ga)N** : intrinsèquement, c.-à-d. sans procédé technologique avancé (structuration de la surface, réflecteurs, contacts transparents...), les rendements ne dépassent pas les quelques pourcents (voir section I.1 au début de ce chapitre).

Partant du constat que la localisation dans le plan des couches des alliages (In,Ga)N, utilisés dans les LEDs et LDs bleus, était mise en avant pour expliquer les forts η_{int} malgré les densités de dislocations élevées ; et que nous avons montré la possibilité de fabriquer des nanostructures GaN (boîtes, fils) permettant un confinement latéral des porteurs dans des matrices $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ^[Bra-09] et conduisant à des efficacités de luminescence élevées à température ambiante (voir section II.4., chap. I p.19), nous avons alors envisagé la réalisation de dispositifs

optoélectroniques à base de telles nanostructures $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (avec $x > y$).

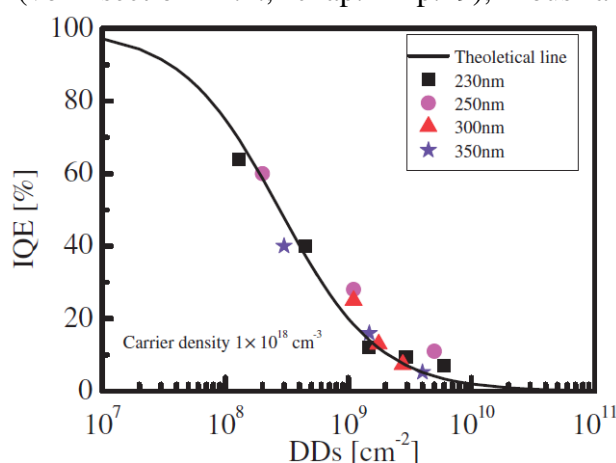


Figure 2.8 – Efficacité quantique interne (η_{int} ou IQE) de multi-puits quantiques $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}$ émettant entre 230 et 350nm en fonction de la densité de dislocations (DDs) d'après [Ban-11]. La ligne courbe continue est une détermination théorique de la variation de l'IQE en fonction de la DDs⁸ basée sur le modèle de Karpov et Makarov.^[Kar-02]

⁸ Ce modèle considère que les dislocations traversantes (TDs) forment des niveaux accepteurs sur lesquels les électrons peuvent être piégés. Les trous sont attirés sur les TDs par le champ électrique créé par la zone de charge d'espace et peuvent alors se recombiner avec les électrons piégés sur les TDs. L'espace entre les TDs détermine la longueur de diffusion pour les trous et par conséquent le taux de recombinaison non radiatif. Bien que ce modèle ne prenne pas en compte d'autres centres de recombinaisons non radiatifs tels que les défauts ponctuels et les impuretés, il donne un bon accord avec les valeurs expérimentales rapportées sur la **figure 2.8** par Ban et al.,^[Ban-11] montrant l'impact prédominant des dislocations dans les matériaux $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour des TDs supérieures à 10^8 cm^{-2} .

II.2. Nanostructures : boîtes et fils quantiques

Les boîtes quantiques (BQs) GaN ont immédiatement suscité un fort intérêt en raison de leurs propriétés de confinement conduisant à une très faible variation de l'efficacité de photoluminescence entre les températures cryogéniques et la température ambiante, dans les régions spectrales visible (en tirant profit du champ électrique interne de quelques MV/cm) ou bien ultra-violettes (UV), en raison du confinement tridimensionnel des excitons.^{[Dam-99],[Wid-98],[Wid-98(2)]}

Ces études ont été initiées, puis principalement poursuivies dans le système GaN/AlN, c.-à-d. en utilisant l'AlN comme matrice pour les BQs.^{[Dau-97],[Dam-99],[Miy-02]} En effet, c'est ce couple de matériaux qui permet de bénéficier du désaccord de paramètre de maille (donc de la déformation compressive) le plus élevé dans le système GaN/(Al,Ga)N, paramètre fondamental à la transition 2D-3D du mode de croissance du GaN et à la formation des BQs (voir chapitre I, section II.4 p.19).

Or, afin de fabriquer des dispositifs injectés électriquement, il est nécessaire d'obtenir des couches suffisamment conductrices pour injecter les porteurs (électrons et trous dans le cas des LEDs) dans la région active, ce qui est très délicat avec l'AlN. En effet, l'obtention de couches $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ dopées de faible résistivité est rendu difficile par l'augmentation de la profondeur des niveaux donneurs et accepteurs avec la composition en Al. Ainsi, dans le cas le plus efficace du dopage Si, qui conduit à l'obtention de couches de type n , la profondeur du niveau donneur augmente déjà fortement et passe d'une énergie d'ionisation des donneurs de l'ordre de 30meV pour le GaN,^[Gra-99(2)] à environ 250meV pour l'AlN.^[Con-16] Dans le cas le plus délicat de la réalisation de couches de type p , les couches (Al,Ga)N ayant la caractéristique de présenter un dopage résiduel relativement élevé de type n (impuretés oxygène en site N et/ou silicium en site III, dans des concentrations typiques de quelques 10^{16} - 10^{17}cm^{-3}), la profondeur du niveau donneur passe d'une énergie d'ionisation de l'ordre de 220meV pour le GaN,^[Ler-97] à environ 600meV pour l'AlN.^[Tan-06] Ainsi, **dans la quasi-totalité des cas, l'énergie d'activation des porteurs est bien supérieure à l'énergie d'activation thermique à température ambiante.** De plus, la diminution de la mobilité et l'augmentation de la concentration en impuretés (en particulier l'oxygène et le carbone, qui se comportent comme un donneur et un accepteur, respectivement) pour des couches de plus fortes concentrations en Al, vont conduire à une dégradation des propriétés électriques.

Suite aux travaux menés notamment dans le cadre du projet ANR DEMONI, nous avons montré qu'il était possible de réaliser des boîtes et/ou fils de GaN dans des matrices (Al,Ga)N avec des concentrations en Al aussi faibles que 25% (chapitre I, **figure 1.11** p.21). **Nous nous sommes alors orientés vers la réalisation de dispositifs basés sur l'utilisation d'une zone active GaN/Al_{0,5}Ga_{0,5}N :** en effet, l'utilisation de matrices $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ avec des concentrations en Al de l'ordre de 50% est apparue très intéressante puisque des concentrations de porteurs de type n de l'ordre de 1.10^{19}cm^{-3} pour x_{Al} jusqu'à 85%,^[Bor-05] et des concentrations de porteurs de type p de l'ordre 1.10^{17}cm^{-3} pour x_{Al} jusqu'à 50%,^[Jeo-05] avaient déjà été rapportées dans la littérature. **L'objectif principal a alors été de fabriquer des nanostructures émettant dans l'ultra-violet (UV), c.-à-d. à des longueurs d'ondes inférieures à 400nm.** Les études décrites dans cette partie ont été menées dans le cadre de la thèse de Maxim KORYTOV,^[Kor-10] et de la thèse d'Abdelkarim KAHOUli, dont j'ai été un des principaux responsables.^[Kah-12]

II.2.1. Conditions expérimentales et procédé de fabrication des nanostructures

Nous avons étudié la fabrication de nanostructures GaN sur des surfaces polaires et semi-polaires d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$, respectivement orientées selon les plans (0001) et $(11\bar{2}2)$. Les couches orientées (0001) ont été épitaxiées sur des substrats de saphir (0001), alors que les couches orientées $(11\bar{2}2)$ ont été épitaxiées sur des substrats de saphir $(1\bar{1}00)$. Initialement, une couche de GaN est épitaxiée sur le substrat, par EJM pour les couches polaires, et par EPVOM pour les

couches semi-polaires.⁹ La croissance de la couche de GaN est ensuite suivie de l'épitaxie d'une couche d'AlN d'une épaisseur typique de 100nm. L'intérêt de l'insertion de cette couche d'AlN est d'exercer une contrainte compressive lors de la croissance de l' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ au lieu d'une contrainte extensive dans le cas d'une croissance sur une couche de GaN. Cela permet d'éviter la création de fissures,^[Dub-05] qui est observée lors de la croissance de l'(Al,Ga)N sur GaN.^[Bét-04] Ensuite, une couche d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ fortement relaxée, d'épaisseur comprise entre 0,8 et 1 μm , est épitaxiée à une température de 850°C, selon le schéma de la **figure 2.9(a)**. La surface des échantillons est caractérisée *in situ* à l'aide de la diffraction RHEED. Les **figures 2.9(b) et (c)** représentent deux clichés RHEED réalisés pendant la croissance sur une surface d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ polaire et semi-polaire, respectivement. Dans les deux cas, des lignes de diffraction sont observées, indiquant une morphologie de surface bidimensionnelle et une croissance 2D. Toutefois, on peut noter que le diagramme RHEED de la surface semi-polaire présente plutôt des taches allongées qui indiquent une certaine rugosité, plus accentuée que dans le cas de la surface polaire.

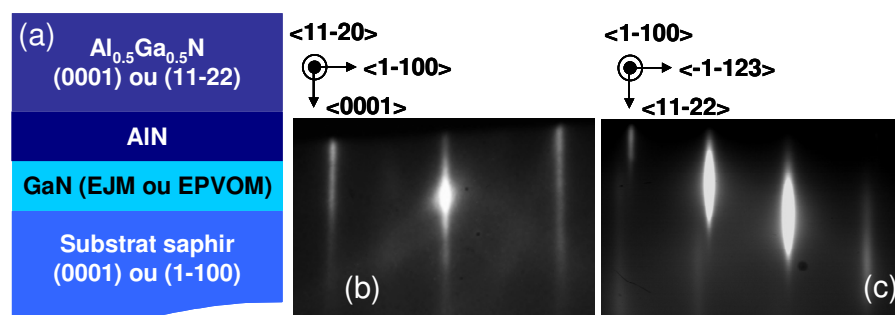


Figure 2.9 – (a) Structures développées pour la fabrication par NH_3 -EJM de nanostructures de GaN polaires et semi-polaires. (b) et (c) diagrammes de diffraction RHEED d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ (0001) et (11 $\bar{2}$ 2).

Les topographies des surfaces d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ mesurées par AFM sont présentées sur la figure suivante. Des différences significatives sont observées entre les deux orientations de surface : d'un point de vue de la morphologie, la surface (0001) est composée de marches mono-atomiques (de hauteur équivalente à une monocouche soit la moitié du paramètre de maille c – voir **figure 2.10(a)** – et de l'ordre de 0,25nm) orientées selon les directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, typique des surfaces GaN (0001).^[Véz-00] De plus, la morphologie est caractérisée par des dépressions de surface et par des collines (taches blanches sur la **figure 2.10(b)**) organisées sous forme de spirales. Les dépressions de la surface sont associées à l'émergence des dislocations et il est possible de distinguer deux types de dépressions (encart **figure 2.10(b)**) :^[Nat-03] les dépressions de petite taille se trouvant sur les terrasses correspondent à l'émergence de dislocations coins dites de type a ; pour les dépressions de taille plus grande, elles se situent au point où les terrasses se rejoignent et dans ce cas, les types de dislocations susceptibles d'apparaître sur les flancs des terrasses sont celles qui ont une composante dans la direction de croissance, c'est-à-dire des dislocations vis ou mixtes dites respectivement de type c ou a+c. La densité de dislocations de type c étant très faible (environ 1% de la densité totale), les dépressions de grosse taille sont principalement des dislocations de types a+c. Ce sont ces dislocations avec une composante c qui sont à l'origine de la formation des spirales.^[Hey-99] Dans le cas de l' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ (11 $\bar{2}$ 2), nous n'avons observé aucune corrugation de surface particulière à des échelles de quelques centaines de nm (**figure 2.10(c)**).^[Kah-11] La morphologie est constituée de petits îlots nanométriques présentant une hauteur moyenne de 1nm et une largeur d'une vingtaine de nm. A plus grande échelle, de l'ordre du μm , des bandes et des ondulations, avec une période de l'ordre de 200nm, sont visibles suivant la direction $\langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$ (**figure 2.10(d)**). Suivant la direction perpendiculaire $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, des ondulations sont également présentes, mais elles sont moins prononcées et la période est plus courte, environ de moitié

⁹ L'orientation cristalline du GaN épitaxié sur substrat de saphir (1 $\bar{1}$ 00) dépend fortement de la température de nitruration. A haute température (supérieure à 1100 °C), l'orientation (11 $\bar{2}$ 2) est favorisée, alors qu'à plus basse température (~ 1000 °C), c'est l'orientation (10 $\bar{1}$ 3) qui est favorisée.^[Kri-11]

(100nm). Cette anisotropie de surface a également été observée en EPVOM, et attribuée à une plus grande mobilité de surface des adatoms suivant la direction $\langle \bar{1} \bar{1} 23 \rangle$.^[Plo-12] Finalement, la plus forte rugosité de surface déduite de l'analyse qualitative des clichés RHEED est confirmée par la détermination de la rugosité RMS (« root mean square ») des images AFM, qui donnent une valeur de 2,2 et de 0,5nm pour des surfaces de $4\mu\text{m}^2$ orientées $(11\bar{2}2)$ et (0001) , respectivement.^[Bra-14(2)]

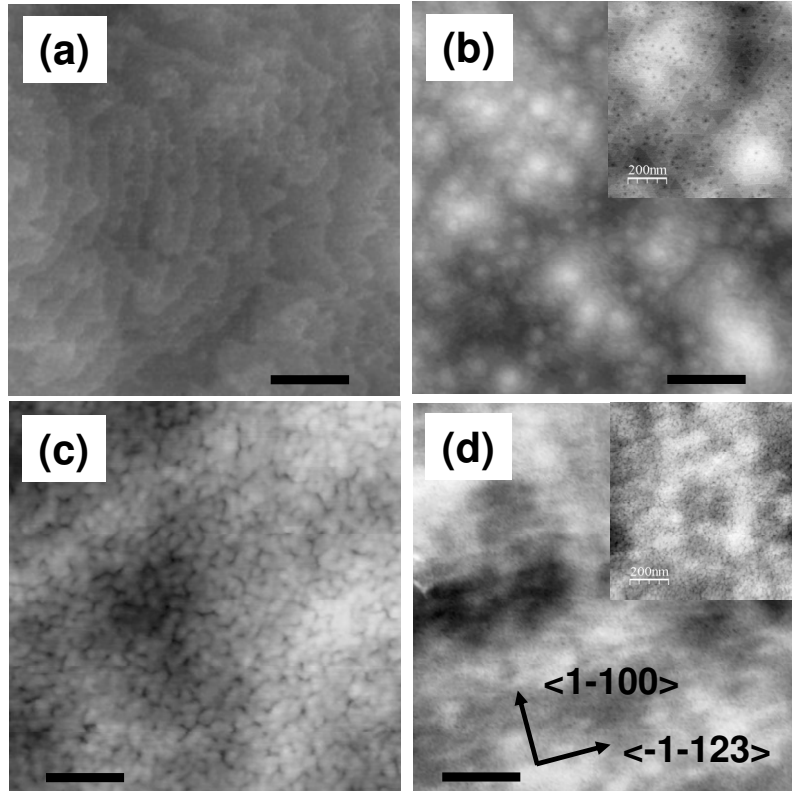


Figure 2.10 – Images AFM de la surface de couches d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ (0001) (a, b) et $(11\bar{2}2)$ (c, d). Le segment noir indique une distance de 100nm (a, c) et de 400nm (b, d). L'échelle des hauteurs est de 2,5nm (a), 5nm (b), 8nm (c) et 15nm (d). Les directions cristallographiques représentées sur la figure (d) sont identiques sur la figure (c). La rugosité RMS est de 0,4nm (a), 0,5nm (b), 1nm (c) et 2,2nm (d). En encart des figures (b)) et (d) sont présentées des images de $(1 \times 1)\mu\text{m}^2$.

Les nanostructures ont alors été réalisées selon le procédé de croissance schématisé sur la **figure 2.11**. Comme présenté précédemment (section II.4, chapitre I p.20), la croissance de GaN sur des couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ par NH_3 -EJM se fait selon un mode bidimensionnel (2D), quelle que soit l'épaisseur déposée et la concentration en Al. Contrairement aux autres systèmes de matériaux semi-conducteurs III-V ou IV-IV (tels que InAs/InP,^{[Par-01],[Gen-04]} InAs/GaAs^[Moi-94] ou SiGe/Si^[Ber-02]), et également à la fabrication de boîtes quantiques GaN en utilisant de l'azote atomique (provenant d'un plasma N_2 , c.-à-d. par PA-EJM) comme précurseur,^[Dau-97] pour lesquels le mode de croissance « Stranski-Krastanov » 2D-3D est observé, la croissance d'îlots 3D ne peut être obtenue pendant le dépôt de GaN par NH_3 -EJM. Il est nécessaire d'effectuer un arrêt de croissance (suppression des flux de Ga et de NH_3), c.-à-d. une interruption de croissance sous vide (**figure 2.11(c)**). Bien que la contrainte épitaxiale entre le matériau constituant les nanostructures et le matériau hôte soit un paramètre moteur à l'origine de la transition 2D-3D, **l'énergie de surface joue également un rôle fondamental dans les mécanismes de formation des îlots 3D**.^{[Ter-93],[Sta-04],[Aqu-13]} en particulier, cela a été montré expérimentalement dans le cas des nitrures d'éléments III et du système GaN/AlN, en fonction de la source d'azote (azote atomique ou ammoniac)^{[Dam-01(2)],[Gra-01],[Mar-05]} et également en fonction du rapport III/V.^{[Gog-03],[Bra-09]} D'un point de vue théorique, des calculs (basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité) ont montré que l'énergie de surface de GaN augmente dans des conditions riches N et riches H.^[Els-98] Or la décomposition de l'ammoniac étant faible (efficacité de craquage de l'ordre de 4% dans les conditions de croissance utilisées pour fabriquer nos hétérostructures),^[Mes-98] et les conditions optimales d'épitaxie étant obtenues en utilisant un rapport V/III de l'ordre de 4,^[Gra-99(2)] il est nécessaire de travailler avec des flux importants de NH_3 , soit typiquement des pressions équivalentes supérieures à 10^{-5} Torr.

Par conséquent, dans le cadre du modèle thermodynamique présenté dans le chapitre I, le coût en énergie de surface devient trop important pour permettre une transition 2D-3D du mode de croissance qui reste 2D quelle que soit l'épaisseur déposée.^[Dam-99] Ces résultats indiquent que sous vide, l'énergie de surface de la couche 2D de GaN (E_s^{2D}) est supérieure à l'énergie de surface des

facettes des îlots 3D (E_s^{fac}) et/ou que le rapport $\frac{E_s^{2D}}{E_s^{fac}}$ devient plus faible (c.-à-d. qu'il diminue

sous vide), et que la condition de gain en énergie élastique supérieur au coût en énergie de surface est alors vérifiée (c.-à-d. $|\Delta E_E| > |\Delta E_S|$ d'après la relation (1.1), chapitre I p.23). En particulier, dans le cas de l'orientation (0001), des calculs ont montré que sous flux de NH_3 , les surfaces avec des espèces chimisorbées NH_2+NH_3 or $NH+NH_2$ sont les plus stables.^[Wal-02] Il a également été montré que les surfaces hydrogénées avec un nombre élevé de liaisons N-H présentent des énergies plus faibles, et par conséquent un coût en énergie de surface plus élevé pour la formation d'îlots 3D, que pour les surfaces sans hydrogène. Ainsi, en passant d'une condition riche N (sous flux de NH_3) à une condition sous vide, l'énergie de surface (0001) augmente, ce qui entraîne une diminution du coût en énergie de surface $|\Delta E_S|$ conduisant à satisfaire l'inégalité $|\Delta E_E| > |\Delta E_S|$ et entraînant la formation d'îlots 3D via une transition 2D-3D.^[Dam-15] Par ailleurs, des calculs ont montré que le coût en énergie de surface diminue de 17meV/Å sous conditions riches H (sous NH_3) à 4meV/Å sous vide.^[Mar-05]

Pour fabriquer les nanostructures GaN polaires et semi-polaires, il est donc nécessaire de suivre trois étapes : **1) le dépôt d'une couche de GaN à une épaisseur qui soit supérieure à une épaisseur dite critique (h_{2D-3D})**, équivalente à l'épaisseur de la transition 2D-3D (voir chapitre I p.20). Cette épaisseur se définit à nouveau à l'aide de la balance énergétique pour laquelle le gain en énergie élastique $|\Delta E_E|$ va compenser (et surpasser) le coût concomitant en énergie de surface $|\Delta E_S|$; **2) un arrêt de la croissance en coupant le flux de Ga et en laissant la surface sous NH_3** ; **3) un arrêt du flux de NH_3 entraînant une réorganisation de la surface de GaN, impliquant une modification de l'énergie de surface** (désorption de molécules de type NH_x issues de la décomposition de NH_3),^[Dam-15] **conduisant à la formation** (par diffusion de surface et dépendante de la pression résiduelle de NH_3) **d'îlots 3D pendant un temps de mûrissement t_m .**^[Bra-09]

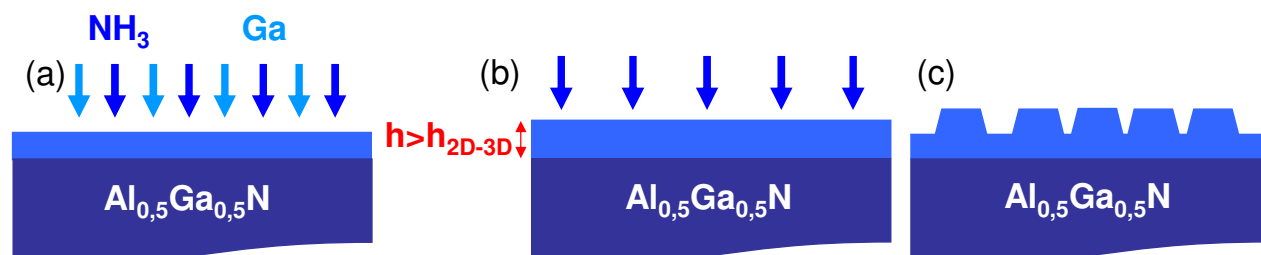


Figure 2.11 – Procédé de fabrication des nanostructures GaN utilisant de l'ammoniac (NH_3) comme source d'azote : (a) croissance du GaN selon un mode de croissance bidimensionnel, (b) arrêt de la croissance (fermeture du cache Ga) pour une épaisseur fixée h supérieure à l'épaisseur critique (h_{2D-3D}) et (c) formation des nanostructures lors de l'arrêt du flux de NH_3 (surface sous vide).

L'épaisseur critique a alors été déterminée en effectuant des dépôts de GaN entre 3 monocouches (MCs) et 7MCs et en observant l'évolution du diagramme RHEED pendant l'interruption de croissance (t_m) sous vide, la transition 2D-3D étant caractérisée par la modification progressive du diagramme RHEED, initialement constitué de lignes de diffraction, et la formation de tâches de Bragg et de facettes (voir **figures 2.9** et **2.13**). Il est intéressant de noter que la valeur de l'épaisseur critique varie de façon significative entre les surfaces polaires et semi-polaires. Dans le cas des nanostructures orientées selon (0001), h_{2D-3D} est égale à 6MCs, alors que dans le cas de l'orientation $(11\bar{2}2)$, elle est égale à 4,5MCs (une MC correspond à une épaisseur de 0,259nm pour l'orientation (0001) et à une épaisseur de 0,271nm pour l'orientation $(11\bar{2}2)$).

Comme présenté dans le chapitre I, l'épaisseur critique dépend de la contrainte épitaxiale ϵ_C entre GaN et $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (voir p.21). En utilisant les paramètres de maille pour le cas semi-polaire,^[Rom-06] la contrainte épitaxiale dans le plan entre GaN, AlN et $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ a été déterminée (**tableau 2.1**).

Alliage	GaN	AlN	$\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$
$d_{[1-100]}$ (Å)	2,76	2,69	2,725
$d_{[-1-123]}$ (Å)	6,08	5,87	5,975
$\epsilon_{C[1-100]}$ (%)	-	-2,54	-1,27
$\epsilon_{C[-1-123]}$ (%)	-	-3,45	-1,73

Tableau 2.1 – Paramètre de maille des matériaux semi-polaires GaN, AlN et $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ ($11\bar{2}2$), et contrainte épitaxiale ϵ_C par rapport au GaN suivant les deux directions dans le plan de croissance.

La contrainte ϵ_C pour le système GaN/ $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ est de -1,73% suivant la direction $\langle 1\bar{1}23 \rangle$ et de -1,27% suivant la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. Par rapport à la contrainte ϵ_C entre GaN et $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ dans le plan (0001), qui est de -1,16%, on voit qu'il est au moins équivalent, voire significativement supérieur suivant la direction $\langle 1\bar{1}23 \rangle$. Ainsi, la réduction de l'épaisseur critique h_{2D-3D} dans le cas de l'orientation ($11\bar{2}2$) est attribuée à l'augmentation de la contrainte ϵ_C suivant la direction $\langle 1\bar{1}23 \rangle$. De fait, si l'on rapporte cette valeur sur la figure de variation de l'épaisseur critique de la transition 2D-3D d'une couche de GaN épitaxiée sur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de la (valeur absolue de la) contrainte épitaxiale (et de la concentration en Al pour l'orientation (0001) telle que présentée au chapitre I **figure 1.11** p.21), il apparaît que le point se situe à proximité des valeurs obtenues dans le cas polaire, comme le montre la figure ci-dessous.

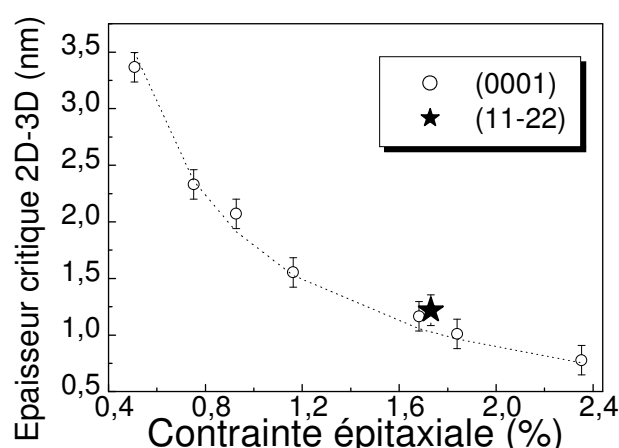


Figure 2.12 – Variation de l'épaisseur critique de la transition 2D-3D (h_{2D-3D}) d'une couche de GaN épitaxiée sur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de (la valeur absolue de) la contrainte épitaxiale pour l'orientation (0001), ainsi que pour l'orientation ($11\bar{2}2$) dans le cas de GaN/ $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ (étoile) en considérant le désaccord de maille suivant $\langle 1\bar{1}23 \rangle$. La courbe en tirets est un ajustement de la variation de h_{2D-3D} en considérant une fonction proportionnelle à l'inverse de la contrainte épitaxiale (ϵ_C^{-1}) (voir chap. I section II.4.1. p.20).

II.2.2. Nanostructures polaires et semi-polaires

Une autre différence significative entre les nanostructures GaN (0001) et ($11\bar{2}2$) concerne leur forme et leur organisation spatiale comme présenté sur les images AFM de la **figure 2.13**. Dans le cas polaire, nous observons des îlots de forme isotrope, distribués de façon plus ou moins aléatoire sur la surface, alors que **dans le cas semi-polaire, les îlots présentent une forme allongée, ainsi qu'un alignement selon la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$.**

La forme des îlots a été déterminée en combinant les observations du diagramme RHEED (**figure 2.13**) et des mesures de TEM en coupe transverse (**figures 2.14** et **2.15**). Dans le cas polaire, on remarque sur le diagramme RHEED des boîtes quantiques GaN (encart **figure 2.13(a)**) des raies formant un angle de 30° par rapport à la raie de la surface (0001) de GaN. Ces raies correspondent à la diffraction des électrons sur des facettes inclinées de 30° par rapport à la surface de croissance, soit des facettes constituées par des plans $\{10\bar{1}3\}$ (**figure 2.14(b)**). De plus, ces facettes sont observables en effectuant des rotations par pas de 60° de la surface de l'échantillon,

ce qui indique une symétrie hexagonale des îlots (**figure 2.14(c)**). D'après les images TEM, un point remarquable est que les îlots présentent une forme pyramidale qui est **toujours tronquée dans le cas d'îlots enterrés (figure 2.14(a))**. De plus, il est possible d'identifier une couche de mouillage entre les îlots, d'épaisseur moyenne égale à 4 ± 1 MC. Un autre point important est que la forme des îlots de surface peut varier : **elle passe ainsi d'une forme pyramidale complète à une forme pyramidale tronquée en augmentant l'épaisseur déposée de GaN et donc le volume des îlots (figures 2.14(d) et (e)).**^[Kor-09] En fait, pour un volume équivalent, une comparaison de l'énergie libre des îlots en fonction de leur volume permet d'associer la forme des BQs observée expérimentalement à la forme énergétiquement la plus stable :^[Kor-10] dans le cas des BQs de faibles volumes (c.-à-d. de petites tailles, donc pour des épaisseurs déposées au voisinage de l'épaisseur critique h_{2D-3D}), les BQs présentent une forme pyramidale complète (**figure 2.14(d)**), forme associée à un gain en énergie libre (c.-à-d. $\Delta E < 0$ voir **équation (1.1)** p.23) supérieur à celui des BQs pyramidales tronquées. Par contre, dans le cas des BQs de grands volumes (c.-à-d. de grandes tailles, donc pour des épaisseurs déposées importantes par rapport à h_{2D-3D}), les BQs de forme pyramidale tronquée (**figure 2.14(e)**) permettent un gain plus important en terme de relaxation élastique pour un coût en énergie de surface plus faible par rapport à des îlots de forme pyramidale complète. Le cas des volumes intermédiaires conduit à la co-existence de BQs de formes pyramidale complète et pyramidale tronquée, tel qu'observé expérimentalement.^[Kor-10]

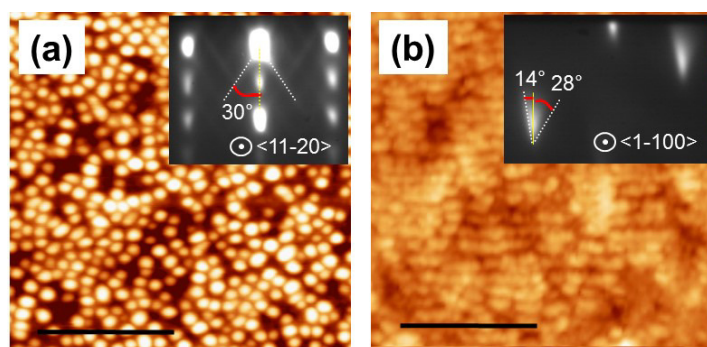


Figure 2.13 – Images AFM montrant des nanostructures de GaN épitaxiées sur une couche d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ (0001) (a) et $(11\bar{2}2)$ (b). En encart, clichés RHEED des nanostructures, caractérisés par des tâches de Bragg et la présence de facettes correspondant à l'inclinaison des faces latérales des nanostructures par rapport à la direction de croissance. Le segment noir indique une distance de 200 nm.

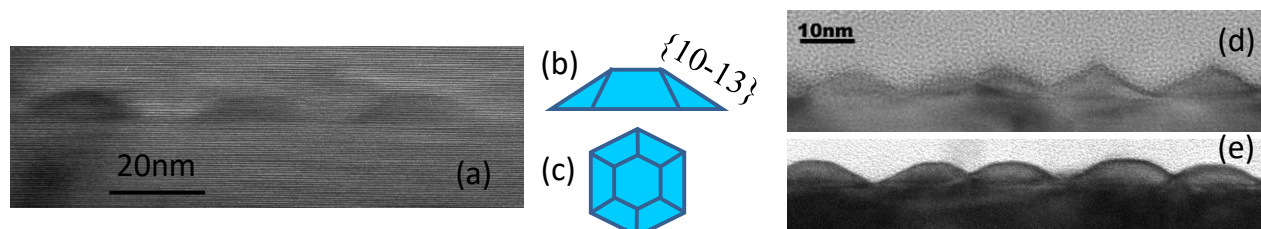


Figure 2.14 – Images TEM en coupe transverse de boîtes quantiques (BQs) GaN épitaxiées sur $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ (0001) suivant l'axe de zone $[11\bar{2}0]$. (a) Boîtes quantiques enterrées dans une matrice d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ (pour une épaisseur déposée de GaN de 8 MCs) ; (b) et (c) schémas d'une BQ représentant la forme pyramidale tronquée avec une base hexagonale, déduite des observations TEM et RHEED, vue de côté (b) et de dessus (c) ; (d) BQs à la surface avec une forme pyramidale complète (pour une épaisseur déposée de GaN de 8 MCs) et (e) BQs à la surface avec une forme pyramidale tronquée (pour une épaisseur déposée de GaN de 16 MCs).

Dans le cas des îlots de GaN semi-polaires $(11\bar{2}2)$, la morphologie et la forme des nanostructures, également déterminées à partir des observations RHEED et des caractérisations AFM et TEM sont présentées sur les **figures 2.13(b), 2.15 et 2.16**. Après le dépôt de GaN et lors de l'arrêt de croissance pendant un temps t_m , le diagramme RHEED se modifie progressivement et présente selon l'azimut $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ des chevrons de diffraction, liés à la formation des nanostructures. Ces derniers sont asymétriques par rapport au plan de surface $(11\bar{2}2)$ de GaN : ils forment deux angles de 14° et 28° avec la surface $(11\bar{2}2)$ **figure 2.13(b)** (et encart de la **figure 2.15(a)**), ce qui indique que les nanostructures présentent dans cette direction deux facettes dissemblables, c.-à-d.

des plans d'inclinaisons différentes selon l'axe $\langle \bar{1} \bar{1} 23 \rangle$ par rapport à la surface de croissance. On peut noter que des résultats similaires ont été obtenus pour des boîtes quantiques non polaires.^{[Fou-07],[Lah-09]} Suivant l'azimut $\langle \bar{1} \bar{1} 23 \rangle$, le diagramme RHEED n'évolue pas de manière significative et il n'y a pas de changement notable par rapport au cliché pris juste après l'arrêt de croissance du GaN : le diagramme RHEED est uniquement constitué de taches et aucune facette n'est observée (encart de la **figure 2.15(b)**). Ce résultat peut être la conséquence de : i) une distribution de plans constituant les facettes des nanostructures selon l'axe $\langle 1 \bar{1} 00 \rangle$, ou bien ii) une absence réelle de facettes,^{[Nab-94],[Mir-95]} que nous allons détailler ci-dessous lors de l'analyse des images TEM. La morphologie des nanostructures étudiée par AFM est présentée sur la **figure 2.13(b)**. Leur répartition spatiale apparaît plus compacte et dense que dans le cas polaire : les nanostructures sont très proches, et semblent se toucher suivant l'axe $\langle 1 \bar{1} 00 \rangle$, rendant la détermination de leur distribution en taille et de leur densité difficile. **Leur forme est également différente de celle des BQs polaires, et révèle une anisotropie suivant l'axe $\langle 1 \bar{1} 00 \rangle$: les nanostructures sont allongées et alignées suivant cet axe.** Différents paramètres peuvent être à l'origine de cette morphologie et organisation spatiale spécifiques, en particulier la cinétique,^[Ber-02] dans notre cas via l'utilisation de l'ammoniac qui joue un rôle important sur l'énergie de surface,^[Dam-15] et sur les mécanismes de formation des nanostructures GaN (voir chapitre I section II.4.2 p.23).^[Bra-09] Notamment, comme discuté dans la partie II.2.1., les surfaces de GaN (0001) avec des espèces chimisorbées ($\text{NH}_2 + \text{NH}_3$ ou $\text{NH} + \text{NH}_2$) sont les plus stables,^[Wal-02] et les surfaces hydrogénées (liaisons N-H) ont des énergies plus faibles. Par rapport aux nanostructures GaN (0001), l'anisotropie obtenue sur la surface (11 $\bar{2}$ 2) semble étroitement liée à une relaxation anisotrope de la contrainte, voir **tableau 2.1**, dans les structures GaN/ $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$.^{[Gar-05],[Dim-10]} La contrainte épitaxiale plus importante suivant l'axe $\langle \bar{1} \bar{1} 23 \rangle$ que suivant l'axe $\langle 1 \bar{1} 00 \rangle$ favorise ainsi la transition 2D-3D suivant cet axe, alors que la couche conserve un caractère 2D suivant l'axe perpendiculaire, engendrant alors un allongement des îlots 3D suivant l'axe $\langle 1 \bar{1} 00 \rangle$. Une autre raison évoquée par Founta et coll.,^[Fou-07(2)] est que l'intersection de fautes d'empilement basales avec la surface (11 $\bar{2}$ 2) peut présenter des centres de nucléation préférentiels des nanostructures (comme indiqué sur la **figure 2.16(a)**).

Afin de compléter cette étude, des caractérisations par TEM ont été réalisées. Les images de la **figure 2.15** confirment le caractère anisotrope de la morphologie des nanostructures. Suivant l'axe $\langle 1 \bar{1} 00 \rangle$, on trouve des îlots 3D dont la largeur est comprise entre 15 et 20nm. De plus, la forme des nanostructures est asymétrique suivant cet axe de zone (**figure 2.15(a)**) : une facette très marquée à droite de l'image et une forme incurvée à gauche sont observées. Suivant l'axe de zone $\langle \bar{1} \bar{1} 23 \rangle$, on observe une couche continue de GaN avec une fluctuation d'épaisseur comprise entre 1 et 2nm environ (**figure 2.15(b)**). Des images TEM en haute résolution ont également permis de déterminer les angles formés par les facettes des nanostructures. A partir de l'image de la **figure 2.16(b)**, réalisée suivant l'axe de zone $[1 \bar{1} 00]$, les plans des facettes peuvent être identifiés : la facette à droite de l'image correspond à un plan (11 $\bar{2}$ 0) et fait un angle de 32° avec le plan de croissance (11 $\bar{2}$ 2). En ce qui concerne la facette de gauche, son plan fait un angle de 12° avec le plan de croissance : cette facette peut être indexée par un plan (11 $\bar{2}$ 3). Une facette latérale (11 $\bar{2}$ 0) a déjà été observée dans le cas de BQs GaN sur AlN (11 $\bar{2}$ 2).^[Dim-10] Les plans (11 $\bar{2}$ 0) sont des plans denses qui présentent une faible énergie de surface, ce qui explique la formation de cette facette.^{[Dim-10],[Fou-07(2)]} Une facette symétrique à ce plan (11 $\bar{2}$ 0) ne peut pas exister car il n'existe pas de plan miroir perpendiculaire à la surface (11 $\bar{2}$ 2) dans la structure wurtzite. On observe une facette avec un angle d'environ 12° , qui correspond à un plan (11 $\bar{2}$ 3). Pour tous les échantillons étudiés, les nanostructures enterrées ont une forme de pyramide tronquée. **La forme des nanostructures de surface dépend de la quantité déposée de GaN, avec une transition de nanostructures de type boîte quantiques (pour les faibles épaisseurs déposées) à des**

nanostructures de type bâtonnets (fils) quantiques (pour les épaisseurs les plus élevées), tel que montré sur la **figure 2.17**.^[Kah-11] Comme pour le cas polaire (**figure 2.14**), la plupart des nanostructures du plan de surface ont la forme d'une pyramide parfaite comme le montre la figure 2.16(c). On peut également voir que **l'encapsulation a toujours un effet majeur sur la morphologie des nanostructures, comme dans le cas des BQs polaires, qui présentent systématiquement des sommets tronqués**. Cette modification résulte d'un transport de masse du GaN pendant la croissance de la barrière d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$. Ceci montre que la forme finale des nanostructures dépend du dépôt (ou non) d'une barrière.^{[Kor-09],[Kah-11]}

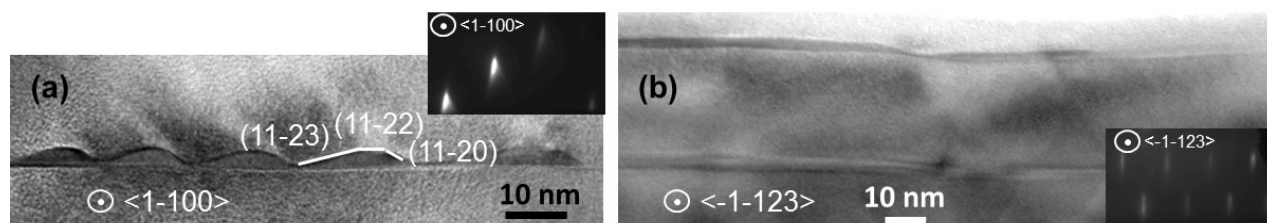


Figure 2.15 – Images TEM en coupe transverse (et cliché de diffraction RHEED en encart) de nanostructures GaN épitaxiées dans une matrice $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ ($11\bar{2}2$) : (a) suivant l'axe de zone $[1\bar{1}00]$, (b) suivant l'axe de zone $[\bar{1}\bar{1}23]$. En encart sont présentés des clichés de diffraction RHEED obtenus après la formation des nanostructures GaN.

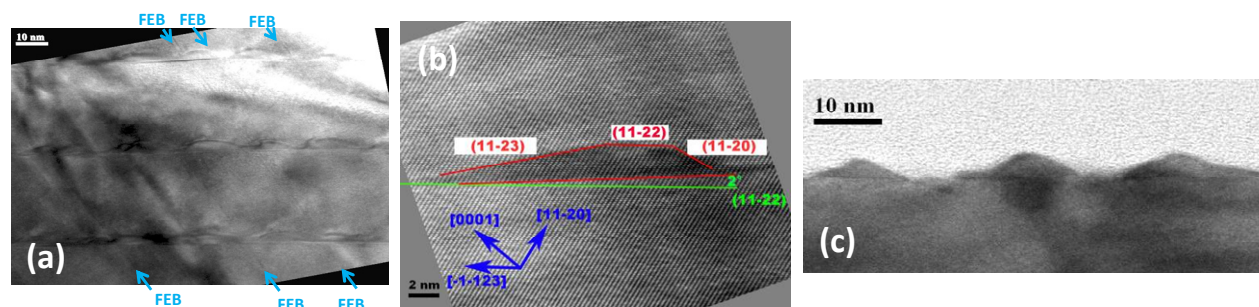


Figure 2.16 – Images TEM suivant l'axe de zone $[1\bar{1}00]$: (a) de trois plans de nanostructures GaN dans une matrice $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ ($11\bar{2}2$), montrant la présence de fautes d'empilement basales (FEB) ; (b) en haute résolution en coupe transverse d'une nanostructure GaN dans une matrice $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ ($11\bar{2}2$) ; (c) de nanostructures de GaN sur une surface d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ ($11\bar{2}2$).

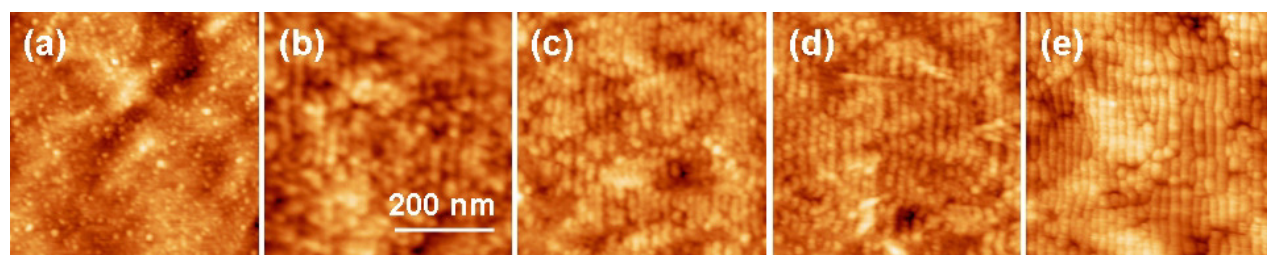


Figure 2.17 – Images AFM ($500 \times 500 \text{ nm}^2$) de nanostructures de GaN épitaxiées sur $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ ($11\bar{2}2$) en fonction de l'épaisseur 2D de GaN déposée : (a) 4 monocouches (MCs), formant des BQs isolées ; (b) 6MCs et (c) 9MCs, formant des chapelets de BQs alignées selon la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$; (d) 12MCs et (e) 16MCs, formant des fils quantiques allongés selon la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$.

II.3. Propriétés optiques et potentiel des nanostructures GaN pour l'UV

Après avoir étudié les propriétés structurales des boîtes quantiques (BQs) GaN selon les plans de croissance polaire (0001) et semi-polaire ($11\bar{2}2$), nous nous sommes intéressés à leurs

propriétés optiques et notamment à leur gamme spectrale d'émission dans l'UV ainsi qu'à la dépendance en température de l'intensité de photoluminescence.

II.3.1. Photoluminescence des « petites » boîtes quantiques GaN (0001)

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, section II.4 p.21, les propriétés optiques des BQs GaN épitaxiées selon le plan de croissance (0001) sont fortement modifiées par la présence d'un champ électrique interne (F_{int}) dont l'origine et les caractéristiques ont été décrites au début de ce chapitre (voir p.39). Ces propriétés étant principalement gouvernées par le confinement et la séparation spatiale des électrons et des trous (induite par F_{int}) selon l'axe de croissance, **l'un des principaux enjeux a été de fabriquer des BQs GaN/ $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ présentant les hauteurs les plus faibles possibles** afin de limiter au maximum le décalage en longueur d'onde lié à l'effet Stark confiné quantique (ESCQ). En s'appuyant sur la **figure 2.18** (issue de la **figure 1.19** du chapitre I p.26), il est possible d'estimer les hauteurs de BQs compatibles avec une émission dans l'UVA (c.-à-d. à une énergie de PL inférieure à 3,1eV), en considérant un champ F_{int} de 3,5MV/cm : **soit des BQs avec une hauteur maximale de 4nm et minimale de 1,5nm** (**figure 2.12**), correspondant à l'épaisseur critique h_{2D-3D} à déposer pour obtenir une transition 2D-3D.

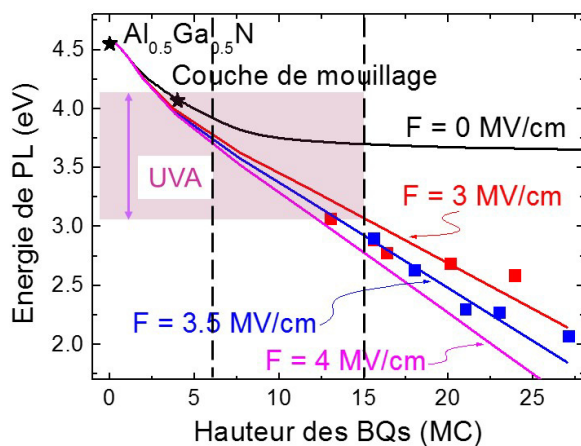


Figure 2.18 – Variation de l'énergie de PL des BQs GaN insérées dans une matrice d' $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ en fonction de leur hauteur moyenne pour obtenir une émission dans l'UVA (d'après [Bra-09]). Les carrés et les étoiles correspondent aux valeurs expérimentales obtenues par PL à 8K.

Nous avons alors étudié la formation des BQs pour des épaisseurs déposées entre 1,5 et 2nm : nous avons observé une forte variation de la densité des BQs, avec une augmentation de $2.10^{10}cm^{-2}$ (**figure 2.19(a)**) à $1,5.10^{11}cm^{-2}$ (**figure 2.19(c)**) en augmentant l'épaisseur déposée, suggérant un régime de nucléation d'îlots 3D^[Joy-04] plutôt que d'instabilité morphologique d'une couche contrainte, bien qu'une démonstration expérimentale nécessiterait une étude approfondie similaire à ce qui a été développé sur des matériaux tels que SiGe.^[Aqu-13] Bien que la dispersion en taille des BQs soit importante pour les épaisseurs déposées proches de h_{2D-3D} , nous observons en moyenne des BQs plus petites, avec des hauteurs comprises entre 2 et 3nm, contre 4 à 5nm dans le cas des BQs avec une épaisseur déposée de 2nm (**figure 2.19(c)**).

Nous nous sommes également intéressés à la possibilité d'évaporer le GaN sous vide afin de modifier la taille des BQs et de réduire leurs dimensions (hauteurs). En effet, alors que la décomposition de GaN sous vide est quasi-nulle à la température de 750°C, il avait été montré qu'elle augmentait significativement au-delà, pour atteindre environ 0,1nm/s à 800°C dans le cas d'une couche de GaN 2D.^[Gra-99(3)] Pour les BQs, une étude initiale menée sur des BQs GaN/ $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ épitaxiées sur Si (111) nous avait permis de montrer que les propriétés morphologiques et optiques des boîtes étaient dépendantes du temps de mûrissement t_m sous vide, permettant de réduire leur hauteur (en raison d'un processus d'évaporation de GaN) et **d'obtenir une émission de PL à plus courte longueur d'onde en augmentant le temps t_m** .^[Ser-11] Toutefois, comme souligné précédemment, les études TEM ont indiqué que la forme et la taille des BQs sont modifiées lors du procédé d'encapsulation (nécessaire pour leur utilisation dans des dispositifs

LEDs),^[Kor-09] et il a donc été nécessaire de caractériser les BQs après encapsulation afin de déterminer leurs propriétés structurales. Nous avons donc étudié la formation de BQs de GaN dans une matrice d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$, en déposant initialement 2,4nm (9MCs) de GaN à 780°C, puis en laissant la couche évoluer sous vide afin 1°) de former les BQs, puis 2°) de les évaporer partiellement : ainsi, en utilisant différents temps t_m et plus précisément en l'augmentant de 90s (**figure 2.20(a)**) à 450s, nous avons pu fabriquer des BQs sans couche de mouillage (CM) (**figure 2.20(b)**). Lors de l'étape de mûrissement, nous n'avons pas observé de modification significative des figures de diffraction RHEED, indiquant que la rugosité de surface a peu évolué (à l'échelle de la longueur de cohérence du RHEED soit quelques centaines de nm), donc que les dimensions et la densité des BQs n'ont pas été fortement affectées alors que la CM a été complètement évaporée, ce qui est en accord avec les images TEM de la **figure 2.20**.

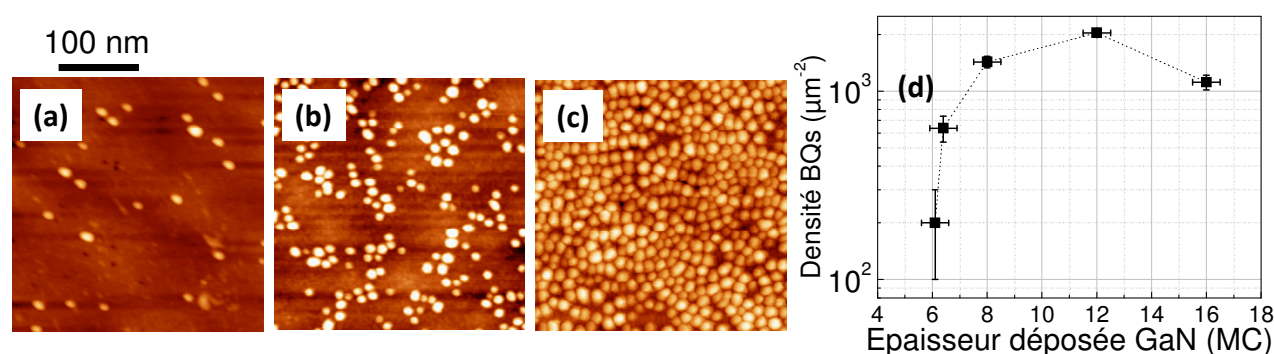


Figure 2.19 – Images AFM de boîtes quantiques de GaN épitaxiées sur $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ (0001) en fonction de l'épaisseur déposée de : (a) 1,6nm, (b) 1,7nm et (c) 2nm. La figure (d) montre l'évolution de la densité des BQs en fonction de l'épaisseur de GaN déposée (en monocouche (MC)).

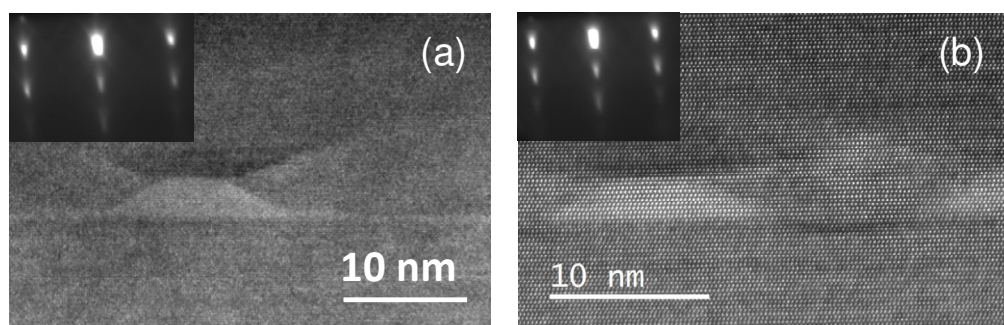


Figure 2.20 – Images TEM en coupe transverse de boîtes quantiques (BQs) GaN épitaxiées sur $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ (0001) suivant l'axe de zone $[11\bar{2}0]$: (a) BQ formée sur une couche de mouillage de GaN, avec un temps de mûrissement (t_m) sous vide de 90s ; (b) BQ formée avec un temps t_m sous vide de 450s, dont la couche de mouillage a été évaporée. En encart de chaque image est présenté un cliché RHEED réalisé selon l'azimut $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ lors de la fin de l'étape de mûrissement.

Nous avons alors étudié les propriétés optiques des BQs à l'aide de trois échantillons, avec au-dessus du trempin d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ (voir structure **figure 2.7(a)**), trois plans de BQs séparés par des barrières d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ de 30nm (voir schéma en encart de la **figure 2.21(a)**) : les plans de BQs ont été fabriqués en faisant varier l'épaisseur déposée de GaN entre 6 et 10MCs. Les spectres de PL obtenus à température ambiante (**figure 2.21(a)**) montrent un décalage vers le bleu (l'UV) de la longueur d'onde d'émission des BQs lorsque l'épaisseur déposée pour fabriquer les BQs diminue, avec une longueur d'onde centrée autour de 420nm (2,95eV) pour une épaisseur déposée de 10MCs, et une longueur d'onde autour de 380nm (3,26eV) pour une épaisseur déposée de 6MCs qui permet donc de passer d'une émission dans le bleu-violet à une émission dans l'UVA.

En utilisant la seconde approche de fabrication des BQs proposée ci-dessus, c.-à-d. en prolongeant le temps t_m , nous avons réalisé une structure avec des BQs GaN sans CM (pour une épaisseur déposée de 6MCs). La **figure 2.21(b)** présente une comparaison entre les spectres de PL obtenus à 8K et à température ambiante et permet de mettre en avant deux résultats principaux : 1) **la (très) faible dépendance en température de l'intensité de PL**, qui ne diminue que d'un facteur 1,5 entre 8 et 300K, et 2) **une émission centrée autour de 360nm à température ambiante** (soit à une énergie de 3,44eV). Le pic d'émission à 4,55eV observé à 8K provient de la couche d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ (voir chap. I **figure 1.13** p.21). Concernant l'émission des BQs, il est intéressant de noter que la longueur d'onde (l'énergie) d'émission obtenue est plus faible (grande) que dans le cas du spectre de PL des BQs avec CM (pour une épaisseur déposée de GaN identique) présenté sur la **figure 2.21(a)**, ce qui est corrélé à une hauteur moyenne plus grande des BQs dans ce dernier cas. En considérant un décalage en énergie de l'ordre de 180meV, correspondant à la différence entre l'énergie d'émission des BQs avec et sans CM, on peut estimer une différence de hauteur de l'ordre de 2MCs (0,5nm) d'après la **figure 2.18**. De plus, **à 8K, aucun pic d'émission autour de 4-4,1eV n'est visible**, contrairement à ce qui est typiquement observé dans le cas de BQs GaN/ $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ avec CM, tel que présenté sur la **figure 1.13** (p.21). Finalement, la très bonne stabilité en température de l'intensité de PL peut être (au moins en partie) attribuée à la suppression de la CM. Cela indique qu'elle joue un rôle significatif dans les processus de recombinaisons non radiatifs à température ambiante, en capturant des porteurs thermiquement activés qui se trouvaient initialement piégés dans les BQs. Ces porteurs peuvent alors diffuser dans le plan de la CM avec une forte probabilité de se recombiner non radiativement sur les dislocations traversantes, tel que schématisé sur la **figure 1.10** (p.20).

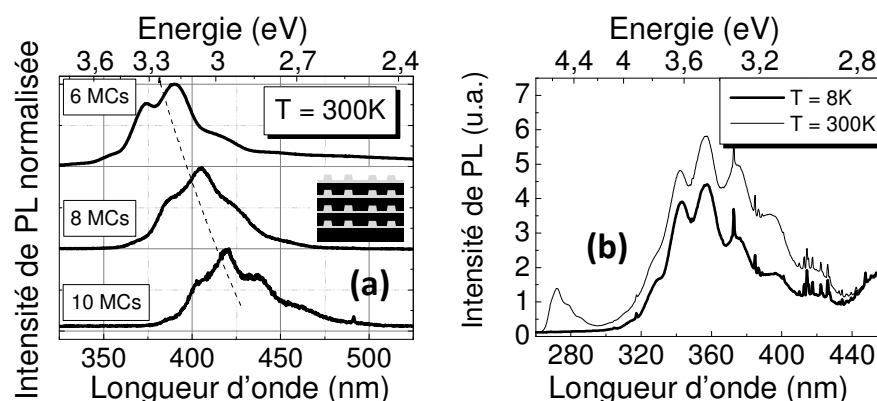


Figure 2.21 – (a) Spectres de PL, à température ambiante, de boîtes quantiques (BQs) de GaN dans une matrice $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ (0001) en fonction de l'épaisseur de GaN déposée pour fabriquer les 4 plans de BQs (voir schéma en encart avec les BQs représentées en gris et la matrice d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ en noir). (b) Comparaison des spectres de PL entre 8K et 300K d'une structure de BQs GaN sans couche de mouillage dans une matrice $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ (0001) pour une épaisseur déposée de GaN de 6MCs.

II.3.2. Photoluminescence des boîtes et fils quantiques GaN (11 $\bar{2}$ 2)

Comme présenté et discuté dans la partie I.3 de ce chapitre, l'utilisation d'un plan de croissance à hauts indices de Miller (11 $\bar{2}$ 2), c.-à-d. un plan semi-polaire, permet d'envisager l'obtention d'une émission des nanostructures GaN à plus courte longueur d'onde que dans le cas polaire, en raison de la diminution attendue du champ électrique interne, tel que représenté sur la figure ci-dessous. En effet, d'après les calculs théoriques proposés dans la littérature,^{[Rom-06],[Big-12]} il est possible d'estimer la variation de la valeur de la discontinuité du champ électrique dans une hétérostructure GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de l'angle entre le plan de croissance et le plan polaire (0001) : la valeur chute d'un facteur 8 environ dans le cas du couple GaN/ $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ (11 $\bar{2}$ 2) avec $\Phi = 58^\circ$ (correspondant à l'angle entre la direction [0001] et la direction perpendiculaire à (11 $\bar{2}$ 2),

voir **figure 2.22(a)**). Afin de comparer les propriétés optiques des nanostructures GaN semi-polaires avec celles des BQs polaires, nous avons utilisé un schéma identique à celui des structures décrites dans la section précédente, c.-à-d. avec 4 plans de BQs séparés par des barrières d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ de 30nm.

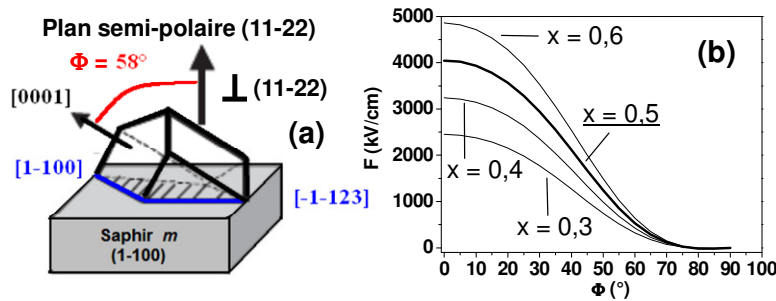


Figure 2.22 – (a) Schéma de croissance du plan semi-polaire (11 $\bar{2}$ 2) sur saphir (1 $\bar{1}$ 00), et angle Φ de désorientation par rapport à la direction [0001] (courtoisie P. Vennéguès). (b) Estimation théorique de la discontinuité du champ électrique F dans le cas d'une hétérostructure $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de l'angle Φ et de la composition x , d'après [Big-12].

Dans cette étude, nous avons étudié les propriétés de PL des nanostructures semi-polaires en fonction de l'épaisseur déposée de GaN, c.-à-d. entre 4 et 16MCs. La figure ci-dessous présente les principales caractéristiques de PL d'un échantillon à basse température : le spectre est dominé par l'émission des nanostructures. Dans ce cas précis, l'émission des nanostructures est observée à une énergie de 3,75eV (correspondant à une longueur d'onde de 330nm). **Un premier point est que nous obtenons bien une émission dans l'ultra-violet.** Trois autres composantes, d'intensités de PL plus faibles, sont également identifiables à des énergies de 3,3, 3,42 et 4,45eV. Les deux pics à plus basses énergies sont attribués à l'émission de porteurs liés aux défauts (dislocations partielles, fautes d'empilement basales) dans le tremplin de GaN (11 $\bar{2}$ 2) réalisé par EPVOM (voir **figure 2.9**).^[Kah-11] La composante à plus haute énergie est associée à l'émission de la couche $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$. De plus, **en comparant l'intensité intégrée de PL entre 20 et 300K (figure 2.23(b)), nous observons une diminution d'un facteur 3 seulement**, ce qui confirme le fort confinement des porteurs dans les BQs formées avec une épaisseur déposée de GaN de 6MCs (**figure 2.17(b)**).

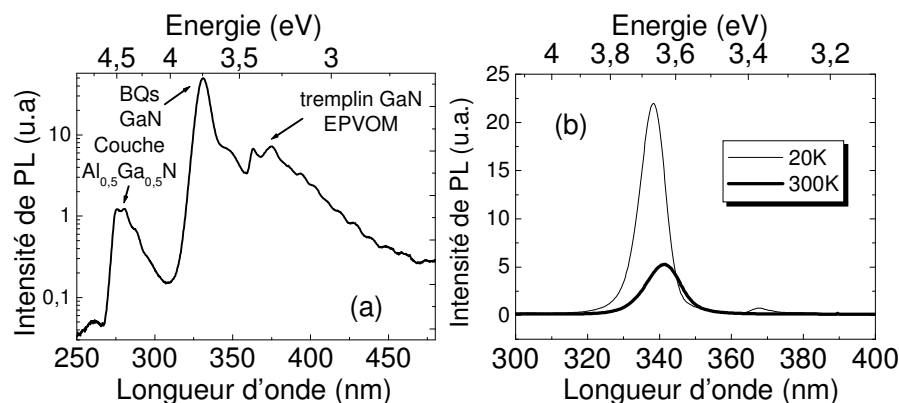


Figure 2.23 – Spectres de photoluminescence de nanostructures GaN semipolaires (11 $\bar{2}$ 2) épitaxiées dans une matrice d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$, avec une épaisseur déposée de GaN de 6MCs : (a) mesuré à 15K et (b) mesurés à 20K et 300K.

La figure ci-dessous compare des spectres de PL obtenus à basse température dans le cas d'une épaisseur déposée de GaN de 6MCs, pour des BQs (11 $\bar{2}$ 2) et (0001). Deux différences principales entre les deux structures sont observées : 1) **un fort décalage en longueur d'onde (énergie) vers l'UV du pic d'émission des BQs semi-polaires d'environ 50nm (490meV)**, qui passe de 380nm (3,26eV) à 330nm (3,75eV), et 2) **une forte réduction de la largeur à mi-hauteur de près d'un facteur 3, à nouveau dans le cas des BQs semi-polaires**, qui passe de

250meV à 90meV. Comme nous allons le détailler, ces **propriétés remarquables viennent de la forte diminution du champ électrique interne (F_{int}) dans les nanostructures semi-polaires.**

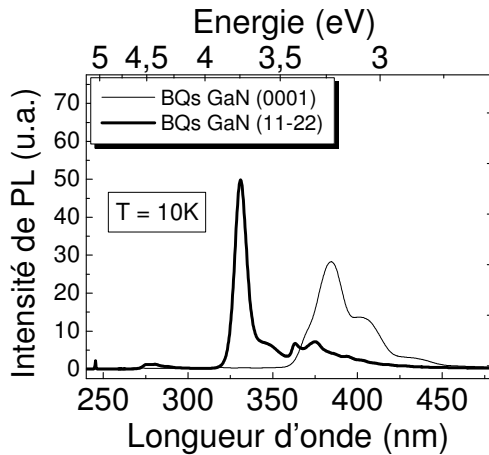


Figure 2.24 – Comparaison entre la photoluminescence à 10K de BQs GaN polaires et semi-polaires insérées dans une matrice $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$, pour une épaisseur déposée de GaN de 6MCs.

Afin d'étudier l'influence de F_{int} , nous nous sommes intéressés à l'évolution de la PL en fonction de l'épaisseur de GaN déposée (**figure 2.25**) : **on voit que l'énergie de PL des nanostructures diminue lorsque l'épaisseur déposée augmente.** Ainsi, l'énergie varie de 3,91eV (pour une épaisseur déposée de 4MCs) à 3,62eV (pour une épaisseur déposée de 16MCs). Ce résultat est la conséquence directe du confinement quantique dans les nanostructures et de l'augmentation de l'énergie de confinement lorsque la taille des îlots augmente. Une autre caractéristique remarquable est que **l'énergie d'émission des nanostructures reste supérieure à l'énergie de bande interdite du GaN (contraint sur $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$) quelle que soit l'épaisseur déposée de GaN**, ce qui est une preuve que le champ F_{int} a une influence minime (négligeable) sur les propriétés optiques des nanostructures GaN (11 $\bar{2}$ 2) (**figure 2.26(b)**). Aussi, en comparaison avec les résultats de PL obtenus dans le cas de BQs polaires GaN/ $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ (0001), il apparaît clairement sur la **figure 2.26** que la variation en énergie est beaucoup plus importante dans ce dernier cas : l'énergie varie de 3,2 à 2,6eV (c.-à-d. de 600meV), alors qu'elle est comprise entre 3,91 et 3,62eV (soit 290meV) dans le cas des BQs GaN semi-polaires, pour des épaisseurs déposées variant de 6 à 19MCs, et de 4 à 16MCs, pour les orientations polaires et semi-polaires, respectivement.^[Ler-14] **Cette propriété confirme la forte diminution du champ F_{int} dans les nanostructures semi-polaires.** Nous avons alors étudié la variation de leur énergie de PL en fonction de leur hauteur (**figure 2.26(c)**), afin d'estimer la valeur du champ électrique F_{int} présent dans la structure semi-polaire. D'après les mesures AFM, les dimensions latérales des nanostructures sont d'environ 20nm selon l'axe $\langle \bar{1} \bar{1} 23 \rangle$ et varient entre 20 et 100nm selon la direction perpendiculaire $\langle \bar{1} \bar{1} 00 \rangle$, alors que leur hauteur moyenne augmente progressivement de 1,1 à 4,3nm avec des épaisseurs déposées croissantes de GaN de 4 à 16MCs (**figure 2.17**). Le rapport d'aspect entre la hauteur et le diamètre des nanostructures varie donc de 0,2 à 0,1 selon l'axe $\langle \bar{1} \bar{1} 23 \rangle$ et de 0,13 à 0,07 suivant l'axe $\langle \bar{1} \bar{1} 00 \rangle$. Ainsi, en première approximation, nous pouvons supposer que le confinement des porteurs est dominé par le confinement selon l'axe perpendiculaire au plan de croissance (11 $\bar{2}$ 2), bien que la direction de l'axe c dirigée à 58° par rapport à la direction de croissance, la dépendance de valeur de F_{int} avec composition de la matrice (Al,Ga)N et la géométrie asymétrique des nanostructures peuvent fortement complexifier l'état de contrainte et les effets de polarisation dans les BQs.^[You-15] Comme dans le cas des BQs polaires, nous allons donc décrire le système comme des puits quantiques dont l'épaisseur correspond à la hauteur des nanostructures. Les énergies de transition e_1-hh_1 sont calculées en utilisant le formalisme de la fonction enveloppe.^[Dam-01(2)] Le seul paramètre ajustable est le champ électrique et nous observons un bon accord entre les données expérimentales et le calcul théorique pour un champ électrique F_{int} égal à 450kV/cm, soit beaucoup plus faible que dans le cas des BQs

GaN/ $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ polaires (figure 2.18).¹⁰ Ces résultats valident notre approche en vue de la réalisation d'émetteurs UV, comme nous allons le décrire dans la dernière partie de ce chapitre.

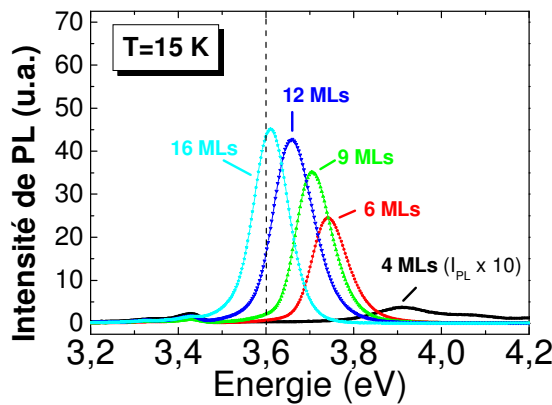


Figure 2.25 – Spectres de photoluminescence à 15K de nanostructures semi-polaires de GaN dans une matrice d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ en fonction de l'épaisseur de GaN déposée (4, 6, 9, 12 et 16MLs). L'énergie de bande interdite du GaN contraint est indiquée par une ligne discontinue.

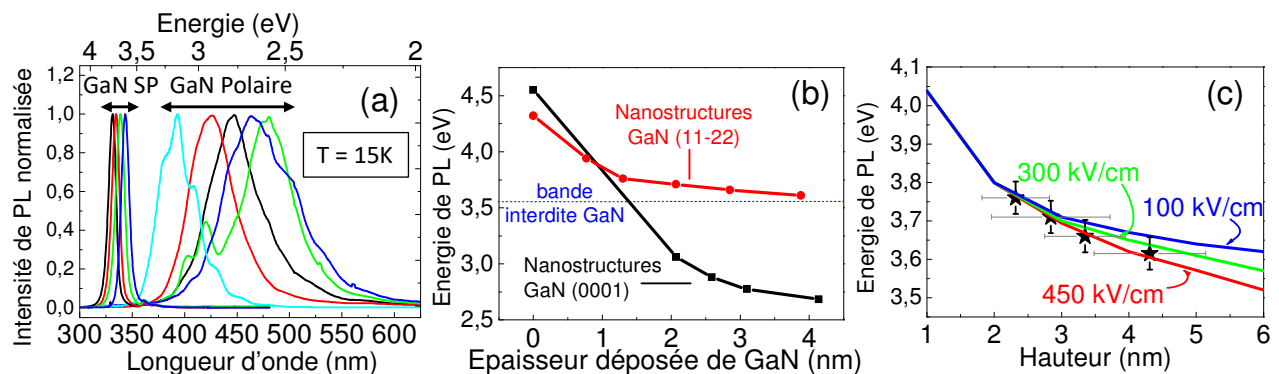


Figure 2.26 – (a) Spectres de photoluminescence à 15K de nanostructures semi-polaires (SP) et polaires de GaN dans une matrice d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ en fonction de l'épaisseur de GaN déposée (6, 9, 12, 16MLs pour l'orientation SP et 6, 9, 12, 16, 19MLs pour l'orientation polaire). (b) Comparaison de l'énergie de PL (à 15K) entre les nanostructures GaN semi-polaires (11 $\bar{2}$ 2) et polaires (0001). (c) Variation de l'énergie d'émission des nanostructures GaN SP en fonction de leur hauteur, et estimation du champ F_{int} dans les nanostructures (avec les valeurs $F_{\text{int}} = 100, 300$, et 450kV/cm).

III. Hétéro-épitaxie de nitrure de gallium sur substrats d'oxyde de zinc

III.1. Contexte

Le développement des LEDs à base de nitrures d'éléments III a progressivement conduit à remplacer les sources classiques de lumière par des sources d'éclairage à l'état solide (à base de LEDs bleues GaN/(In,Ga)N). Depuis le début des années 1990, le développement de dispositifs à base de matériaux nitrures d'éléments III s'est accéléré en raison de l'amélioration de leur qualité structurale. Actuellement, tous les composants commercialisés sont fabriqués le long de la direction [0001] du cristal wurtzite, qui est le siège de forts champs électriques en raison de la présence de polarisations (liées à la structure cristalline et à la contrainte), comme nous venons de le présenter dans les deux parties précédentes. Pour réduire voire supprimer l'effet Stark confiné

¹⁰ On peut noter que cette valeur est du même ordre de grandeur (bien que plus faible) que celle déterminée théoriquement d'après la figure 2.22(b), qui donne un champ F_{int} d'environ 660kV/cm .^{[Rom-06],[Big-12]}

quantique (ESCQ) dans les PQs, la croissance de GaN semi-polaire ou non-polaire avait été suggérée au début des années 2000.^[Wal-00] Par la suite, nous avons également démontré au CRHEA la possibilité de fabriquer des hétérostructures non-polaires à base de PQs ZnO sans champ électrique F_{int} (ni ESCQ).^[Cha-08(02)] Comme nous venons également de le voir dans le cas des nanostructures GaN (11 $\bar{2}$ 2), le long de ces directions, de très faibles, voire aucun champ électrique interne (pour les plans a (11 $\bar{2}$ 0) et m (1 $\bar{1}$ 00)) n'est observé.

Les substrats de GaN orientés selon les axes non polaires ont été commercialisés au cours de la dernière décennie, rendant l'homoépitaxie de GaN accessible, mais limitée à de petites tailles et à un prix très élevé (~ 1000 euros/cm²) (voir note 4, section I.2 au début de ce chapitre). Cette situation ne permet pas la production à grande échelle de LEDs sur ces substrats, et restreint leur utilisation à des prototypes de laboratoire. Par conséquent, les chercheurs ont travaillé sur de nombreux substrats alternatifs au cours des deux dernières décennies (voir section I.2), bien que le saphir représente encore 90% de part du marché total de GaN.¹¹ Toutefois, dans le cas particulier des matériaux nitrures non et semi-polaires, les conditions de croissance très spécifiques et différentes de celles, à présent bien maîtrisées, utilisées pour l'orientation polaire (0001), conduit généralement à la présence de (très) fortes densités de défauts structuraux dans les hétérostructures, ce qui réduit le taux de recombinaisons radiatives des dispositifs émetteurs de lumière. Ainsi, les substrats utilisés pour l'épitaxie de GaN non polaire ont été le SiC (*plan m*),^[Arm-06] le LiAlO₂ (100),^[Mis-04] le SiC (*plan a*),^[Fou-05] et le saphir (*plan r*),^[Has-03] le plus utilisé.

L'objectif de cette étude, qui a été menée dans le cadre d'un projet ANR Jeunes Chercheuses & Jeunes Chercheurs entre 2012 et 2015 et coordonnée par Jean-Michel Chauveau, était **de développer une voie alternative pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques à base de semiconducteurs «grands gaps»** (en particulier les diodes électroluminescentes), fondée sur l'intégration d'hétérostructures constituées de matériaux oxydes d'éléments II (ZnO et alliages) et nitrures d'éléments III (GaN et alliages). Ce projet était intitulé « HENOPOIN2 » (Hétérostructures Non Polaires Intégrées à base d'Oxydes (II-O) et de Nitrures (III-N) pour applications optoélectroniques), et j'y ai tenu le rôle de responsable scientifique pour la partie nitrures d'éléments III.¹² Les études décrites ici ont été menées avec Yuanyang XIA, qui obtenu son doctorat en 2013, et dont j'ai été le principal responsable et co-directeur de thèse.^[Xia-13]

Deux approches épitaxiales ont été étudiées en fonction de l'orientation du plan de croissance, d'une part sur le plan polaire c (0001) – utilisé comme système de référence –, et d'autre part sur les plans non polaires a (11 $\bar{2}$ 0) et m (1 $\bar{1}$ 00). **Le ZnO a notamment pour avantages, par rapport aux autres substrats utilisés pour l'hétéro-épitaxie des nitrures (saphir, SiC, Si), de combiner structure cristalline identique, paramètres de maille proches (5,207Å et 3,250Å pour ZnO et 5,185Å et 3,189Å pour GaN suivant les directions $\langle 0001 \rangle$ et $\langle 11 \bar{2} 0 \rangle$) et coefficients de dilatation thermiques du même ordre de grandeur ($3,1 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ et $2,8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ pour GaN et $4,75 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ et $2,9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ pour ZnO suivant les directions $\langle 11 \bar{2} 0 \rangle$ et $\langle 0001 \rangle$) conduisant à une contrainte thermique compressive lors du refroidissement post-croissance.**

Cependant, deux facteurs peuvent limiter l'utilisation du ZnO : 1) **sa faible stabilité thermique par rapport au GaN** (les températures de croissance sont généralement comprises entre 400 et 500°C alors que le GaN est épitaxié à 800°C par EJM) et 2) **les réactions entre l'ammoniac (utilisé comme source d'azote) et le ZnO** qui peuvent conduire à une dégradation de la surface voire à la décomposition du ZnO à des températures supérieures à 700°C.^[Wan-08] Aussi, l'approche par EJM semblait la mieux adaptée puisqu'elle permet : d'une part, la croissance des

¹¹ Voir par exemple <https://www.prnewswire.com/news-releases/the-gan-market-is-estimated-to-hit-27-billion-by-2020-677614283.html>

¹² Ces travaux ont été menés avec les membres de l'équipe OPTO, NANO, SCR et plus particulièrement : Benjamin Damilano (CR), Stéphane Vézian (IR), Mohamed Al Khalfioui (MCF), Maud Nemoz (IR), Philippe Vennéguès (IR) Mathieu Leroux (CR), Denis Lefebvre (IE), Sébastien Chenot (IE), Monique Teisseire (IE), Olivier Tottereau (IE) et Jean-Michel Chauveau (MCF).

matériaux nitrures à des températures de 300 à 400°C inférieures à celles utilisées par la technique d'Épitaxie en Phase Vapeur aux Organo-Métalliques, qui est la principale technique de croissance utilisée à l'échelle industrielle pour la réalisation des dispositifs nitrures ; et d'autre part, la possibilité d'utiliser une source d'azote (N_2) alternative à l'ammoniac (croissance NH_3 -EJM) via l'utilisation d'une source plasma (croissance par PA-EJM). De plus, la caractérisation *in situ* par diffraction d'électrons de haute énergie sous incidence rasante (RHEED) permet le contrôle des épaisseurs déposées à l'échelle atomique, ce qui rend cette technique particulièrement adaptée à l'étude de la nucléation de couches épitaxiales.

La première approche, décrite dans la prochaine section, concerne **l'étude de la croissance de GaN sur substrats de ZnO plan c**, qui représente l'orientation la plus disponible commercialement et offre des surfaces de plus grande taille, typiquement 2 pouces comme démontré au LETI (CEA Grenoble) en 2010 (par transport en phase vapeur),^[San-10] et pouvant aller jusqu'à 3 pouces par croissance hydrothermale développée par une société japonaise.¹³

La seconde approche s'appuie sur le fait que **les substrats massifs de ZnO non (semi-) polaires sont disponibles avec d'excellentes propriétés structurales et un prix abordable alors que les substrats de GaN non (semi-) polaires sont rares, de faibles dimensions et à un coût prohibitif**. Cette thématique est d'ailleurs complémentaire de la croissance selon l'orientation semi-polaire ($11\bar{2}2$) décrite dans la partie précédente.

III.2. Hétérostructures polaires GaN/ZnO

III.2.1. Contrôle de la polarité du GaN

Nous avons effectué notre étude sur des substrats de ZnO ($000\bar{1}$) de polarité oxygène (c.-à-d. que la liaison suivant la direction de croissance $[0001]$ entre l'atome d'oxygène situé au centre du tétraèdre et lié à 3 atomes de zinc premiers voisins est orientée dans le sens O-Zn). Afin de limiter le plus possible les réactions entre l'ammoniac et le ZnO (l'utilisation de la source plasma ne donnant pas de résultat satisfaisant), nous avons développé un procédé de croissance de GaN à deux étapes par NH_3 -EJM, avec une première couche d'épaisseur réduite (typiquement 10 à 20nm) épitaxiée à basse température (entre 500–600°C) suivi d'une couche épaisse épitaxiée à 800°C.

Différentes conditions de croissance ont été utilisées lors de l'étape de nucléation. Précisément, l'influence de la température de croissance lors de l'épitaxie de la couche de nucléation (CN) de GaN sur la polarité finale des couches a été étudiée. **Une série d'échantillons, référencée par B_T dans la suite, a été réalisée en épitaxiant la CN à basse température ($\leq 550^\circ\text{C}$), alors qu'une seconde série, référencée par H_T dans la suite, a été réalisée en épitaxiant la CN à plus haute température ($\geq 600^\circ\text{C}$) selon le schéma de la figure 2.27.** Dans cet intervalle de température utilisé pour la nucléation du GaN, la température de croissance a une conséquence directe sur la dissociation de la molécule NH_3 ,^[Mes-98] donc sur le rapport V/III, c.-à-d. sur le rapport N/Ga. Pour les échantillons de la série B_T (**figure 2.27(a)**), la faible température de croissance de la CN résulte en une efficacité de craquage très limité de NH_3 . **La conséquence est que le rapport N/Ga est inférieur à 1, c.-à-d. que la croissance se fait en conditions « riches Ga » pour la série B_T . Dans le cas de la série H_T , l'efficacité de craquage de l'ammoniac est beaucoup plus élevé (de l'ordre d'un facteur 7 entre 500 et 600°C),^[Mes-98] et le rapport N/Ga est alors supérieur à 1 (conditions « riches N ») pour les échantillons de cette série.** Suite à cette étape de nucléation, les conditions de croissance sont identiques pour les deux séries, impliquant une augmentation progressive de la température jusqu'à 800°C afin de faire croître une couche d'environ 0,5µm d'épaisseur (dans des conditions « riches N »). Lors du refroidissement des échantillons, la polarité

¹³ <http://www.compoundsemi.com/tokyo-denpa-offers-3-inch-zinc-oxide-wafers/>

des couches est alors déterminée *in situ* par RHEED et *ex situ* par attaque chimique dans une solution bouillante de KOH diluée à 10% et/ou diffraction d'électrons sous faisceau convergent (CBED en anglais) dans un microscope TEM. Le détail des conditions de croissance et des résultats expérimentaux sont détaillés dans le tableau ci-dessous.

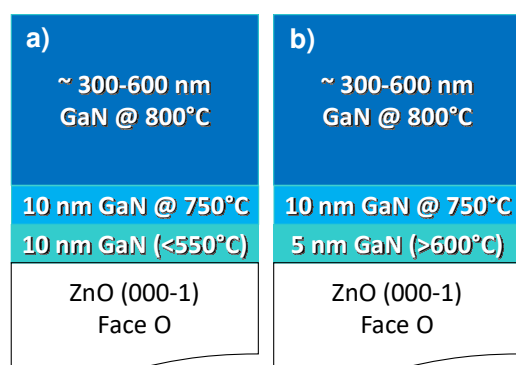


Figure 2.27 – Schémas détaillant la structure et les conditions de croissance des couches de GaN épitaxiées sur substrats ZnO plan c de polarité O : (a) en utilisant une couche de nucléation (CN) épitaxiée à basse température (série d'échantillons B_T), et (b) avec une CN épitaxiée à haute température (série d'échantillons H_T).

Série d'échantillons	Conditions de croissance de la CN		diagramme RHEED (< 550°C)	réactivité du GaN avec KOH	CBED
	Température	rapport V / III			
B _T	≤ 550°C	< 1	(2 x 2)	négative	polarité Ga
H _T	≥ 600°C	> 1	(1 x 1)	positive	polarité N

Tableau 2.2 – Conditions de croissance de deux séries de couches de GaN épitaxiées sur substrats ZnO de polarité O en fonction de la température et du rapport V/III utilisés pour la couche de nucléation (CN) de GaN. Caractérisations des couches post-croissance par diffraction d'électrons (RHEED), attaque chimique (KOH) et diffraction d'électrons (CBED).

Comme précisé dans le tableau, l'ajustement des conditions de croissance de la couche de nucléation de GaN permet de contrôler la polarité des couches de GaN, qui sont de polarité Ga lors d'une nucléation à une température inférieure à 550°C et de polarité N pour une température supérieure à 600°C.^[Xia-14] Ce résultat est confirmé *in situ* par diffraction RHEED, la couche de GaN présentant une reconstruction de surface (2x2) dans le cas d'une polarité Ga et (1x1) pour une polarité N (figures 2.27(a) et 2.27(b), respectivement).

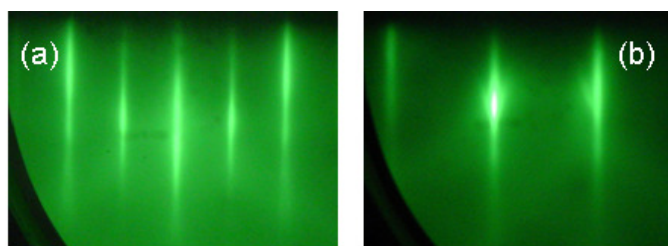


Figure 2.27 – Diagrammes de diffraction RHEED obtenus lors du refroidissement (< 550°C) sous flux de NH₃ de couches de GaN épitaxiées sur substrats de ZnO de polarité O, dans le cas d'une couche de GaN de polarité Ga (a) et N (b).

III.2.2. Propriétés structurales et optiques de GaN/ZnO polarité Ga et polarité N

L'utilisation du ZnO peut donc être envisagée pour le contrôle de la polarité de structures GaN, ce qui représente un intérêt pour la fabrication de composants et en particulier pour les LEDs : il a par exemple été montré que les mécanismes d'injection des porteurs et l'efficacité de recombinaison sont fortement influencées par la polarité (métal ou N) de la structure dans le cas de LEDs vertes.^[Aky-12] Nous avons alors cherché à comparer les propriétés des couches de GaN de polarité Ga et N. Des mesures de diffraction X, pour des couches de 600nm d'épaisseur, ont donné

des résultats relativement proches avec des valeurs de largeur à mi-hauteur de $0,27^\circ$ et $0,41^\circ$ pour la réflexion du plan (002) et de $0,46^\circ$ et $0,51^\circ$ pour la réflexion du plan (302) pour le GaN de polarité Ga et de polarité N, respectivement. Pour des couches plus épaisses, entre 1 et $2\mu\text{m}$, les valeurs observées sont comparables à celles obtenues par EJM sur substrat de saphir et Si au CRHEA, ce qui atteste de propriétés structurales compatibles avec la réalisation d'hétérostructures et de composants LEDs.^[Xia-13] Concernant les propriétés optiques, des spectres de PL à basse température sont présentés sur la figure ci-dessous. Dans les deux cas, l'émission de l'exciton lié au donneur (« bord de bande » du GaN) se situe à des énergies proches, de 3,461 et 3,467 eV pour la polarité Ga et N, respectivement, et avec des intensités comparables. Le léger décalage peut avoir pour origine une plus faible contrainte extensive et/ou une plus forte concentration en porteurs libres (électrons) pour la polarité N. Cependant, on note une forte augmentation de l'intensité de PL (facteur 30) provenant des paires donneur-accepteur (D^0A^0) pour le GaN de polarité N, ce qui peut provenir d'une forte diffusion de l'oxygène du substrat dans la couche de GaN en raison d'une température de nucléation plus élevée, mais également d'une incorporation d'impuretés plus importante suivant cette direction, ce qui est en général observé.^[Sum-00] On peut également noter la présence d'un pic à une énergie de 3,42 eV sur le spectre du GaN de polarité N, qui est associé à la présence de fautes d'empilement basales de type I_1 dans la couche.^[Gho-05]

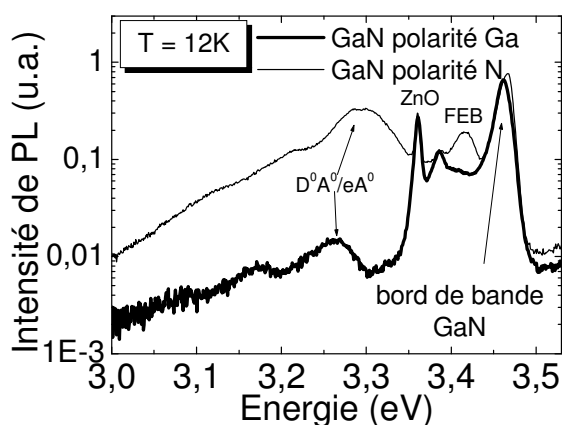


Figure 2.28 – Spectres de photoluminescence à 12K d’une couche de GaN de polarité Ga (trait épais) et d’une couche de GaN de polarité N (trait fin) épitaxiées sur un substrat ZnO de polarité O. Les principaux pics d’émission identifiés sont : l’émission du bord de bande de GaN (D^0X) autour de 3,46 eV, l’émission du bord de bande de ZnO, l’émission des paires donneur-accepteur (D^0A^0) et l’émission provenant de fautes d’empilement basales (FEB).

Finalement, des caractérisations TEM ont montré que l'épitaxie directe de GaN sur une surface de ZnO de polarité O dans des conditions « riches N » entraîne la croissance d'une couche de polarité N (permettant de répéter l'orientation anion-cation dans la couche épitaxiale), alors que la croissance dans des conditions « riches Ga » conduit à la formation d'une couche interfaciale de ZnGa_2O_4 (entre GaN et ZnO) de structure cubique, qui va alors favoriser la croissance d'une couche GaN de polarité Ga (correspondant à la polarité la plus stable, c.-à-d. avec la plus faible énergie de surface).^[Xia-14]

III.3. Hétérostructures non-polaires à base de GaN plan *a* et plan *m*

Les potentialités de l'approche ayant été montrées sur ZnO plan *c*, nous nous sommes alors orientés sur la croissance de GaN selon les plans non-polaires *a* ($11\bar{2}0$) et *m* ($1\bar{1}00$).

Initialement, nous avons étudié la croissance de GaN sur ZnO plan *a*, afin de comparer les propriétés des couches épitaxiales avec celles obtenues au début du projet sur des trempins de ZnO épitaxiés sur saphir et décrit au chapitre I dans la partie II.6 p.28. Comme précédemment, nous avons mis en évidence le rôle fondamental de la couche de nucléation (CN) sur les propriétés des couches de GaN, soit par NH_3 -EJM, soit par PA-EJM. Afin d'optimiser l'interface GaN/ZnO, c.-à-d. limiter la diffusion d'oxygène et/ou les réactions entre NH_3 et/ou Ga avec le ZnO (voir section précédente), nous avons travaillé à basse température de croissance entre 400 et 500°C ,

dans des conditions proches de la stœchiométrie ($V/III \sim 1$). Ensuite, la croissance, dans les deux cas, a été poursuivie par NH_3 -EJM et en augmentant progressivement la température à $800^\circ C$ pour épitaxier une couche d'environ 600nm. La morphologie des couches est identique dans les deux cas avec la formation de lattes allongées selon l'axe $\langle 0001 \rangle$, de largeur pouvant atteindre $1\mu m$ et de longueur allant jusqu'à $6\mu m$ (**figure 2.29(a)**). Cet allongement est typique des surfaces $(11\bar{2}0)$ et dû à une vitesse de croissance plus élevée suivant cet axe par rapport à l'axe perpendiculaire $\langle 1\bar{1}00 \rangle$.^[Xia-13] **A l'aide de mesures de DRX, nous avons mis en évidence le rôle fondamental de la CN et l'intérêt de l'utilisation d'une source N_2 au lieu de NH_3 , avec des largeurs à mi-hauteur (LMH) des réflexions selon $(11\bar{2}0)$ diminuant d'un facteur 2 à 2,5 (**figure 2.29(b)**).**^[Oge-14] De plus, nous avons observé que la valeur du rapport V/III lors de la croissance de la CN modifie également les propriétés structurales et les meilleures caractéristiques sont obtenues pour des conditions légèrement « riches Ga », avec un rapport V/III entre 0,8 et 1 (**figure 2.29(c)**).

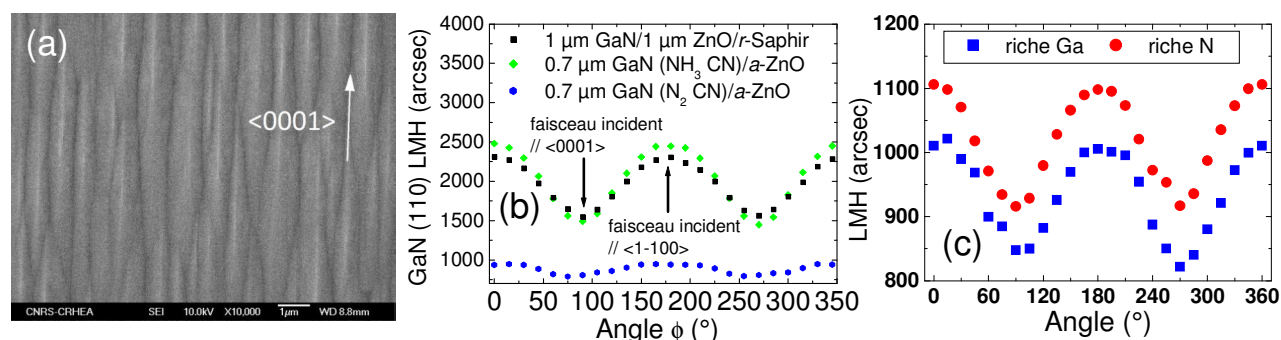


Figure 2.29 – (a) Image MEB de la surface d’une couche de GaN plan a ($11\bar{2}0$) épitaxiée sur un substrat de ZnO. (b) Variation de la largeur à mi-hauteur (LMH) de couches de GaN plan a obtenues par DRX à l’aide d’un balayage en ω selon $(11\bar{2}0)$ et variation de la LMH en fonction de l’angle azimutal ϕ pour trois couches de GaN réalisées avec : i) une couche de nucléation (CN) épitaxiée par NH_3 -EJM (sur un trempin de ZnO/saphir - points noirs, sur un substrat ZnO plan a – points verts) et une CN épitaxiée par PA-EJM - points bleus, sur un substrat ZnO plan a . (b) Variation de la LMH de couches de GaN plan a en fonction de l’angle azimutal ϕ pour des CN épitaxiées par PA-EJM et un rapport V/III de 1,2 (riche N) et de 0,8 (riche Ga).

Nous avons également déterminé les conditions de croissance du GaN selon le plan m ($1\bar{1}00$) et avons comparé les caractéristiques des couches avec celles obtenues sur GaN plan a . Les conditions de croissance optimales sont similaires à celles développées sur plan a (avec la CN épitaxiée par PA-EJM et la couche épaisse par NH_3 -EJM). En ce qui concerne la morphologie, des images AFM sont présentées ci-dessous. Comme pour les surfaces $(11\bar{2}0)$, le GaN plan m présente une morphologie de surface anisotrope, avec des lattes allongées suivant l'axe $\langle 0001 \rangle$. Cependant, une différence importante est qu’il est possible d’obtenir des rugosités RMS beaucoup plus faibles, de 1,5nm pour des surfaces de $100\mu m^2$, contre 10nm pour GaN plan a , attestant d’une plus grande stabilité du plan m que du plan a (énergie de surface plus faible). Cette propriété a d’ailleurs également été observée dans le cas de la croissance homo-épitaxiale de ZnO avec des rugosités RMS aussi faibles que 0,26nm sur des surfaces de $1\mu m^2$ pour le plan m .^[Tai-11]

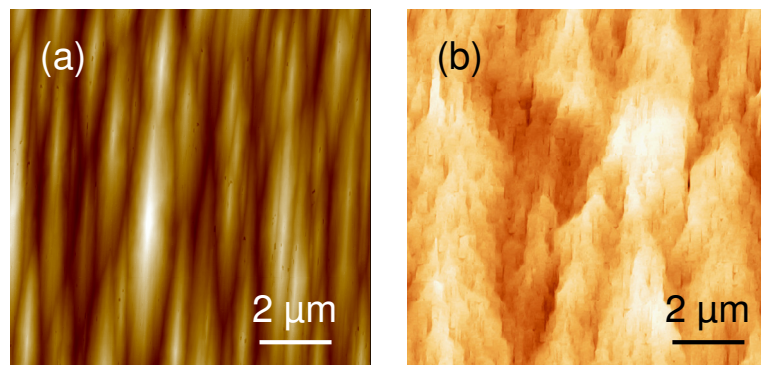


Figure 2.30 – Images AFM de couches de GaN non polaires épitaxiées sur ZnO (a) plan a et (b) plan m . La rugosité est de 10nm et de 1,5nm pour le GaN plan a et plan m , respectivement.

Les propriétés structurales des couches de GaN plan *m* ont alors été caractérisées par DRX en fonction de l'angle azimutal ϕ , et montrent des largeurs à mi-hauteur à l'état de l'art par rapport aux résultats publiés dans la littérature (**figure 2.31**).^{[Arm-08],[Shi-12]}

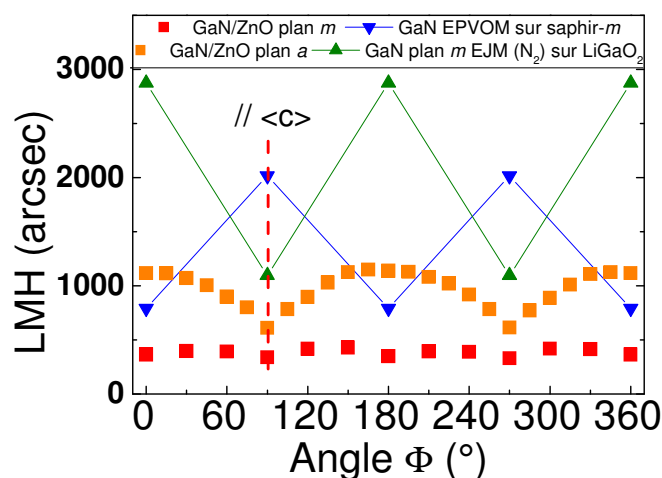


Figure 2.31 – Balayage en ω des réflexions selon les plans *a* et *m* et variation de la largeur à mi-hauteur en fonction de l'angle azimutal ϕ pour les couches de GaN épitaxiées sur ZnO (plan *a* - carrés oranges et plan *m* - carrés rouges), et comparaison avec la littérature (triangles bleus [Arm-08] et verts [Shi-12]).

Afin d'évaluer le potentiel des couches épitaxiées en vue de la réalisation de composants, nous nous sommes intéressés à la fabrication de puits quantiques (PQs) (In,Ga)N/GaN, avec une concentration en indium de l'ordre de 15%, suivant les deux orientations *a* et *m*. Typiquement, une émission dans le bleu (entre 400 et 450nm) est obtenue. Un résultat remarquable est que l'intensité des PQs plan *m* ($1\bar{1}00$) est environ 10 fois plus élevée que celle des PQs plan *a* ($11\bar{2}0$) (**figure 2.32(a)**). Ainsi, **l'efficacité radiative des PQs est fortement dépendante de l'orientation de la surface, ce qui est corrélé à la qualité cristalline du GaN** (figures ci-dessus). Nous avons également mis en évidence l'indépendance de l'énergie d'émission des PQs en fonction de la puissance d'excitation pour les deux orientations *a* et *m* (**figure 2.32(b)**) : ces résultats montrent que l'émission n'est pas dépendante d'un effet Stark quantique dans les deux orientations de surface, contrairement au cas des PQs plan *c* dont l'énergie d'émission dépend de la puissance d'excitation de la source laser, et qui présentent un décalage vers le rouge lorsque la puissance d'excitation diminue,^{[Wan-12],[Xia-13(2)]} comme dans le cas des BQs GaN polaires (voir section IV page suivante). **Ces propriétés de PL confirment donc l'absence d'un champ électrique interne selon la direction de croissance, démontrant l'intérêt du ZnO plan *a* et plan *m* pour la réalisation de dispositifs à base de GaN non-polaire.**

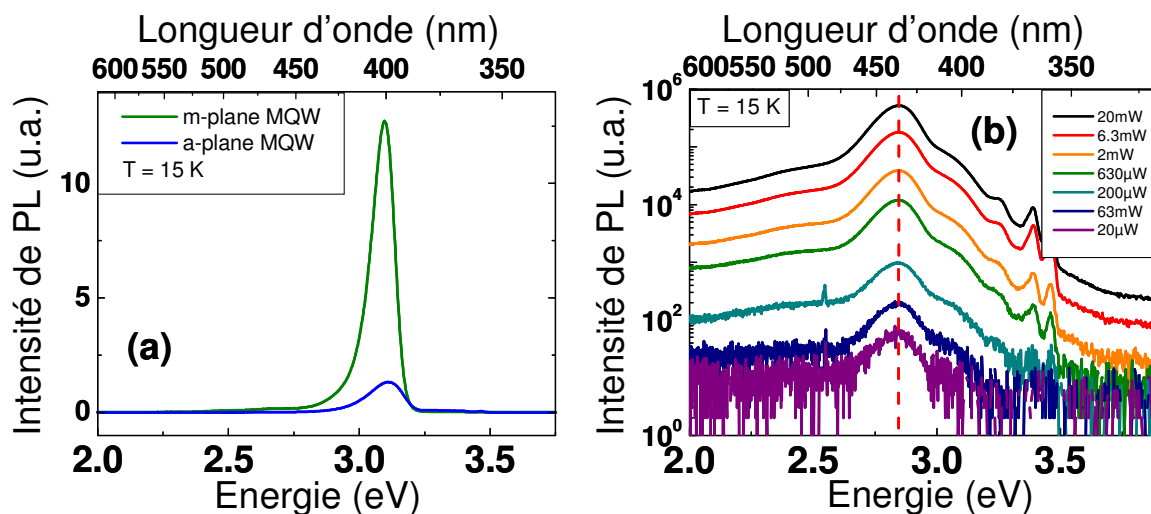


Figure 2.32 – (a) Spectres de photoluminescence (PL) de puits quantiques (In,Ga)N/GaN plan *m* et plan *a* obtenus à 15K ; (b) PL de PQs (In,Ga)N/GaN plan *a* en fonction de la puissance d'excitation.

IV. Diodes électroluminescentes

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, les alliages à base de nitrure d'aluminium et de gallium, (Al,Ga)N, sont des matériaux parfaitement adaptés à l'émission dans l'ultra-violet (UV), puisqu'ils permettent d'atteindre une gamme de longueur d'onde située entre 200 et 400nm en ajustant la concentration en Al. Le substrat le plus utilisé pour la réalisation de LEDs UV est le saphir, notamment en raison de sa transparence. L'utilisation de boîtes quantiques (BQs), et plus généralement de nanostructures, est très intéressante en raison des très fortes densités de dislocations présentes dans les structures, qui sont typiquement de l'ordre de 10^9 - 10^{10}cm^{-2} , et comprises entre $3\text{-}5\cdot 10^{10}\text{cm}^{-2}$ pour nos couches épitaxiées par EJM.^[Hua-08] Ces dislocations agissent comme centres de recombinaison non radiatifs et dégradent fortement les propriétés optiques et l'efficacité quantique interne des LEDs UV. Nous avons vu que l'intensité de photoluminescence (PL) des puits quantiques (PQs) chutait en général de plusieurs ordres de grandeurs ($\geq 10^2$) entre les températures cryogéniques et la température ambiante alors que dans le cas des BQs GaN l'intensité de PL varie peu (rapport d'intensité de PL diminuant d'un facteur 1,5 à 5 entre 10K et 300K) en raison du confinement des porteurs selon les 3 directions. Nous avons réussi à fabriquer des BQs GaN dans des matrices (Al,Ga)N avec des concentrations en Al comprises entre 30% et 80%, ce qui a ouvert la voie à la réalisation de dispositifs optoélectroniques,^[Bra-09] et avons également étudié par effet Hall le dopage de type *n* de couches (Al,Ga)N et obtenu des caractéristiques électriques (avec Al $\leq$ 80%) permettant d'envisager la réalisation de LEDs : concentrations $n \leq 8\cdot 10^{18}\text{cm}^{-2}$, $\mu \leq 80\text{cm}^2/\text{V.s}$, et $\rho < 10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$.^[Tau-08]

Dans le cas de l'utilisation de substrats de ZnO, un autre avantage vis-à-vis du saphir (par rapport à ceux cités précédemment) est sa conductivité thermique plus élevée, de $1\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ contre $0,35\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour le saphir, ce qui est intéressant pour la fabrication de dispositifs fonctionnant à forte puissance (LEDs notamment). De plus, la fabrication d'alliages (In,Ga)N, qui sont à la base de la fabrication des LEDs bleues et blanches, avait été démontrée avec des propriétés structurales améliorées.^{[Nam-05],[Kob-06],[Bay-08]} Egalement, en mettant à profit son indice de réfraction plus faible et son affinité électronique plus élevée que GaN, l'élaboration de dispositifs LEDs originaux combinant des structures hybrides *p-n* à base de ZnO et (In,Ga)N avait été démontrée.^{[Bay-08],[Nam-10],[Par-11]} Finalement, la sélectivité chimique entre GaN et ZnO avait été avantageusement utilisée afin de séparer le GaN du ZnO via un procédé d'attaque chimique.^[Rog-07] Contrairement aux LEDs à BQs, nous avons travaillé sur la réalisation de LEDs émettant dans le visible, en utilisant des régions actives à PQs (In,Ga)N/GaN et en se focalisant sur la croissance de GaN sur des substrats de ZnO plan *c* de polarité oxygène qui était la mieux maîtrisée. Le but était de démontrer la faisabilité de cette approche pour la réalisation de composants optoélectroniques.

IV.1. LEDs UV à boîtes quantiques

IV.1.1. LEDs GaN/Al_{0,5}Ga_{0,5}N (0001)

Les structures LEDs ont été épitaxiées sur des substrats de saphir (0001), dont le schéma de base est détaillé sur la **figure 2.33(a)**. Au cours de cette étude, nous nous sommes particulièrement intéressés aux propriétés d'électroluminescence (EL) des LEDs en fonction des caractéristiques des BQs de GaN (taille, densité – voir parties II.2.2 et II.3.1 ci-dessus), qui sont directement dépendantes des conditions de croissance utilisées (en particulier de l'épaisseur déposée de GaN).^[Kor-09,Kor-10] Les régions actives des LEDs sont constituées de trois plans de BQs séparés par des barrières d'Al_{0,5}Ga_{0,5}N de 10nm (l'épaisseur de la barrière entre le dernier plan de BQs et la couche barrière aux électrons (CBE) étant de 20nm). Concernant les couches dopées Mg,

la couche CBE d' $\text{Al}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{N}$ ainsi que la couche d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ ont une épaisseur de 10nm, et la couche de contact de type p de GaN:Mg fait 30nm. **Entre les différentes structures LEDs, l'épaisseur déposée de GaN pour former les BQs a été modifiée entre 1,8 et 2,3 nm.** Entre ces valeurs, la densité moyenne estimée de BQs dans les LEDs varie entre 8.10^{10} et $1,5.10^{11} \text{ cm}^{-2}$. La concentration en Si dans les couches d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ de type n est estimée à $10^{19} \text{ atomes.cm}^{-3}$ et la concentration en Mg est estimée entre $1-5.10^{19} \text{ atomes.cm}^{-3}$. Les LEDs présentent une géométrie carrée (**figure 2.34**), dont la taille des mésas varie entre $140\mu\text{m}$ et $460\mu\text{m}$, et sont fabriquées par photolithographie et gravure ionique réactive.^[Bra-13]

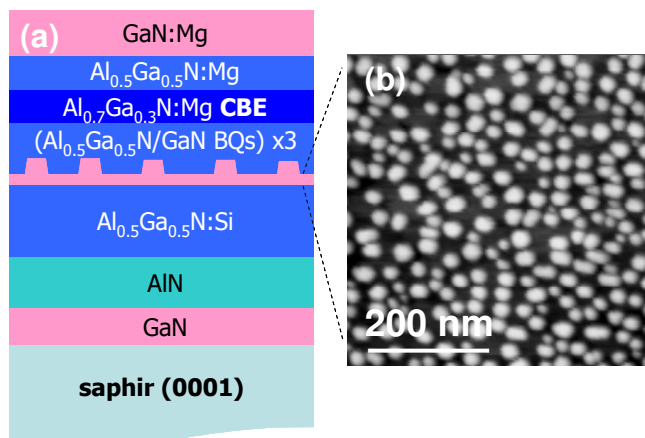


Figure 2.33 – (a) Schéma d'une hétérostructure LED à base de boîtes quantiques GaN épitaxiées dans une matrice $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$; (b) image AFM ($500 \times 500 \text{ nm}^2$) de boîtes quantiques GaN épitaxiées sur $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ (0001), avec une densité de $8.10^{10} \text{ cm}^{-2}$ pour une épaisseur déposée de GaN d'environ 8MCs, d'après [Bra-13].

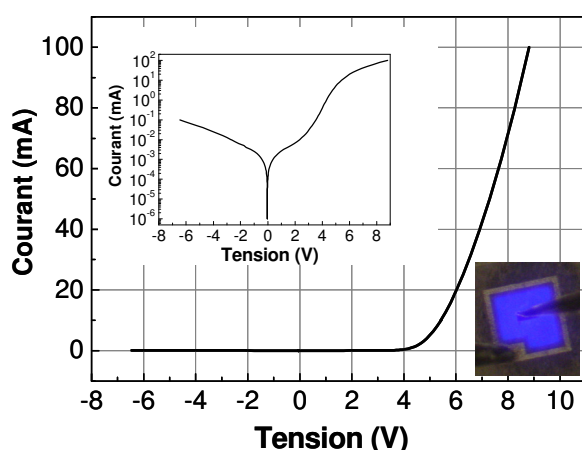


Figure 2.34 – Caractéristique I-V (échelle semi-log en encart) d'une structure LED à boîtes quantiques GaN/ $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ (0001). En bas à droite, photographie d'une LED – de $300\mu\text{m}$ de côté – en fonctionnement, d'après [Bra-13].

Les performances des LEDs ont été mesurées directement sur plaque à température ambiante, à l'aide de mesures courant-tension (I-V), d'EL et de puissance optique (mesurée en face arrière des LEDs en utilisant une photodiode Si calibrée).

Les caractéristiques I-V en courant direct et inverse d'une LED sont présentées sur la **figure 2.34**. La tension de fonctionnement est de l'ordre de 5V et des tensions de 6–8V sont obtenues à 20mA. La résistance série est comprise entre $30-50\Omega$. Ces valeurs sont comparables à celles de structures LEDs à base d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ rapportées dans la littérature.^[Adi-09] Comme présenté dans l'encart, le courant de fuite est de $20\mu\text{A}$ à -4V et la résistance de fuite (shunt en anglais) d'environ $5\text{M}\Omega$. **Il est important de noter que les images de microscopie optique montrent que les structures épitaxiales sont exemptes de fissures, même après les étapes de fabrication des LEDs** (photographie en encart de la **figure 2.34**). Il s'agit d'un point fondamental car les fissures entraînent des courts-circuits dans la jonction $p-n$ et rendent les LEDs inutilisables. Des spectres d'EL de quatre LEDs différentes, épitaxiées avec une épaisseur déposée de GaN pour former les BQs variant de 1,8 à 2,3nm, sont présentées sur la **figure 2.35(a)**, pour une densité de

courant identique ($5\text{A}/\text{cm}^2$). Pour toutes les LEDs, le **pic d'EL est trouvé à une énergie bien inférieure à l'énergie de bande interdite du GaN ($3,5\text{eV}$ à 300K)**, en raison de l'**effet Stark quantique confiné (ESQC) dans les structures**. L'énergie d'EL se décale vers les hautes énergies en diminuant l'épaisseur déposée de GaN, ce qui est la conséquence de la réduction de la taille (hauteur) des BQs. Un décalage en énergie maximal de 150meV a été mesuré entre les différentes LEDs, se situant entre $3\text{-}3,15\text{eV}$ (c.-à-d. de 390 à 410nm). **Ces énergies correspondent à une émission dans le visible, du violet (pour les BQs les plus grandes) au proche UV (pour les BQs les plus petites).**

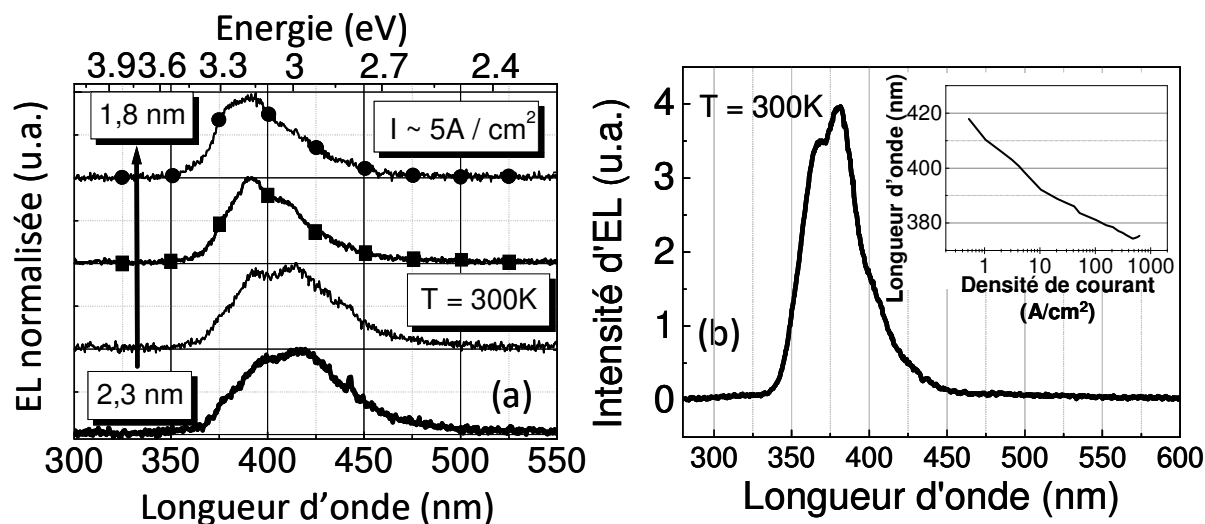


Figure 2.35 – Spectre d'électroluminescence (EL) de LEDs à boîtes quantiques (BQs) : (a) variation de la longueur d'onde d'émission en fonction de l'épaisseur de GaN déposée pour fabriquer les BQs (de $2,3\text{nm}$ à $1,8\text{nm}$) utilisées dans les 4 structures de LEDs présentées, pour une densité de courant I de $5\text{A}/\text{cm}^2$. [Bra-14] (b) Spectre d'EL montrant l'émission d'une LED à BQs GaN émettant à 375nm pour I égal à $500\text{A}/\text{cm}^2$. En encart, variation de la longueur d'onde d'émission de la LED en fonction de la densité de courant injectée, d'après [Bra-14].

La variation de la longueur d'onde en fonction de la densité de courant (encart **figure 2.35(b)**), montre un décalage progressif vers les courtes longueurs d'onde à forts courants, permettant ainsi d'obtenir une émission dans l'UV. Dans le cas de la LED présentée **figure 2.35(b)**, on voit une variation de la longueur d'onde de 418 à 375nm pour une densité de courant variant de $0,5$ à $500\text{A}/\text{cm}^2$, ce qui représente un décalage en énergie de plus de 300meV .

Nous avons montré que ce décalage vers les courtes longueurs d'onde était la conséquence de : i) **un écrantage progressif du champ électrique F_{int} par l'augmentation de la densité de porteurs** (électrons dans la bande de conduction et trous dans la bande de valence) **dans les BQs**, qui créent un champ s'opposant à F_{int} et ii) **un remplissage de bande dans les BQs**.

Ce dernier point a été mis en évidence en étudiant la variation de la largeur à mi-hauteur des spectres d'EL en fonction de la densité de courant (**figure 2.36(a)**). Comme on peut le voir sur cette figure, pour des courants élevés (entre 90 et $900\text{A}/\text{cm}^2$), l'augmentation de l'énergie moyenne du pic d'EL (définie comme la valeur de l'énergie obtenue en déterminant la moyenne des valeurs d'énergie mesurées à mi-hauteur du spectre d'EL) est associée à un élargissement progressif du spectre à haute énergie. Cet élargissement est attribué à un remplissage des bandes dans les BQs. En effet, lorsque le courant augmente, on observe l'apparition progressive d'un pic à une énergie autour de $3,35\text{eV}$ (370nm). Afin de déterminer son origine, les énergies associées à la transition fondamentale des recombinaisons électron-trou (e-h) ainsi que la transition correspondant au 1^{er} état excité dans les BQs (entre l'état fondamental de l'électron et le 1^{er} état excité du trou) ont été calculées en fonction de la densité de porteurs, en utilisant l'approximation de puits quantiques (sachant que le confinement se fait principalement suivant la hauteur des BQs) et en résolvant

l'équation auto-consistante de Schrödinger-Poisson (**figure 2.36(b)**).^[Bra-13(2)] En considérant une épaisseur de PQs de 6nm, qui est la hauteur moyenne des BQs mesurée par TEM dans la structure LED étudiée, la différence d'énergie ΔE entre la transition fondamentale des recombinaisons e-h et la transition du 1^{er} état excité, pour une densité de porteurs d'environ $8,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (donnant une énergie, pour la transition fondamentale, proche de la valeur obtenue par EL), est de 110meV. En comparaison, la différence d'énergie entre les deux pics d'EL est comprise entre 100–120meV. **L'accord entre ces valeurs confirme donc l'attribution du pic à haute énergie à la transition du 1^{er} état excité dans les BQs.**

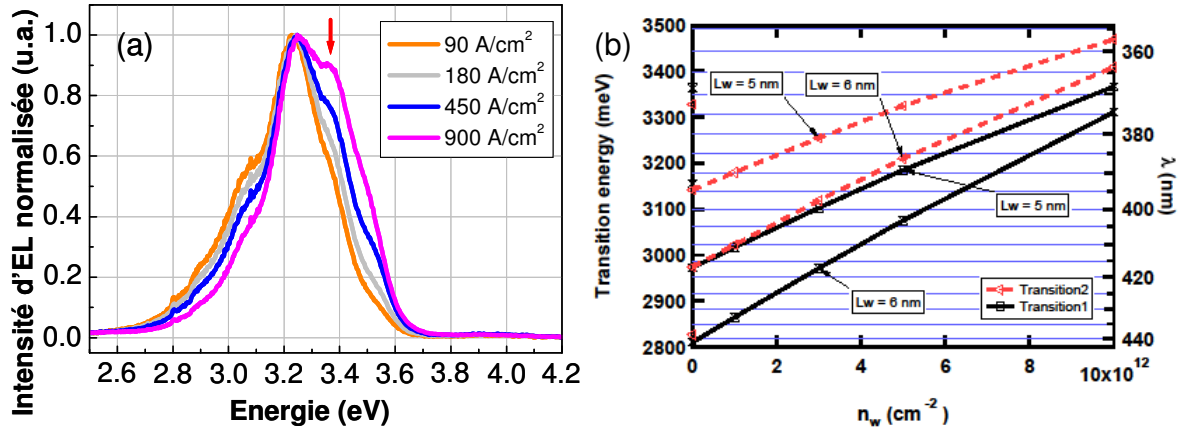


Figure 2.36 – (a) Spectres d'EL (normalisés) d'une LED à BQs pour différentes densités de courant (I). La flèche rouge indique l'apparition d'un pic à haute énergie dont la contribution (au spectre global) augmente avec I. (b) Calculs des énergies correspondant à la transition fondamentale (en noir) et à la transition du 1^{er} état excité (en rouge) des recombinaisons électron-trou dans l'approximation de puits quantiques de largeurs L_w égales à 5 et 6nm en fonction de la densité de porteurs n_w .^[Bra-13(2)]

Une étude approfondie des caractéristiques des différentes structures LEDs a montré que la longueur d'onde d'émission variait typiquement entre 360nm et 420nm, avec une augmentation progressive de la longueur d'onde d'émission pour les BQs les plus grandes (hautes) (**figure 2.37(a)**). **De plus, pour les BQs les plus petites (hauteur de 3nm), on observe une saturation de la longueur d'onde d'émission autour de 360nm (figures 2.37(b) et (c)).**^[Bra-16] Nous avons donc mis en évidence une saturation de la longueur d'onde minimale accessible : cette limitation est intrinsèque au procédé de fabrication et au couple de matériaux GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ utilisé (l'épaisseur minimale déposée devant être égale à h_{2D-3D} (**figure 1.11**)), dont dépend la hauteur des BQs ainsi que la valeur du champ F_{int} .^[Ler-14]

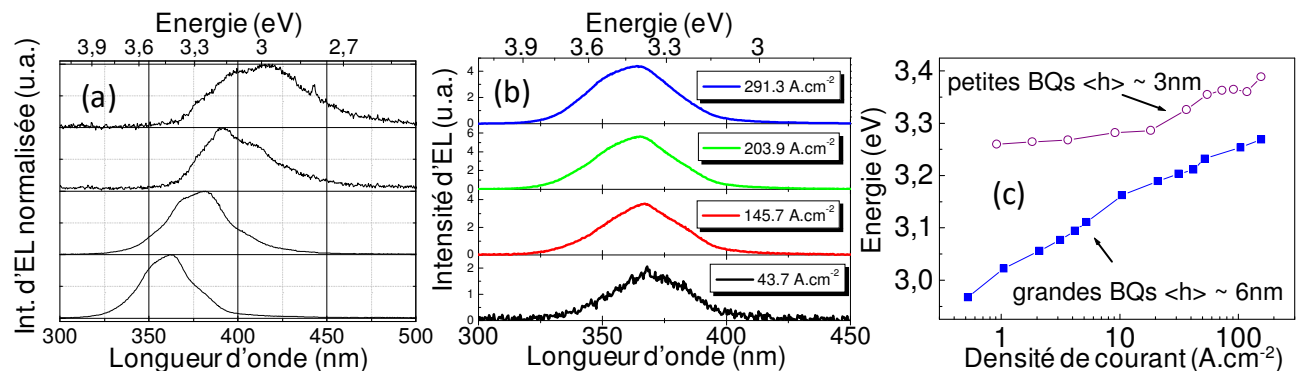


Figure 2.37 – Spectres d'EL (normalisés) de LEDs à BQs : (a) en fonction de la hauteur moyenne des BQs qui augmente entre 3nm (spectre du bas) et 6nm (spectre du haut), pour une densité de courant (I) de 5 A/cm^2 ; (b) en fonction de I pour une même LED (avec une hauteur moyenne de BQs de 3nm). (c) Variation de l'énergie d'émission de deux structures LEDs en fonction de I pour des hauteurs moyennes de BQs de 3 et 6nm, d'après [Bra-16].

IV.1.2. LEDs GaN/Al_{0,5}Ga_{0,5}N (11 $\bar{2}$ 2)

Nous venons de mettre en évidence à la fois le potentiel des BQs GaN/Al_{0,5}Ga_{0,5}N épitaxiées selon le plan polaire (0001) pour l'émission UV, mais également les limites intrinsèques de ce système liées aux dimensions des BQs (hauteur minimale de l'ordre de 3nm) et à la forte influence du champ électrique interne F_{int} sur la longueur d'onde d'émission (en raison de l'ESQC). De plus, un changement de symétrie de la bande de valence, qui résulte d'un croisement $\Gamma_9 - \Gamma_7$ de son maximum, apparaît dans les matériaux Al_xGa_{1-x}N lorsque la composition en Al augmente.^[Ler-02] Dans le cas des structures polaires, l'émission de lumière se fait alors principalement dans le plan des couches avec la composante du champ électrique parallèle à l'axe de croissance [0001]. Cette caractéristique, qui peut fortement limiter l'émission des PQs, a notamment été montrée dans des PQs Al_{0,78}Ga_{0,22}N/AlN,^[Tan-11] et nécessite d'optimiser le dessin des structures et d'avoir recours à une ingénierie de bande complexe. Une autre possibilité est de changer l'orientation du plan de croissance, et l'utilisation du plan semi-polaire (11 $\bar{2}$ 2) apparaît comme une solution intéressante. Par ailleurs, comme nous l'avons vu précédemment, la forte réduction de l'influence de F_{int} sur l'énergie d'émission des BQs GaN/Al_{0,5}Ga_{0,5}N permet de couvrir une gamme d'émission dans l'UV autour de 320–340nm, soit à plus courte longueur d'onde que dans le cas polaire. L'intensité intégrée de PL est également faiblement sensible à la température, ce qui démontre le fort confinement des porteurs dans les nanostructures semi-polaires.

Nous nous sommes alors intéressés à la fabrication de structures LEDs sur des substrats de saphir (1 $\bar{1}$ 02), en s'appuyant sur les hétérostructures à BQs GaN (11 $\bar{2}$ 2) étudiées dans la partie II.3.2 et en reproduisant le schéma des structures LEDs utilisé dans le cas polaire (**figure 2.33(a)**). Nous avons ainsi réalisé et caractérisé une série de LEDs à BQs GaN (11 $\bar{2}$ 2). Comme le montre la **figure 2.38(a)**, la caractéristique en courant-tension des structures montre un comportement redresseur typique de LEDs, avec une tension à 20mA de l'ordre de 6,5V et une résistance série d'environ 100Ω, c.-à-d. supérieures aux valeurs obtenues pour les LEDs (0001) (**figure 2.34**). Ces différences sont attribuées en particulier à un dopage *p* non optimisé suivant cette orientation (les conditions utilisées étant identiques à celles développées pour le plan (0001)), et également à une concentration en donneurs résiduels plus élevée dans les couches.^[Cru-09] On peut également noter des courants de fuite plus importants dans le cas des LEDs semi-polaires, dont une origine possible est attribuée à la présence de FEBs dans les structures (voir section II.3.2. p.54).

Le résultat remarquable, montré sur la figure 2.38(b), est l'émission UV à courte longueur d'onde, entre 328nm et 339nm (c.-à-d. entre 3,65eV et 3,8eV). Comme attendu des études de PL sur les BQs GaN semi-polaires, les LEDs permettent d'obtenir une émission à des énergies supérieures à l'énergie de bande interdite du GaN, en raison de la forte réduction du champ électrique F_{int} dans ces structures qui minimise l'effet Stark confiné quantique associé.

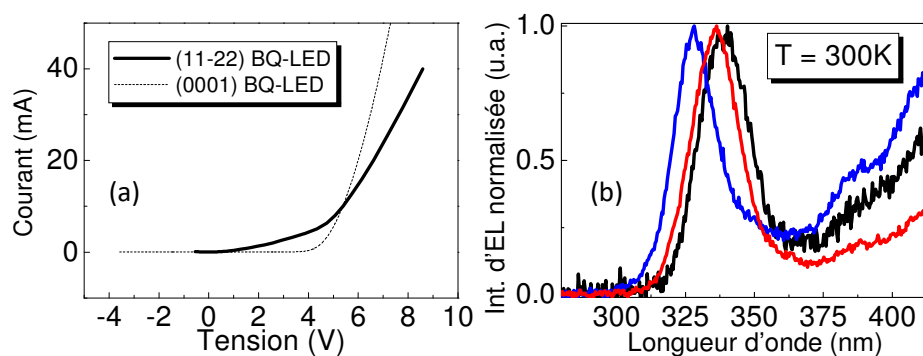


Figure 2.38 – (a) Caractéristiques I-V de structures LEDs à BQs GaN/Al_{0,5}Ga_{0,5}N épitaxiées sur le plan (11 $\bar{2}$ 2) (trait plein) et le plan (0001) (trait pointillés). (b) Spectres d'EL normalisés de LEDs à BQs GaN/Al_{0,5}Ga_{0,5}N (11 $\bar{2}$ 2) pour des tailles (hauteurs) différentes de BQs.

Ces résultats montrent l'intérêt des orientations semi-polaires pour l'émission UV, ce qui est également mis en avant dans les mesures suivantes, qui comparent l'évolution des spectres d'EL en fonction de la densité de courant entre une LED semi-polaire et polaire (**figure 2.39**). Pour des densités de courant similaires, on observe un décalage vers le bleu (UV), entre 389 et 376nm, dans le cas de la LED polaire (correspondant à un décalage en énergie de 110meV), alors qu'aucun décalage significatif n'est observé dans le cas de la LED semi-polaire.

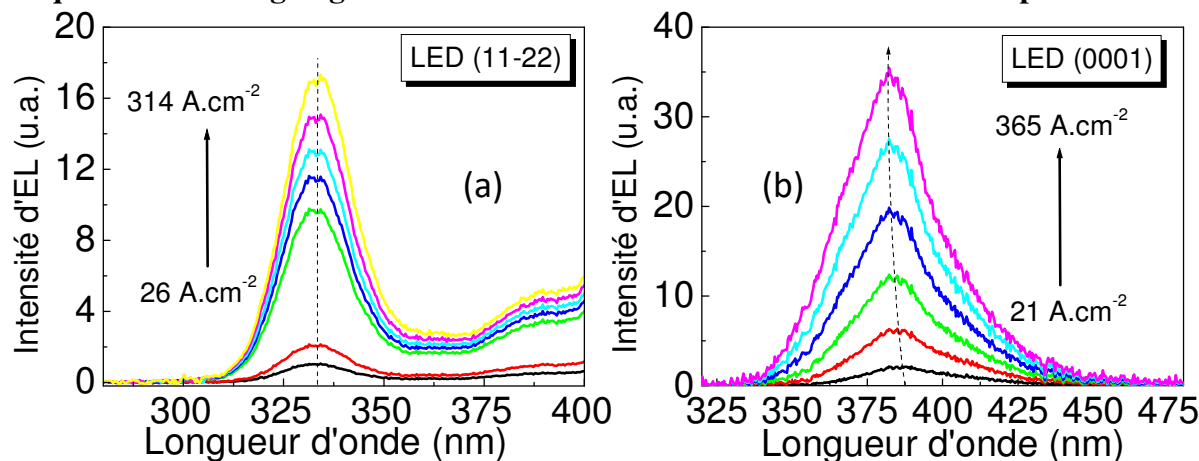


Figure 2.39 – Variation des caractéristiques d'EL en fonction de la densité de courant pour une structure LED à BQs GaN/Al_{0,5}Ga_{0,5}N épitaxiée sur (a) le plan (11 $\bar{2}$ 2) et (b) le plan (0001).

Cette étude a montré pour la première fois la réalisation de LEDs (Al,Ga)N à base de BQs GaN (11 $\bar{2}$ 2). Une émission dans l'UVA, jusqu'à une longueur d'onde minimale de 328nm a été obtenue, correspondant à un décalage vers le bleu (UV) de 32nm par rapport à la plus courte longueur d'onde d'émission observée dans le cas des LEDs polaires à BQs GaN.

IV.2. Intégration de nitrures sur substrats ZnO pour composants

IV.2.1. LEDs (In,Ga)N/GaN (0001)

Suite aux résultats obtenus sur la croissance de GaN/ZnO, nous avons choisi de travailler sur la croissance de GaN sur des substrats de ZnO (000 $\bar{1}$) de polarité oxygène (voir section III.2). Avant ces travaux, la plupart des études associant GaN et ZnO pour les LEDs étaient centrées sur des structures hybrides combinant *n*-ZnO et *p*-GaN ou *p*-ZnO et *n*-GaN.^{[Bay-08],[Nam-10],[Par-11]} Le développement de procédés conduisant à l'intégration d'hétérostructures à base de GaN associant régions de type *n* et *p* **pour la fabrication monolithique de LEDs** représentait une étape importante dans l'évaluation du ZnO comme substrat pour les matériaux nitrures. De plus, l'utilisation du ZnO pouvait également être envisagée pour le contrôle de la polarité de structures GaN (voir ci-dessus section III.2.1).

Ainsi, en utilisant les conditions de croissance optimisées conduisant à l'obtention de couches de polarité Ga, des structures composées d'une couche de GaN de type *n* (dopée Si), d'une région active faite de multi-puits quantiques (PQs) (In,Ga)N/GaN, d'épaisseur 1,5nm et 10nm, respectivement, d'une couche d'Al_{0,1}Ga_{0,9}N pour le blocage des électrons et d'une couche en surface de GaN de type *p* (dopée Mg), ont été épitaxiées. Des LEDs présentant une géométrie carrée avec des mesas de taille variant entre 140μm et 460μm ont alors été fabriquées. Les mesures d'EL ont été effectuées à température ambiante.^[Xia-13(2)]

Les caractéristiques courant-tension montrent un signal redresseur caractéristique d'une LED et des valeurs autour de 3,5–4V à 20mA, proches de celles qui sont typiquement obtenues

pour des LEDs épitaxiées sur saphir, sont observées (**figure 2.40(a)**). Les courants de fuite sont de l'ordre de 10-50 μ A à -2V, attribués aux fortes densités de dislocations traversantes. Des résistances séries entre 50 et 100 Ω ont été mesurées, et attribuées à la forte résistivité de la couche de GaN de type *p* ($\sim 50 \Omega \cdot \text{cm}$) liée à l'incorporation non intentionnelle d'oxygène provenant du substrat ZnO. Un spectre d'EL obtenu pour une LED de 300 μ m de côté et un courant d'injection de 20mA est présenté sur la **figure 2.40(b)**. **Le spectre est dominé par un pic émettant autour de 455nm (2,72eV) de largeur à mi-hauteur d'environ 28nm (170meV). Cette émission bleue a pour origine la recombinaison des porteurs dans les PQs (In,Ga)N/GaN, confirmant que la fabrication de structures monolithiques de LEDs à base de GaN sur substrats ZnO a été réalisée avec succès.**^[Xia-13(2)] On peut également noter la présence d'un second pic, de faible intensité, entre 490 et 520nm. Cette émission vient de niveaux profonds dans le substrat de ZnO, qui sont excités par l'émission provenant des PQs.

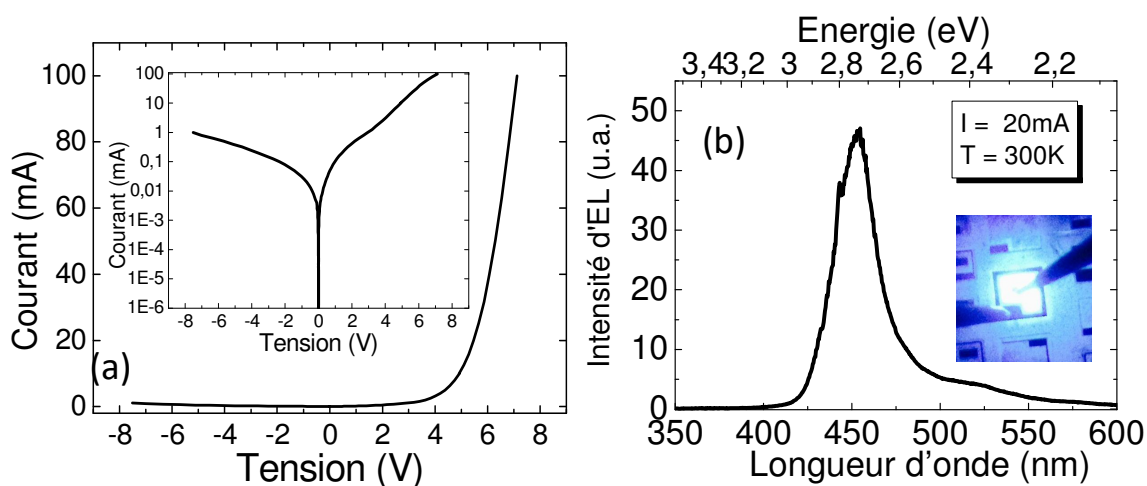


Figure 2.40 – (a) Caractéristique courant-tension d'une LED à puits quantiques (In,Ga)N/GaN et (b) spectre d'électroluminescence pour un courant d'injection de 20mA. En encart, photographie d'une LED en fonctionnement, sous injection électrique par micro-pointes.

IV.2.2. Limitations de l'approche et perspectives

Les résultats obtenus sur substrats ZnO ont confirmé l'intérêt de cette approche pour la réalisation d'hétérostructures à base de GaN. Cependant, il s'est trouvé que la contrainte épitaxiale – bien que faible – pouvait avoir des conséquences importantes sur les mécanismes de croissance des couches. En particulier, cette contrainte est positive dans le cas du GaN, de l'AlN, ainsi que des alliages (Al,Ga)N, c'est-à-dire que les valeurs $\Delta a/a_c$ et $\Delta c/c_c$ avec $\Delta a = (a_{\text{substrat}} - a_c)$ et/ou $\Delta c = (c_{\text{substrat}} - c_c)$ sont supérieures à 0, l'indice *c* indiquant le paramètre de la couche active. **Une difficulté engendrée par cette contrainte est liée à un mécanisme de relaxation plastique de la couche épitaxiale contrainte** : cette relaxation peut intervenir suivant différents procédés de fissuration, génération de dislocations d'interface,.... Par exemple, dans le cas des hétérostructures de GaN épitaxiées sur des substrats de ZnO plan *c*, nous avons observé qu'au-delà d'une certaine épaisseur déposée (épaisseur critique), des fissures sont générées dans la couche active pendant la croissance (**figure 2.41(a)**). Ces fissures se propagent depuis la surface jusqu'au substrat à travers la couche active. Le critère de relaxation étant l'énergie élastique emmagasinée pendant la croissance, le nombre de fissures va augmenter avec l'épaisseur et la déformation initiale quelle que soit la nature de la couche active. Ainsi, comme observé dans la **figure 2.41(b)**, la densité de fissures augmente avec l'épaisseur de GaN, au-delà de l'épaisseur critique qui est de l'ordre de 300nm pour le système GaN/ZnO.

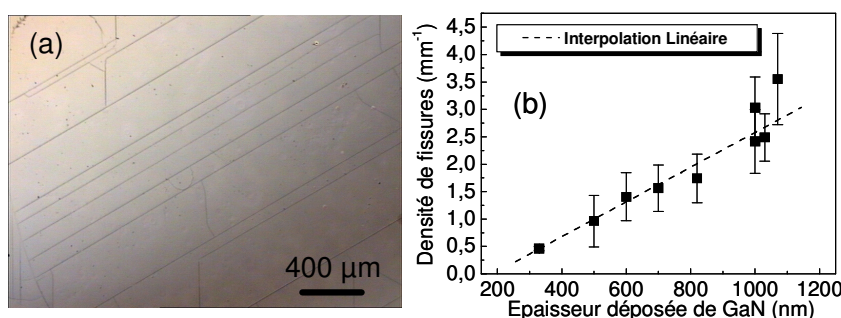


Figure 2.41 – (a) Fissures observées à la surface d’une couche de 1,1μm de GaN épitaxiée sur un substrat de ZnO plan c (face O). La propagation des fissures se fait principalement le long des directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. (b) Densité moyenne de fissures mesurée sur des structures de GaN épitaxiées sur substrats ZnO plan c (face O) en fonction de l’épaisseur de la couche de GaN.

La conséquence de ces mécanismes de relaxation de la contrainte est que dans le cas de structures LEDs par exemple, dont l’épaisseur est typiquement comprise entre 2μm et 5μm, de fortes densités de fissures sont observées. Ces fissures rendent notamment une technologie planaire très peu fiable (technologie de LEDs la plus couramment utilisée dans les nitrures) car elles empêchent le passage latéral du courant électrique. En outre, si le métal utilisé pour les contacts électriques est déposé dans les fissures, la zone active des diodes peut être court-circuitée. Nous avons donc proposé un **procédé original pour supprimer cette limitation par une structuration de la surface de ZnO**, qui a donné lieu au dépôt d’un brevet.^[Bra-16(2)] Il s’agit de fabriquer des motifs tridimensionnels (3D) à partir de la surface du substrat de ZnO sur laquelle sont fabriquées les couches actives. Ces motifs 3D vont engendrer une relaxation élastique des couches épitaxiées qui permet d’éviter la relaxation plastique de la contrainte dans la zone active. Cette relaxation élastique est rendue possible grâce à la relaxation des couches en bord des motifs (**figure 2.42(a)**).

Dans le but de montrer la faisabilité de l’invention pour la fabrication de composants optoélectroniques, des LEDs sur ZnO (plan c et face O) présentant des mésas carrés avec des tailles entre 140μm et 460μm ont été fabriquées. Il est important de noter que les hétérostructures épitaxiées présentent des mesas exemptes de fissures (**figure 2.42(a)**). Un exemple de puissance optique obtenue avec ce nouveau procédé de fabrication est présenté sur la **figure 2.42(b)** et comparé avec une LED épitaxiée sur substrat ZnO non structuré. **Les performances des LEDs réalisées sur substrats structurés ont montré une nette amélioration de la puissance optique, d’au moins un facteur 2 à 20mA** (de 40 à 80μW) et 80mA (de 105 à 220μW). Par rapport à l’état de l’art des LEDs bleues présenté sur la **figure 2.42(c)**, on voit que les performances de nos LEDs sur ZnO sont comparables à celles obtenues sur substrat saphir et Si par EJM (qui reste deux ordres de grandeur inférieures aux LEDs fabriquées par EPVOM).

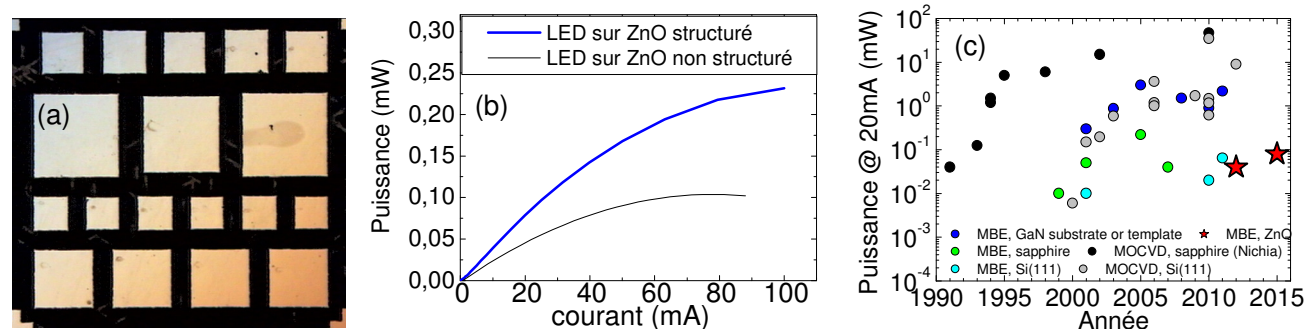


Figure 2.42 – (a) Structure LED à puits quaternaires (In,Ga)N/GaN épitaxiée sur un substrat ZnO (000 $\bar{1}$) structuré. (b) Puissance optique, mesurée côté substrat, de deux LEDs à PQs (In,Ga)N/GaN pour une LED épitaxiée sur substrat non structuré (trait fin) et structuré (trait bleu) (plan c et face O). (c) Comparaison des puissances de nos LEDs sur ZnO (étoiles) par rapport à l’état de l’art.^[Xia-13]

Les applications visées concernent les composants tels que les LEDs et lasers, ainsi que les composants à cascades quantiques (lasers et détecteurs) qui requièrent de très grandes épaisseurs de couches actives.¹⁴ Egalement, une caractéristique supplémentaire permettant d'élargir le champ des applications est la mise à profit de la très forte sélectivité de gravure du ZnO par rapport aux couches actives. Cette grande sélectivité (réactivité) chimique permet la réalisation de (micro-)structures (membranes, micro-disques...) adaptées à la fabrication de micro-composants pour l'électronique et la photonique. Par exemple, une collaboration avec Thales et le C2N avait montré la possibilité de fabriquer des structures suspendues d'une couche de GaN préalablement épitaxiée sur un substrat de ZnO et de réaliser de cristaux photoniques par ce procédé. Cependant, force est de constater que le panorama de la filière ZnO a bien changé depuis le lancement de ce projet en 2008. A cette période, il y avait une (très) forte activité internationale, motivée par l'espoir de pouvoir développer une nouvelle voie (compétitive par rapport aux matériaux nitrures) pour l'UV et l'éclairage. En France également, l'activité connaissait un développement important, notamment au CRHEA, et surtout dans le cadre d'un projet Carnot éclairage piloté par le CEA LETI, dont l'un des principaux objectifs était le développement et la production de substrats massifs de ZnO,^[San-10] et avec lequel nous avons activement collaboré.^[Xia-13(2)] Malgré la publication de résultats remarquables (mais souvent controversés), la grande difficulté d'obtenir un dopage de type p reproductible a plus particulièrement conduit à une réduction de l'activité ces dernières années, et notamment à son arrêt total au CEA LETI. Cela s'est également traduit par la mise en veille de l'activité GaN/ZnO dont l'approche au CRHEA reposait sur la famille des substrats ZnO (polaire, non- et semi-polaires) et prenait tout son sens avec le développement d'une filière française.

V. Conclusion

Ce chapitre a résumé les activités que j'ai développées au sein de l'équipe OPTO, soit deux axes focalisés sur les matériaux et un troisième sur les LEDs. Avec la volonté de m'appuyer sur l'expertise du groupe dans le domaine des nanostructures, des oxydes, des surfaces à hauts indices, en partie dans le cadre de projets soutenus par l'ANR (HENOPOIN2 et NANOGANUV) et de travaux de thèses (Abdelkarim KAHOUli et Yuanyang XIA), mes travaux de recherche et collaborations ont permis de développer :

- La fabrication de boîtes et fils quantiques GaN couvrant une gamme de longueurs d'onde allant du bleu à l'UVA ;
- La croissance d'hétérostructures à base de GaN sur substrats ZnO ;
- La réalisation de LEDs à base de boîtes quantiques émettant dans l'UV ;
- La réalisation de LEDs monolithiques (In,Ga)N/GaN sur substrats ZnO.

Au cours des deux dernières années, je me suis très fortement investi sur la réalisation d'une nouvelle technologie de LEDs à base de boîtes quantiques (Al,Ga)N. Cette orientation est la conséquence directe du démarrage du projet ANR PRCE NANOGANUV - « Fabrication, Modélisation, Caractérisation de Nanostructures AlGaIn Auto-Assemblées pour Emetteurs UV » - que je coordonne depuis janvier 2015. Aussi, le dernier chapitre de ce manuscrit est une présentation succincte des principaux résultats obtenus au cours du projet et des derniers mois, et me conduira à identifier plusieurs axes de développement autour de cette thématique en perspective à ces travaux.

¹⁴ En particulier, cette approche pourrait également être envisagée dans le cas des hétérostructures ZnO/(Zn,Mg)O pour lesquels il existe également une contrainte positive dans le cas de la croissance de l'alliage (Zn,Mg)O.

Chapitre 3. Projet de recherche

SOMMAIRE

I. Introduction.....	79
II. Matériaux $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et boîtes quantiques pour l’ultra-violet profond	79
• II.1. Boîtes quantiques polaires $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$	79
II.1.1. Propriétés structurales et optiques des boîtes quantiques	80
Formation des nanostructures $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}/\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$	80
Propriétés optiques et structurales des nanostructures $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}/\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$	82
II.1.2. Rendement quantique interne et dessin de la région active	84
• II.2. Applications aux LEDs UVA et UVB	85
II.2.1. Fabrication des structures LEDs	85
II.2.2. Propriétés électriques et optiques des LEDs.....	86
Caractéristiques électriques	86
Propriétés électro-optiques	86
• II.3. Développement d’un tremplin d’AlN pour la réalisation de LEDs	88
II.3.1. Croissance et propriétés structurales de l’AlN sur saphir (0001)	88
II.3.2. Hétérostructure $\text{Al}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{N}$ sur AlN en vue de la réalisation de LEDs UV	90
III. Conclusions & Perspectives.....	90

I. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le précédent chapitre, l'utilisation de boîtes quantiques (BQs) est particulièrement intéressante pour la réalisation de sources pour l'ultra-violet (UV), et nous avons développé la croissance de BQs GaN qui a conduit à la réalisation de diodes électroluminescentes (LEDs) UV. De plus, l'utilisation de l'orientation de surface semi-polaire (11 $\bar{2}$ 2) a permis de s'affranchir du champ électrique interne et d'obtenir des LEDs émettant à plus courtes longueurs d'onde. Le domaine de l'UV suscite un véritable engouement dans la communauté des matériaux nitrures depuis quelques années, et nos résultats sur les BQs m'ont conduit à monter un projet, NANOGANUV, soutenu par l'ANR depuis janvier 2015, en partenariat avec le Laboratoire Charles Coulomb à Montpellier (équipes de B. Gil – spectroscopie – et S. Contreras – propriétés de transport –), la société RIBER SA à Bezons (équipe de Mme C. Chaix – développement de composants EJM –), ainsi que deux équipes de modélisation de la croissance, au sein de l'Institut de Physique de Nice (équipe de T Frisch) et de l'Institut des NanoSciences de Paris (équipe de J.-N. Aqua).¹

L'objectif central de ce projet est de fabriquer des boîtes quantiques (Al,Ga)N à forts rendements quantiques internes pour la fabrication de LEDs UV émettant dans la gamme 270–320nm. Cette gamme de longueurs d'onde offre en effet un nombre important d'applications : dans le domaine médical (dermatologie, photothérapie) et de l'environnement (photosynthèse) (pour $\lambda \geq 300\text{nm}$), pour la purification de l'eau et le traitement de l'air (pour $\lambda \leq 280\text{nm}$).

Les axes de travail, menés en grande partie avec Samuel MATTA dans le cadre de sa thèse de doctorat – dont j'ai été le principal responsable et co-directeur de thèse – financée par l'ANR et soutenue en mai 2018,^[Mat-18] sont les suivants : - le développement de nouveaux procédés de croissance et l'étude des propriétés physiques des BQs $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ en fonction de leur composition en aluminium (dimensions, densités, énergie d'émission) afin d'optimiser le dessin des hétérostructures pour obtenir une émission à la plus haute énergie et avec le meilleur rendement quantique interne possible ; - la fabrication et la caractérisation de LEDs UV ; le développement du nitrure d'aluminium comme tremplin pour la croissance d'hétérostructures (Al,Ga)N. Les études TEM présentées ici ont également été financées par l'ANR dans le cadre d'un contrat post-doctoral (Maxim KORYTOV).

II. Matériaux $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et boîtes quantiques pour l'ultra-violet profond

II.1. Boîtes quantiques polaires $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$

Fort des résultats obtenus sur la croissance de nanostructures GaN sur trempins d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (0001), nous avons entrepris d'étudier la croissance de l'alliage $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$, afin de voir s'il existait des possibilités de fabriquer des nanostructures émettant dans l'UV profond ($\lambda \leq 320\text{nm}$). Pour y parvenir, plusieurs difficultés devaient être levées : 1) l'obtention d'un mode de croissance 3D avec une contrainte épitaxiale modérée, sachant que la contrainte épitaxiale (ϵ_c) la plus importante est obtenue pour le couple GaN/AlN ($\epsilon_c = -2,4\%$), et donc que

¹ Ces travaux ont été menés avec les membres des 4 équipes du CRHEA plus particulièrement : Mohamed Al Khalfioui (MCF), Aimeric Courville (AI), Benjamin Damilano (CR), Denis Lefebvre (IE), Mathieu Leroux (CR), Adrien Michon (CR), Maud Nemoz (IR), Olivier Tottereau (IE), Philippe de Mierry (CR), Sébastien Chenot (IE), Boris Poulet (AI), Patrick Chalbet (AI), Virginie Brändli (IE), Philippe Vennéguès (IR), Jean Massies (DR).

l'incorporation d'Al dans la fabrication des nanostructures va conduire à une réduction de ϵ_c par rapport au couple GaN/Al_xGa_{1-x}N (à composition en Al constante pour le trempin Al_xGa_{1-x}N) ; 2) la fabrication de nanostructures avec des hauteurs typiquement inférieures à 3nm afin de minimiser le plus possible l'influence du champ électrique interne (F_{in}) sur la longueur d'onde d'émission ; 3) l'utilisation de trempins d'Al_xGa_{1-x}N avec une composition en Al inférieure ou égale à 80%, afin de pouvoir obtenir un dopage de type *n* suffisant pour la fabrication de LEDs.^{[Tau-08],[Con-16]} Egalement, le cahier des charges incluait des densités de nanostructures élevées (typiquement $\geq 10^{11}/\text{cm}^2$) avec un taux de couverture le plus grand possible, et des dimensions latérales inférieures à la distance moyenne entre dislocations ($\sim 1-5.10^{10}/\text{cm}^2$, soit environ 1 dislocation sur une surface de 50x50 à 100x100nm²) afin de minimiser la probabilité de formation de nanostructures traversées par des dislocations.

II.1.1. Propriétés structurales et optiques des boîtes quantiques

Formation des nanostructures Al_{0,1}Ga_{0,9}N/Al_{0,5}Ga_{0,5}N

Afin de pouvoir comparer les mécanismes de croissance observés avec ceux des nanostructures GaN étudiées précédemment (chapitres I et II), nous avons étudié dans un premier temps la formation de nanostructures Al_{0,1}Ga_{0,9}N (avec une composition nominale (c.n.) en Al de 10%) sur des trempins de même composition, c.-à-d. d'Al_{0,5}Ga_{0,5}N. Cependant, une différence majeure avec le procédé de croissance utilisé pour les BQs GaN, est que nous avons utilisé une source plasma d'azote (PA-EJM) au lieu de l'ammoniac (NH₃-EJM). En effet, il s'est avéré que les conditions de fabrication de nanostructures Al_yGa_{1-y}N sont plus délicates à obtenir par NH₃-EJM en raison du mode de croissance 2D systématiquement observé (voir chapitre II partie II.2.1) et de la difficulté d'induire une ré-organisation de surface de l'Al_yGa_{1-y}N sous vide, en raison de la grande stabilité de l'AlN par rapport au GaN, l'énergie de la liaison Al-N étant beaucoup plus forte que celle de la liaison Ga-N (13,28eV contre 10,17eV).^[Sta-99] Par contre, la croissance par PA-EJM a permis d'observer une transition 2D-3D en conditions « riches N », comme cela avait déjà été montré dans le cas de BQs d'Al_yGa_{1-y}N/AlN.^[Him-14] Des îlots 3D ont ainsi été fabriqués, au-delà d'une épaisseur critique d'environ 5MCs d'Al_yGa_{1-y}N, comme montré sur la **figure 3.1**. De manière générale, ils présentent des dimensions plus faibles et des densités plus élevées que dans le cas des nanostructures GaN. Cette caractéristique est attribuée à la plus faible mobilité des adatoms d'Al comparée à celle des adatoms de Ga, qui induit une augmentation des sites de nucléation pour les îlots 3D et conduit à la formation d'îlots de plus petites dimensions.^[Bra-16(3)] Une autre caractéristique est **la présence d'une forte inhomogénéité de la forme des BQs : soit allongée (BQA) avec des dimensions latérales pouvant atteindre 60nm, soit symétrique (BQS) avec un diamètre moyen de 10nm**. De telles différences de forme sont à rapprocher de celles des nanostructures GaN (voir section II.4.2 chapitre I p.23), pour lesquelles l'influence de l'ammoniac joue un rôle prépondérant.^[Bra-09] Ainsi, la pression résiduelle de NH₃ dans la chambre avant la croissance de l'Al_yGa_{1-y}N, issue de la croissance du trempin d'Al_xGa_{1-x}N par NH₃-EJM, joue un rôle sur la formation des îlots 3D et l'allongement des nanostructures.

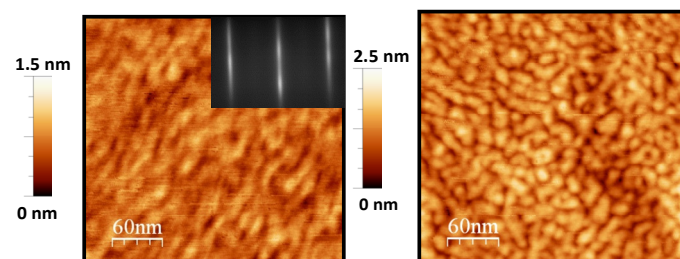


Figure 3.1 – Images AFM montrant des nanostructures d'Al_{0,1}Ga_{0,9}N épitaxiées sur une couche d'Al_{0,5}Ga_{0,5}N (0001) : pour une épaisseur déposée de 7,5MCs (à gauche) et pour une épaisseur déposée de 10,5MCs (à droite). En encart, cliché RHEED d'îlots Al_{0,1}Ga_{0,9}N après croissance, selon l'azimut $\langle 11 \bar{2} 0 \rangle$.

Nous avons alors cherché à identifier les paramètres contrôlant la formation des nanostructures $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ afin d'améliorer l'homogénéité de leur forme, leur dispersion en taille, ainsi que leur répartition spatiale. Deux paramètres principaux ont été mis en évidence : **i) la présence d'ammoniac dans la chambre de croissance, qui modifie l'énergie de surface ;**^{[Bra-09],[Dam-15]} **ii) la faible mobilité des adatoms, en particulier d'aluminium, qui conduit à une forte densité de centres de nucléation pouvant entraîner leur coalescence et l'augmentation de leurs dimensions latérales.** De plus, leur allongement peut être favorisé selon certaines directions, tel que cela a été observé pour les nanostructures GaN qui nucléées préférentiellement selon les directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ qui correspondent à l'orientation des bords de marche des surfaces $(\text{Al,Ga})\text{N}$.^[Véz-00]

Nous avons alors développé une procédure de croissance à trois étapes :

1°) Une interruption de croissance sous vide, préalablement à la croissance des BQs, afin de réduire la pression résiduelle de NH_3 dans la chambre ; 2°) l'épitaxie de l' $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ à une température de $730 \pm 10^\circ\text{C}$; 3°) un recuit sous vide de la couche d' $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$.^[Mat-17]

La croissance de la couche d' $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ ainsi que l'étape de recuit ont été suivies *in-situ* par diffraction d'électrons RHEED, en comparant deux méthodes de recuit : un recuit à la température de croissance, et un recuit à plus haute température (HT) en augmentant progressivement la température à $830 \pm 10^\circ\text{C}$ (**figure 3.2**). La transition 2D-3D, observée pendant la croissance par une augmentation de l'intensité RHEED et la formation de taches (**figure 3.1(a)**), intervient pour une épaisseur déposée de $5 \pm 1\text{MCs}$. Une différence entre les mesures RHEED est observée lorsque le recuit est effectué à une température supérieure ou égale à 800°C (**figure 3.2(a)**). On observe dans ce cas-là une augmentation de l'intensité avec une intensification des taches de Bragg indiquant une modification de la morphologie de la surface. Ce résultat s'explique par une augmentation de la mobilité des adatoms (en particulier de Ga, conjointement à une évaporation partielle de GaN^[Gra-99(3)] (voir chapitre II section II.3.1 p.55), la stabilité thermique de l'alliage III-N étant déterminée par l'élément III qui a la plus faible énergie de liaison^[Jme-13]), et une réorganisation des îlots d' $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$. On observe **une modification de leur morphologie, qui a alors une forme homogène de BQs symétriques (BQS)** (**figures 3.2(b) et 3.1(a)**). Cette caractéristique est confirmée en comparant la distribution en hauteurs des îlots, à l'aide d'images AFM, en fonction de la procédure de recuit, qui montre une réduction de la dispersion en taille avec le recuit HT (pour une même épaisseur déposée d' $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ de 7,5MCs (**figure 3.2(c)**)).

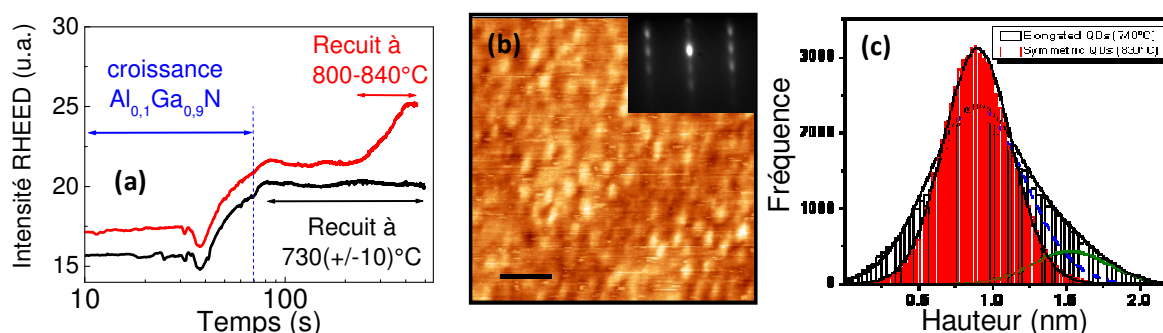


Figure 3.2 – (a) Intensité RHEED en fonction du temps enregistré durant la formation et le recuit de nanostructures $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ épitaxiées sur $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ (0001) : avec soit une étape de recuit à la température de croissance ($730 \pm 10^\circ\text{C}$, ligne noire), soit une étape de recuit avec une augmentation progressive de la température jusqu'à $830 \pm 10^\circ\text{C}$ (ligne rouge). (b) Image AFM montrant des nanostructures d' $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$, pour une épaisseur déposée de 7,5MCs, obtenues après une étape de recuit à haute température (HT). (c) Histogrammes de hauteurs, déterminés par AFM, de nanostructures $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ obtenues après un recuit sous vide à la température de croissance (barres noires) et HT (barres rouges). En encart de la figure (b), cliché RHEED d'îlots $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$, selon l'azimut $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, à la fin du recuit HT (à $830 \pm 10^\circ\text{C}$).

Propriétés optiques et structurales des nanostructures $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}/\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$

Les propriétés optiques des îlots d' $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}/\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ ont alors été étudiées et comparées en fonction de leur forme, c.-à-d. de type boîtes quantiques (BQs) allongées (BQA) ou BQs symétriques (BQS), pour des structures constituées d'un plan de BQs avec une épaisseur déposée d' $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ (c.n.) de 7,5MCs (**figure 3.3**). L'énergie de photoluminescence (PL) des deux structures, déterminée à 300K, est centrée à 3,73eV pour les BQS et à 3,70eV pour les BQA (c.-à-d. à une longueur d'onde proche de 330nm). Un premier résultat est donc que **les BQs $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ (c.n.) émettent bien dans l'UV, et à plus courte longueur d'onde que les BQs GaN** (voir chapitre II partie II.3 p.55). Egalement, les valeurs quasiment identiques mesurées pour les deux structures montrent que **la composition moyenne des BQs $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ n'est pas affectée à l'échelle macroscopique**, c.-à-d. à l'échelle de la surface sondée par l'excitation laser ($\sim 11500\mu\text{m}^2$)^[Ler-14] **par la procédure de recuit à haute température**. De plus, **on observe un meilleur rendement de PL en température dans le cas des BQS**, avec un rapport d'intensité intégrée entre 9K et 300K qui diminue d'un facteur 10 alors qu'il chute d'un facteur 50 dans le cas des BQA. Cette amélioration du rendement de PL est attribuée aux dimensions latérales réduites des BQS qui limitent la probabilité de recombinaisons des porteurs avec des défauts non radiatifs situés au voisinage des BQs (voire les traversant). On peut également noter que **la structure contenant le plan de BQA présente un second pic intense et large situé entre 3 et 3,4eV**. Cette émission a été attribuée à une fluctuation de la composition en Al dans le plan de BQA. Plus précisément, elle a pour origine l'émission de BQs avec une composition fortement appauvrie en Al (c.-à-d. bien inférieure à 10% - proche de GaN).^[Mat-18(2)] On note d'ailleurs que ce pic disparaît presque complètement dans le cas de la structure contenant le plan de BQS, ce qui est attribué au recuit HT qui, conjointement à une réorganisation de la forme des BQs, conduit à l'évaporation des BQs à très faible composition en Al.

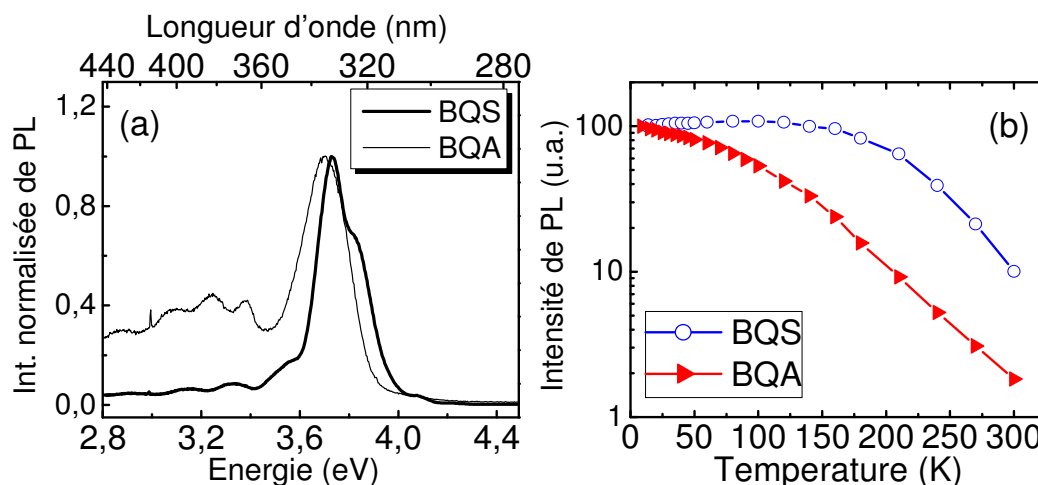


Figure 3.3 – (a) Spectres de PL normalisés, à 300K, de deux structures constituées d'un plan de BQs $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$: l'une réalisée avec un recuit sous vide à la température de croissance ($730\pm 10^\circ\text{C}$ – conduisant à la formation de BQs allongées (BQA) – et l'autre avec un recuit sous vide en augmentant progressivement la température à $830\pm 10^\circ\text{C}$ – conduisant à la formation de BQs symétriques (BQS). (b) Comparaison de la variation de l'intensité intégrée de PL en fonction de la température pour les deux structures avec BQA ou BQS.

Afin d'obtenir des informations sur les propriétés structurales des BQs, des études TEM ont été réalisées, et des images d'une structure contenant un plan de BQS sont présentées ci-dessous (dans ce cas avec une épaisseur déposée d' $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ (c.n.) de 10MCs). Les BQs, qui sont composées d'un matériau plus lourd que la matrice, apparaissent avec un

contraste plus clair. Leur hauteur est comprise entre 1,5nm et 3nm, et elle est en moyenne de 2,6nm. **Nous avons donc observé que la hauteur des BQs $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ est en moyenne équivalente à l'épaisseur déposée**, comme cela avait été mis en évidence dans le cas de BQs $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ épitaxiées sur AlN .^[Him-14] Leur diamètre varie entre 6 et 12nm. Elles présentent une forme pyramidale tronquée, avec des facettes formant un angle d'environ 30° avec le plan de croissance (0001), bien que la détermination exacte de cette valeur soit délicate en raison de la forte densité de BQs (plusieurs BQs peuvent être présentes dans l'épaisseur de l'échantillon sondée). Ces caractéristiques sont proches de celles observées pour les BQs GaN dont les facettes sont constituées par des plans $\{10\bar{1}3\}$ (voir chapitre II section II.2.2 p.51).

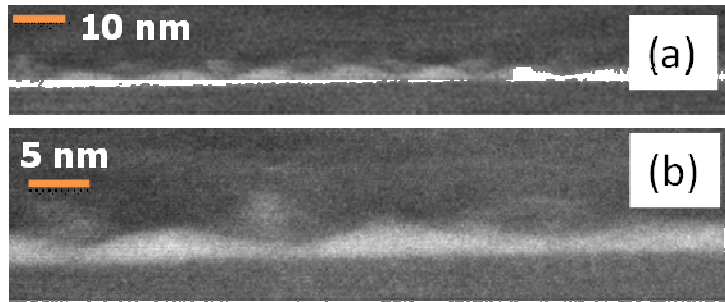


Figure 3.4 – Images en mode STEM (« Scanning TEM mode ») de champ sombre annulaire (HAADF « high angle annular dark-field ») et en coupe transverse de BQs $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ obtenues après un recuit sous vide à $830 \pm 10^\circ\text{C}$ (suivant l'axe de zone $\langle 11\bar{2}0 \rangle$). L'image (b) est un grossissement de l'image (a).

En s'appuyant sur ces résultats, le champ électrique interne (F_{int}) dans les BQs $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}/\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ a alors été estimé en étudiant l'évolution de l'énergie d'émission de PL pour différentes structures contenant un plan de BQs dont l'épaisseur déposée (c.-à-d. la hauteur moyenne des BQs) a été modifiée entre 6 et 10,5MCs.^[Mat-17] En comparant la variation obtenue avec le calcul de l'énergie de la transition fondamentale dans un puits quantique $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}/\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ contraint et d'épaisseur équivalente à celle de la hauteur moyenne des BQs (sachant que le rapport de forme entre la hauteur et le diamètre des BQs est de l'ordre de 4 – voir chapitre I section II.4.2. p.23), on trouve que le meilleur ajustement est obtenu avec une valeur de $F_{\text{int}} = 2 \pm 0,5 \text{ MV/cm}$.^[Mat-17] On peut noter que cette valeur est inférieure à celle déterminée pour le système $\text{GaN}/\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$, ce qui est attendu en raison de la diminution de la contrainte (c.-à-d. du contraste chimique entre la composition en Al des BQs et de la barrière) et donc de la composante du champ piézoélectrique. Elle est également en accord avec la valeur déterminée pour le couple $\text{GaN}/\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{N}$,^[Ler-14] dont le contraste chimique est équivalent. On peut également noter **qu'il est possible d'obtenir une émission à une énergie supérieure à l'énergie de bande interdite de l' $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ avec des BQs de hauteurs typiquement inférieures à 2nm**, c.-à-d. de mettre à profit le confinement quantique pour augmenter l'énergie des photons en minimisant l'influence de F_{int} et de l'effet Stark quantique confiné (ESQC) sur la position des niveaux d'énergie dans les BQs.

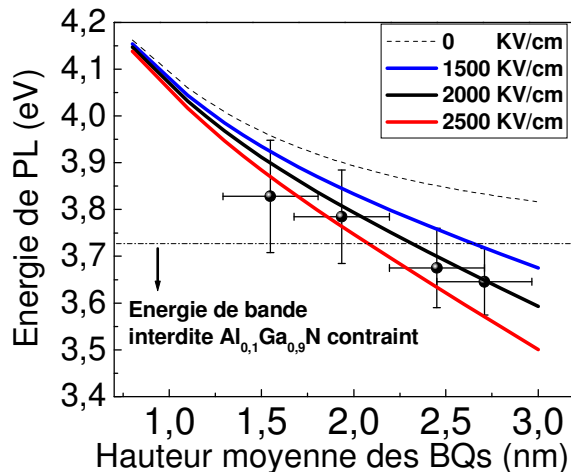


Figure 3.5 – Variation de l'énergie de PL des BQs $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ insérées dans une matrice d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ (0001) en fonction de leur hauteur moyenne (cercles noirs) et calcul de l'énergie de transition dans un puits quantique d'épaisseur équivalente à la hauteur des BQs pour différentes valeurs de champs électriques internes.^[Mat-18]

II.1.2. Rendement quantique interne et dessin de la région active

Nous venons de voir qu'il était possible de former des BQs d' $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ (c.n.) sur $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$, soit en utilisant une contrainte épitaxiale ϵ_C de l'ordre de 1% (en valeur absolue). D'après la **figure 1.11** du chapitre I, les BQs GaN peuvent être formées avec une contrainte aussi faible que 0,5%, ce qui permet d'envisager la fabrication de BQs $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ dans une large gamme de compositions x_{Al} et y_{Al} , en satisfaisant aux conditions suivantes : 1°) $x_{\text{Al}} > y_{\text{Al}}$ pour assurer une contrainte compressive ; 2°) $y_{\text{Al}} \leq (x_{\text{Al}} - 0,25)$ afin que la contrainte reste supérieure à 0,5% ; 3°) $x_{\text{Al}} \leq 0,8$ afin de permettre un dopage de type n suffisamment efficace pour la fabrication de structures LEDs. **Nous pouvons envisager une composition maximale y_{Al} des BQs à environ 50-55%, ce qui permet d'estimer une longueur d'onde d'émission autour de 260nm (dans l'UVC), et de viser les applications de traitement de l'air/purification de l'eau nécessitant l'utilisation de LEDs émettant vers 270nm.**^[Son-16]

Les images ci-dessous montrent la morphologie de BQs $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ sur $\text{Al}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{N}$ (0001) pour une composition y_{Al} (c.n.) variant entre 10%–40%. Il est possible de fabriquer des BQs dans cette gamme de composition, avec des épaisseurs déposées variant entre 5–10MCs.

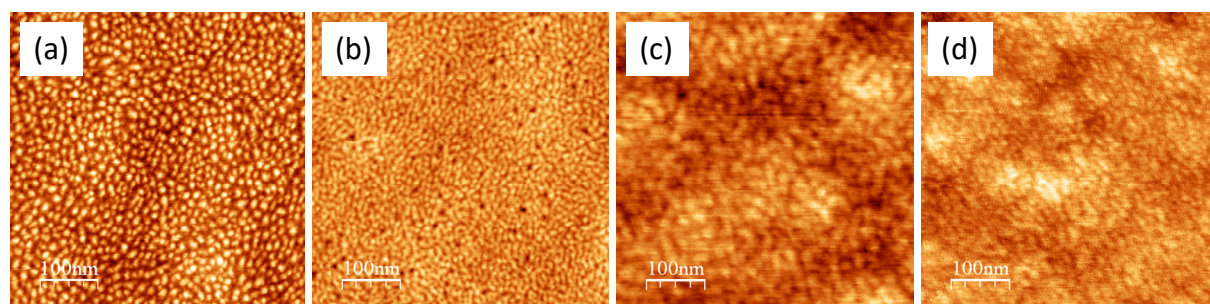


Figure 3.6 – Images AFM de boîtes quantiques $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ épitaxiées sur une couche d' $\text{Al}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{N}$ (0001) avec les concentrations suivantes : (a) $y_{\text{Al}} = 0,1$; (b) $y_{\text{Al}} = 0,2$; (c) $y_{\text{Al}} = 0,3$ et (d) $y_{\text{Al}} = 0,4$.

Concentration y_{Al} BQs $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$	Contrainte ϵ_C (valeur absolue en %)	Epaisseur déposée (MCs)	λ_{PL} (nm) à 300K	I_{PL} (300K/9K) (%)
0,1	1,5	10	333	13
0,2	1,2	8	314	5
0,2	1,2	10	314	30
0,2	1,2	12	329	-
0,3	1	5	293	17
0,3	1	6	298	11
0,3	1	7	301	26
0,3	1	8	304	20
0,3	1	12	328	-
0,4	0,75	6	275	30
0,4	0,75	6,5	288	9
0,4	0,75	7	286	7
0,4	0,75	8	301	10

Tableau 3.1 – Description des propriétés de photoluminescence de différentes structures à BQs $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ épitaxiées sur $\text{Al}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{N}$ (0001) en fonction de la concentration nominale (c.n.) y_{Al} et de l'épaisseur déposée d' $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$. La longueur d'onde d'émission des BQs a été mesurée à température ambiante, et le rapport d'intensité intégrée I_{PL} déterminé entre 9K et 300K.

Nous nous sommes alors intéressés aux propriétés de PL de la série d'échantillons à BQs, et les principaux résultats sont résumés dans le **tableau 3.1**. En particulier, il apparaît clairement que le domaine de longueurs d'onde accessible dépend de la composition y_{Al} des BQs et de l'épaisseur déposée, permettant de couvrir : l'UVA entre 320 et 335nm en utilisant des concentrations y_{Al} entre 10-30%, la région UVB (280-320nm) en utilisant des concentrations y_{Al} entre 20-40% et finalement d'atteindre l'UVC avec des BQs d' $Al_{0,4}Ga_{0,6}N$ (**figure 3.7**). **Concernant le rendement de PL** entre les températures cryogéniques et la température ambiante, déterminé en calculant le rapport d'intensité intégrée de PL entre 9 et 300K, **des valeurs comprises entre 10-30% sont typiquement obtenues**, alors que dans le cas de PQs l'intensité diminue d'un facteur 100 ou plus (voir chapitre I **figure 1.10** p.20).^[Mat-18] On remarque une dispersion relativement importante des valeurs, cependant quelques tendances peuvent être déduites en s'appuyant sur le dessin des structures conduisant aux rendements de PL les plus élevés : i) pour travailler dans l'UVA, la concentration y_{Al} doit rester proche de 10% (voir **figure 3.5**)^[Mat-17] ; ii) à concentration y_{Al} identique dans la gamme 20-30%, c.-à-d. dans la gamme UVB, il existe un optimum pour l'épaisseur déposée d' $Al_yGa_{1-y}N$ qui doit être à la fois assez élevée pour permettre un confinement efficace des porteurs, mais suffisamment faible pour que la position des niveaux d'énergie dans les BQs ne soit pas fortement modifiée par l'ESQC ; iii) pour atteindre la région UVC, il est nécessaire d'utiliser des BQs avec une concentration minimale y_{Al} de 40%. On constate également dans ce cas-là, contrairement aux concentrations y_{Al} plus faibles, que le rendement de PL le plus élevé est obtenu pour la plus faible épaisseur d' $Al_yGa_{1-y}N$ déposée. Cette caractéristique semble indiquer qu'à conditions de croissance équivalentes, les mécanismes de croissance des couches minces (Al,Ga)N en PA-EJM sont dépendants de la composition de l'alliage, tel que cela a été montré dans le cas de couches épaisses qui peuvent présenter des fluctuations de composition, de la séparation de phase, ...^[Fel-11]

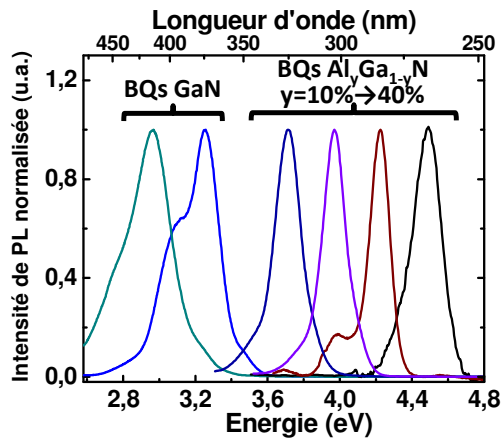


Figure 3.7 – Spectres de photoluminescence normalisés présentant l'émission, à température ambiante, de BQs $Al_yGa_{1-y}N$ avec une concentration y_{Al} variant de 0 à 40%. Une gamme de longueur d'onde allant du bleu-violet (420nm) à l'UVC (275nm) peut être couverte en ajustant la concentration et l'épaisseur déposée des BQs $Al_yGa_{1-y}N$.^[Mat-18]

II.2. Applications aux LEDs UVA et UVB

Dans cette partie, les caractéristiques principales (électriques et optiques) des premiers prototypes de LEDs UV à base de BQs $Al_yGa_{1-y}N$ sont présentées.

II.2.1. Fabrication des structures LEDs

Deux structures ont été fabriquées, avec pour zone active des BQs $Al_yGa_{1-y}N$ avec des concentrations y_{Al} de 10% (LED-A) et 20% ((LED-B), insérées dans une matrice d' $Al_{0,6}Ga_{0,4}N$ (0001). Comme pour les LEDs à BQs GaN présentées dans le chapitre II, trois plans de BQs ont été réalisés (voir descriptif et **figure 2.33** p.68), avec les conditions de croissance suivantes : épaisseur déposée de 10MCs, température de croissance de 720°C,

rapport V/III de 0,7 et vitesse de croissance de 0,2MC/s. Après la croissance, un recuit sous vide à haute température ($830\pm 10^\circ\text{C}$) a été effectué selon la procédure présentée ci-dessus (voir p.81). Les plans de BQs sont séparés par des barrières d' $\text{Al}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{N}$ de 10nm (l'épaisseur de la barrière entre le dernier plan de BQs et la couche barrière aux électrons (CBE) étant de 20nm). Après la région active, une couche CBE d' $\text{Al}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{N:Mg}$ suivie d'une couche d' $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N:Mg}$ de 10nm chacune ont été épitaxiées, puis encapsulées par une couche de contact de type p GaN:Mg de 30nm. La densité moyenne estimée de BQs dans les LEDs est de $(4\pm 2)\cdot 10^{11}\text{cm}^{-2}$. La concentration en Si dans les couches d' $\text{Al}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{N}$ de type n est estimée à 10^{19}at.cm^{-3} et la concentration en Mg de l'ordre de $5\cdot 10^{19}\text{at.cm}^{-3}$ dans les couches $(\text{Al,Ga})\text{N}$ et $1\cdot 10^{20}\text{at.cm}^{-3}$ dans la couche de contact GaN:Mg . Les LEDs présentent une géométrie carrée planaire, dont la taille des mésas varie entre $140\mu\text{m}$ et $460\mu\text{m}$ (**figure 3.10**).

II.2.2. Propriétés électriques et optiques des LEDs

Caractéristiques électriques

Les caractéristiques courant-tension (I-V) ont été mesurées et une mesure représentative est présentée sur la **figure 3.8** (des caractéristiques similaires ayant été obtenues pour les deux structures de LEDs). En moyenne, les LEDs présentent une tension de fonctionnement de $7\pm 1\text{V}$ et une tension à 20mA (c.-à-d. pour une densité de courant de 23A/cm^2) de $8,5\pm 1\text{V}$. Les résistances séries sont de l'ordre de $150\pm 50\Omega$. Elles sont nettement supérieures aux valeurs obtenues pour les LEDs GaN (voir chapitre II partie IV.1 p.67), ce qui est attribué à l'augmentation de la résistivité des couches $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N} - x_{\text{Al}}$ augmentant de 50 à 60% – en raison de l'augmentation progressive de l'énergie d'activation des donneurs et des accepteurs, en particulier pour les couches de type p .^[Kne-16] Des courants de fuite à -4V entre $50\text{--}100\mu\text{A}$ ont été mesurés et les résistances de fuite sont d'environ $1\text{M}\Omega$. Ces valeurs élevées de courant de fuite associées à de faibles résistances de fuite traduisent d'importants chemins de conduction parasites qui limitent l'injection des porteurs dans la zone active. Ces chemins sont associés aux fortes densités de dislocations dans les structures (au-dessus de 10^{10}cm^{-2})^[Lee-06] ainsi qu'à des processus d'injection par effet tunnel des porteurs dans des défauts localisés (dans la barrière d' $\text{Al}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{N}$ ou les plans des BQs), comme nous le verrons par la suite.

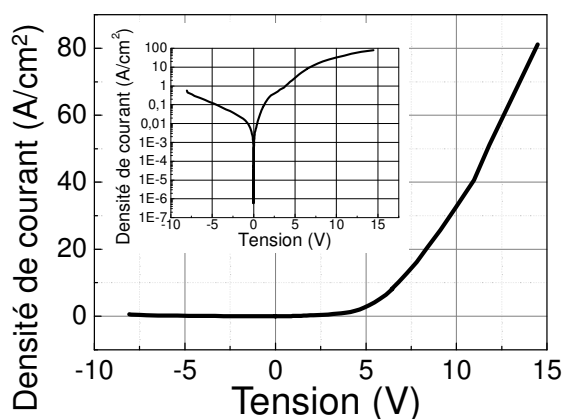


Figure 3.8 – Caractéristique I-V (échelle semi-log en encart) d'une structure LED à boîtes quantiques $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ épitaxiées sur $\text{Al}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{N}(0001)$, d'après [Bra-18].

Propriétés électro-optiques

Des mesures d'électroluminescences de différentes LEDs ont été effectuées à température ambiante.^[Bra-18] En raison de la fluctuation de composition des BQs $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ le long des échantillons, de l'ordre de 40% d'un bord à l'autre soit une variation de la composition des BQs de 8 à 12% pour la structure LED-A, et de 16 à 24% pour la structure

LED-B, un décalage de la longueur d'onde d'émission entre 325–335nm (c.-à-d. entre 3,81eV et 3,70eV) pour LED-A et entre 305–320nm pour LED-B (c.-à-d. entre 3,87eV et 4,07eV) est observé entre les différentes LEDs étudiées. Comme attendu, une émission à plus courte longueur d'onde est obtenue pour les LEDs à BQs $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$ (c.n.). Des spectres d'EL caractéristiques des deux structures (LED-A et LED-B) sont présentés sur la figure suivante. Dans ces exemples, l'émission est observée à une énergie de 3,80eV pour LED-A et à une énergie de 4,06eV pour LED-B. **Une propriété remarquable est que l'émission des BQs est située à plus haute énergie que la bande interdite de l'alliage les constituant**, soit une énergie de 3,72eV pour $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ et de 3,89eV pour $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$ en considérant l'alliage contraint sur $\text{Al}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{N}$ et un potentiel de déformation identique à celui du GaN en première approximation.^[Ler-01] Par conséquent, ce résultat implique que l'influence du champ électrique F_{int} (et de l'ESQC) associé est minimisé, contrairement au cas des BQs GaN,^[Bra-13,-14,-16] en raison de la hauteur des BQs, de l'ordre de 2–2,5nm, comme introduit dans la partie précédente (**figure 3.5**). De même, la longueur d'onde d'émission des LEDs reste (quasiment) inchangée en fonction de la densité de courant (I) (**figure 3.9**), alors qu'un décalage d'environ 80meV (c.-à-d. 10nm) est observé dans le cas des BQs GaN pour une variation de I équivalente (voir **figure 2.35(b)** p.69).

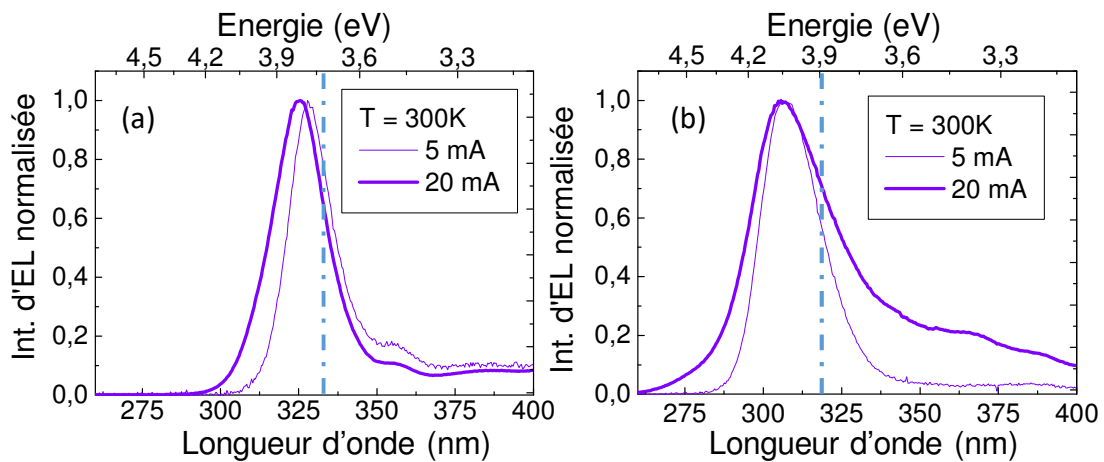


Figure 3.9 – Spectres d'électroluminescence normalisés de LEDs pour des courants d'injection de 5mA et 20mA (c.-à-d. pour des densités de courant de 5,7A/cm² et 23A/cm²) dans le cas : (a) de BQs $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ (LED-A) et (b) de BQs $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$ (LED-B). La ligne discontinue représente l'énergie de la bande interdite de l'alliage (contraint sur $\text{Al}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{N}$) constituant les BQs.

Pour finir, une étude concernant la puissance optique (L) d'une LED-A, déterminée à partir de l'intensité intégrée des spectres d'EL, en fonction de la densité I a été menée afin d'identifier les différents mécanismes d'injection (**figure 3.10**). On observe que la puissance L varie en fonction de la densité I suivant une loi de puissance I^m avec un coefficient m compris entre 0,09 et 2,5 selon l'intervalle de densités de courant considéré. Trois différents régimes sont mis en évidence, dont la valeur du paramètre m permet d'identifier les mécanismes de recombinaisons dans la LED.^{[Dal-02],[Cao-02]} Ainsi, **pour des densités I comprises entre 1–10A/cm², une dépendance sur-linéaire est observée avec une valeur de m proche de 2, ce qui est caractéristique d'un fonctionnement de LED dominé par des mécanismes non-radiatifs** attribués à des processus d'injection par effet tunnel des porteurs soit sur des défauts localisés dans la matrice d' $\text{Al}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{N}$, soit sur des niveaux profonds dans les couches actives de BQs. **Pour des densités I intermédiaires, entre 10–40A/cm², une variation linéaire de L est observée**, indiquant que les niveaux profonds localisés sont saturés et que **le rendement quantique interne (η_{int}) de la LED est constant**. Dans le dernier régime, c.-à-d. **pour les densités I les plus élevées, la valeur de m est très inférieure à 1, ce qui implique que la variation de la puissance L sature progressivement**. Dans ce cas, η_{int} chute fortement. En

fait, un décalage vers le rouge de l'émission de la LED est alors observé conjointement à cette saturation de L . Ce décalage s'explique par un échauffement de la LED et une variation de l'énergie de la bande interdite du matériau $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$ avec la température, indiquant une chute importante du rendement d'injection (η_{inj}).

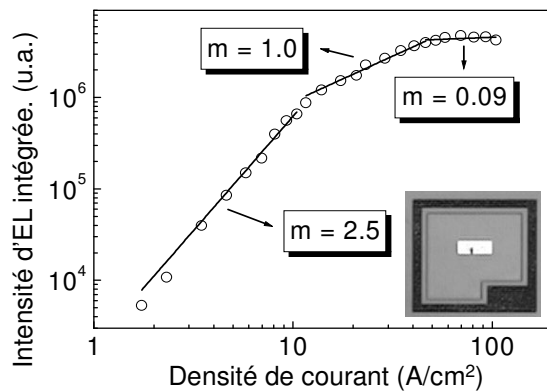


Figure 3.10 – Variation de la puissance optique L (c.-à-d. de l'intensité intégrée d'EL) d'une LED à BQs $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}/\text{Al}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{N}$ en fonction de la densité de courant injecté (I). En encart est présenté une photographie de la structure LED étudiée présentant une mesa de $310\mu\text{m}$ de côté avec au centre (en clair) le contact de type p et autour (en sombre) le contact de type n . La valeur du coefficient m pour différents intervalles I est déterminée en considérant une variation de L proportionnelle à I^m .

II.3. Développement d'un tremplin d'AlN pour la réalisation de LEDs

II.3.1. Croissance et propriétés structurales de l'AlN sur saphir (0001)

Un nouvel axe récemment développé, toujours dans le cadre du projet ANR NANOGANUV, est la croissance de couches d'AlN sur saphir. En effet, historiquement au CRHEA, la croissance (par NH_3 -EJM) sur substrat de saphir est initiée par une couche tampon de GaN épitaxiée à basse température.^[Gra-97] Toutefois, un inconvénient pour la fabrication de LEDs UV est que cette couche absorbe les rayonnements situés à des longueurs d'onde inférieures à 365nm (c.-à-d. à partir de l'énergie de bande interdite de GaN), et l'utilisation de l'AlN permettrait de résoudre ce problème. Cependant, la croissance de l'AlN sur saphir est délicate, en raison du fort désaccord de maille dans le plan avec le saphir (environ 14%), et également de la faible mobilité de surface des adatoms d'Al (particulièrement aux basses températures, en général inférieures ou égales à 600°C , utilisées pour l'étape de nucléation) qui entraîne la nucléation de très fortes densités d'îlots de taille nanométrique dont la coalescence conduit à des densités élevées de dislocations traversantes,^[Nit-02] qui peuvent atteindre quelques 10^{11}cm^{-2} dans le cas de conditions de croissance non optimisées, comme observé au début du projet.^[Nem-17]

Nous avons alors étudié l'influence des conditions de croissance de la couche de nucléation (CN) d'AlN sur les propriétés structurales de couches trempins de 120nm d'épaisseur épitaxiées à 940°C .^[Mat-18(3)] Une première série d'échantillons (A) a été réalisée en faisant varier l'épaisseur de la CN entre 0 et 10nm (pour une température de croissance de 480°C), tandis qu'une seconde série (B) a été réalisée en faisant varier la température de croissance entre 390°C et 580°C . Les caractéristiques des couches AlN mesurées par diffraction de rayons X (DRX) en réalisant un balayage en ω selon les réflexions des plans (0002) et $(10\bar{1}1)$ sont présentées sur la figure suivante, ainsi que la variation de la rugosité RMS de surface déterminée par AFM. L'épaisseur de la CN a un fort impact sur les propriétés structurales du tremplin d'AlN (**figure 3.11(a)**) : suivant les deux réflexions, les largeurs à mi-hauteur (LMH) des scans ω diminuent fortement lorsque l'épaisseur de la CN est réduite de 10nm à 3nm , ce qui indique une amélioration de la qualité structurale du matériau. Pour des épaisseurs plus faibles, on observe une légère augmentation de la LMH. En ce qui concerne la rugosité de surface, une diminution de la RMS est observée lorsque l'épaisseur de la CN diminue de 10nm à 3nm . Il existe donc une fenêtre de croissance correspondant à une

épaisseur de CN comprise entre 3 et 5nm. Cependant, **les plus faibles valeurs de RMS sont obtenues pour les CN les plus fines, et l'épaisseur optimale est donc de 3nm pour la CN d'AlN**. La deuxième série d'échantillons a alors concerné la température de croissance de la CN, dont l'influence sur les propriétés structurales du tremplin d'AlN est présentée sur la **figure 3.11(b)**. Les mesures de DRX montrent une variation de la LMH des spectres, en particulier pour la réflexion selon $(10\bar{1}1)$: une augmentation de la LMH est observée lorsque la température est inférieure à 450°C ou supérieure à 520°C. **La fenêtre de croissance, avec des valeurs de LMH proches, correspond à des températures de croissance entre 480 et 520°C**, pour lesquelles la rugosité de surface est également la plus faible. En s'appuyant sur ces mesures de DRX, il est alors possible d'estimer les densités de dislocations (DDs) (mixtes et coins) dans les échantillons.^[Nem-17] Ainsi, pour les trempins d'AlN présentant les propriétés structurales les plus dégradées (épaisseur de la CN de 10nm, température de croissance de 390°C), des DDs comprises entre $1,5\text{-}4,3 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$ (mixtes) et $1,4\text{-}2,5 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}$ (coins) ont été déterminées. **Dans le cas des trempins réalisés avec des conditions de croissance optimisées, une réduction importante des DDs a été observée, avec des valeurs de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$ (mixtes) et de $5,9\text{-}6,6 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$ (coins), soit une réduction des DDs de l'ordre de 70 %.**

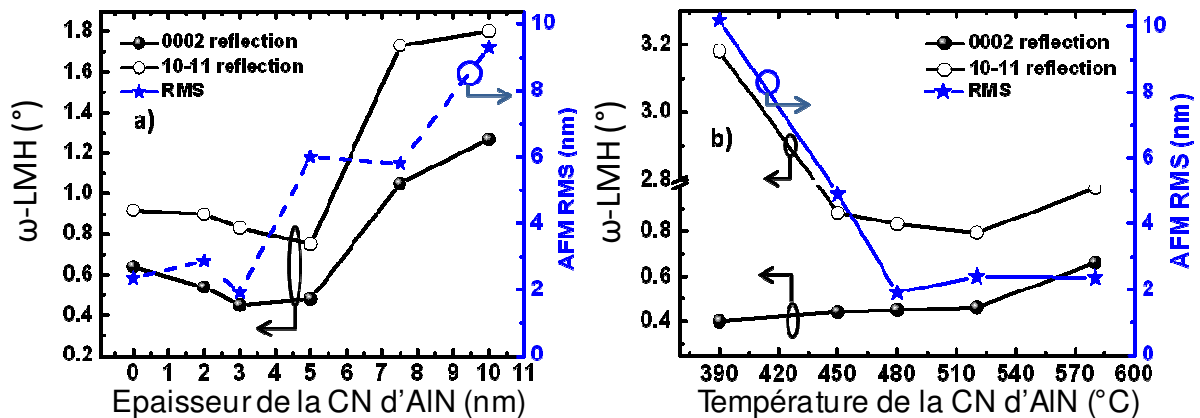


Figure 3.11 – Balayage en ω des réflexions selon (0002) et $(10\bar{1}1)$ et variation de la largeur à mi-hauteur des spectres (à gauche) et de la rugosité RMS de surface (à droite) en fonction de : (a) l'épaisseur de la couche de nucléation (CN) et (b) la température de croissance de la CN.

En utilisant des conditions de croissance optimisées pour l'épithaxie de la CN, nous avons alors fabriqué un tremplin de 120nm d'AlN à une température de 1000°C, contre 940°C dans le cas des deux séries précédentes.² Les mesures de DRX ont montré une réduction de la LMH des spectres par rapport aux résultats précédents, avec des valeurs de 0,16° et 0,73° selon les réflexions des plans (0002) et $(10\bar{1}1)$, respectivement, **donnant des DDs de l'ordre de $5,4 \cdot 10^9 \text{cm}^{-2}$ (mixtes) et $5,8 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$ (coins)** confirmées par des images TEM.^[Mat-18(3)] Une image AFM d'un tel tremplin est donnée sur la **figure 3.12(a)** et une rugosité RMS de 1,2nm sur une surface de $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ a été mesurée. Cependant, on note également la présence d'îlots (taches blanches sur la figure) avec une densité de l'ordre de $1,6 \cdot 10^8 \text{cm}^{-2}$ et une hauteur de $6,5 \pm 5 \text{nm}$, qui sont la conséquence de la nucléation par îlots 3D lors de la croissance de la CN.^[Mat-18(3)] Ce résultat montre que la qualité structurale de l'AlN peut être sensiblement améliorée lors de la reprise de croissance à haute température en favorisant la mobilité de surface des adatomes par l'utilisation d'une température de croissance plus élevée qui entraîne la coalescence des îlots 3D en améliorant leur alignement les uns par rapport aux autres et réduit ainsi la mosaïcité de la couche finale.

² Un four de croissance haute température adapté aux réacteurs RIBER 32 a été développé par la société RIBER SA dans le cadre du projet NANOGANUV.

II.3.2. Hétérostructure $\text{Al}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{N}$ sur AlN en vue de la réalisation de LEDs UV

Finalement, afin d'évaluer les potentialités d'un tel tremplin d' AlN « optimisé », nous avons épitaxié une couche de 500nm d' $\text{Al}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{N}$ dopée Si par-dessus, dont la morphologie est présentée sur la **figure 3.12(b)** : une surface lisse, avec une rugosité RMS de 1,2nm et 0,2nm pour des surfaces de $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ et $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$ est observée. De plus, la présence de marches atomiques est révélée sur la surface de $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$. Finalement, les mesures de DRX donnent des valeurs de LMH de $0,26^\circ$ et $0,6^\circ$ selon les réflexions des plans (0002) et $(10\bar{1}1)$, soient proches des caractéristiques initiales du tremplin d' AlN , confirmant son potentiel pour la réalisation de structures LEDs. De plus, ces valeurs de LMH sont similaires, voire plus faibles que ce qui est obtenu avec une couche tampon de GaN.^[Mat-17]

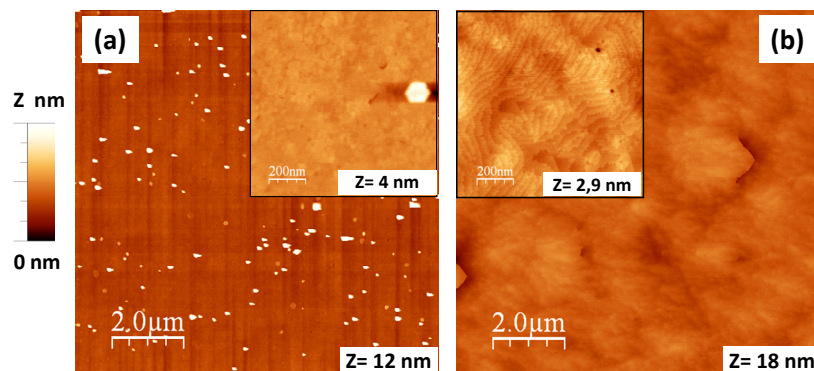


Figure 3.12 – Images AFM de $100 \mu\text{m}^2$ et $1 \mu\text{m}^2$ de la surface : (a) d'un tremplin « optimisé » de 120nm d' AlN sur saphir épitaxié à une température de 1000°C (sur une couche de nucléation de 3nm épitaxiée à 500°C) et (b) d'une couche de 500nm d' $\text{Al}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{N}$ dopée Si épitaxiée sur un tremplin d' AlN « optimisé ».

III. Conclusions & Perspectives

Cette synthèse de mes travaux de recherche les plus récents montre les potentialités de l'EJM pour la fabrication de nanostructures – plus particulièrement de boîtes quantiques (BQs) – émettant dans l'UV, dont le domaine de recherche est actuellement en forte progression. En modifiant les paramètres de croissance, il a été possible de fabriquer des BQs $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ avec une composition y_{Al} allant jusqu'à 40%, et de couvrir un large spectre d'émission allant du bleu-violet (420nm) à l'UVC (275nm). Egalement, nous avons réalisé des premiers prototypes de LEDs à base de BQs $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ émettant dans l'UVB à une plus courte longueur d'onde de 305nm, ce qui constitue la première étape pour la réalisation de LEDs dans l'UV lointain. Finalement, nous nous sommes orientés vers la fabrication et l'utilisation de tremplins d' AlN directement épitaxiés sur saphir en vue de la fabrication d'une prochaine génération de LEDs UV.

Dans la continuité de ces résultats, je souhaite me focaliser vers la fabrication de BQs $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ à forte composition en Al ($y_{\text{Al}} \geq 0,2$), dans le but d'optimiser le dessin des structures (conditions de croissance, contraste chimique en Al entre les BQs et la matrice). Les objectifs seront d'une part d'améliorer le rendement quantique interne des BQs, et d'autre part d'augmenter leur énergie d'émission et ainsi d'atteindre l'ultra-violet lointain (UV-C), c-à-d. des longueurs d'onde dans la gamme 260-280 nm, pour la réalisation de LEDs. L'utilisation de l'orientation de surface semi-polaire $(11\bar{2}2)$, qui a permis d'obtenir des LEDs à BQs GaN émettant à plus courtes longueurs d'onde, pourrait aussi être une approche intéressante, également en raison de la chute du rendement d'extraction des LEDs polaires (liée au croisement $\Gamma_9 - \Gamma_7$ de la bande de valence). De plus, l'activité sur les couches tremplins d' AlN sera poursuivie, notamment en s'appuyant sur les développements des procédés de recuit et/ou de croissance à très haute température (1400°C) au laboratoire, dont des premiers résultats

significatifs ont été obtenus au cours du projet NANOGANUV.^[Nem-17] Pour la partie composants, il sera également nécessaire de travailler sur le dessin des structures LEDs, afin d'améliorer leurs performances (puissance optique actuelle de quelques μW), notamment en ce qui concerne l'injection, limitée par les couches de type p fortement résistives. Les activités sur la spectroscopie des BQs ainsi que sur le dopage et les propriétés de transport de l'(Al,Ga)N seront menées en étroite collaboration avec L2C (Montpellier – 34). Récemment, le développement de jonctions tunnels a débuté au sein d'une action qui s'inscrit dans le cadre du projet ANR DUVET, coordonné par le CRHEA.³ Il se trouve d'ailleurs que l'EJM apparaît mieux adaptée à ce nouveau type de LEDs que l'EPVOM, notamment car les dopants sont directement actifs après la fabrication des couches de type p , alors qu'il est nécessaire de les activer dans le cas des couches réalisées par EPVOM (en effectuant des recuits à haute température sous azote). Ainsi, les LEDs à jonction tunnel nécessitent d'épitaxier des couches de type $n++$ et n au-dessus des couches de type p et $p++$ et dans ce cas-là, l'étape supplémentaire pour les LEDs (réalisées par EPVOM) d'activation des dopants dans les couches enterrées p et $p++$ s'avère délicate. Aussi, les meilleurs résultats actuels obtenus dans l'UV utilisent l'EJM ou des structures hybrides EPVOM-EJM.^[Raj-17] Ainsi, je souhaiterais poursuivre un partenariat avec la société RIBER SA pour l'épitaxie d'hétérostructures (Al,Ga)N, dont le marché en expansion des LEDs UV pourrait représenter un axe stratégique.

A plus long terme, l'utilisation de ces différentes briques de base vise à la conception de structures laser, qui représentent à l'heure actuelle un challenge très important pour les matériaux nitrures d'éléments III dans l'UV, puisque la longueur d'onde d'émission la plus courte avec injection électrique est de 336nm.^[Yos-08] L'intérêt des lasers à BQs, par rapport aux structures à puits quantiques classiquement utilisées, est lié aux courants de seuil plus faibles, à la meilleure stabilité en température et aux gains élevés. Ainsi, plus de trois décennies après les travaux initiaux d'Arakawa et coll. [Ara-82], les performances des lasers à BQs n'ont cessé de progresser, par exemple dans le domaine de l'intégration monolithique des III-V sur Si,^[Che-16] et sont même commercialisés depuis une dizaine d'années par la société japonaise QD Laser, Inc.⁴ De plus, dans le cas particulier des nitrures, il a été prédit théoriquement que la réduction du courant de seuil grâce à l'utilisation de BQs doit être plus efficace que dans les autres matériaux III-V classiques, en raison de la masse effective élevée des électrons et du fort rapport entre la masse effective des trous et celle des électrons.^[Ara-02]

En complément, je poursuivrai des collaborations sur ces différentes thématiques, dont je citerai les trois plus significatives avec le *Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon, Corée du Sud* (Prof. Y.-H. Cho) sur les BQs,^[Kim-14] le *Tsinghua National Laboratory for Information Science and Technology, Department of Electronic Engineering, Tsinghua University, Beijing, China* (Prof. L. Wang) sur les hétérostructures GaN/AlN,^[Zhe-16] ainsi que le *Optoelectronics Engineering Research Center, Department of Electronic Engineering, Xiamen University, Xiamen, China* (Prof. B. Zhang) sur les cavités lasers à BQs,^[Zho-18] tout en continuant à en développer de nouvelles !

³ Projet ANR *Stimuler le renouveau industriel*, « Diode électroluminescente UltraViolet à Effet Tunnel » (2017–2021), coordonné par J.-Y. Duboz, avec le CEA-LETI (Grenoble - 38), et l'IEMN (Villeneuve-d'Ascq - 91).

⁴ Voir <https://www.qdlaser.com/en/company.html>

Références

- [**Ade-02**] : C. Adelmann, J. Brault, D. Jalabert, P. Gentile, H. Mariette, Guido Mula, and B. Daudin, *J. Appl. Phys.* **91**, 9638 (2002).
- [**Adi-09**] : V. Adivarahan, A. Heidari, B. Zhang, Q. Fareed, M. Islam, S. Hwang, K. Balakrishnan, and A. Khan, *Appl. Phys. Express* **2**, 092102 (2009).
- [**Aka-06**] : Isamu Akasaki, and Hiroshi Amano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 9001 (2006).
- [**Aky-12**] : F. Akyol, D. N. Nath, S. Krishnamoorthy, P. S. Park, and S. Rajan, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 111118 (2012).
- [**Amb-99**] : O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, and L. F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, and M. Stutzmann, W. Rieger, and J. Hilsenbeck, *J. Appl. Phys.* **85**, 3222 (1999).
- [**Amb-02**] : O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eickhoff, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak, B. Schaff, and L. F. Eastman, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 3399 (2002).
- [**Arm-08**] : R. Armitage and H. Hirayama, *Applied Physics Letters* **92**, 092121 (2008).
- [**Aqu-13**] : J.-N. Aqua, I. Berbezier, L. Favre, T. Frisch, A. Ronda, *Phys. Rep.* **522**, 59 (2013).
- [**Ara-82**] : Y. Arakawa and H. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 939 (1982).
- [**Ara-02**] : Y. Arakawa, *IEEE Sel. Topics Quantum Elec.* **8**, 823 (2002).
- [**Arm-06**] : R. Armitage, J. Suda, and T. Kimoto, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 011908 (2006).
- [**Bay-08**] : C. Bayram, F. H. Teherani, D. J. Rogers, and M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 081111 (2008).
- [**Bee-13**] : M. Beeler, E. Trichas and E. Monroy, *Semicond. Sci. Technol.* **28**, 074022 (2013).
- [**Ber-97**] : F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **56**, R10024 (1997).
- [**Ber-02**] : I. Berbezier, A. Ronda, A. Portavoce, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 8283 (2002).
- [**Big-12**] : P. Bigenwald, B. Gil, F. Benharrats, K. Zitouni, and A. Kadri, *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 024009 (2012).
- [**Bim-99**] : D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures*, John Wiley & Sons Ltd (1999).
- [**Bou-07**] : Z. Bougrioua, M. Laügt, P. Vennéguès, I. Cestier, T. Gühne, E. Frayssinet, P. Gibart, and M. Leroux, *Phys. Stat. Sol. (a)* **204**, 282 (2007).
- [**Bre-06**] : T. Bretagnon, P. Lefebvre, P. Valvin, R. Bardoux, T. Guillet, T. Taliercio, B. Gil, N. Grandjean, F. Semond, B. Damilano, A. Dussaigne, and J. Massies, *Phys. Rev. B* **73**, 113304 (2006).
- [**Bra-98**] : J. Brault, M. Gendry, G. Grenet, G. Hollinger, Y. Desières, and T. Benyattou, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2932 (1998).
- [**Bra-99**] : J. Brault, M. Gendry, G. Grenet, G. Hollinger, Y. Desières, and T. Benyattou, *J. Cryst. Growth* **201/202**, 1176 (1999).
- [**Bra-00**] : J. Brault, M. Gendry, G. Grenet, O. Marty, M. Pitaval, G. Hollinger, *Appl. Surf. Sci.* **162/163**, 584 (2000).
- [**Bra-02**] : J. Brault, M. Gendry, G. Grenet, G. Hollinger, J. Olivares, B. Salem, T. Benyattou, G. Bremond, *J. Appl. Phys.* **92**, 506 (2002).

- [Bra-03]** : J. Brault, E. Bellet-Amalric, S. Tanaka, E. Sarigiannidou, F. Enjalbert, J. -L. Rouvière, Le Si Dang, G. Feuillet, B. Daudin, *Phys. Stat. Sol. (b)* **240**, 314 (2003).
- [Bra-03(2)]** : J. Brault, S. Tanaka, E. Sarigiannidou, J. -L. Rouvière, B. Daudin, G. Feuillet, H. Nakagawa, *J. Appl. Phys.* **93**, 3108 (2003).
- [Bra-05]** : J. Brault, M. Saitoh, T. Hiramoto, *IEEE Trans. on Nanotechnology* **4**, 349 (2005).
- [Bra-09]** : J. Brault, T. Huault, F. Natali, B. Damilano, D. Lefebvre, M. Leroux, M. Korytov, and J. Massies, *J. Appl. Phys.* **105**, 033519 (2009).
- [Bra-13]** : J. Brault, B. Damilano, A. Kahouli, S. Chenot, M. Leroux, B. Vinter, and J. Massies, *J. Cryst. Growth* **363**, 282 (2013).
- [Bra-13(2)]** : J. Brault, B. Damilano, B. Vinter, P. Vennéguès, M. Leroux, A. Kahouli, and J. Massies, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 08JG01 (2013).
- [Bra-14]** : J. Brault, D. Rosales, B. Damilano, M. Leroux, A. Courville, M. Korytov, S. Chenot, P. Vennéguès, B. Vinter, P. de Mierry, A. Kahouli, J. Massies, T. Bretagnon, and B. Gil, *Semicond. Sci. Technol.* **29**, 084001 (2014).
- [Bra-14(2)]** : J. Brault, B. Damilano, A. Courville, M. Leroux, A. Kahouli, M. Korytov, P. Vennéguès, G. Randazzo, S. Chenot, B. Vinter, P. De Mierry, J. Massies, D. Rosales, T. Bretagnon, and B. Gil, *Proc. SPIE* **8986**, 89860Z (2014).
- [Bra-16]** : J. Brault, S. Matta, T.-H. Ngo, D. Rosales, M. Leroux, B. Damilano, M. Al Khalfioui, F. Tendille, S. Chenot, P. De Mierry, J. Massies, and B. Gil, *Mat. Sci. Semi. Proc.* **55**, 95 (2016).
- [Bra-16(2)]** : J. Brault, M. Al Khalfioui, B. Damilano, J.-M. Chauveau, “Hétérostructures semi-conductrices avec structure de type wurtzite sur substrat en ZnO”, dépôt de brevet France n°1661191 du 18/11/2016.
- [Bra-16(3)]** : J. Brault, S. Matta, T.-H. Ngo, M. Korytov, D. Rosales, B. Damilano, M. Leroux, P. Vennéguès, M. Al Khalfioui, A. Courville, O. Tottereau, J. Massies, and B. Gil, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 05FG06 (2016).
- [Bra-18]** : J. Brault, M. Al Khalfioui, S. Matta, B. Damilano, M. Leroux, S. Chenot, M. Korytov, J. E. Nkeck, P. Vennéguès, J. -Y. Duboz, J. Massies, and B. Gil, *Semicond. Sci. Technol.* **33**, 075007 (2018).
- [Bro-13]** : S. Brochen, J. Brault, S. Chenot, A. Dussaigne, M. Leroux, and B. Damilano, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 032102 (2013).
- [Cao-02]** : X. A. Cao, K. Topol, F. Shahedipour-Sandvik, J. Teetsov, P. M. Sandvik, S. F. LeBoeuf, A. Ebong, J. Kretchmer, E. B. Stokes, S. Arthur, A. E. Kaloyeros, and D. Walker, *Proc. SPIE* **4776**, 105 (2002).
- [Cha-07]** : J.-M. Chauveau, D.A. Buell, M. Laügt, P. Vennéguès, M. Teisseire, S. Berard-Bergery, C. Deparis, B. Lo, B. Vinter, and C. Morhain, *J. Cryst. Growth* **301/302**, 366 (2007).
- [Cha-08]** : J.-M. Chauveau, J. Vives, J. Zuniga-Perez, M. Laügt, M. Teisseire, C. Deparis, C. Morhain, and B. Vinter, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 231911 (2008).
- [Cha-08(2)]** : J. M. Chauveau, M. Laugt, P. Vennegues, M. Teisseire, B. Lo, C. Deparis, C. Morhain, and B. Vinter, *Semiconductor Science and Technology* **23** (2008).
- [Con-16]** : S. Contreras, L. Konczewicz, J. Ben Messaoud, H. Peyre, M. Al Khalfioui, S. Matta, M. Leroux, B. Damilano, and J. Brault, *Superlattices and Microstructures* **98**, 253 (2016).

[Cra-02] : M.D. Craven, S.H. Lim, F. Wu, J.S. Speck, and S.P. DenBaars, Appl. Phys. Lett. **81**, 469 (2002).

[Cre-14] : "Cree First to Break 300 Lumens-Per-Watt Barrier", <http://www.cree.com/News-and-Events/Cree-News/Press-Releases/2014/March/300LPW-LED-barrier>.

[Cru-09] : S. C. Cruz, S. Keller, T. E. Mates, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, J. Cryst. Growth **311**, 3817 (2009).

[Dal-01] : « Mécanismes d'injection et de recombinaisons radiatives et non radiatives dans les diodes électroluminescentes à base de nitrures d'éléments III », S. Dalmasso, thèse de l'Univ. Nice-Sophia Antipolis (2001).

[Dal-02] : S. Dalmasso, B. Damilano, C. Pernot, A. Dussaigne, D. Byrne, N. Grandjean, M. Leroux, and J. Massies, phys. stat. sol. (a) **192**, 139 (2002).

[Dam-99] : B. Damilano, N. Grandjean, F. Semond, J. Massies, and M. Leroux, Appl. Phys. Lett. **75**, 962 (1999).

[Dam-01] : B. Damilano, N. Grandjean, C. Pernot, and J. Massies, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L918 (2001).

[Dam-01(2)] : « Nanostructures (Al,Ga,In)N : croissance par épitaxie sous jets moléculaires, propriétés optiques, application aux diodes électroluminescentes », B. Damilano, thèse de l'Univ. Nice-Sophia Antipolis (2001).

[Dam-06] : B. Damilano, J. Brault, A. Dussaigne, and J. Massies, Images de Physique, 86 (2006).

[Dam-08] : B. Damilano, A. Dussaigne, J. Brault, T. Huault, F. Natali, P. Demolon, P. De Mierry, S. Chenot, and J. Massies, Appl. Phys. Lett. **93**, 101117 (2008).

[Dam-13] : B. Damilano, H. Kim-Chauveau, E. Frayssinet, J. Brault, S. Hussain, K. Lekhal, P. Vennéguès, P. De Mierry, and J. Massies, Appl. Phys. Express **6**, 092105(2013).

[Dam-13(2)] : Dispositif monolithique émetteur de lumière, B. Damilano, H. Kim-Chauveau, E. Frayssinet, J. Brault, P. De Mierry, S. Chenot, J. Massies, Dépôt de brevet France n°1352303 du 14/03/2013.

[Dam-15] : B. Damilano, J. Brault, and J. Massies, J. Appl. Phys. **118**, 024304 (2015).

[Dau-97] : B. Daudin, F. Widmann, G. Feuillet, Y. Samson, M. Arlery, and J. L. Rouvière, Phys. Rev. B **56**, R7069, (1997).

[Dav-02] : V. Yu. Davydov, et al., Proc. SPIE **5023**, 68 (2003).

[Dim-10] : G. P. Dimitrakopoulos, E. Kalesaki, J. Kioseoglou, Th. Kehagias, A. Lotsari, L. Lahourcade, E. Monroy, I Hausler, H. Kirmse, W. Neumann, G. Hurczak, T.D. Young, P. Dluzewski, Ph. Komninou, and Th Karakostas, J. Appl. Phys. **108**, 104304 (2010).

[Dup-08] : Russell D. Dupuis, and Michael R. Krames, Journal Lightwave Technol. **26**, 1154 (2008).

[Dus-05] : « Diodes électroluminescentes blanches monolithiques », A. Dussaigne, thèse de l'Univ. Nice-Sophia Antipolis (2005).

[Dus-07] : A. Dussaigne, J. Brault, B. Damilano, J. Massies, Phys. Stat. Sol. (c) **4**, 57 (2007).

[Els-98] : J. Elsner, M. Haugk, G. Jungnickel, and Th. Frauenheim, Solid State Commun. **106**, 739 (1998).

- [Fel-11]** : V. Fellmann, P. Jaffrennou, D. Sam-Giao, B. Gayral, K. Lorenz, E. Alves, and B. Daudin, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 031001 (2011).
- [Fen-02]** : Feng Yun, Michael A. Reshchikov, Lei He, Thomas King, and Hadis Morkoç, *J. Appl. Phys.* **92**, 4837 (2002).
- [Fin-01]** : E. Finkman, S. Maimon, V. Immer, G. Bahir, S. E. Schacham, F. Fossard, F. H. Julien, J. Brault, and M. Gendry, *Phys. Rev. B* **63**, 045323 (2001).
- [Fos-04]** : F. Fossard, A. Helman, G. Fishman, F. H. Julien, J. Brault, M. Gendry, E. Peronne, A. Alexandrou, S. E. Schacham, G. Bahir, and E. Finkman, *Phys. Rev. B* **69**, 155333 (2004).
- [Fou-05]** : S. Founta, F. Rol, E. Bellet-Amalric, J. Bleuse, B. Daudin, B. Gayral, H. Mariette, and C. Moisson, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 171901 (2005).
- [Fou-07]** : S. Founta, C. Bougerol, H. Mariette, B. Daudin, and P. Vennegues, *J. Appl. Phys.* **102**, 074304 (2007).
- [Fou-07(2)]** : S. Founta, J. Coraux, D. Jalabert, C. Bougerol, F. Rol, H. Mariette, H. Renevier, B. Daudin, R. A. Oliver, C. J. Humphreys, T. C. Q. Noakes and P. Bailey, *J. Appl. Phys.* **101**, 063541 (2007).
- [Fri-12]** : S. Fritze, A. Dadgar, H. Witte, M. Bügler, A. Rohrbeck, J. Bläsing, A. Hoffmann, and A. Krost, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 122104 (2012).
- [Gar-05]** : N. Garro, A. Cros, J. A. Budagosky, A. Cantarero, A. Vinattieri, M. Gurioli, S. Founta, H. Mariette, and B. Daudin, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 011101 (2005).
- [Gen-92]** : M. Gendry, V. Drouot, C. Santinelli, G. Hollinger, C. Miozzi, and M. Pitaval, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 1829 (1992).
- [Gen-04]** : M. Gendry, C. Monat, J. Brault, P. Regreny, G. Hollinger, B. Salem, G. Guillot, T. Benyattou, C. Bru-chevallier, G. Bremond, and O. Marty, *J. Appl. Phys.* **95**, 4761 (2004).
- [Gér-96]** : J.M. Gérard, O. Cabrol, and B. Sermage, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3123 (1996).
- [Gho-05]** : S. Ghosh, P. Misra, H. T. Grahnb, B. Imer, S. Nakamura, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, *J. Appl. Phys.* **98**, 026105 (2005).
- [Gol-85]** : L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse, and G. Le Roux, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1099 (1985).
- [Gra-97]** : N. Grandjean, M. Leroux, M. Laügt, and J. Massies, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 240 (1997).
- [Gra-98]** : N. Grandjean, J. Massies, M. Leroux, and P. Lorenzini, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 82 (1998).
- [Gra-99]** : N. Grandjean, B. Damilano, S. Dalmaso, M. Leroux, M. Laugt, and J. Massies, *J. Appl. Phys.* **86**, 3714 (1999).
- [Gra-99(2)]** : N. Grandjean, M. Leroux, J. Massies, M. Mesrine, and M. Laügt, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 618 (1999).
- [Gra-99(3)]** : N. Grandjean, J. Massies, and F. Semond, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1854 (1999).
- [Gra-01]** : N. Grandjean, B. Damilano, and J. Massies, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 6945 (2001).
- [Gro-17]** : M. Gromovyi, J. Brault, A. Courville, S. Rennesson, F. Semond, G. Feuillet, P. Baldi, P. Boucaud, J-Y. Duboz, and M.P. De Micheli, *Optics Express* **25**, 23035 (2016).

- [Has-03]** : B. A. Haskell, F. Wu, S. Matsuda, M. D. Craven, P. T. Fini, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1554 (2003).
- [Hee-04]** : W. Heering, *IUVA NEWS*, Vol. **6**, No. 4, 7 (2004).
- [Him-14]** : C. Himwas, M. den Hertog, E. Bellet-Amalric, R. Songmuang, F. Donatini, Le Si Dang, and E. Monroy, *J. Appl. Phys.* **116**, 023502 (2014).
- [Ho-08]** : Y.-T. Ho, M.-H. Liang, F.-K. Hsiao, W.-L. Wang, C.-Y. Peng, W.-D. Chen, W.-I. Lee, and L. Chang, *J. Cryst. Growth* **310**, 1614 (2008).
- [Hor-07]** : Y. Hori, O. Oda, E. Bellet-Amalric, and B. Daudin, *J. Appl. Phys.* **102**, 024311 (2007).
- [Hua-08]** : T. Huault, J. Brault, F. Natali, B. Damilano, D. Lefebvre, L. Nguyen, M. Leroux, and J. Massies, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 051911 (2008).
- [Ive-13]** : J. Iveland, L. Martinelli, J. Peretti, J. S. Speck, and C. Weisbuch, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 177406 (2013).
- [Jme-13]** : V. N. Jmerik, E. V. Lutsenko, and S. V. Ivanov, *Phys. Stat. Sol. (a)* **210**, 439 (2013).
- [Joy-04]** : Bruce A. Joyce and Dimitri D. Vvedensky, *Mat. Sci. and Eng. R* **46**, 127 (2004).
- [Kah-11]** : A. Kahouli, N. Kriouche, J. Brault, B. Damilano, P. Vennéguès, P. de Mierry, M. Leroux, A. Courville, O. Tottereau, and J. Massies, *J. Appl. Phys.* **110**, 084318 (2011).
- [Kah-12]** : « Nanostructures GaN pour l'émission dans l'ultraviolet », A. Kahouli, thèse de l'Univ. Nice-Sophia Antipolis (2012).
- [Kea-66]** : P. N. Keating, *Phys. Rev.* **145**, 637 (1966).
- [Kim-14]** : J. H. Kim, D. Elmaghraoui, M. Leroux, M. Korytov, P. Vennéguès, S. Jaziri, J. Brault, and Y. H. Cho, *Nanotechnology* **25**, 305703 (2014).
- [Kne-16]** : M. Kneissl, and J. Rass, *III-Nitride Ultraviolet Emitters*, Springer Series in Materials Science **227** (2016).
- [Kob-06]** : A. Kobayashi, J. Ohta, and H. Fujioka, *J. Appl. Phys.* **99**, 123513 (2006).
- [Köh-05]** : K. Köhler, T. Stephan, A. Perona, J. Wiegert, M. Maier, M. Kunzer, and J. Wagner, *J. Appl. Phys.* **97**, 104914 (2005).
- [Kor-09]** : M. Korytov, M. Benaissa, J. Brault, T. Huault, T. Neisius, and P. Vennéguès, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 143105 (2009).
- [Kor-10]** : « Quantitative Transmission Electron Microscopy Study of III-Nitrides Semiconductor Nanostructures », M. Korytov, thèse de l'Univ. Nice-Sophia Antipolis (2010).
- [Kor-17]** : M. Korytov, P. Vennéguès, S. Matta, J. Brault, M. Kociak, « Impact of threading dislocations on the growth and optical properties of GaN/AlGaIn quantum dots », ICNS-12, Int. Conf. on Nitride Semicon., Strasbourg, France, July 24-28 2017
- [Lah-09]** : L. Lahourcade, S. Valdueza-Felip, T. Kehagias, G. P. Dimitrakopoulos, P. Komninou, and E. Monroy, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 111901 (2009).
- [Led-11]** : N N Ledentsov, *Semicond. Sci. Technol.* **26**, 014001 (2011).
- [Lee-06]** : S. W. Lee, et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 132117 (2006).
- [Ler-97]** : M. Leroux, B. Beaumont, N. Grandjean, P. Lorenzini, S. Haffouz, P. Vennéguès,

- J. Massies, and P. Gibart, *Mat. Sci. Eng. B* **50**, 97 (1997).
- [**Ler-98**] : M. Leroux, N. Grandjean, M. Laügt, J. Massies, B. Gil, P. Lefebvre, and P. Bigenwald, *Phys. Rev. B* **58**, R13371 (1998).
- [**Ler-99**] : M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies, and P. Gibart, *J. Appl. Phys.* **86**, 3721 (1999).
- [**Ler-01**] : M. Leroux, H. Lahrèche, F. Semond, M. Laügt, E. Feltin, N. Schnell, B. Beaumont, P. Gibart, and J. Massies, *Mater Sci. Forum.* **353-356**, 795 (2001).
- [**Ler-02**] : M. Leroux, S. Dalmaso, F. Natali, S. Helin, C. Touzi, S. Laügt, M. Passerel, F. Omnes, F. Semond, J. Massies, and P. Gibart, *phys. stat. sol. (b)* **234**, 887 (2002).
- [**Ler-14**] : M. Leroux, J. Brault, A. Kahouli, D. Elmaghraoui, B. Damilano, P. de Mierry, M. Korytov, J.-H. Kim, and Y.-H. Cho, *J. Appl. Phys.* **116**, 034308 (2014).
- [**Lio-05**] : B.-T. Liou, S.-H. Yen, and Y.-K. Kuo, *Appl. Phys. A* **81**, 651 (2005).
- [**Liu-08**] : J. P. Liu, J. B. Limb, J.-H. Ryou, D. Yoo, C. A. Horne, R. D. Dupuis, Z. H. Wu, A. M. Fischer, F. A. Ponce, A. D. Hanser, L. Liu, E. A. Preble, and K. R. Evans, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 011123 (2008).
- [**Mar-94**] : J.Y. Marzin, J.M. Gérard, A. Izraël, D. Barrier, and G. Bastard, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 716 (1994).
- [**Mar-05**] : H. Mariette, *C. R. Physique* **6** (2005).
- [**Mar-16**] : M. Martin, D. Caliste, R. Cipro, R. Alcotte, J. Moeyaert, S. David, F. Bassani, T. Cerba, Y. Bogumilowicz, E. Sanchez, Z. Ye, X. Y. Bao, J. B. Pin, T. Baron, and P. Pochet, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 253103 (2016).
- [**Mas-07**] : Brevet CNRS/CRHEA : J. Massies et B. Damilano, « Diode électroluminescente blanche monolithique », FR2898434 2007-09-14.
- [**Mas-10**] : H. Masui, S. Nakamura, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, *IEEE Trans. Electron Dev.* **57**, 88 (2010).
- [**Mat-17**] : S. Matta, J. Brault, T. H. Ngo, B. Damilano, M. Korytov, P. Vennégues, M. Nemoz, J. Massies, M. Leroux, and B. Gil, *J. Appl. Phys.* **122**, 085706 (2017).
- [**Mat-18**] : « AlGaN Quantum Dots grown by Molecular Beam Epitaxy for Ultraviolet Light Emitting Diodes », Samuel Matta, thèse de l'Univ. Montpellier (2018).
- [**Mat-18(2)**] : S. Matta, J. Brault, T.-H. Ngo, B. Damilano, M. Leroux, J. Massies, and B. Gil, *Superlattices and Microstructures* **114**, 161 (2018).
- [**Mat-18(3)**] : S. Matta, J. Brault, M. Korytov, T. Q. Phuong Vuong, C. Chaix, M. Al Khalfioui, P. Vennégues, J. Massies, and B. Gil, *J. Cryst. Growth* **499**, 40 (2018).
- [**Mes-98**] : M. Mesrine, N. Grandjean, and J. Massies, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 350 (1998).
- [**Mie-10**] : P. de Mierry, N. Kriouche, M. Nemoz, S. Chenot, and G. Nataf, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 231918 (2010).
- [**Mir-95**] : R. P. Mirin, J. P. Ibbetson, K. Nishi, A. C. Gossard, and J. E. Bowers, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 6951 (1995).
- [**Mis-04**] : P. Misra, Y. J. Sun, O. Brandt, and H. T. Grahn, *J. Appl. Phys.* **96**, 7029 (2004).
- [**Miy-02**] : M. Miyamura, K. Tachibana, and Y. Arakawa, *Phys. Stat. Sol. A* **192**, 33 (2002).

- [**Moi-94**] : J. M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. André, and O. Vatel, Appl. Phys. Lett. **64**, 196 (1994).
- [**Mor-08**] : H. Morkoç, Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, Vol. 1, Materials Properties, Physics and Growth, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2008).
- [**Nab-94**] : Y. Nabetani, T. Ishikawa, S. Noda, and A. Sasaki. J. Appl. Phys. **76**, 8979 (1994).
- [**Nak-91**] : S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1708 (1991).
- [**Nak-92**] : S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L139 (1992).
- [**Nak-97**] : The Blue Laser Diode, by S. Nakamura, and G. Fasol, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany (1997).
- [**Nam-05**] : G. Namkoong, S. Burnham, K.-K. Lee, E. Trybus, W. A. Doolittle, M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, B. Nemeth, and J. Nause, Appl. Phys. Lett. **87**, 184104 (2005).
- [**Nam-10**] : G. Namkoong, E. Trybus, M. C. Cheung, W. A. Doolittle, A. N. Cartwright, I. Ferguson, T. Y. Seong, and J. Nause: Appl. Phys. Express **3**, 022101 (2010).
- [**Nar-10**] : Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, and T. Mukai, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 354002 (2010).
- [**Nat-03**] : « Elaboration, étude et application d'hétérostructures (Al,Ga)N/GaN épitaxiées par jets moléculaires sur Si (111) », F. Natali, thèse de l'Univ. Nice-Sophia Antipolis (2003).
- [**Ng-02**] : H. M. Ng, Appl. Phys. Lett. **80**, 4369 (2002).
- [**Nem-17**] : M. Nemoz, R. Dagher, S. Matta, A. Michon, P. Vennéguès, and J. Brault, J. Cryst. Growth **461**, 10 (2017).
- [**Nit-02**] : S. Nitta, Y. Yukawa, Y. Watanabe, S. Kamiyama, H. Amano, and I. Akasaki, Phys. Stat. Sol. (a) **194**, 485 (2002).
- [**Nob-14**] : http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/
- [**Obl-98**] : H. Obloh, K.H. Bachem, U. Kaufmann, M. Kunzer, M. Maier, A. Ramakrishnan, and P. Schlotter, J. Cryst. Growth **195**, 270 (1998).
- [**Oge-14**] : A. Ogereau, J. Brault, Y. Xia, B. Damilano, M. Leroux, M. Nemoz, P. Vennéguès, M. Teisseire, and J. M. Chauveau, in Asia Communications and Photonics Conference 2014, OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America, 2014), paper ATh3A.1.
- [**Par-01**] : C. Paranthoen, N. Bertru, O. Dehaese, A. Le Corre, S. Loualiche, and B. Lambert, Appl. Phys. Lett. **78**, 1751 (2001).
- [**Par-11**] : T. Park, Y. Choi, S. Kim, G. Jung, S. Park, B. Kwon, and Y. Cho: Appl. Phys. Lett. **98**, 251111 (2011).
- [**Per-01**] : E. Peronne, T. Polack, J. F. Lampin, F. Fossard, F. Julien, J. Brault, M. Gendry, O. Marty, and A. Alexandrou, Phys. Rev. B **63**, 081307(R) (2001).
- [**Per-03**] : E. Peronne, F. Fossard, F. H. Julien, J. Brault, M. Gendry, B. Salem, G. Bremond, and A. Alexandrou, Phys. Rev. B **67**, 205329 (2003).
- [**Pez-04**] : S. Pezzagna, P. Vennéguès, N. Grandjean, and J. Massies, J. Cryst. Growth **269**, 249 (2004).
- [**Pez-05**] : « Réalisation de structures GaN à polarité périodique en vue d'applications à l'optique non linéaire », Sébastien Pezzagna, thèse de l'Univ. Nice-Sophia Antipolis (2005).

- [Pez-07] : S. Pezzagna, J. Brault, M. De Micheli, P. Vennéguès, A. Wieck, and J. Massies, ECIO'2007, Copenhagen, Denmark, April 25-27, 2007.
- [Pez-08] : S. Pezzagna, J. Brault, M. Leroux, J. Massies, and M. de Micheli, J. Appl. Phys. **103**, 123112 (2008).
- [Raj-17] : S. Rajan, and T. Takeuchi, in III-Nitride Based Light Emitting Diodes and Applications, Springer, Singapore, Topics in Applied Physics, **133**, 209-238 (2017).
- [Ras-15] : J. Rass, T. Kolbe, N. Lobo Ploch, T. Wernicke, F. Mehnke, C. Kuhn, J. Enslin, M. Guttman, C. Reich, A. Mogilatenko, J. Glaab, C. Stoelmacker, M. Lapeyrade, S. Einfeldt, M. Weyers, and M. Kneissl, Proc. SPIE **9363**, 93631K (2015).
- [Rog-07] D. J. Rogers, et al., Appl. Phys. Lett. **91**, 071120 (2007).
- [Rom-06] : A. E. Romanov, T. J. Baker, S. Nakamura, and J. S. Speck, J. Appl. Phys. **100**, 023522 (2006).
- [Rou-99] : J. L. Rouvière, J. Simon, N. Pelekanos, B. Daudin, and G. Feuillet, Appl. Phys. Lett. **75**, 2632 (1999).
- [San-10] : J. L. Santailler, C. Audoin, G. Chichignoud, R. Obrecht, B. Kaouache, P. Marotel, D. Pelenc, S. Brochen, J. Merlin, I. Bisotto, C. Granier, G. Feuillet, and F. Levy, J. Crystal Growth **312**, 3417 (2010).
- [Sch-06] : E. Fred Schubert, « Light Emitting Diodes », Cambridge University Press, 2nd edition, (2006).
- [Sch-07] : M. C. Schmidt, K. C. Kim, R. M. Farrell, D. F. Feezell, D. A. Cohen, M. Saito, K. Fujito, J. S. Speck, S. P. Denbaars, and S. Nakamura, Jpn. J. App. Phys. **46**, L190 (2007).
- [Sch-10] : R. Schuber, M. M. C. Chou, P. Vincze, T. Schimmel, and D. M. Schaadt, J. Cryst. Growth **312**, 1665 (2010).
- [She-07] : Y. C. Shen, G. O. Mueller, S. Watanabe, N. F. Gardner, A. Munkholm, and M. R. Krames, Appl. Phys. Lett. **91**, 141101 (2007).
- [Shi-12] : C.-H. Shih, I. Lo, Y.-C. Wang, C. Yang, and M. Chou, Thin Solid Films **526**, 87 (2012).
- [Sil-08]:E. Silveira, J. Freitas, S. Schujman, L. Schowalter, J. Cryst. Growth **310** ,4007 (2008).
- [Son-16] : K. Song, M. Mohseni, and F. Taghipour, Water Research **94**, 341 (2016).
- [Sta-99] : C. Stampfl, and C. G. Van de Walle. Phys. Rev. B. **59**, 5521 (1999).
- [Sum-00]: M. Sumiya, K. Yoshimura, K. Ohtsuka, and S. Fuke, Appl. Phys. Lett. **76**, 2098 (2000).
- [Tai-11] : D. Taïnoff, M. Al Khalfioui, C. Deparis, B. Vinter, M. Teisseire, C. Morhain, and J.-M. Chauveau, Appl. Phys. Lett. **98**, 131915 (2011).
- [Tak-00] : T. Takeuchi, H. Amano, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 413, (2000).
- [Tan-96] : S. Tanaka, S. Iwai, and Y. Aoyagi, Appl. Phys. Lett. **69**, 4096 (1996).
- [Tan-06] : Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto, Nature **441**, 325 (2006).
- [Tan-11] : Y. Taniyasu, and M. Kasu, Appl. Phys. Lett. **99**, 251112 (2011).
- [Tar-97] : E. J. Tarsa, B. Heying, X. H. Wu, P. Fini, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, J. Appl. Phys. **82**, 5472 (1997).

- [**Tau-08**] : R. Tauk, J. Brault, T. Huault, F. Natali, B. Damilano, D. Lefebvre, and J. Massies, IWN2008, Int. Workshop on Nitride Semiconductors, October 2008, Montreux, Switzerland.
- [**Ter-93**] : J. Tersoff, and R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **70**, 2782 (1993).
- [**Ter-96**] : J. Tersoff, C. Teichert, and M.G. Lagally, Phys. Rev. Lett. **76**, 1675 (1996).
- [**Tiw-96**] : S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabbé, and K. Chan, Appl. Phys. Lett. **68**, 1377 (1996).
- [**Ued-16**] : A. Uedono, M. Malinverni, D. Martin, H. Okumura, S. Ishibashi, and N. Grandjean, J. Appl. Phys. **119**, 245702 (2016).
- [**Ven-02**] : P. Vennéguès, M. Benaissa, S. Dalmaso, M. Leroux, E. Feltin, P. de Mierry, B. Beaumont, B. Damilano, N. Grandjean, and P. Gibart, Mater. Sci. Eng., B **93**, 224 (2002).
- [**Ven-09**] : « Propriétés structurales de films de semi-conducteurs wurtzite hétéroépitaxiés selon des orientations non- et semi-polaires », Philippe Vennéguès, Habilitation à Diriger des Recherches de l'Univ. Nice-Sophia Antipolis (2009).
- [**Véz-00**] : S. Vézian, J. Massies, F. Semond, N. Grandjean, and P. Vennéguès, Phys. Rev. B **61**, 7618 (2000).
- [**Wal-00**] : P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche and K. H. Ploog, Nature **406**, 865-868 (2000).
- [**Wal-02**] : C. G. Van de Walle, and J. Neugebauer, Phys. Rev. Lett. **88**, 066103 (2002).
- [**Wal-04**] : C. G. Van de Walle, and J. Neugebauer, J. Appl. Phys. **95**, 3851 (2004).
- [**Wan-08**] : S.-J. Wang, N. Li, E.-H. Park, Z. Chuan Feng, A. Valencia, J. Nause, M. Kane, C. Summers, and I. Ferguson, phys. stat. sol. (c) **5**, 1736 (2008).
- [**Wan-12**] : H. Wang, Z. Ji, S. Qu, G. Wang, Y. Jiang, B. Liu, X. Xu, and H. Mino, Opt. Express **20**, 3932 (2012).
- [**Web-99**] : A. Weber, O. Gauthier-Lafaye, F. H. Julien, J. Brault, M. Gendry, Y. Desières, T. Benyattou, Appl. Phys. Lett. **74**, 413 (1999).
- [**Xia-11**] : Y. Xia, J. Brault, M. Nemoz, M. Teisseire, B. Vinter, M. Leroux, and J.-M. Chauveau, Appl. Phys. Lett. **99**, 261910 (2011).
- [**Xia-13**] : « Hétérostructures Polaires et Non Polaires à base de Nitrure de Gallium épitaxiées sur ZnO pour Applications Optoélectroniques », Yuanyang Xia, thèse de l'Univ. Nice-Sophia Antipolis (2013).
- [**Xia-13(2)**] : Y. Xia, J. Brault, B. Damilano, S. Chenot, P. Vennéguès, M. Nemoz, M. Teisseire, M. Leroux, R. Obrecht, I.-C. Robin, J.-L. Santailler, G. Feuillet, and J.-M. Chauveau, Appl. Phys. Express **6**, 042101 (2013).
- [**Xia-14**] : Y. Xia, J. Brault, P. Vennéguès, M. Nemoz, M. Teisseire, M. Leroux, J.-M. Chauveau, J. Cryst. Growth **388**, 35 (2014).
- [**Xie-95**] : Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen, N. P. Kobayashi, Phys. Rev. Lett. **75**, 2542 (1995).
- [**Yos-08**] : H. Yoshida, Y. Yamashita, M. Kuwabara, and H. Kan, Appl. Phys. Lett. **93**, 241106 (2008).
- [**You-15**] : T. D. Young, G. Jurczak, A. Lotsari, G. P. Dimitrakopoulos, Ph. Komninou, and P. Dłuzewski, Phys. Status Solidi B **252**, 2296 (2015).

[Zak-05] : D.N.Zakharov, Z. Liliental-Weber, B. Wagner, Z.J. Reitmeier, E.A. Preble, and R.F. Davis, Phys. Rev. B **71**, 235334 (2005).

[Zhe-16] : J. Zheng, L. Wang, X. Wu, Z. Hao, C. Sun, B. Xiong, Y. Luo, Y. Han, J. Wang, H. Li, J. Brault, S. Matta, M. Al Khalfioui, J. Yan, T. Wei, Y. Zhang, and J. Wang, Appl. Phys. Lett. **109**, 241105 (2016).

[Zho-18] : Z. Zheng, Y. Li, O. Paul, H. Long, S. Matta, M. Leroux, J. Brault, L. Ying, Z. Zheng, and B. Zhang, J. of Nanophotonics **12**, 043504 (2018).

[Zyw-98] : T. Zywiez, J. Neugebauer, and M. Scheffler, Appl. Phys. Lett. **73**, 487 (1998).

Autres activités

ENCADREMENT, ANIMATION, MANAGEMENT DE LA RECHERCHE

❖ **Co-directeur de thèse** « Hétérostructures Polaires et Non Polaires à base de Nitrure de Gallium épitaxiées sur ZnO pour Applications Optoélectroniques », Yuanyang XIA, Université de Nice (oct. 2010- oct. 2013)

❖ **Co-directeur de thèse** « Boîtes Quantiques AlGaIn pour Diodes Electroluminescentes Ultra-Violettes », Samuel MATTA, Université de Montpellier (mai 2015 – mai 2018) (thèse co-dirigée avec le L2C – B. Gil)

❖ **Co-encadrement de thèse** « Nanostructures GaN pour l'émission dans l'ultraviolet », Abdelkarim KAHOUli, Université de Nice (oct. 2009- sep. 2012)

❖ **Responsable de stage de 5 étudiants en master 2^{ème} année** (Gustavo DO AMARAL DE ANDRADE SOPHIA (03–08/2010, Ecole Polytechnique Palaiseau), Ryad DJERBOUB (03–08/2012, Université Toulouse III, Paul Sabatier), Outman BOUMAHDI (03–08/2013, Université Jean Monnet, Saint-Etienne), Alain ABOU KHALIL (Laser: Medical & Industrial Applications, Lebanese Univ. – Faculty of Sciences, Lebanon, 04–06/2014), Joël Edouard NKECK (Univ. Nice Sophia Antipolis, 02–06/2017))

❖ **Responsable de stage de 6 étudiants en master 1^{ère} année** (Vincent JOSEPH, (INSA Toulouse, stage ingénieur, 06–09/2007), Antoine OGEREAU, (INSA Rennes, stage ingénieur, 05–07/2011), Gaetano RANDAZZO (Master of Electronics, Università degli Studi di Palermo, Palermo, Italia, 10/2013-01/2014), Kevin SCHIESTEL (Univ. Nice Sophia Antipolis, 03–06/2015), François MONDAIN (stage ingénieur, INSA de Rennes, 05–07/2015), Takfarinas BELAYEL (stage ingénieur, Polytech Marseille, 04–08/2016))

❖ **Participation à l'encadrement/aux travaux de 6 thèses** (Sébastien PEZZAGNA (oct. 2002-dec. 2005), Maxim KORYTOV (oct. 2006- avr. 2010), Nasser KRIOUCHE (oct. 2008- déc. 2011), Roy DAGHER (oct. 2014- sep. 2017), Maksym GROMOVYI (oct. 2014- mar. 2018), Victor FAN ARCARA (début fév. 2017))

❖ **Participation à l'encadrement/aux travaux de 4 post-docs** (Amélie DUSSAIGNE (fév. 2006-août. 2006), Rabih TAUk (sep. 2007- août. 2008), Stéphane BROCHEN (jan.- déc. 2013), Maxim KORYTOV (sep. 2016- août. 2017))

❖ **Participation à 6 jurys de thèse** (A. Kahouli, Univ. Nice, sep. 2012 ; Y. Xia, Univ. Nice, oct. 2013 ; P. Gaillard, Univ. Marseille, fév. 2014 ; D. Rosales, Univ. Montpellier, déc. 2015 ; K. Liu, Univ. Marseille, déc. 2016 ; S. Matta, Univ. Montpellier, mai 2018)

❖ **Coordonnateur du projet ANR NANOGANUV** « Fabrication, Modélisation, Caractérisation de Nanostructures AlGaIn Auto-Assemblées pour Emetteurs UV » (2015-2018) : **projet collaboratif en partenariat public-privé** (Défi n°7 « Société de l'information et de la communication ») – budget total : 768 k€ (dont CRHEA : 336 k€).

❖ **Responsable scientifique du projet ANR HENOPOIN2** « Hétérostructures Non Polaires Intégrées à base d'Oxydes et de Nitrures pour applications optoélectroniques » (2012-15) : **projet Jeunes Chercheuses & Jeunes Chercheurs** – budget (CRHEA) : 254 k€.

❖ **Coordonnateur du projet ANR DEMONI** « Diode Electroluminescente blanche Monolithique à base d'un empilement de boîtes et puits quantiques Nitrures » (2007-10) : **projet ANR PNANO en partenariat public-privé** – budget total : 850 k€.

❖ **Animateur de l'équipe Opto-électronique (OPTO)** depuis mai 2016.

❖ **Membre du conseil de laboratoire** entre 2006-2011, et depuis mai 2016.

❖ **Membre du conseil de direction** depuis janvier 2018.

❖ **Participation à 9 projets ANR** (**SYNCHROGAN** « photodétecteurs GaN pour le rayonnement UV-X » (2006-09), **TRANSNIT** « Ingénierie quantique du transport électronique dans les hétérostructures de nitrures » (2007-09), **MOREGAN** « Power MOSFETs realization on Gallium Nitride » (2007-10), **DELMONO** « Prototype de diode électroluminescente monolithique pour la lumière blanche » (2012-13), **MOSAIC** « Développement d'une technologie et d'un procédé de croissance de LEDs GaN sur substrats de silicium structurés » (2012-15), **FLEXIGAN** « Composants sur supports FLEXIBLES de la filière GaN » (2013-17), **PLUG and BOSE** « Laser à polaritons à température ambiante injectée électriquement » (2016-20), **DUVET** « Diode électroluminescente UltraViolet à Effet Tunnel » (2017-21), **ED-GAN** « Co-intégration des transistors GaN à enrichissement et à déplétion pour les circuits de communication RF de la prochaine génération » (2016-20)).

❖ **Principales collaborations nationales et internationales : académiques** - Laboratoire Charles Coulomb (L2C, Montpellier), Institut de Physique de Nice (INFINI, Nice), Laboratoire d'électronique et de technologie de l'information (LETI, Grenoble), Lehrstuhl für Angewandte Festkörperphysik, Ruhr-Universität Bochum (Allemagne), Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon (Corée du Sud), Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague (République Tchèque), Tsinghua National Laboratory for Information Science and Technology, Tsinghua University, Beijing (China), Optoelectronics Engineering Research Center, Department of Electronic Engineering, Xiamen University (China); **industrielle** - RIBER SA (Bezons), LUMILOG/Saint-Gobain (Vallauris)

RESPONSABILITÉS / EXPERTISE

❖ **Expert auprès de l'ANR** (évaluation de 6 projets (2013, 2015, 2016) et 10 pré-projets (2015))

❖ **Expertise projets nationaux/internationaux** : IDEX Grenoble Alpes Initiatives Recherche Stratégiques (1 projet 2018), TEAM-TECH program Poland (1 projet 2017)

❖ **Comité de lecture** : Applied Physics Letters, Journal of Applied Physics, Scientific Reports, Thin Solid Films, Physica Status Solidi, Applied Surface Science, Optics Express...

❖ **Membre de l'Editorial Board MDPI : Journaux Micromachines et Crystals** - Open Access Journals (Basel, Switzerland) - <https://www.mdpi.com/journal/micromachines/editors> - <https://www.mdpi.com/journal/crystals/editors> - évaluation régulière d'articles de revue.

❖ **Session Chair Conférences Internationales** : E-MRS 2013 (Symposium L - Group III nitrides), SPIE Photonics West 2014 (Gallium Nitride Materials and Devices IX), Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG 2014), Asia Communication and Photonics Conference (ACP 2014), Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR 2015), International Conference on Nitride Semiconductors 2015 et 2017 (ICNS-11, ICNS-12), SPIE Photonics West 2018 (Gallium Nitride Materials and Devices XIII), International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS 2018).

❖ **Organisation de conférences - membre de 3 Program Committee** : **IWN2018** (International Workshop on Nitride Semiconductors), Kanazawa, Japan, Nov. 11-16, 2018, **IWUMD2018** (International Workshop on UV Materials & Devices), Kunming, China, Dec. 9-12, 2018 et **ICNS-13** (International Conference on Nitride Semiconductors), Bellevue, Washington, July 7-12, 2019.

RELATIONS INDUSTRIELLES / VALORISATION

❖ **Brevet** : Hétérostructures semi-conductrices avec structure de type wurtzite sur substrat en ZnO
Inventeurs : **J. Brault**, M. Al Khalfioui, B. Damilano, J.-M. Chauveau - Dépôt de brevet France n°1661191 du 18/11/2016

❖ **Brevet** : Dispositif monolithique émetteur de lumière - Inventeurs : B. Damilano, H. Kim-Chauveau, E. Frayssinet, **J. Brault**, P. De Mierry, S. Chenot, J. Massies - Dépôt de brevet France n°1352303 du 14/03/2013

❖ **Brevet** : Procédé de fabrication d'au moins un type de nanostructures et structures comprenant une pluralité de telles nanostructures - Inventeurs : S. Vézian, B. Damilano, **J. Brault** - Dépôt de brevet France n° 1555283 du 10/06/2015

❖ **Brevet** : Protection de la surface du SiC par une couche de GaN - Inventeurs : Bruno Daudin et **Julien Brault** - Brevet FR2860101-B1, EP1517368 A2, publié le 23 mars 2005

❖ **Partenariat industriel** : Coordonnateur du projet ANR NANOGANUV (2015-18) collaboratif en partenariat public-privé avec la société RIBER SA (Bezons, 95), fabricant de réacteurs d'épitaxie par jets moléculaires et premier fournisseur mondial des composants qui entrent dans la fabrication des équipements d'épitaxie par jets moléculaires. Coordinateur du projet ANR DEMONI (2007-10) collaboratif en partenariat public-privé avec les sociétés LUMILOG-Saint Gobain (Vallauris, 06), fabricant de substrats de GaN, et RIBER SA (Bezons, 95), fabricant de réacteurs d'épitaxie par jets moléculaires.

ENSEIGNEMENT ET DIFFUSION DE LA CULTURE SCIENTIFIQUE

❖ **Enseignement de Travaux Pratiques d'Electronique** en 1ère année d'IUT (Réseaux & Télécommunications, Sophia-Antipolis) depuis sept. 2013 (40h/an).

❖ **Cours en Master Recherche OMEGA** (UCA Côte d'Azur – Univ. Nice Sophia-Antipolis) sur les « boîtes quantiques semiconductrices III-V », en 2016-17 (2h).

❖ **Rédaction "Research Highlights", IOP Science**, Semiconductor Science & Technology « High radiative efficiency GaN nanostructures for UV emission », June 2014
<http://iopscience.iop.org/0268-1242/labtalk-article/57816>

❖ **Participations annuelles journées "portes ouvertes" et Fête de la Science** au CRHEA.

LISTE DES PUBLICATIONS

(hors travaux de recherche relatifs au Doctorat)

Publications dans les Revues Internationales à comité de lecture

- [1] C. Adelman, E. Martinez-Guerrero, **J. Brault**, Guido Mula, H. Mariette, Le Si Dang, B. Daudin, « Molecular Beam Epitaxy of GaN : a complete phase diagram », **Phys. Stat. Sol. (a)** **188**, No. 2, 575 (2001)
- [2] C. Adelman, E. Martinez-Guerrero, J. Barjon, **J. Brault**, Le Si Dang, H. Mariette, Guido Mula, B. Daudin, « Atomic Layer Epitaxy of hexagonal and cubic GaN nanostructures », **Phys. Stat. Sol. (a)** **188**, No. 2, 673 (2001)
- [3] C. Adelman, **J. Brault**, J.-L. Rouvière, H. Mariette, Guido Mula, B. Daudin, « Atomic-Layer Epitaxy of GaN Quantum Wells and Quantum Dots on (0001) AlN », **J. Appl. Phys.** **91**, 5498 (2002)
- [4] C. Adelman, **J. Brault**, D. Jalabert, P. Gentile, H. Mariette, Guido Mula, B. Daudin, « Dynamically-stable gallium surface coverages during plasma-assisted molecular-beam epitaxy of (0001) GaN », **J. Appl. Phys.** **91**, 9638 (2002)
- [5] Y. H. Cho, B. J. Kwon, J. Barjon, **J. Brault**, B. Daudin, H. Mariette, Le Si Dang « Optical characteristics of hexagonal GaN self-assembled quantum dots: Strong influence of built-in electric field and carrier localization », **Appl. Phys. Lett.** **81**, 4934 (2002)
- [6] **J. Brault**, S. Tanaka, E. Sarigiannidou, H. Nakagawa, J.-L. Rouvière, G. Feuillet, B. Daudin, « Lateral arrangement of self-assembled GaN islands on periodically stepped AlN surfaces », **Phys. Stat. Sol. (b)** **234**, 939 (2002)
- [7] C. Adelman, B. Daudin, E. Sarigiannidou, J. L. Rouvière, Y. Hori, **J. Brault**, N. Gogneau, S. Fanget, C. Bru-Chevallier, « Controlling the morphology of GaN layers grown on AlN in Ga self-surfactant conditions : from quantum wells to quantum dots », **Phys. Stat. Sol. (b)** **234**, 931 (2002)
- [8] E. Monroy, B. Daudin, N. Gogneau, E. Bellet, D. Jalabert, **J. Brault**, « Assessment of AlGaIn growth by plasma assisted MBE using In as a surfactant », **Phys. Stat. Sol. (b)** **234**, 726 (2002)
- [9] E. Monroy, B. Daudin, E. Bellet-Amalric, N. Gogneau, D. Jalabert, F. Enjalbert, **J. Brault**, J. Barjon, Le Si Dang, « Surfactant effect of In for AlGaIn growth by plasma-assisted molecular beam epitaxy », **J. Appl. Phys.** **93**, 1550 (2003)
- [10] **J. Brault**, S. Tanaka, E. Sarigiannidou, J. -L. Rouvière, B. Daudin, G. Feuillet, H. Nakagawa, « Linear alignment of GaN quantum dots on AlN grown on vicinal SiC substrates », **J. Appl. Phys.** **93**, 3108 (2003)
- [11] C. Adelman, **J. Brault**, G. Mula, B. Daudin, L. Lymperakis, J. Neugebauer, « Gallium adsorption on (0001) GaN surfaces », **Phys. Rev. B** **67**, 165419 (2003)
- [12] J. Barjon, **J. Brault**, B. Daudin, D. Jalabert, B. Sieber, « Cathodoluminescence study of carrier diffusion in AlGaIn », **J. Appl. Phys.** **94**, 2755 (2003)
- [13] **J. Brault**, E. Bellet-Amalric, S. Tanaka, E. Sarigiannidou, F. Enjalbert, J. -L. Rouvière, Le Si Dang, G. Feuillet, B. Daudin, « Characteristics of AlN growth on vicinal SiC(0001) substrates by molecular beam epitaxy », **Phys. Stat. Sol. (b)** **240**, 314 (2003)

- [14] F. Letertre, **J. Brault**, F. Enjalbert, E. Bellet-Amalric, I. Matko, G. Feuillet, C. Richtarch, B. Faure, L. DiCioccio, R. Madar, B. Daudin, « Smart cutTM SiCOI wafers for MBE GaN epitaxy », **Phys. Stat. Sol. (c)** **0**, 2103 (2003)
- [15] E. Monroy, F. Enjalbert, E. Sarigiannidou, N. Gogneau, F. Fossard, E. Bellet-Amalric, **J. Brault**, J.-L. Rouvière, Le Si Dang, S. Monnoye, H. Mank, B. Daudin, « Growth of N-face polarity III-nitride heterostructures on C-face 4H-SiC by plasma-assisted MBE », **MAT. SCI. FORUM** **457-460**, 1573 (2004)
- [16] F. Fossard, **J. Brault**, N. Gogneau, E. Monroy, F. Enjalbert, Le Si Dang, E. Bellet-Amalric, S. Monnoye, H. Mank, B. Daudin, « Growth of high quality GaN layer by Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy on 4H-SiC substrates », **MATERIALS SCIENCE FORUM** **457-460**, 1577 (2004)
- [17] **J. Brault**, M. Saitoh, T. Hiramoto, « Channel width and length dependence in Si nanocrystal memories with ultra-nanoscale channel », **IEEE Transactions on Nanotechnology** **4**, 349 (2005)
- [18] Y.H. Cho, H. S. Kwack, B. J. Kwon, J. Barjon, **J. Brault**, B. Daudin, Le Si Dang, « Comparison of carrier dynamics in GaN quantum dots and GaN quantum wells embedded in low-Al-content AlGaIn waveguides », **Appl. Phys. Lett.** **89**, 251914 (2006)
- [19] Amélie Dussaigne, **Julien Brault**, Benjamin Damilano, Jean Massies, « Monolithic white LED with a broad emission spectrum », **Phys. Stat. Sol. (c)** **4**, 57 (2007)
- [20] J.-L. Reverchon, J.-A. Robo, J.-P. Truffer, J.-P. Caumes, I. Mourad, **J. Brault**, J.-Y. Duboz, « AlGaIn-based focal plane arrays for selective UV imaging at 310nm and 280nm and route toward deep UV imaging », **Proc. SPIE** **6744**, 674417 (2007)
- [21] A. Dussaigne, B. Damilano, **J. Brault**, J. Massies, E. Feltin, N. Grandjean, « High doping level in Mg-doped GaN layers grown at low temperature », **J. Appl. Phys.** **103**, 013110 (2008)
- [22] T. Huault, **J. Brault**, F. Natali, B. Damilano, D. Lefebvre, L. Nguyen, M. Leroux, J. Massies, « Blue-light emission from GaN/Al_{0.5}Ga_{0.5}N quantum dots », **Appl. Phys. Lett.** **92**, 051911 (2008)
- [23] S. Pezzagna, S. Vézian, **J. Brault**, J. Massies, « Layer-by-layer epitaxial growth of Mg on GaN(0001) », **Appl. Phys. Lett.** **92**, 233111 (2008)
- [24] S. Pezzagna, **J. Brault**, M. Leroux, J. Massies, M. de Micheli, « Refractive indices and elasto-optic coefficients of GaN studied by optical waveguiding », **J. Appl. Phys.** **103**, 123112 (2008)
- [25] B. Damilano, A. Dussaigne, **J. Brault**, T. Huault, F. Natali, P. Demolon, P. De Mierry, S. Chenot, J. Massies, « Monolithic white light emitting diodes using a (Ga,In)N/GaN multiple quantum well light converter », **Appl. Phys. Lett.** **93**, 101117 (2008)
- [26] B. Damilano, F. Natali, **J. Brault**, T. Huault, D. Lefebvre, R. Tauk, E. Frayssinet, J.C. Moreno, Y. Cordier, F. Semond, S. Chenot, J. Massies, « Blue (Ga,In)N/GaN Light Emitting Diodes on Si(110) Substrate », **Applied Physics Express**, Vol. 1, Issue 12, 121101 (2008)
- [27] B. Abdallah, C. Duquenne, M.-P. Besland, E. Gautron, P.-Y. Jouan, P.-Y. Tessier, **J. Brault**, Y. Cordier, M.-A. Djouadi, « Thickness and substrate effects on AlN thin film growth at room temperature », **European Physical Journal Applied Physics** **43**, Issue 3, 309 (2008)
- [28] **J. Brault**, T. Huault, F. Natali, B. Damilano, D. Lefebvre, M. Leroux, M. Korytov, J. Massies « Tailoring the shape of GaN/Al_xGa_{1-x}N nanostructures to extend their luminescence in the visible range », **J. Appl. Phys.** **105**, 033519 (2009)

- [29] M. Korytov, M. Benaissa, **J. Brault**, T. Huault, T. Neisius, P. Vennéguès,
« Effects of capping on GaN quantum dots deposited on $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ by molecular beam epitaxy », **Appl. Phys. Lett.** **94**, 143105 (2009)
- [30] M. Benaissa, L. Gu, M. Korytov, T. Huault, P.A. van Aken, **J. Brault**, P. Vennéguès,
« Phase separation in GaN/AlGaIn quantum dots », **Appl. Phys. Lett.** **95**, 141901 (2009)
- [31] T. Huault, **J. Brault**, F. Natali, B. Damilano, D. Lefebvre, R. Tauk, M. Leroux, Jean Massies,
« GaN quantum dots and dashes on $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ », **Phys. Status Solidi B** **246**, No. 4, 842–845 (2009)
- [32] J.-Y. Duboz, **J. Brault**, J.-P. Truffer, J.-A. Robot, K. Robin, J.-L. Reverchon,
« UV imaging based on AlGaIn arrays », **Phys. Status Solidi C** **6**, No. S2, S611–S614 (2009)
- [33] J.-L. Reverchon, K. Robin, S. Bansropun, Y. Gourdel, J.-A. Robo, J.-P. Truffer, E. Costard,
J. Brault, E. Frayssinet, J. -Y. Duboz, « Expected progress based on Aluminium Gallium Nitride focal plan array for near and deep Ultraviolet », **Book Series: EAS PUBLICATIONS SERIES**, Vol. 37, 207 (2009)
- [34] Je-Hyung Kim, Bong-Joon Kwon, Yong-Hoon Cho, Thomas Huault, Mathieu Leroux, **Julien Brault**
« Carrier transfer and recombination dynamics of a long-lived and visible range emission from multi-stacked GaN/AlGaIn quantum dots », **Appl. Phys. Lett.** **97**, 061905 (2010)
- [35] B. Damilano, P. Demolon, **J. Brault**, T. Huault, F. Natali, J. Massies
« Blue-green and white color tuning of monolithic light emitting diodes », **J. Appl. Phys.** **108**, 073115 (2010)
- [36] B. Damilano, T. Huault, **J. Brault**, D. Lefebvre, J. Massies,
« Asymmetric barrier composition GaN/(Ga,In)N/(Al,Ga)N quantum wells for yellow emission », **Phys. Stat. Solidi C7**, 2130 (2010)
- [37] S. Sergent, B. Damilano, T. Huault, **J. Brault**, M. Korytov, O. Tottereau, P. Vennéguès, M. Leroux,
F. Semond, J. Massies, « Study of the growth mechanisms of GaN/(Al, Ga)N quantum dots: Correlation between structural and optical properties », **J. Appl. Phys.** **109**, 053514 (2011)
- [38] E. Al Alam, I. Cortes, M.-P. Besland, A. Goullet, L. Lajaunie, P. Regreny, Y. Cordier, **J. Brault**,
A. Cazarre, K. Isoird, G. Sarrahayrouse, F. Morancho, « Effect of surface preparation and interfacial layer on the quality of SiO_2/GaN interfaces », **J. Appl. Phys.** **109**, 084511 (2011)
- [39] A. Kahouli, N. Kriouche, **J. Brault**, B. Damilano, P. Vennéguès, P. de Mierry, M. Leroux, A. Courville,
O. Tottereau, J. Massies, « GaN/ $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ (11-22) semipolar nanostructures: A way to get high luminescence efficiency in the near ultraviolet range », **J. Appl. Phys.** **110**, 084318 (2011)
- [40] Y. Xia, **J. Brault**, M. Nemoz, M. Teisseire, B. Vinter, M. Leroux, J.-M. Chauveau,
« Optical properties of a-plane (Al, Ga)N/GaN multiple quantum wells grown on strain engineered $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ layers by molecular beam epitaxy », **Appl. Phys. Lett.** **99**, 261910 (2011)
- [41] B. Damilano, N. Trad, **J. Brault**, P. Demolon, F. Natali, J. Massies,
« Color control in monolithic white light emitting diodes using a (Ga,In)N/GaN multiple quantum well light converter », **Phys. Stat. Sol. A** **209**, 465 (2012)
- [42] M. Korytov, J.- A. Budagosky, **J. Brault**, T. Huault, M. Benaissa, T. Neisius, J.- L. Rouvière,
P. Vennéguès, « Mechanism of GaN quantum dot overgrowth by $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$: Strain evolution and phase separation », **J. Appl. Phys.** **111**, 084309 (2012)
- [43] E. Al Alam, I. Cortes, T. Begou, A. Goullet, F. Morancho, A. Cazarre, P. Regreny, **J. Brault**, Y. Cordier,
M.-P. Besland, K. Isoird, « Comparison of electrical behavior of GaN-based MOS structures obtained by different PECVD process », **Materials Science Forum**, Vol. 711, 228–232 (2012)

- [44] **J. Brault**, B. Damilano, A. Kahouli, S. Chenot, M. Leroux, B. Vinter, J. Massies, « Ultra-violet GaN/Al_{0.5}Ga_{0.5}N quantum dot based light emitting diodes », **J. Cryst. Growth** **363**, 282 (2013)
- [45] Yuanyang Xia, **Julien Brault**, Benjamin Damilano, Sébastien Chenot, Philippe Vennéguès, Maud Nemoz, Monique Teisseire, Mathieu Leroux, Rémy Obrecht, Ivan-Christophe Robin, Jean-Louis Santailier, Guy Feuillet, Jean-Michel Chauveau, « Blue Light-Emitting Diodes Grown on ZnO Substrates », **Applied Physics Express** **6**, 042101 (2013)
- [46] **Julien Brault**, Benjamin Damilano, Borge Vinter, Philippe Vennéguès, Mathieu Leroux, Abdelkarim Kahouli, Jean Massies, « AlGa_xN-Based Light Emitting Diodes Using Self-Assembled GaN Quantum Dots for Ultraviolet Emission », **Jpn. J. Appl. Phys.** **52**, 08JG01 (2013)
- [47] M. Benaissa, W. Sigle, M. Korytov, **J. Brault**, P. Vennéguès, P. A. van Aken, « Plasmon energy from strained GaN quantum wells », **Appl. Phys. Lett.** **103**, 021901 (2013)
- [48] S. Brochen, **J. Brault**, S. Chenot, A. Dussaigne, M. Leroux, B. Damilano, « Dependence of the Mg-related acceptor ionization energy with the acceptor concentration in p-type GaN layers grown by molecular beam epitaxy », **Appl. Phys. Lett.** **103**, 032102 (2013)
- [49] N. Rahbany, M. Kazan, M. Tabbal, R. Tauk, J. Jabbour, **J. Brault**, B. Damilano, J. Massies, « Measurement of the effect of plasmon gas oscillation on the dielectric properties of p- and n-doped Al_xGa_{1-x}N films using infrared spectroscopy », **J. Appl. Phys.** **114**, 053505 (2013)
- [50] Benjamin Damilano, Hyonju Kim-Chauveau, Eric Frayssinet, **Julien Brault**, Sakawat Hussain, Kaddour Lekhal, Philippe Vennéguès, Philippe De Mierry, Jean Massies, « Metal Organic Vapor Phase Epitaxy of Monolithic Two-Color Light-Emitting Diodes Using an InGa_xN-Based Light Converter », **Applied Physics Express** **6**, 092105 (2013)
- [51] D. Rosales, T. Bretagnon, B. Gil, A. Kahouli, **J. Brault**, B. Damilano, J. Massies, M. V. Durnev, A. V. Kavokin, « Excitons in nitride heterostructures: From zero- to one-dimensional behavior », **Phys. Rev. B** **88**, 125437 (2013)
- [52] Y. Xia, **J. Brault**, P. Vennéguès, M. Nemoz, M. Teisseire, M. Leroux, J.-M. Chauveau, « Growth of Ga- and N-polar GaN layers on O face ZnO substrates by molecular beam epitaxy », **J. Cryst. Growth** **388**, 35 (2014)
- [52] Y.-H. Kim, D. Elmaghraoui, M. Leroux, M. Korytov, P. Vennéguès, S. Jaziri, **J. Brault**, Y.-H. Cho, « Strain- and surface-induced modification of photoluminescence from self-assembled GaN/Al_{0.5}Ga_{0.5}N quantum dots: strong effect of capping layer and atmospheric condition », **Nanotechnology** **25**, 305703 (2014)
- [54] D. Elmaghraoui, M. Triki, S. Jaziri, M. Leroux, **J. Brault**, « Quasi-bound states and continuum absorption background of polar Al_{0.5}Ga_{0.5}N/GaN quantum dots », **J. Appl. Phys.** **116**, 014301 (2014)
- [55] M. Leroux, **J. Brault**, A. Kahouli, D. Elmaghraoui, B. Damilano, P. de Mierry, M. Korytov, J.-H. Kim, Y.-H. Cho, « Stark effect in ensembles of polar (0001) Al_{0.5}Ga_{0.5}N/GaN quantum dots and comparison with semipolar (11-22) ones », **J. Appl. Phys.** **116**, 034308 (2014)
- [56] D. Rosales, B. Gil, T. Bretagnon, **J. Brault**, P. Vennéguès, M. Nemoz, P. de Mierry, B. Damilano, J. Massies, P. Bigenwald, « Optical properties and structural investigations of (11-22)-oriented GaN/Al_{0.5}Ga_{0.5}N quantum wells grown by molecular beam epitaxy », **J. Appl. Phys.** **118**, 024303 (2015)
- [57] B. Damilano, **J. Brault**, J. Massies, « Formation of GaN quantum dots by molecular beam epitaxy using NH₃ as nitrogen source », **J. Appl. Phys.** **118**, 024304 (2015)

- [58] B. Damilano, S. Brochen, **J. Brault**, T. Hossain, F. Réveret, E. Frayssinet, S. Chenot, A. Courville, Y. Cordier, F. Semond, « Growth of nitride-based light emitting diodes with a high-reflectivity distributed Bragg reflector on mesa-patterned silicon substrate », **Phys. Stat. Sol. A** **212**, 2297 (2015)
- [59] B. Damilano, S. Vézian, **J. Brault**, B. Alloing, J. Massies,, « Selective Area Sublimation: A Simple Top-down Route for GaN-Based Nanowire Fabrication », **Nano Lett.** **16**, 1863 (2016)
- [60] **J. Brault**, S. Matta, T.-H. Ngo, M. Korytov, D. Rosales, B. Damilano, M. Leroux, P. Vennéguès, M. Al Khalfioui, A. Courville, O. Tottereau, J. Massies, B. Gil, « Investigation of $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ quantum dot properties for the design of ultraviolet emitters », **Jpn. J. Appl. Phys.** **55**, 05FG06 (2016)
- [61] G. Tabares, S. Mhedhbi, M. Lesecq, B. Damilano, **J. Brault**, S. Chenot, A. Ebongue, P. Altuntas, N. Defrance, V. Hoel, Y. Cordier, « Impact of the Bending on the Electroluminescence of Flexible InGaN/GaN Light-Emitting Diodes », **IEEE Photonics Technology Letters** **28**, 1661 (2016)
- [62] **J. Brault**, S. Matta, T.-H. Ngo, D. Rosales, M. Leroux, B. Damilano, M. Al Khalfioui, F. Tendille, S. Chenot, P. De Mierry, J. Massies, B. Gil, « Ultraviolet Light Emitting Diodes using III-N Quantum Dots », **Materials Science in Semiconductor Processing** **55**, 95 (2016)
- [63] S. Contreras, L. Konczewicz, J. Ben Messaoud, H. Peyre, M. Al Khalfioui, S. Matta, M. Leroux, B. Damilano, **J. Brault**, « High temperature electrical transport study of Si-doped AlN », **Superlattices and Microstructures** **98**, 253 (2016)
- [64] O. Romanyuk, I. Bartoš, **J. Brault**, P. De Mierry, T. Paskova, P. Jiříček, « GaN quantum dot polarity determination by X-ray photoelectron diffraction », **Applied Surface Science** **389**, 1156 (2016)
- [65] J. Zheng, L. Wang, X. Wu, Z. Hao, C. Sun, B. Xiong, Y. Luo, Y. Han, J. Wang, H. Li, **J. Brault**, S. Matta, M. Al Khalfioui, J. Yan, T. Wei, Y. Zhang, and J. Wang, « A PMT-like high gain avalanche photodiode based on GaN/AlN periodically stacked structure », **Appl. Physics Letters** **109**, 241105 (2016)
- [66] M. Nemoz, R. Dagher, S. Matta, A. Michon, P. Vennéguès, **J. Brault**, « Dislocation densities reduction in MBE-grown AlN thin films by high-temperature annealing », **J. Cryst. Growth** **461**, 10 (2017)
- [67] R. Dagher, S. Matta, R. Parret, M. Paillet, B. Jouault, L. Nguyen, M. Portail, M. Zielinski, T. Chassagne, S. Tanaka, **J. Brault**, Y. Cordier, A. Michon, « High temperature annealing and CVD growth of few-layer graphene on bulk AlN and AlN templates », **Phys. Status Solidi A** **214**, 1600436 (2017)
- [68] B. Damilano, S. Vézian, M. Portail, B. Alloing, **J. Brault**, A. Courville, V. Brändli, M. Leroux, J. Massies, « Optical properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ quantum-disks obtained by selective area sublimation », **J. Cryst. Growth** **477**, 262 (2017)
- [69] S. Matta, **J. Brault**, T. H. Ngo, B. Damilano, M. Korytov, P. Vennéguès, M. Nemoz, J. Massies, M. Leroux, B. Gil, « Influence of the heterostructure design on the optical properties of GaN and $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ quantum dots for ultraviolet emission », **J. Appl. Phys.** **122**, 085706 (2017)
- [70] M. Gromovyi, **J. Brault**, A. Courville, S. Rennesson, F. Semond, G. Feuillet, P. Baldi, P. Boucaud, Jean-Yves Duboz, and M. P. De Micheli, « Efficient second harmonic generation in low-loss planar GaN waveguides », **Opt. Express** **25**, 23035 (2017)
- [71] H. Henck, Z. Ben Aziza, O. Zill, D. Pierucci, C. H. Naylor, M. G. Silly, N. Gogneau, F. Oehler, S. Collin, **J. Brault**, F. Sirotti, F. Bertran, P. Le Fevre, S. Berciaud, A. T. C. Johnson, E. Lhuillier, J. E. Rault, A. Ouerghi, « Interface dipole and band bending in the hybrid p-n heterojunction $\text{MoS}_2/\text{GaN}(0001)$ », **Phys. Rev. B** **96**, 115312 (2017)

- [72] Samuel Matta, **Julien Brault**, Thi-Huong Ngo, Benjamin Damilano, Mathieu Leroux, Jean Massies, Bernard Gil, « Photoluminescence properties of (Al,Ga)N nanostructures grown on Al_{0.5}Ga_{0.5}N (0001) », **Superlattices & Microstructures** **114**, 161 (2018)
- [73] Z. Zheng, Y. Li, O. Paul, H. Long, S. Matta, M. Leroux, **J. Brault**, L. Ying, Z. Zheng, and B. Zhang, **Journal of Nanophotonics** **12**, 043504 (2018).
- [74] **J. Brault**, M. Al Khalfioui, S. Matta, B. Damilano, M. Leroux, S. Chenot, M. Korytov, J. E. Nkeck, P. Vennéguès, J. –Y. Duboz, J. Massies, B. Gil, « UVA and UVB light emitting diodes with Al_yGa_{1-y}N quantum dot active regions covering the 305–335 nm range », **Semicond. Sci. Technol.** **33**, 075007 (2018)
- [75] S. Matta, **J. Brault**, M. Korytov, T. Q. Phuong Vuong, C. Chaix, M. Al Khalfioui, P. Vennéguès, J. Massies, B. Gil, « Properties of AlN layers grown on c-sapphire substrate using ammonia assisted MBE », **J. Cryst. Growth** **499**, 40 (2018)

Contribution à des Revues/Ouvrages de synthèse

B. Damilano, **J. Brault**, A. Dussaigne, J. Massies,
« Diodes Electroluminescentes Blanches pour l'Eclairage », **Images de la Physique** **2006**, 86

Special section of Semiconductor Science and Technology on deep UV LEDs:

J. Brault, D. Rosales, B. Damilano, M. Leroux, A. Courville, M. Korytov, S. Chenot, P. Vennéguès, B. Vinter, P. de Mierry, A. Kahouli, J. Massies, T. Bretagnon, B. Gil,
« Polar and semipolar GaN/Al_{0.5}Ga_{0.5}N nanostructures for UV light emitters », **Semicond. Sci. Technol.** **29** 084001 (2014)

<http://iopscience.iop.org/0268-1242/labtalk-article/57816> (site internet)