



**HAL**  
open science

# Corrélation de mesures électro-optiques en température dans les micro-structures LED à puits quantiques pour applications micro-écrans

Younes Boussadi

► **To cite this version:**

Younes Boussadi. Corrélation de mesures électro-optiques en température dans les micro-structures LED à puits quantiques pour applications micro-écrans. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Lyon, 2022. Français. NNT : 2022LYSEI012 . tel-03709327

**HAL Id: tel-03709327**

**<https://theses.hal.science/tel-03709327>**

Submitted on 29 Jun 2022

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

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



N°d'ordre NNT : 2022LYSEI012

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON  
opérée au sein du  
**CEA-LETI**  
et du  
**Laboratoire INL, INSA-Lyon**

Ecole Doctorale **N°34 Matériaux**

Spécialité/ discipline de doctorat :  
**Matériaux**

Soutenue publiquement le **08/03/2022**, par :  
**Younes BOUSSADI**

---

# Corrélation de mesures électro- optiques en température dans les micro-structures LED à puits quantiques pour applications micro- écrans

---

Devant le jury composé de :

**SAGNES, Isabelle** CNRS-C2N, Paris-Saclay

*Directeur de recherches*

**ALMUNEAU, Guilhem** CNRS-LAAS, Toulouse

*Directeur de recherches*

**ANDRE, Yamina** CNRS-Institut Pascal, Clermond-Ferrand

*Maitre de conférences HDR*

**FERRO, Gabriel** CNRS-LMI, Lyon

*Directeur de recherches*

**MASENELLI, Bruno** INL-INSA Lyon, Lyon

*Professeur des Universités*

**LICITRA, Christophe** CEA-LETI, Grenoble

*Ingénieur chercheur*

Présidente de jury

Rapporteur

Rapporteuse

Examineur

Directeur de thèse

Invité

## Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
<b>CHIMIE</b>	<p><b><u>CHIMIE DE LYON</u></b>  <a href="https://www.edchimie-lyon.fr">https://www.edchimie-lyon.fr</a>                      Sec. : Renée EL MELHEM                      Bât. Blaise PASCAL, 3e étage                      secretariat@edchimie-lyon.fr</p>	<p><b>M. Stéphane DANIELE</b>                      C2P2-CPE LYON-UMR 5265                      Bâtiment F308, BP 2077                      43 Boulevard du 11 novembre 1918                      69616 Villeurbanne  <a href="mailto:directeur@edchimie-lyon.fr">directeur@edchimie-lyon.fr</a></p>
<b>E.E.A.</b>	<p><b><u>ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u></b>  <a href="https://edeea.universite-lyon.fr">https://edeea.universite-lyon.fr</a>                      Sec. : Stéphanie CAUVIN                      Bâtiment Direction INSA Lyon                      Tél : 04.72.43.71.70                      secretariat.edeea@insa-lyon.fr</p>	<p><b>M. Philippe DELACHARTRE</b>                      INSA LYON                      Laboratoire CREATIS                      Bâtiment Blaise Pascal, 7 avenue Jean Capelle                      69621 Villeurbanne CEDEX                      Tél : 04.72.43.88.63  <a href="mailto:philippe.delachartre@insa-lyon.fr">philippe.delachartre@insa-lyon.fr</a></p>
<b>E2M2</b>	<p><b><u>ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION</u></b>  <a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a>                      Sec. : Sylvie ROBERJOT                      Bât. Atrium, UCB Lyon 1                      Tél : 04.72.44.83.62                      secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr</p>	<p><b>M. Philippe NORMAND</b>                      Université Claude Bernard Lyon 1                      UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne                      Bâtiment Mendel                      43, boulevard du 11 Novembre 1918                      69 622 Villeurbanne CEDEX  <a href="mailto:philippe.normand@univ-lyon1.fr">philippe.normand@univ-lyon1.fr</a></p>
<b>EDISS</b>	<p><b><u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ</u></b>  <a href="http://ediss.universite-lyon.fr">http://ediss.universite-lyon.fr</a>                      Sec. : Sylvie ROBERJOT                      Bât. Atrium, UCB Lyon 1                      Tél : 04.72.44.83.62                      secretariat.ediss@univ-lyon1.fr</p>	<p><b>Mme Sylvie RICARD-BLUM</b>                      Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1                      Bâtiment Raulin - 2ème étage Nord                      43 Boulevard du 11 novembre 1918                      69622 Villeurbanne Cedex                      Tél : +33(0)4 72 44 82 32  <a href="mailto:sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr">sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr</a></p>
<b>INFOMATHS</b>	<p><b><u>INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES</u></b>  <a href="http://edinfomaths.universite-lyon.fr">http://edinfomaths.universite-lyon.fr</a>                      Sec. : Renée EL MELHEM                      Bât. Blaise PASCAL, 3e étage                      Tél : 04.72.43.80.46                      infomaths@univ-lyon1.fr</p>	<p><b>M. Hamamache KHEDDOUCI</b>                      Université Claude Bernard Lyon 1                      Bât. Nautibus                      43, Boulevard du 11 novembre 1918                      69 622 Villeurbanne Cedex France                      Tél : 04.72.44.83.69  <a href="mailto:hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr">hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr</a></p>
<b>Matériaux</b>	<p><b><u>MATÉRIAUX DE LYON</u></b>  <a href="http://ed34.universite-lyon.fr">http://ed34.universite-lyon.fr</a>                      Sec. : Yann DE ORDENANA                      Tél : 04.72.18.62.44                      yann.de-ordenana@ec-lyon.fr</p>	<p><b>M. Stéphane BENAYOUN</b>                      Ecole Centrale de Lyon                      Laboratoire LTDS                      36 avenue Guy de Collongue                      69134 Ecully CEDEX                      Tél : 04.72.18.64.37  <a href="mailto:stephane.benayoun@ec-lyon.fr">stephane.benayoun@ec-lyon.fr</a></p>
<b>MEGA</b>	<p><b><u>MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u></b>  <a href="http://edmega.universite-lyon.fr">http://edmega.universite-lyon.fr</a>                      Sec. : Stéphanie CAUVIN                      Tél : 04.72.43.71.70                      Bâtiment Direction INSA Lyon                      mega@insa-lyon.fr</p>	<p><b>M. Jocelyn BONJOUR</b>                      INSA Lyon                      Laboratoire CETHIL                      Bâtiment Sadi-Carnot                      9, rue de la Physique                      69621 Villeurbanne CEDEX  <a href="mailto:jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr">jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr</a></p>

<b>ScSo</b>	<b>ScSo*</b> <a href="https://edsciencessociales.universite-lyon.fr">https://edsciencessociales.universite-lyon.fr</a> Sec. : Mélina FAVETON INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.77.79 melina.faveton@univ-lyon2.fr	<b>M. Christian MONTES</b> Université Lumière Lyon 2 86 Rue Pasteur 69365 Lyon CEDEX 07 <a href="mailto:christian.montes@univ-lyon2.fr">christian.montes@univ-lyon2.fr</a>
-------------	---	--

\*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthrop

## Remerciements

Je tiens particulièrement à remercier tout d'abord mon directeur de thèse Bruno Masenelli et mon encadrant Christophe Licitra pour leur encadrement, leur confiance et tout le temps qu'ils m'ont accordé pour le bon déroulement de cette thèse. Je remercie Christophe Licitra pour son soutien indéfectible dans les moments les plus difficiles, pour sa bonne humeur quotidienne, sans oublier sa pédagogie et ses nombreuses compétences scientifiques qui m'ont aidé à bien mener cette thèse. Je remercie Bruno Masenelli pour sa gentillesse sans fin et sa disponibilité malgré un emploi du temps très chargé de directeur de laboratoire. Ses précieux conseils, ainsi que son expérience et expertise scientifique m'ont permis de garder le cap et de parfaire cette thèse. Je tiens à remercier Céline Lapeyre chef du Laboratoire Propriétés des Matériaux et Structures (LPMS) pour son soutien, ses encouragements et ses conseils.

Je remercie les membres du jury : sa présidente Isabelle Sagnes, les deux rapporteurs Yamina Andre et Guilhem Almuneau, ainsi que Gabriel Ferro pour leur retour positif sur ce travail. Je réitère mes remerciements à Gabriel Ferro qui faisait partie de mon jury CSI et qui m'a toujours soutenu et encouragé à chaque réunion. Je remercie également Gwénoél Jacopin et Liviu Militaru pour leurs points de vue extérieurs et bienveillants sur mes travaux.

Je remercie Vincent Delaye chef du Service Métrologie et Caractérisation Physique (SMCP). Je remercie les « experts carac » de la Plate-Forme de Nanocaractérisation (PFNC) du CEA-LETI, en premier lieu Jean-Paul Barnes pour les caractérisations TOF-SIMS, Nicolas Gauthier son remplaçant pour les caractérisations TOF-SIMS supplémentaires et les acquisitions XPS. Je remercie aussi Nicolas Bernier pour les caractérisations TEM/EDX et Audrey Jannaud pour la préparation de la lame FIB qui a servi aux acquisitions TEM/EDX. J'aimerais remercier David Cooper pour les mesures d'holographie TEM in-situ. Merci à Marc Veillerot pour les caractérisations SIMS, ainsi que Lukasz Borowik pour les mesures AFM. Merci à Philippe Ferandis pour les mesures DLTS.

Je souhaiterais remercier les équipes du département d'OPTroniques (DOPT) avec qui j'ai eu le plaisir de travailler et qui m'ont fourni les échantillons étudiés dans cette thèse. Je tiens à remercier le Laboratoire des composants émissifs (LCEM) et sa chef Stéphanie Gaugiran. Je remercie Badhise Ben Bakir et Nicolas Olivier pour les dispositifs micro-LED AlGaInP. Je remercie Amélie Dussaigne, Patrick Le Maitre et Helge Haas pour les échantillons InGaNOS. Je souhaiterais également adresser mes remerciements à Julia Simon, Fabian Rol et Pascale Pham pour leurs conseils, aide et les nombreux échanges que j'ai partagés avec eux. Je remercie aussi Jean-Christophe Pillet, Stéphanie Jacob et Marion Volpert.

Je remercie l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) et ses membres, en particulier Céline Chevalier pour les nombreuses passivations chimiques qu'elle a acceptées de faire pour moi.

Un immense merci pour tous mes amis doctorants, post-docs, stagiaires et ingénieurs que j'ai côtoyés durant ces années. Ces dernières resteront dans mes souvenirs les plus joyeux grâce à eux. Tout d'abord je remercie et je salue chaleureusement mes co-bureaux qui m'ont accueilli au début de ma thèse et qui ont subi avec patience mes blagues : Julien Sorel, Loïc Henry, Martin Jacob, Amaury Mavel et Laszlo Sajkiewicz. Merci à vous pour votre bonne humeur, soutien et la superbe ambiance au sein du bureau. Je n'oublie pas aussi mes nouveaux co-bureaux : Matthew Bryan, Guillaume Biagi, Manon Goubet, Mei-Lin Grouzelle et Léa Aubert, je les remercie pour leur soutien et encouragements durant ma dernière année de thèse. Merci également à mes amis doctorants/post-docs du bureau d'en face qui faisait partie de mon « territoire sonore » : Lucas Bruas, Julie Poulizac alias Pauline Gretchen, Florian Castioni, Vitomir Sever, Paul Naillou, Aidan Rooney et Patrice Pernot, ainsi que les nouveaux Samuel Vannier et Lou Denaix. Merci à vous pour votre soutien dans les moments difficiles, pour votre gentillesse et pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble. Je vous souhaite le meilleur pour votre fin de thèse et carrière.

Je remercie aussi mes amis doctorants du côté DOPT et plus particulièrement Corentin Le Maoult, confrère PC Master Race, avec qui j'ai vécu moult péripéties (le tourisme à San Francisco et à Agay, ma première fois au ski, la hype cyberpunk 2077 etc..), sans oublier nos échanges scientifiques sur la physique des semi-conducteurs et les nombreuses heures de discussions « défouloirs ». Merci aussi à Amade Ndiaye avec qui j'ai beaucoup appris sur la photonique et le foot ! Enfin, je remercie mes amis de Grenoble : Clément Ballot, Edouard Villepreux, Samia Belahcen, Lê Dam, Diègo Sebastian Alfaro Robayo, Valentin Le Marchand, Van-Hoan Le et Sami Djouadi. Merci aussi à mes amis d'Algérie de longue date : Chaaban Rezoug, Amar Bousebaine, Bachir Berkane, Aziz Bouchentouf, Oussama Zaidi, Abdelbasset Rahmoun, Khalil Remini, ImadEddine Semra, Djeber Guendouz, Youcef Rahma.

Merci enfin à ma famille, en particulier mes parents et mes frères ainsi que ma sœur qui m'ont toujours soutenu et encouragé tout au long de ma vie.

## Table des matières

Liste des Figures.....	8
Introduction générale.....	17
Chapitre I <i>Etat de l'art des technologies micro-écrans et micro-LEDs</i> .....	19
I.1 Introduction .....	20
I.2 Généralités sur les écrans et les micro-écrans .....	20
I.3 Applications des micro-écrans : lunettes et visiocasques pour la réalité augmentée.....	22
I.4 Technologies de micro-écrans .....	25
I.4.1 Liquid-Crystal Display (LCD) .....	25
I.4.2 Organic Light-Emitting Diodes (OLED).....	26
I.4.3 Micro-Light-Emitting Diodes (micro-LED).....	27
I.4.3.a Système AlGaAs .....	29
I.4.3.b Système AlGaInP .....	30
I.4.3.c Système GaN.....	31
I.4.4 Micro-écrans à base de micro-LEDs : conception, acteurs industriels et marché .....	32
I.5 Problématique et présentation de la thèse.....	37
I.6 Conclusion.....	39
Chapitre II <i>Rappel théorique sur la jonction PN et les techniques de caractérisation</i> .....	41
II.1 Introduction .....	42
II.2 La diode PN.....	42
II.2.1 Description de la jonction PN.....	42
II.2.2 Comportement électrique d'une diode PN .....	45
II.2.3 La diode électroluminescente .....	45
II.3 Techniques de caractérisation.....	48
II.3.1 Spectroscopie de photoluminescence .....	48
II.3.1.a Photoluminescence continue .....	48
II.3.1.b Photoluminescence résolue en temps .....	49
II.3.1.c Présentation du banc de microphotoluminescence .....	52
II.4 Electroluminescence.....	56

II.5	Cathodoluminescence.....	59
II.6	Conclusion.....	62
Chapitre III <i>Caractérisation de MESA micro-LEDs AlGaInP</i> .....		63
III.1	Introduction .....	64
III.2	AlGaInP : propriétés physiques et défauts de gravure .....	64
III.2.1	Structure cristalline.....	64
III.2.2	Propriétés de transport et dopage .....	65
III.2.3	Propriétés physiques et discontinuité des bandes .....	65
III.2.4	Gravure et défauts de gravure.....	67
III.2.4.a	Brève introduction à la gravure .....	67
III.2.4.b	Dégradations induites par la gravure .....	68
III.3	Caractérisation des effets périmétriques sur les épitaxies micro-LED AlGaInP.....	69
III.3.1	Présentation de l'échantillon MESA AlGaInP .....	69
III.3.2	Caractérisations optiques (PL continue, PL résolue en temps, CL) .....	71
III.3.2.a	Observation des défauts de bord par cartographie de photoluminescence continue 71	
III.3.2.b	Evolution de l'intensité intégrée en fonction de la température et extraction des énergies d'activation optiques des défauts .....	73
III.3.2.c	Impact des défauts de bord sur le temps de vie des porteurs déduit par PL résolue en temps 75	
III.3.2.d	Etude des défauts de bord par cathodoluminescence .....	76
III.3.2.e	Mécanisme de génération et diffusion des porteurs .....	78
III.3.2.f	Impact des conditions d'excitation sur le signal de luminescence .....	80
III.3.3	Cartographie de rendement quantique interne (IQE) par cathodoluminescence .....	81
III.3.3.a	Estimation de la zone impactée par les défauts de bord .....	84
III.3.3.b	Validité des cartographies d'IQE .....	86
III.3.4	Caractérisation chimique par TOF-SIMS.....	87
III.3.4.a	Profils TOF-SIMS .....	87
III.3.4.b	Cartographies TOF-SIMS d'éléments.....	88
III.4	Passivation de pixels AlGaInP .....	91



III.4.1	Etat de l’art sur la passivation .....	91
III.4.2	Effets des traitements de passivation.....	93
III.4.2.a	Traitements de passivation utilisés dans notre étude.....	93
III.4.2.b	Evaluation des passivations par cartographie d’IQE.....	93
III.4.2.c	Caractérisation chimique de la passivation 4 .....	95
III.4.2.d	Explication de la hausse de l’IQE sur l’ensemble du pixel .....	97
III.5	Conclusion.....	99
Chapitre IV	<i>Caractérisation de dispositifs micro-LEDs AlGaInP</i> .....	101
IV.1	Introduction .....	102
IV.2	Synthèse des problématiques liées à l’étude des micro-LEDs .....	102
IV.2.1	Facteurs limitant l’efficacité des LEDs macroscopiques.....	102
IV.2.2	Effet de la miniaturisation des LEDs sur l’EQE et la densité de courant.....	104
IV.2.3	Cas des micro-LEDs AlGaInP.....	106
IV.3	Dispositifs RCLEDs.....	108
IV.3.1	Principe et fabrication d’une RCLED .....	108
IV.3.2	Spectres d’émission des RCLEDs .....	112
IV.3.3	Observations TEM/EDX de l’épitaxie .....	114
IV.3.4	Impact de la miniaturisation sur les propriétés électro-optiques et l’EQE des RCLEDs 117	
IV.3.5	Synthèse et conclusion sur les caractérisations de RCLEDs .....	120
IV.4	Dispositifs micro-LEDs R1 .....	121
IV.4.1	Présentation de la structure micro-LED R1.....	121
IV.4.2	Spectres d’émission des micro-LEDs R1 .....	123
IV.4.3	Observations TEM/EDX de l’épitaxie .....	125
IV.4.4	Impact de la miniaturisation les propriétés électro-optiques et l’EQE des micro-LEDs R1 127	
IV.4.5	Identification des défauts de bord.....	129
IV.4.5.a	Holographie électronique .....	132
IV.4.5.b	Identification des défauts et de leur répartition spatiale dans l’épitaxie.....	134
IV.4.6	Mesure du rendement EQE en fonction de la température.....	135

IV.4.6.a	Déduction du rendement quantique interne à partir des mesures en température	139
IV.5	Conclusion.....	140
Chapitre V	<i>Caractérisation de micro-LEDs rouges GaN/InGaN</i> .....	142
V.1	Introduction .....	143
V.2	Le nitrure de gallium .....	143
V.2.1	Cristallographie et épitaxie.....	143
V.2.2	Croissance et hétéroépitaxie GaN .....	144
V.2.3	Description et problématiques des épitaxies LED GaN/InGaN .....	145
V.2.4	Etat de l’art des technologies GaN/InGaN rouges.....	147
V.3	Caractérisation de micro-LED InGaNOS.....	151
V.3.1	Présentation du pseudo-substrat InGaNOS .....	151
V.3.2	Procédé de fabrication .....	151
V.3.3	Présentation des micro-LEDs .....	153
V.3.4	Caractéristiques électro-optiques de micro-LEDs InGaNOS .....	153
V.4	Conclusion.....	156
	Conclusion générale et perspectives.....	158
	Annexe A : rappel théorique sur les semi-conducteurs .....	162
	Annexe B : principe de mesure de la DLTS.....	173
	Annexe C : spectre XPS obtenu sur la passivation 4.....	177
	Annexe D : recombinaison de surface.....	178
	Annexe E : contacts électriques.....	179
	Références .....	180

## Liste des Figures

<b>Figure I-1</b> : Vue en coupe d'un écran plat [4].....	20
<b>Figure I-2</b> : Représentation d'un pixel sous forme de 3 couleurs primaires et superposition additive des couleurs. ....	21
<b>Figure I-3</b> : Micro-écran à base de micro-LEDs développé au LETI. ....	21
<b>Figure I-4</b> : Exemples de visiocasques commercialisés, (a) Casque RV Oculus quest 2, (b) Casque RM Hololens 2, (c) Lunette RA TooZ. ....	22
<b>Figure I-5</b> : Vue d'artiste de lunettes RA (à gauche) et RM (à droite).....	22
<b>Figure I-6</b> : Principe de la lunette RA à guide d'onde [11].....	23
<b>Figure I-7</b> : Schéma illustrant les concepts de résolution et de définition. ....	24
<b>Figure I-8</b> : Structure d'un écran LCD et transmission (en %) de lumière à travers les différentes couches [14]. ....	26
<b>Figure I-9</b> : Structure conventionnelle d'un écran OLED (gauche) et exemple d'un micro-écran OLED développé par la société Microoled sur une technologie de Thomson et du CEA-LETI (droite). ....	27
<b>Figure I-10</b> : (a) Structure typique d'une micro-LED GaN, (b) Micro-écran Mojo (0,48 mm) [26]. ..	28
<b>Figure I-11</b> : Alliages semi-conducteurs III-V (gauche) [31], Exemple d'un bâti de croissance MOCVD (droite) [32]. ....	29
<b>Figure I-12</b> : (a) Piégeage de la lumière par réflexion totale interne et absorption du substrat GaAs, (b) Report d'une épitaxie par collage métallique [39]. ....	30
<b>Figure I-13</b> : Dépendance de l'efficacité radiative en fonction de la densité de dislocation [31]. ....	31
<b>Figure I-14</b> : Exemple de dispersion de la longueur d'onde d'émission et des défauts particuliers à l'échelle d'un wafer [48]. ....	32
<b>Figure I-15</b> : Représentation simplifiée des différentes structures micro-LED [49].....	33
<b>Figure I-16</b> : Classification et exemple de méthodes d'assemblage et de transfert [11]. ....	33
<b>Figure I-17</b> : Exemple pick and place par force électrostatique (Apple) [50].....	34
<b>Figure I-18</b> : Exemple d'approche monolithique par hybridation développée par le CEA-LETI : micro-tube réalisé sur circuit CMOS (gauche), schéma de la matrice micro-LED connectée au circuit CMOS par des micro-tubes (droite) ....	34
<b>Figure I-19</b> : Schéma illustrant le procédé monolithique développé par JBD : (a) Dépôt métal de collage et report de l'épitaxie sur le wafer CMOS ; (b) Collage et (c) Suppression du substrat d'épitaxie ; (d) Image MEB en coupe de l'interface de collage ; (e) Epitaxie sur wafer CMOS ; (f) Etape MESA ; (g) Isolation pixel ; (h) Passivation et dépôt contact cathode. ....	35
<b>Figure I-20</b> Micro-écrans monochromes basés sur le procédé monolithique développé par JBD. ....	36
<b>Figure I-21</b> : a) Acteurs industriels, résolution et taille de pixel, b) Prévision d'évolution du marché des micro-LEDs [56]. ....	37

<b>Figure I-22</b> : EQE expérimental pour différentes tailles de micro-LEDs, les cercles remplis représentent le maximum expérimental, les cercles vides représentent le maximum théorique [63].	38
<b>Figure II-1</b> : a) Jonction PN avant et après contact ( $N_d = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , $N_a = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), b) Simulation du diagramme de bande d'une jonction PN GaAs par NextNano, c) Champ électrique de la ZCE, d) Potentiel de la ZCE.	42
<b>Figure II-2</b> : Simulation d'une jonction PN à base de GaAs a) non-polarisée $V = 0 \text{ V}$ , b) en polarisation inverse ( $V_R = 0,5 \text{ V}$ ), c) en polarisation directe ( $V_{app} = 0,5 \text{ V}$ )	44
<b>Figure II-3</b> : A gauche : circuit équivalent d'une diode PN. A droite : caractéristique I-V d'une diode (trait gras) en prenant en compte les résistances parasites [73].	45
<b>Figure II-4</b> : Evolution du confinement dans les dispositifs LED [75].	46
<b>Figure II-5</b> : Exemple d'un puit quantique AlGaAs/GaAs, discrétisation des niveaux d'énergie et densité d'état 2D.	47
<b>Figure II-6</b> : Principe de la spectroscopie PL/CL.	48
<b>Figure II-7</b> : Exemple d'étude évaluant l'IQE d'une épitaxie AlGaInP a) avant passivation b) après passivation[78].	49
<b>Figure II-8</b> : Exemple courbe TRPL (courbe noire) ajustée (courbe rouge).	50
<b>Figure II-9</b> : a) Schéma et b) description du banc micro-PL Horiba LabRAM HR.	53
<b>Figure II-10</b> : Calcul de la fonction instrumentale.	54
<b>Figure II-11</b> : Correction spectre avec la fonction instrumentale.	55
<b>Figure II-12</b> : Evolution du temps d'acquisition réel en fonction du temps d'acquisition affiché par le banc de mesure.	55
<b>Figure II-13</b> : a) Mesure I-V-L, b) EQE calculé à partir des mesures I-V-L.	56
<b>Figure II-14</b> : Motifs du masque utilisé dans notre thèse.	57
<b>Figure II-15</b> : Description d'un boîtier STAR.	57
<b>Figure II-16</b> : Puce connectée au boîtier STAR par wire-bonding.	58
<b>Figure II-17</b> : a) Image d'un échantillon de micro-LEDs packagé sur un boîtier STAR en fonctionnement, b) Image de la photodiode placée au-dessus de l'échantillon dans un couvercle étanche à la lumière ambiante.	58
<b>Figure II-18</b> : a) Schéma banc Witec, b) Image des robots avec les pointes posées sur les contacts d'une micro-LED.	59
<b>Figure II-19</b> : Poire d'interaction et émissions suite à une excitation par faisceau d'électrons.	60
<b>Figure II-20</b> : Schéma et photographie du banc cathodoluminescence.	61
<b>Figure III-1</b> A gauche structure zincblende AlGaInP, à droite structure ordonnée de type CuPt (GaInP).	65
<b>Figure III-2</b> Dépendance de VBO et de CBO en fonction de la concentration en aluminium dans une hétérostructure $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}/\text{Al}_x\text{Ga}_{0,52-x}\text{In}_{0,5}\text{P}$ [96].	66
<b>Figure III-3</b> : Schéma illustrant à gauche une gravure humide et à droite une gravure plasma.	67

**Figure III-4** : Image TEM d'une interface AlGaInP gravée/passivation SiN<sub>x</sub>. Après gravure, une zone amorphe s'est formée au bord représentée par les deux traits pointillés [108]. ..... 68

**Figure III-5** a) Structure utilisée pour mesurer le coefficient d'idéalité sur les bords [113], b) Schéma décrivant les flux d'ions impactant le bord lors d'une gravure. .... 69

**Figure III-6** a) Description de l'épitaxie et du motif de gravure, b) Image MEB d'une matrice de pixel, c) Bord d'un pixel, d) Structure de bande de l'empilement. .... 70

**Figure III-7** a) Exemple d'un spectre d'émission de la région active, b) Cartographie 14,2x12,4 μm<sup>2</sup> d'intensité intégrée d'un pixel 6x6 μm<sup>2</sup> laser : 514 nm, gamme d'intégration : 580 – 680 nm, temps d'acquisition : 0,2 s, pas d'acquisition : 0,5 μm, objectif : x100 (ON : 0,6). .... 71

**Figure III-8** Cartographies 14,2x12,4 μm<sup>2</sup> PL d'intensité intégrée d'un pixel 6x6 μm<sup>2</sup> pour différentes températures. La taille du pixel vue en PL à 296 K a été reportée sur les autres cartographies (carré en pointillés blanc), laser : 514 nm, gamme d'intégration : 580 – 680 nm, temps d'acquisition : 0,2 s, pas d'acquisition : 0,5 μm, objectif : x100 (ON : 0,6). .... 72

**Figure III-9** Spectres PL en fonction de la température pour le pixel 6x6 μm<sup>2</sup> a) au centre, b) au coin. .... 73

**Figure III-10** : a) Intensité intégrée en fonction de la température sur plusieurs emplacements. b) Représentation d'Arrhenius de l'intensité intégrée, le trait en continu représente le fit des point expérimentaux carrés. .... 74

**Figure III-11** a) Courbes de décroissance du signal PL en fonction de la position du laser. b) Evolution du temps de vie en fonction de la position du laser, l'encart montre un exemple d'ajustement. .... 75

**Figure III-12** : Spectres CL acquis pour différentes températures, temps d'acquisition 3 ms. .... 76

**Figure III-13** Cartographies d'intensité intégrée CL à différentes températures d'un pixel 6x6 μm<sup>2</sup>, gamme d'intégration : 580 – 680 nm, temps d'acquisition : 3 ms. La taille du pixel vue en CL à 296 K a été reportée sur les autres cartographies (carré en pointillés blanc). .... 77

**Figure III-14** Cartographies d'intensité intégrée CL à différentes températures d'un pixel 36x36 μm<sup>2</sup> et 56x56 μm<sup>2</sup>, gamme d'intégration : 580 – 680 nm, temps d'acquisition : 3 ms. .... 78

**Figure III-15** a) Simulation Casino de la poire d'interaction CL à 10 keV, b) Schéma illustrant la poire d'interaction dans un pixel 8 μm et la diffusion des porteurs générés dans les différentes couches (0,15- 1 μm pour l'AlGaInP [134], [135], 10 μm pour le GaAs [136]. .... 79

**Figure III-16** Intensité intégrée sur pixel 6 μm a) de PL et b) de CL en fonction de la température... 80

**Figure III-17** : Spectres de photoluminescence en fonction de la température. .... 81

**Figure III-18** : 1) Alignement des clichés MEB d'électrons secondaires pour en déduire le fichier de transformation, 2) Utilisation du fichier issu de la première opération pour aligner les cartographies hyperspectrales, 3) Ratio des deux cartographies pour déduire une cartographie d'IQE. .... 83

**Figure III-19** : (a) et (b) Cartographies d'intensité intégrée CL à 296 K et 30 K pour un pixel de 6x6 μm<sup>2</sup>. Un profil est extrait de chaque cartographie en intégrant sur tous les points du pixel représenté par

la bande rouge sur la cartographie 296 K, (c) Efficacité quantique interne calculée à partir du ratio  $I(296K)/I(30K)$ ..... 84

**Figure III-20** : Profils extraits selon la Figure III-19 a) d'intensité intégrée normalisée par rapport à la valeur maximale du centre du pixel à température ambiante et à basse température, b) de l'IQE..... 85

**Figure III-21** : a) Cartographies d'IQE pour des pixels de  $56 \times 56 \mu\text{m}^2$ ,  $36 \times 36 \mu\text{m}^2$ ,  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$  et  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ , b) Pourcentage surfacique de la zone dégradée par les défauts de bord en fonction de la taille du pixel. .... 85

**Figure III-22** : Spectres PL en fonction de la puissance du laser d'excitation a) à température ambiante (296 K), b) à basse température (6 K). .... 86

**Figure III-23** : Evolution de l'IQE en fonction de la puissance laser. .... 87

**Figure III-24** : a) Profils TOF-SIMS des éléments constituant le pixel b) Profils TOF-SIMS de l'oxyde et des contaminants (bore et chlore). .... 88

**Figure III-25** : Cartographies TOF-SIMS des éléments constituant l'épitaxie (GaP) et de l'oxyde natif ( $^{71}\text{GaO}_2$ ) à différentes profondeurs. .... 89

**Figure III-26** : Cartographies TOF-SIMS des éléments contaminants (bore et chlore). .... 90

**Figure III-27** : A gauche, illustration de la passivation faite par Jung et al. [108]. A droite, modèle structurel d'une surface GaInP passivé par solution soufre proposé par Tsai et al. [151] (a) en top view, (b) en cross-section..... 92

**Figure III-28** : (a) et (b) Cartographies d'IQE CL pour un pixel de  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$  avant et après passivation 2, (c) Profil IQE avant et après passivation extrait des cartographie (a) et (b)..... 94

**Figure III-29** : (a) et (b) Cartographies d'IQE CL pour un pixel de  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$  avant et après passivation 4, (c) Profil IQE avant et après passivation extrait des cartographie (a) et (b)..... 94

**Figure III-30** : Evolutions du temps de vie en fonction de la position sur le pixel avant et après la passivation  $n^\circ 4$ . .... 95

**Figure III-31** : A gauche : rappel de la structure d'un pixel. A droite : cartographie TOF-SIMS représentant la répartition du soufre sur un pixel  $8 \mu\text{m}$ . .... 96

**Figure III-32** : Profils IQE sur LEDs  $56 \mu\text{m}$  traitées avec la passivation 4. .... 96

**Figure III-33** : Schéma illustrant la courbure de bande n-GaAs pour différent cas. .... 97

**Figure III-34** : Spectre de Photoluminescence excitée à 325 nm..... 98

**Figure III-35** : A gauche : image MEB d'une matrice de pixels  $6 \mu\text{m}$  après passivation 6. A droite : comparaison de l'IQE normalisé avant et après passivation 6. .... 99

**Figure IV-1** : Illustration de la notion de spreading dans une structure LED [73] a) sans couche de et b) avec couche de spreading, c) exemple d'une structure LED AlGaInP incluant deux couches de spreading et un miroir de Bragg [164]. .... 103

**Figure IV-2** : a) Coupe transverse schématisant le piégeage de la lumière par le haut contraste d'indice de réfraction entre un semi-conducteur et l'air, b) Structure LED avec une géométrie en pyramide inversée [165]. .... 103

<b>Figure IV-3</b> : Rendement EQE en fonction de la densité de courant de micro-LED de différentes tailles [62].	104
<b>Figure IV-4</b> : Coefficient A en fonction du rapport périmètre/surface [64].	105
<b>Figure IV-5</b> : Schéma des structures utilisées dans les simulations numériques : LED I, II et III sans défauts de bords et LED A, B, C avec défauts de bords [176].	106
<b>Figure IV-6</b> : EQE de micro-LEDs AlGaInP de différentes tailles [85].	107
<b>Figure IV-7</b> : A gauche : schéma illustrant une cavité résonante avec deux miroirs de réflectivité $R_1$ et $R_2$ . A droite : densité des modes optiques d'une cavité a) courte et b) longue, c) spectre d'émission spontanée de la zone active d'une LED dans l'espace libre [73].	108
<b>Figure IV-8</b> : A gauche : principe de fonctionnement d'un miroir de Bragg. A droite : exemple profil d'indice de réfraction d'une structure RCLED [185].	109
<b>Figure IV-9</b> : Etapes de fabrication des RCLED.	111
<b>Figure IV-10</b> : Image d'un wafer RCLED 3" et étapes de tests/packaging.	111
<b>Figure IV-11</b> : a) Exemple de tests I-V avant packaging de RCLEDs unitaires $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ , b) Comparaison de la caractéristique I-V avant/après packaging d'une même RCLED.	112
<b>Figure IV-12</b> : Spectre d'électroluminescence (rouge) et de photoluminescence (noir) d'une RCLED de $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ .	112
<b>Figure IV-13</b> : Evolution des spectres en fonction de la température a) en PL (puissance d'excitation : 0,21 mW) et b) en EL (densité de courant : 1,09 A/cm <sup>2</sup> ).	113
<b>Figure IV-14</b> : a) Spectres d'émission PL normalisés pour différentes tailles de RCLEDs, b) Spectres d'émission PL d'une RCLED $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ pour différentes puissances d'excitation.	113
<b>Figure IV-15</b> : a) Surface de la RCLED sélectionnée, b) Dépôt protection, gravure pour isoler l'échantillon avant extraction, c) Extraction de l'échantillon, d) Amincissement de l'échantillon et collage de la lame, e) Cliché TEM de la lame.	114
<b>Figure IV-16</b> : Observation de la zone active par TEM.	115
<b>Figure IV-17</b> : a) Profil des espèces chimiques obtenu par TEM/EDX, b) Cartographies EDX pour différents éléments chimiques.	116
<b>Figure IV-18</b> : A gauche : évolution de l'énergie de confinement en fonction de l'épaisseur pour un puit Ga <sub>0,55</sub> In <sub>0,45</sub> P. A droite : comparaison d'un spectre PL acquis avant extraction de la lame et d'un spectre CL acquis sur lame.	117
<b>Figure IV-19</b> : A gauche : courbes de densité de courant-tension (J-V) pour différentes tailles de RCLED. A droite : courbes de puissance optique émise (L).	118
<b>Figure IV-20</b> : a) Extraction du coefficient d'idéalité à partir de la caractéristique I-V d'une RCLED $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ , b) Evolution du coefficient d'idéalité en fonction de la taille des RCLEDs.	118
<b>Figure IV-21</b> : Rendement EQE en fonction de la densité de courant pour différentes tailles de RCLED.	119
<b>Figure IV-22</b> : Image optique de RCLEDs de différentes tailles polarisées.	120

<b>Figure IV-23</b> : Structure micro-LED R1 reportée sur substrat silicium, le terme U désigne une couche non-dopée (Undoped).....	122
<b>Figure IV-24</b> : a) Demi wafer, b) Test J-V avant packaging.....	123
<b>Figure IV-25</b> : a) Comparaison des spectres PL de micro-LED R1 et RCLED (36x36 $\mu\text{m}^2$ ), b) Comparaison des spectres PL et EL d'une micro-LED R1 16x16 $\mu\text{m}^2$ . ....	123
<b>Figure IV-26</b> : Evolution en fonction de la température a) des spectres PL, b) des spectres EL, c) de la longueur d'onde, d) de la largeur à mi-hauteur pour une micro-LED R1 16x16 $\mu\text{m}^2$ .....	124
<b>Figure IV-27</b> : a) Lame TEM, b) Cliché TEM de l'ensemble de l'épitaxie, c) Image TEM de la région active. ....	125
<b>Figure IV-28</b> : Cartographies HAADF et EDX de la zone active.....	126
<b>Figure IV-29</b> : Spectres CL acquis sur lame TEM.....	126
<b>Figure IV-30</b> : a) Mesure J-V, b) Mesure L-V, c) Evolution du coefficient d'idéalité en fonction de la taille, d) EQE normalisé en fonction de la densité de courant pour chaque taille de micro-LED.....	127
<b>Figure IV-31</b> : A gauche : image optique comparant le spreading des RCLEDs et des micro-LEDs R1. A droite : évolution du pic EQE et de sa densité de courant correspondante pour chaque taille de micro-LED R1. ....	128
<b>Figure IV-32</b> : Comparaison de nos résultats avec ceux issus de la littérature. ....	128
<b>Figure IV-33</b> : Schéma représentant les défauts de bord sur micro-LEDs en matrice et micro-LED unitaire.....	129
<b>Figure IV-34</b> : A gauche : matrice défectueuse. A droite : matrice entièrement fonctionnelle.....	130
<b>Figure IV-35</b> : a) Spectres DLTS normalisés de micro-LEDs unitaires et en matrice ( $T_w = 20$ ms, $t_p = 10$ ms, $V_R = -2$ V, $V_P = 0$ V), b) Spectres DLTS de matrices 8x8 $\mu\text{m}^2$ pour différentes tensions inverses ( $T_w = 20$ ms et $t_p = 50$ ms). ....	131
<b>Figure IV-36</b> : Principe de l'holographie électronique [214].....	132
<b>Figure IV-37</b> : a) et b) Clichés TEM de la lame issue de l'épitaxie micro-LED R1, c) Image de phase de l'échantillon.....	133
<b>Figure IV-38</b> : Profil de phase extrait à partir de l'image de phase a) à l'équilibre (0 volts), b) pour différentes polarisations. ....	133
<b>Figure IV-39</b> : Simulation de la structure de bande avec NextNano++ a) basée sur les valeurs cibles de l'épitaxie, b) basée sur les résultats d'holographie électronique sur laquelle la zone p dont le dopage a été augmenté est représentée en vert La bande de conduction est représentée par le trait noir, la bande de valence (trous lourds) est représentée par le trait rouge, le niveau de Fermi est représenté par le trait bleu discontinu. ....	134
<b>Figure IV-40</b> : a) Simulation de la structure de bande pour $V_r = -2$ volts, b) pour $V_p = 0$ volts, c) Principe simplifié de la mesure DLTS, le défaut dans la zone sondée capte des électrons pour $V_p = 0$ volts, le transitoire de capacité est mesuré à $V_r = -2$ volts durant lequel le niveau du défaut est dépleté.....	135



<b>Figure IV-41</b> : Mesures d'électroluminescence en température sur une micro-LED 16x16 $\mu\text{m}^2$ . a) Densité de courant en fonction de la polarisation, b) Luminance en fonction de la polarisation, c) Luminance en fonction de la densité de courant, d) Evolution de la tension seuil de la micro-LED et de la photodiode. ....	136
<b>Figure IV-42</b> : EQE en fonction de la densité de courant pour différentes températures. a) Micro-LED R1 de 16x16 $\mu\text{m}^2$ l'insert reproduit les mesures en échelle logarithmique, b) Micro-LED R1 de 8x8 $\mu\text{m}^2$ et c) LED 350x350 $\mu\text{m}^2$ issu de Shim et al.[218]. ....	138
<b>Figure IV-43</b> : Caractérisation d'électroluminescence en température sur micro-LED R1 de 100x100 $\mu\text{m}^2$ , a) J-V-L, b) EQE en fonction de la densité de courant. ....	138
<b>Figure IV-44</b> : a) Exemple d'une évolution d'EQE conforme aux critères définis par [222], b) IQE d'une micro-LED R1 de 16x16 $\mu\text{m}^2$ déduit pour différentes températures. ....	140
<b>Figure V-1</b> : A gauche est représentée la structure cristallographique du GaN wurtzite, à droite sont représentés les différents plans bases « c » (vert) et les plans latéraux « m » et « a » [224]. ....	143
<b>Figure V-2</b> : Image TEM en coupe illustrant le rôle du buffer dans la gestion des défauts de croissance [227]. ....	145
<b>Figure V-3</b> : Diagramme de bande d'une structure LED incluant une couche EBL [73]. ....	146
<b>Figure V-4</b> : Cliché TEM en surface et en coupe de V-pit [243]. ....	147
<b>Figure V-5</b> : Illustration imageant l'impact de la polarisation sur la structure de bande d'un puit quantique [244]. ....	147
<b>Figure V-6</b> : Caractéristiques d'une micro-LED GaN/InGaN rouge 10x10 $\mu\text{m}^2$ issues de [246], a) pic EL, b) EQE et puissance optique émise (Light output power). ....	148
<b>Figure V-7</b> : a) Diagramme schématisant le principe d'émission rouge par du GaN:Eu, b) Spectre PL du GaN:Eu[247]. ....	149
<b>Figure V-8</b> : Schéma présentant l'échantillon et le procédé de porosification développé par Pasayat et al. [253]. a) Echantillon constitué d'une couche d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ de 200 nm d'épaisseur crue sur une couche de GaN:Si dopé à $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et une couche de GaN non-dopé sur substrat saphir, b) Gravure de l'échantillon, c) Porosification du GaN:Si par électrochimie et relaxation de la couche d'InGaN. ....	149
<b>Figure V-9</b> : a) Spectres EL pour différentes densités de courant, b) Image de la micro-LED 6x6 $\mu\text{m}^2$ , c) EQE et puissance optique ( $L_{OP}$ ) de la micro-LED [254]. ....	150
<b>Figure V-10</b> : a) Substrat InGaNOS, b) Wafer InGaNOS 4 pouces, c) Image au microscope optique des motifs carrés formés dans la couche InGaN relaxée [229]. ....	151
<b>Figure V-11</b> : Procédé de fabrication d'un pseudo-substrat InGaNOS. ....	152
<b>Figure V-12</b> : Comparaison des paramètres de maille des substrats InGaNOS et GaN. ....	152
<b>Figure V-13</b> : a) Image d'un morceau de wafer InGaNOS sur lequel se trouvent 12 puces, b) Image du masque décrivant les 12 puces constituées de deux zones (zone LED et zone micro-LED), c) Schéma décrivant la structure des LEDs/micro-LEDs. ....	153

**Figure V-14 :** a) Courbes courant-tension de LEDs 110x110  $\mu\text{m}^2$  fonctionnelles, b) Courbes courant-tension de LEDs 110x110  $\mu\text{m}^2$  défectueuses, c) Courbes C-V de LEDs 400x400  $\mu\text{m}^2$ , d) Courbes C-V de LEDs 110x110  $\mu\text{m}^2$ . ..... 154

**Figure V-15 :** Tests I-V successifs montrant la dégradation d'un dispositif. Les fuites augmentent et la résistance parallèle devient de plus en plus petite. .... 155

**Figure V-16 :** Caractéristiques électro-optiques de micro-LEDs InGaNOS de différentes tailles a) J-V ; b) L-V, c) EQE, d) évolution de l'EQE max et du coefficient d'idéalité en fonction de la taille des LEDs. .... 155

**Figure V-17 :** a) Spectre EL en fonction du courant, b) Comparaison de spectres EL InGaNOS et AlGaInP (micro-LED R1). .... 156



# **Introduction générale**

En 1907, Henry Joseph Round découvre pour la première fois qu'un cristal de carborundum (carbure de silicium) émet de la lumière en appliquant une différence de potentiel [1]. Il venait d'observer le phénomène d'électroluminescence, phénomène sur lequel le fonctionnement des diodes électroluminescentes (LED pour Light-Emitting Diode) est basé. Mais ce n'est qu'au début des années 1968 que les premières LEDs commerciales voient le jour. Basées sur du GaAsP, ces LEDs émettaient une lumière rouge avec un très faible flux lumineux. Elles trouvèrent application notamment dans la signalétique. Mais au fil des années, les performances des technologies LEDs à base de matériaux III-V (composés d'un ou plusieurs éléments de la colonne III et de la colonne V du tableau périodique de Mendeleïev) tels que le GaN ou l'AlGaInP se sont améliorées. L'augmentation du flux lumineux émis par les LEDs suit une loi similaire à celle de la loi de Moore pour la micro-électronique. Appelée « loi de Haitz »[2], [3], cette dernière publiée en 2000, prédit que le flux lumineux généré par les LEDs augmente d'un facteur 20 chaque décennie, et est accompagné d'une baisse du coût par lumen (unité de mesure de la lumière) d'un facteur 10.

Ces prédictions se sont en effet concrétisées, les LEDs sont devenues de plus en plus performantes, permettant leur utilisation dans des applications de haute brillance comme l'éclairage et concurrençant ainsi les anciennes technologies grâce à leur faible consommation énergétique et leur durée de vie importante.

Le domaine d'utilisation des LEDs s'est depuis diversifié et elles sont désormais employées dans de multiples applications telles que la purification de l'eau (LED UV), les phares d'automobiles, ou bien dans le domaine des écrans. Cette dernière application est l'un des marchés les plus lucratifs dans lequel les LEDs sont utilisées. Les LEDs ont fait leur entrée dans ce marché à travers la technologie LCD où elles servent de source de rétro-éclairage. Récemment, avec l'essor de nouvelles applications telles que les montres intelligentes, les lunettes à réalité augmentée et virtuelle, une nouvelle catégorie d'écran est apparue, les micro-écrans.

Les micro-écrans contrairement aux écrans traditionnels ne font que quelques centimètres carrés de surface et sont généralement embarqués munis d'un système d'agrandissement pour projeter leur image. Afin de reproduire une qualité d'image égale à celle des écrans traditionnels, une certaine densité de pixels doit être atteinte. La surface réduite des micro-écrans impose donc une miniaturisation des pixels à une échelle micrométrique. De plus, l'utilisation des micro-écrans pour des technologies dites « portables » telles que les lunettes de réalité augmentée, impose d'autres contraintes, notamment la nécessité d'une faible consommation énergétique malgré un flux lumineux conséquent. Ce cahier des charges très contraint, rend difficile le développement d'une technologie de micro-écran répondant à

tous les critères. Les technologies déjà présentes (LCD, OLED) ne remplissent que partiellement les caractéristiques nécessaires pour subvenir aux spécificités des applications de type réalité augmentée.

C'est dans ce but qu'une nouvelle technologie a vu le jour, les micro-LEDs. Ces dernières sont simplement des LEDs de taille micrométrique, adaptée à la surface réduite des micro-écrans. Les micro-LEDs jouissent des avantages des LEDs cités précédemment (faible consommation énergétique, brillance élevée) les plaçant comme la technologie la plus adaptée pour des applications micro-écrans en réalité augmentée.

Cependant, la miniaturisation des LEDs en micro-LEDs ajoute une nouvelle problématique : les micro-LEDs voient leur rendement fortement baisser avec la miniaturisation. De plus, cette problématique est convoluée à la complexité des épitaxies micro-LEDs (multicouches, puits quantiques) et de leur procédé de fabrication. C'est dans ce contexte que cette thèse a été réalisée au sein du CEA-LETI de Grenoble, dans laquelle nous proposons d'étudier les micro-LEDs et leur miniaturisation en corrélant plusieurs techniques de caractérisation nécessaires pour comprendre et proposer des solutions à ces problématiques. Une attention particulière sera portée sur les micro-LEDs à base d'AlGaInP émettant dans le rouge.

La thèse sera structurée de la manière suivante :

- Au premier chapitre, les problématiques englobant les micro-écrans et les micro-LEDs seront présentées en détails.
- Le chapitre 2 contiendra des rappels théoriques sur jonction PN et une description des techniques de caractérisation utilisées.
- Le chapitre 3 englobera une étude axée « matériaux » dans laquelle des résultats de caractérisations optiques et chimiques sur pixels de micro-LEDs rouges seront présentés. Nous terminerons ce chapitre avec une évaluation de plusieurs procédés de passivation chimique par sulfuration.
- Le chapitre 4 quant à lui sera axé « dispositif » où des caractérisations électro-optiques sur dispositifs micro-LEDs AlGaInP seront corrélées à différentes caractérisations chimiques et de microscopie électronique à transmission (TEM).
- Enfin, le chapitre 5 servira d'introduction aux micro-LEDs rouges à base de nitrure de gallium. Dans ce chapitre, nous évaluerons notamment la technologie InGaInP.

# Chapitre I

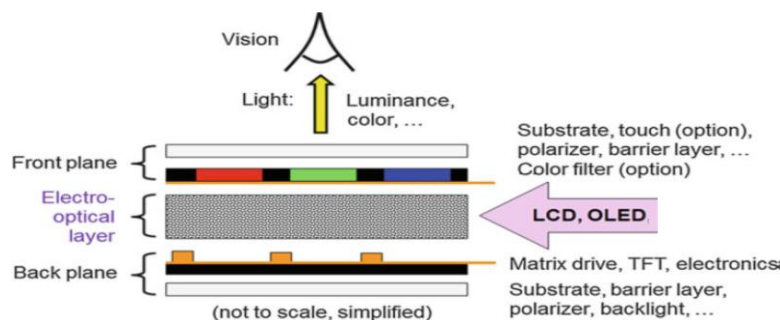
## *Etat de l'art des technologies micro-écrans et micro-LEDs*

## I.1 Introduction

Dans ce chapitre, une brève description des écrans et de leur fonctionnement sera faite, nous introduirons ensuite les micro-écrans et décrivons leur application principale visée qu'est la réalité augmentée. Un bref état de l'art sera présenté sur les technologies de micro-écran déjà présentes sur le marché (LCD : Liquid Crystal Display, OLED : Organic Light-Emitting Diode) afin de les comparer avec la nouvelle technologie émergente micro-LED ( $\mu$ LED). Nous introduirons les différents procédés développés pour concevoir un micro-écran basé sur les micro-LEDs en prenant exemple sur quelques entreprises spécialisées. Enfin, nous aborderons la problématique principale traitée dans la thèse.

## I.2 Généralités sur les écrans et les micro-écrans

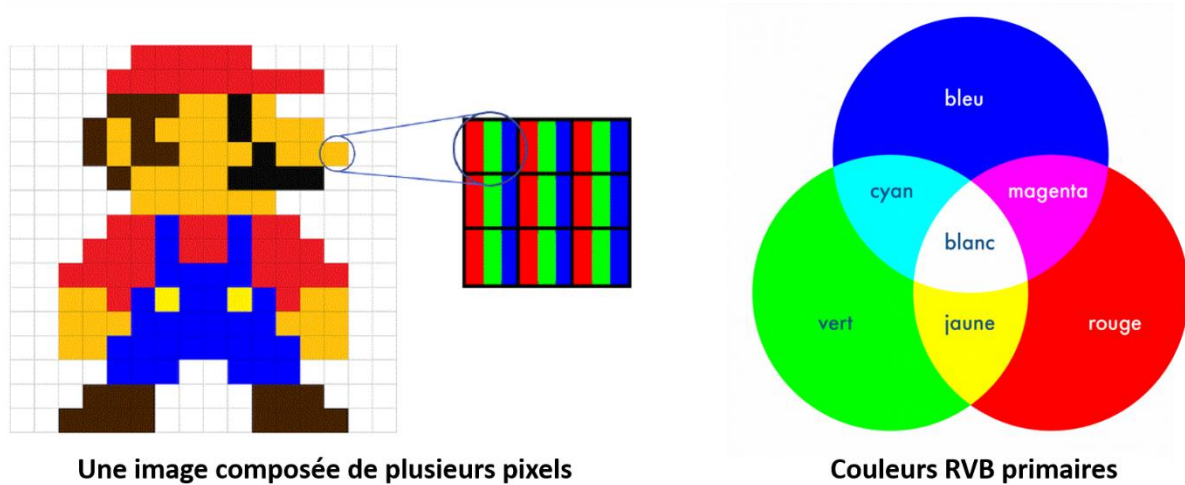
Les écrans sont l'une des parties les plus importantes d'un appareil électronique, ils délivrent les informations de ce dernier jusqu'à nos yeux. Les écrans actuels, les écrans plats, présentent une structure globale similaire quelle que soit la technologie utilisée. Cette structure est découpée en trois parties principales (**Figure I-1**), le panneau frontal, la couche électro-optique et le panneau arrière.



**Figure I-1** : Vue en coupe d'un écran plat [4].

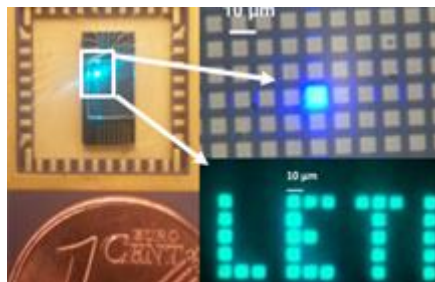
Ces parties sont elles-mêmes composées de sous-parties remplissant différentes fonctions. Par exemple, la couche électro-optique est constituée d'éléments qui permettent de générer ou de transmettre de la lumière à partir d'un signal électrique. Ces petits éléments sont appelés « pixels » et forment l'image que l'on observe sur un écran (**Figure I-2**). Chaque pixel est généralement divisé en trois unités, nommés « sous-pixels » générant les trois couleurs primaires RVB (rouge, vert et bleu, ou RGB en anglais) qui, une fois combinées, permettent de reproduire un grand nombre de couleurs par synthèse additive. Les pixels sont pilotés par le circuit électronique, qui en d'autres mots, envoie un signal électrique pour allumer ou éteindre le pixel. Le circuit électronique est composé d'électrodes couplées à des transistors en couches minces (TFT : Thin Film Transistors), situées en grande partie dans le panneau arrière. La technologie TFT est généralement à matrice active, ce qui veut dire que chaque pixel est associé à un circuit de pilotage local (un transistor ou un ensemble de transistors sont dédiés à un seul pixel). On trouve aussi dans le panneau arrière le substrat, qui procure une stabilité mécanique et une protection contre les effets d'environnement tels que la pénétration d'humidité. La plupart des écrans utilisent des substrats de verre mais des efforts de recherche sont effectués pour les remplacer par

des substrats flexibles. Le panneau frontal peut aussi accueillir différents éléments selon la technologie de la couche électro-optique employée (**Figure I-1**).



**Figure I-2 :** Représentation d'un pixel sous forme de 3 couleurs primaires et superposition additive des couleurs.

Les écrans plats sont classifiés selon différents critères. Tout d'abord selon la technologie utilisée pour construire un écran, ces technologies sont connues à travers leur acronyme qui se réfère à l'effet électro-optique utilisé par le pixel pour émettre de la lumière visible (LCD, OLED, micro-LED). On se réfère souvent aussi à cette partie de l'écran pour savoir s'il est auto-émissif, signifiant que le pixel est lui-même la source de lumière (OLED, micro-LED **Figure I-3**) ou transmissif tel que dans la technologie (LCD) où le pixel module la lumière émise par des LEDs placées en amont.



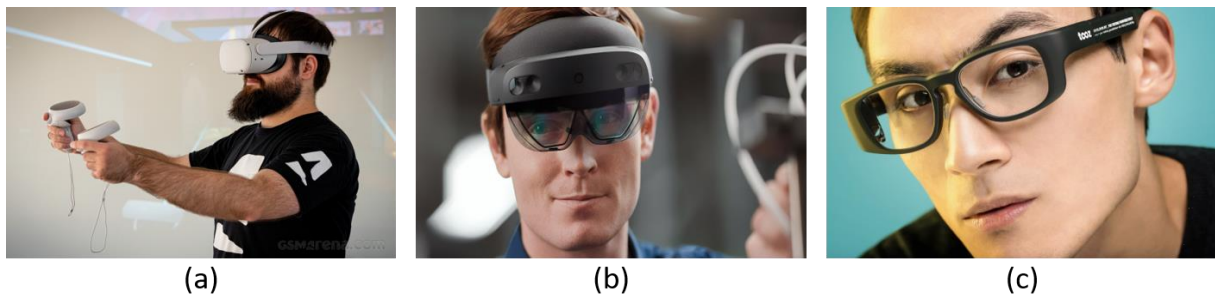
**Figure I-3 :** Micro-écran à base de micro-LEDs développé au LETI.

Les écrans sont aussi classifiés selon la manière dont l'image est perçue par l'utilisateur, il peut être à visionnage direct (direct view), l'utilisateur regarde directement l'écran. Ces écrans sont généralement suffisamment grands pour que l'image soit perçue par la vision humaine. Il peut être à projection (projection display), l'utilisateur regarde indirectement une image agrandie par le biais d'un système optique, ce type d'affichage utilise généralement un micro-écran, dont la taille est située entre 0,7 cm et 2 cm. Les micro-écrans sont une nouvelle classe d'écrans utilisés pour la première fois dans des applications militaires visiocasque (Head Mounted Display, HMD en anglais) [5].



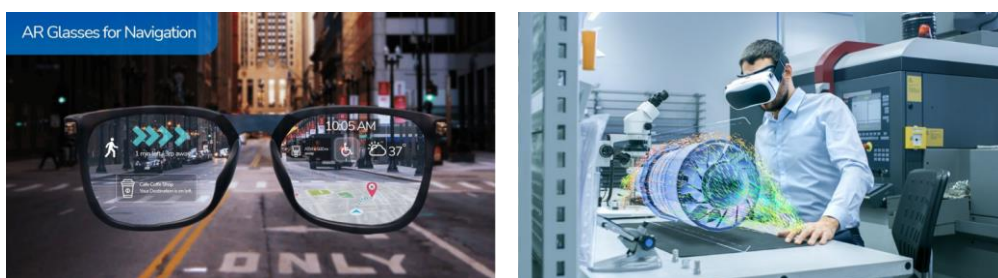
### I.3 Applications des micro-écrans : lunettes et visiocasques pour la réalité augmentée

De nos jours, les micro-écrans sont utilisés dans de nombreuses applications réparties en deux classes majeures. Les systèmes de projection et les visiocasques dont on vient de parler. La première application consiste à agrandir l'image du micro-écran sur une surface plate pour qu'elle puisse être vue par une ou plusieurs personnes en même temps. La seconde application englobe les lunettes à réalité virtuelle (RV), mixte (RM) ou augmentée (RA) et qui constitue l'application finale visée dans notre étude. Des exemples de visiocasques commerciaux sont montrés sur la **Figure I-4**.



**Figure I-4** : Exemples de visiocasques commercialisés, (a) Casque RV Oculus quest 2, (b) Casque RM Hololens 2, (c) Lunette RA Tooz.

Contrairement à la réalité virtuelle qui plonge l'utilisateur dans un environnement fictif déconnecté de la réalité, les réalités augmentée et mixte interprètent l'environnement que l'on observe grâce à différents capteurs et superposent des informations virtuelles sur cet environnement. Dans le cas de la première, les informations affichées sont simples, par exemple un texte donnant des informations sur un lieu, où une flèche 2D nous indiquant la direction que l'on doit prendre, d'où le terme « réalité augmentée ». La réalité mixte est basée sur le même principe mais intrigue de façon plus poussée le virtuel et la réalité, avec des modèles en 3D, par exemple les informations virtuelles projetées en réalité mixte s'adaptent à la spatialité de l'environnement rendant difficile la distinction entre le réel et le virtuel, ce qui permet d'expliquer le terme de « réalité mixte ». Les lunettes à réalité mixte sont donc plus lourdes et de plus grandes dimensions car elles contiennent plus de composants nécessaires aux calculs complexes liés à leur utilisation, alors que les lunettes à réalité augmentée sont plus légères et compactes adaptables en lunettes de vue pour une utilisation quotidienne (**Figure I-5**).

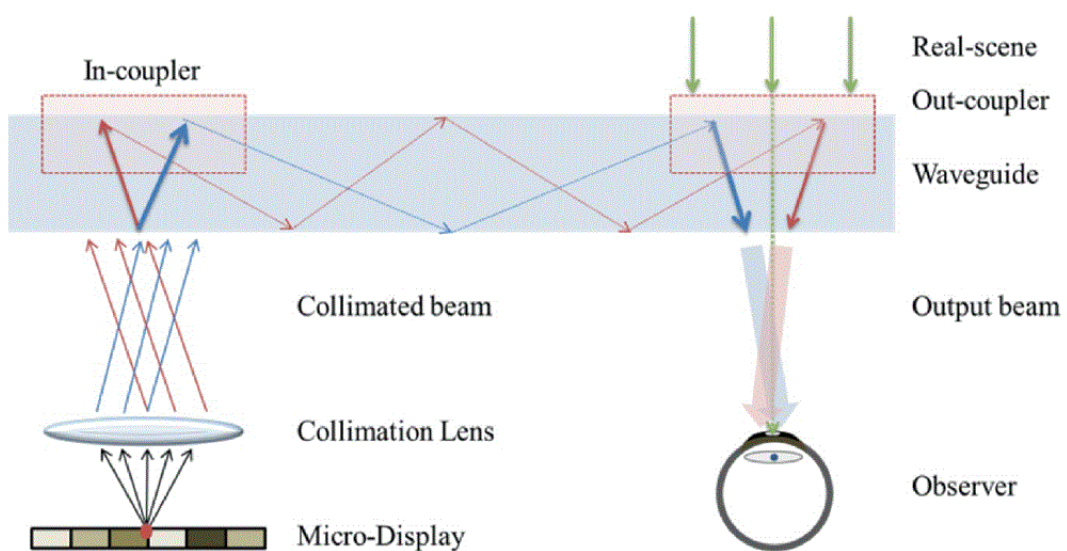


**Figure I-5** : Vue d'artiste de lunettes RA (à gauche) et RM (à droite).

Les lunettes RA et RM trouvent des applications dans divers domaines, en ingénierie [6], en industrie [7], ou bien dans le secteur de la santé [8], [9] et de l'éducation [10]. Par exemple, à l'aide de lunettes RA ou RM, un chirurgien pourrait visualiser directement le squelette du patient, il aurait aussi accès aux informations vitales du patient en temps réel, cela pourrait réduire le risque d'erreur lors d'actes chirurgicaux et obtenir un gain en temps considérable.

Deux types de technologie HMD ont été développées : à vision numérique (video see-through) et à vision optique (optical see-through). Dans la première, le monde réel est filmé par une caméra et retransmis à l'utilisateur, dans la seconde, le dispositif est transparent et l'utilisateur observe directement son environnement (à travers plusieurs éléments optiques). Les deux technologies ont été explorées dans le passé, malgré les avantages de la technologie à vision numérique permettant d'ignorer les variables liées à l'environnement extérieur (luminosité de jour, transparence du dispositif etc...), cette technologie reste plus compliquée pour une utilisation RA et est plus utilisée pour la réalité mixte. La majorité des dispositifs RA de nos jours sont à vision optique. L'approche guide d'onde couplé à un micro-écran est populaire dans ce cas, car elle permet d'avoir un design fin et élégant adapté pour une utilisation quotidienne (**Figure I-4**).

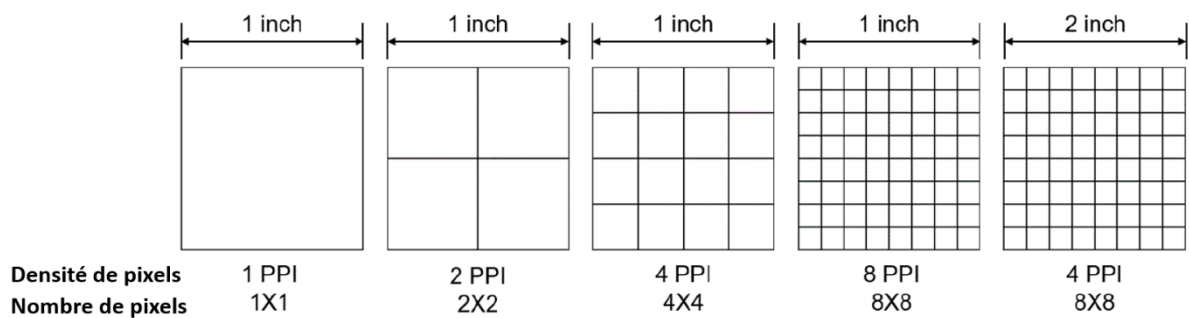
Le principe de cette approche est présenté sur le schéma de la **Figure I-6**. Tout d'abord le micro-écran émet une image dont les rayons divergents sont convertis en rayons parallèles grâce à un collimateur optique, ces derniers sont ensuite insérés dans le guide d'onde par un composant de couplage (in-coupler), et transmis par réflexions totales internes jusqu'au point de sortie devant les yeux de l'utilisateur, l'image est ensuite extraite grâce à un combineur optique (out-coupler).



**Figure I-6** : Principe de la lunette RA à guide d'onde [11].

Différents paramètres doivent être pris en compte pour obtenir des lunettes à réalité augmentée performantes : champ de vision, brillance et transparence, contraste, uniformité et qualité de la couleur, résolution, perception de profondeur, poids et taille etc. A l'heure actuelle, la majorité de ces paramètres

n'ont toujours pas atteint le niveau de maturité désiré pour ce type d'application. Le défi est d'améliorer l'un d'eux sans sacrifier l'autre. Les paramètres tels que la définition ou la brillance ont un lien direct avec le développement des micro-écrans et leur technologie. Prenons l'exemple de l'un des critères les plus connus qui est directement lié à la qualité de l'image : la résolution. Ce critère est souvent confondu avec la définition. La définition représente le nombre de pixels, désigné par le nombre de pixels verticaux fois le nombre de pixels horizontaux (1080x1980 FHD, etc...) alors que la résolution détermine le nombre de pixels par unité de surface (PPP : pixel par pouce, PPI : pixel per inch en anglais) tel que représenté sur la **Figure I-7**. La définition n'indique pas la qualité de l'image, par exemple une définition de 4 K (3840x2160 pixels) sur un écran de 55 pouces a un PPP de 80 mais de 800 sur un écran smartphone de 5,5 pouces.



**Figure I-7** : Schéma illustrant les concepts de résolution et de définition.

La résolution ultime pour un écran est d'arriver ou de dépasser la limite de la perception humaine. De nos jours, on atteint facilement des densités de pixels très hautes dans les appareils téléphoniques, cependant les dispositifs RA et RV où l'écran est couplé avec un système optique complexe réduisent la résolution perçue par l'œil de l'utilisateur qui devient plus basse que celle affichée par le micro-écran utilisé. Par exemple la résolution effective des Magic Leap one est divisée par deux, de même pour les autres dispositifs RA tels que les HoloLens comme montré par Karl Guttag [12].

L'autre critère décisif pour une application RA à vision optique, est la brillance. La brillance d'un écran en termes simples est la puissance lumineuse émise par l'écran et s'exprime en candela par mètre carré  $\text{cd.m}^{-2}$  (équivalent aux nits). Elle détermine si l'écran est assez brillant pour que l'image virtuelle soit visible dans certaines conditions de luminosité ambiante. C'est certainement le défi le plus difficile à relever car les lunettes RA actuelles sont limitées par la brillance de leur écran : HoloLens a une brillance d'autour de  $300 \text{ cd.m}^{-2}$ , alors que Magic Leap one est autour de  $200 \text{ cd.m}^{-2}$  [12]. La plupart de ces lunettes disposent d'une brillance juste suffisante pour une utilisation à l'intérieur et deviennent inutilisables à l'extérieur. Le **Tableau I-1** suivant résume les critères nécessaires pour différentes applications d'écrans incluant les visiocasques et compare les technologies OLED, LCD et micro-LED [13] :

	Haute résolution	Basse résolution			
Application	RA/RM/RV	Véhicule	Montre/ smartphone	Laptop	TV
Résolution (PPP)	>2000	>150	>350	>250	>100
Taille pixel ( $\mu\text{m}$ )	<5	<100	<30	30	20-80
Brillance ( $\text{cd.m}^{-2}$ )	>5000	>5000	>1000	>500	>500
Contraste	>100 000 :1	>100 000 :1	>100 000 :1	>100 000 :1	>10 000 :1
Comparaison des technologies $\mu\text{LED}$ , OLED, et LCD					
Technologie	$\mu\text{LED}$	OLED	LCD		
Mécanisme	Auto-émissif	Auto-émissif	Transmissif		
Brillance	Max. > $10^5$ nits	Max. < $10^3$ nits	Max. $7 \times 10^3$ nits		
Contraste	>1000 000 :1	>100 000 :1	5000 :1		
Taille pixel	Min. Submicron	Min. $18\mu\text{m}$	Min. $32\mu\text{m}$		
Temps de réponse	ns	$\mu\text{s}$	ms		
Temps de vie	Elevé	Bas	Moyen		
Rendement quantique externe (EQE)	10%-30% (~80% en théorie)	10% -40%	5% -12%		

**Tableau I-1** : Critères nécessaires pour différentes applications et comparaisons des technologies micro-LED, OLED et LCD.

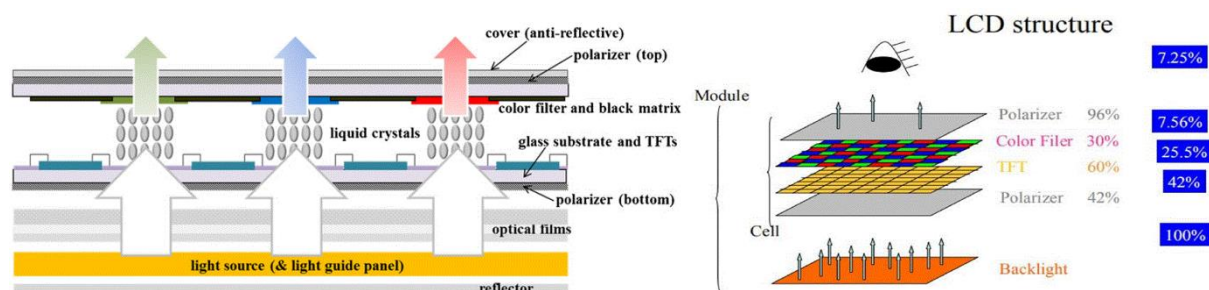
Il apparait clairement que les technologies micro-écran déjà présentes (LCD et OLED) ne remplissent pas tous les critères nécessaires pour une application RA/RM/RV. Ce tableau servira de base dans la partie qui suit où nous comparerons ces technologies avec les micro-LEDs et décrirons leur principe de fonctionnement et leurs limitations afin de justifier le développement de la technologie micro-LED.

## I.4 Technologies de micro-écrans

### I.4.1 Liquid-Crystal Display (LCD)

Un écran LCD peut être séparé en quatre parties principales : l'unité de rétroéclairage, les polariseurs, les cristaux liquides avec la couche électronique TFT et enfin les filtres couleur. Ces parties sont représentées sur la **Figure I-8**. La source de lumière utilisée est constituée de LEDs bleues d'épitaxie InGaN montées sur la bordure de l'écran et associées avec un convertisseur de lumière phosphore pour générer de la lumière blanche. La lumière générée par les LEDs est transmise par un guide d'onde sur toute la surface de l'écran, l'arrière de l'écran contient des miroirs réflecteurs pour rediriger la lumière et minimiser les pertes par absorption. Ensuite, la lumière passe par un premier polariseur (polariseur d'entrée) qui transmet aux cristaux liquides associés aux transistors (TFT) seulement 42 % de la lumière émise initialement par les LEDs. Les cristaux liquides, composés organiques, agissent comme des valves qui permettent le passage d'un flux lumineux plus ou moins important suivant leur orientation. Cette dernière est modifiée en appliquant un champ électrique contrôlé par la couche électronique TFT rendant le système opaque ou translucide. Au repos (sans champ électrique), les cristaux liquides font tourner l'état de polarisation de la lumière lui permettant de passer

à travers le polariseur de sortie (l'analyseur). L'application d'une différence de potentiel plus ou moins élevée entre les deux électrodes d'un pixel entraîne un changement d'orientation des molécules, une variation du plan de polarisation, et donc une variation de la transparence de l'ensemble du dispositif. En fin de parcours, seulement 7,25 % de la lumière émise par le rétroéclairage LEDs est transmise à l'utilisateur.



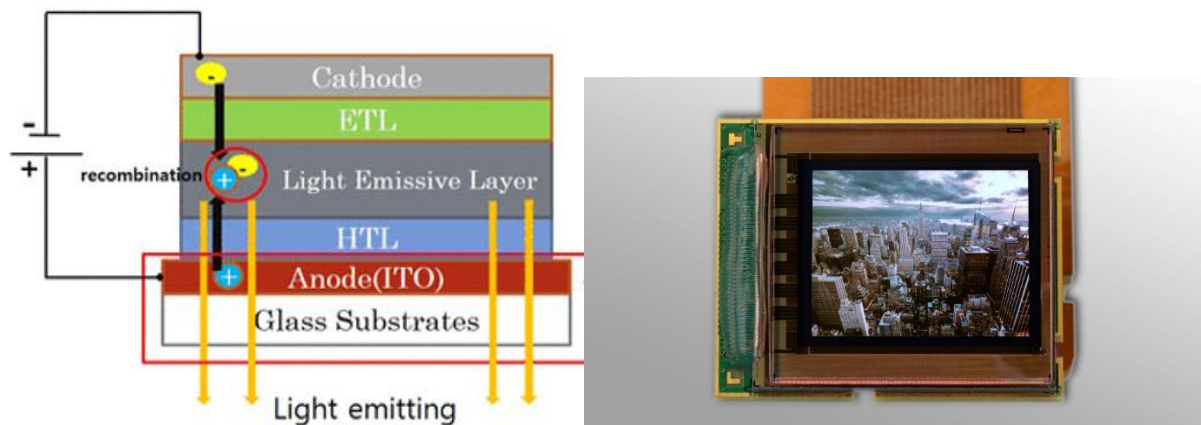
**Figure I-8 :** Structure d'un écran LCD et transmission (en %) de lumière à travers les différentes couches [14].

Malgré ces pertes, l'un des avantages des écrans LCD face aux écrans OLEDs reste leur meilleure brillance, grâce à l'efficacité de leur source de lumière LED [15] [16]. Contrairement aux OLED, les écrans LCD peuvent atteindre facilement 1000 nits et plus en injectant le courant nécessaire pour cela, sans endommager leur architecture [16], [17]. De plus, la technologie LCD offre une longévité accrue et un coût de production bas. Mais la brillance atteinte par les écrans LCDs reste tout de même insuffisante pour une utilisation RA en extérieur (5000 nits). De même le taux de contraste des écrans LCD est situé entre 1000:1 et 5000:1 [17]. Il existe deux façons d'augmenter ce taux, soit en augmentant le pic de luminance, soit en améliorant l'état éteint du pixel (dark state) [16], [18]. La principale limitation de la technologie LCD réside dans l'état éteint, impacté par les fuites de lumière à travers les cristaux liquides [16]. Le besoin d'un taux de contraste élevé de l'ordre de 100 000 :1 est impératif pour obtenir une image à grande gamme dynamique (High Dynamic Range, HDR en anglais) permettant d'afficher une plus grande gamme de couleurs pour une application visiocasque RA. Enfin le temps de réponse des écrans LCD est limité par la réactivité des cristaux liquides au champ électrique, l'image affichée reste longtemps à l'écran provoquant un effet de flou. En résumé, les limitations de la technologie LCD, directement liées à leur structure et principe de fonctionnement, ne permettent pas de remplir tous les critères nécessaires à la fabrication de micro-écrans haute résolution.

#### I.4.2 Organic Light-Emitting Diodes (OLED)

La structure la plus simple d'une OLED se résume en une cathode, une anode et les couches organiques formant la LED, le tout protégé par une encapsulation (**Figure I-9**). Les porteurs injectés électriquement se recombinent au niveau des couches organiques provoquant une émission lumineuse. La lumière sort du côté de l'anode transparente, qui est faite d'oxyde d'étain et d'indium (ITO). La cathode quant à elle, est réfléchive et est généralement faite de métal tel que l'aluminium ou bien l'argent [19]. Plusieurs couches de transport sont ajoutées dans les structures OLED modernes afin d'améliorer

l'efficacité d'injection des porteurs (électrons et trous) [20]. La technologie OLED est la première technologie auto-émissive employée dans le marché commercial, permettant un taux de contraste très élevé avec un temps de réponse inférieur à la technologie LCD [17]. De plus, la technologie OLED permet d'avoir un rendu de couleur supérieur, allié à une architecture modulable permettant de modifier facilement leur design et d'obtenir une épaisseur d'écran en dessous de 1  $\mu\text{m}$  (sans substrat), bien plus fine qu'un écran LCD [17].



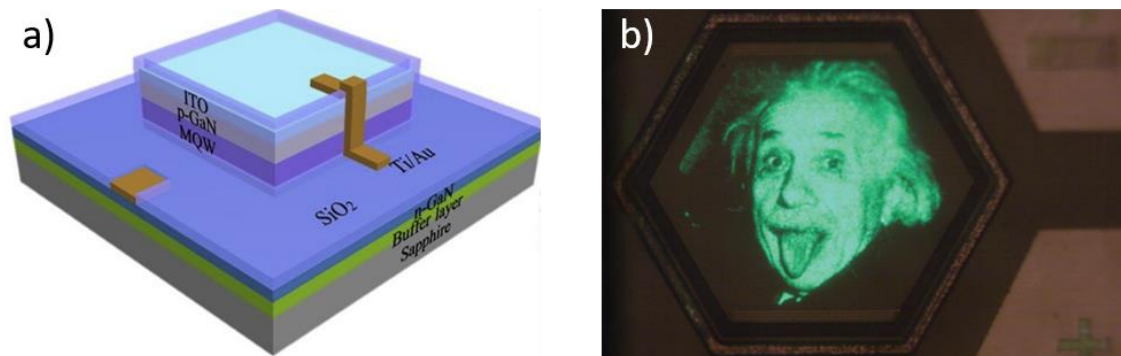
**Figure I-9 :** Structure conventionnelle d'un écran OLED (gauche) et exemple d'un micro-écran OLED développé par la société Microoled sur une technologie de Thomson et du CEA-LETI (droite).

Malgré tous ses avantages par rapport à la technologie LCD, la technologie OLED souffre tout de même de plusieurs défauts tels qu'une faible stabilité thermique et une fragilité accrue face à l'humidité et l'oxygène nécessitant un procédé d'encapsulation rigoureux [21] rendant son coût de production plus élevé par rapport à celui des LCDs [22]. La brillance offerte par les écrans OLEDs est également faible et le maximum d'intensité émise par les OLEDs décroît au cours du temps. Cette décroissance varie en fonction de la densité de courant : une OLED ne tient que 100 h avec  $80 \text{ mA cm}^{-2}$  rendant ce type d'écran inutilisable pour des applications RA en extérieur [17]. En conclusion, la technologie OLED a ouvert la porte à une nouvelle architecture auto-émissive, mais les défauts liés à ses propriétés physico-chimiques restent la contrainte majeure pour une utilisation RA.

### 1.4.3 Micro-Light-Emitting Diodes (micro-LED)

Il est clair qu'en lisant les deux précédentes parties, l'avantage de la technologie LCD réside dans l'efficacité énergétique de sa source (LED inorganique) et que pour la technologie OLED celui-ci est dans la simplicité de son architecture auto-émissive. La technologie micro-LED permet de fusionner les avantages des précédentes technologies LCD et OLED, alliant une architecture simple avec des matériaux inorganiques efficaces tout en étant auto-émissive. Les micro-LEDs sont des LEDs de dimensions micrométriques dont la taille limite n'est pas encore définie dans la littérature [23], [24], mais il est admis généralement que la taille d'une micro-LED est inférieure à  $100 \mu\text{m}$  [25]. La structure typique d'une micro-LED est constituée d'une région active formée par des multipuits quantiques (MQW, multiple quantum wells) entourée de couches de transport dopées n et p, sur lesquelles sont

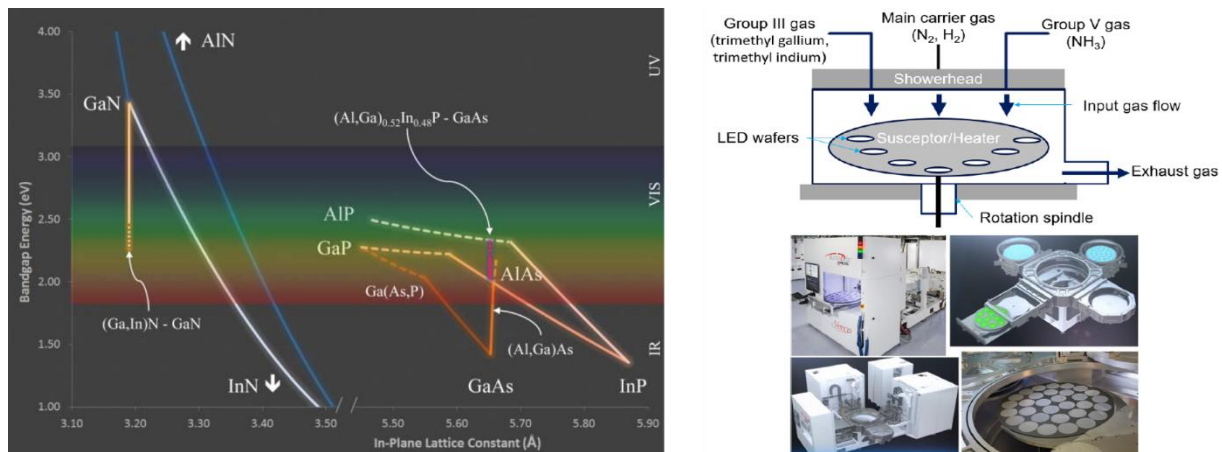
déposées une cathode et une anode respectivement (**Figure I-10-a**). Les électrodes peuvent être transparentes à base d'ITO par exemple ou constituées de plusieurs couches de métaux (Au, Ti, Pt etc...).



**Figure I-10** : (a) Structure typique d'une micro-LED GaN, (b) Micro-écran Mojo (0,48 mm) [26].

Les performances de la technologie micro-LED dépassent théoriquement celles des LCDs et OLEDs sur tous les aspects : brillance, résolution, temps de réponse, temps de vie et taux de contraste (**Tableau I-1**). La brillance des micro-LEDs est de deux ordres de grandeur plus élevée que celle des OLEDs et LCDs, à l'instar des micro-écrans micro-LED de chez JBD (Jade Bird Display) atteignant 2 millions  $\text{cd.m}^{-2}$  [27]. Des écrans avec une très haute résolution de 5000 PPP ont déjà été présentés [28], [29] dont Mojo qui a fait la démonstration d'un micro-écran micro-LED monochrome atteignant 14 000 PPP (**Figure I-10-b**) bien plus résolu que les micro-écrans commerciaux LCD et OLED [26]. De plus, comme les OLEDs, les micro-LEDs sont auto-émissives, ce qui veut dire qu'elles présentent un état éteint (dark state) aussi bon que celui des OLEDs conjugué avec une meilleure brillance, donnant un taux de contraste très élevé [30]. Enfin le temps de réponse des micro-LEDs est de l'ordre de la nanoseconde grâce à la haute mobilité des électrons dans les semi-conducteurs inorganiques utilisés.

Les alliages de semi-conducteurs d'intérêt sont principalement issus des colonnes III et V du tableau périodique des éléments (matériaux III-V). La croissance de ces matériaux se fait à haute température, de ce fait, ils sont très stables à température ambiante, permettant aux micro-LEDs d'opérer sur une large gamme de température (-100 à 120°C) avec un temps de vie excédant les 100 000 h. La figure ci-dessous représente les alliages semi-conducteurs III-V utilisés dans la fabrication de micro-LEDs en fonction de leur longueur d'onde d'émission :



**Figure I-11** : Alliages semi-conducteurs III-V (gauche) [31], Exemple d'un bâti de croissance MOCVD (droite) [32].

Les semi-conducteurs III-V utilisés dans les micro-LEDs sont majoritairement à gap direct, propriété nécessaire pour une émission optoélectronique efficace. Leur croissance se fait par épitaxie qui se décline selon plusieurs méthodes : en phase vapeur, en phase liquide, ou en phase solide. L'épitaxie en phase solide est souvent utilisée pour de la recristallisation, tandis que l'épitaxie en phase liquide présente plusieurs désavantages, par exemple certains alliages ne peuvent pas être déposés par cette technique contrairement à l'épitaxie en phase vapeur [33]. L'épitaxie en phase vapeur est donc la méthode la plus adaptée et se décline en plusieurs techniques, MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition), MBE (Molecular Beam Epitaxy) et HVPE (Hybride Vapor Phase Epitaxy). La MOCVD est la technique la plus répandue dans l'industrie et la recherche, car elle permet d'effectuer des épitaxies à basse pression avec une vitesse de croissance élevée, là où la MBE nécessite un vide très poussé avec des vitesses de croissance très lentes. Les avantages de la MOCVD résident dans la possibilité de croître la plupart des semi-conducteur III-V, et offre la possibilité de déposer de fines couches avec des jonctions bien séparées, contrairement à la HVPE qui n'est pas adaptée pour croître des couches fines mais plus pour la croissance de substrats [34]. Le développement de la MOCVD et la combinaison d'alliages à base de Ga, As, Al, In et P a permis de couvrir toutes les longueurs d'onde du spectre visible. Notre étude est essentiellement axée sur les micro-LEDs utilisant des semi-conducteurs émettant dans le rouge, de ce fait, nous allons brièvement présenter les principaux systèmes émettant dans cette gamme de longueurs d'onde.

#### I.4.3.a Système AlGaAs

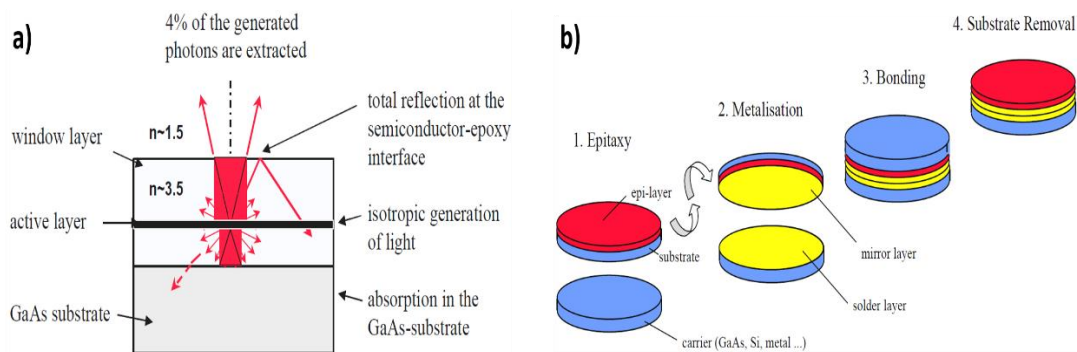
Le système  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  est l'un des premiers systèmes fiables pour des applications LED haute brillance [35]. L'AlGaAs est cru en accord de maille sur substrat GaAs et cela est possible sur toute la fraction molaire d'aluminium grâce à un rayon atomique similaire entre l'atome d'aluminium (1,82 Å) et de gallium (1,81 Å), permettant leur interchangeabilité sans modifier le paramètre de maille (**Figure I-11**). L'AlGaAs est employé pour couvrir des longueurs d'onde allant de l'infrarouge (GaAs, 870 nm) au rouge ( $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{As}$ , 621 nm). La frontière gap direct-indirect intervient à la longueur d'onde



621 nm ( $x < 0,45$ ), en-dessous de cette longueur d'onde, l'efficacité radiative de l'AlGaAs devient très basse. En terme de « fiabilité », la forte teneur en aluminium induit une oxydation et corrosion, ce qui diminue le temps de vie des dispositifs. Dellesasse et al. [36] ont montré qu'une structure AlGaAs/GaAs se dégrade par hydrolyse, et après une longue exposition à une atmosphère normale des fissures et des craquelures apparaissent, le rendant vulnérable pour des utilisations extérieures. Cette limitation et l'impossibilité d'avoir des longueurs d'onde plus courtes rendent ce système moins compétitif face à d'autres alliages tels que l'AlGaInP.

#### I.4.3.b Système AlGaInP

Tout comme l'AlGaAs, l'épitaxie  $(Al_xGa_{1-x})_{0,52}In_{0,48}P$  se fait en accord de maille sur substrat GaAs pour une fraction molaire à 52 % ( $Ga_{0,52}In_{0,48}P$ ). De même que pour l'AlGaAs, la substitution d'atomes d'aluminium et de gallium est permise, permettant d'obtenir des longueurs d'onde d'émission allant du rouge ( $Ga_{0,52}In_{0,48}P$  650nm) au jaune ( $(Al_{0,53}Ga_{0,47})_{0,52}In_{0,48}P$ ). Mais contrairement à l'AlGaAs, le système AlGaInP contient moins d'aluminium et présente donc une meilleure fiabilité avec une gamme de longueurs d'onde visibles plus large (de 650 nm à 580 nm) [37], [38]. Ces avantages et la possibilité de le croître par MOCVD, ont poussé la communauté à mettre un effort considérable dans le développement de ce système pour remplacer l'AlGaAs.



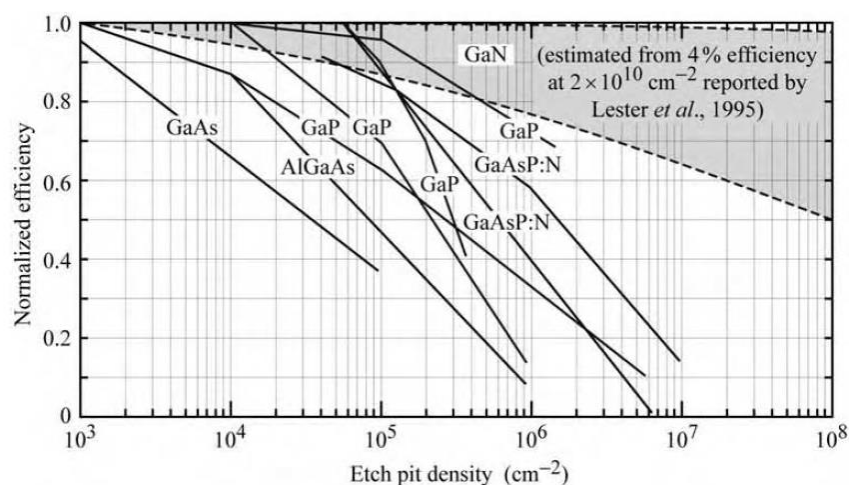
**Figure I-12 :** (a) Piégeage de la lumière par réflexion totale interne et absorption du substrat GaAs, (b) Report d'une épitaxie par collage métallique [39].

Développé d'abord pour des applications laser, les premières études sur l'AlGaInP pour des applications LED commencèrent au début des années 1990. La première problématique sur laquelle le travail de recherche a été mené était axée sur l'amélioration de l'injection du courant et de l'extraction lumineuse (**Figure I-12-a**). Plusieurs solutions ont été proposées, telles l'utilisation d'une couche épaisse et transparente de GaP ou d'AlGaAs sur le sommet de l'épitaxie afin d'injecter le courant depuis le haut de l'épitaxie de manière homogène à travers la région active pour maximiser la génération de lumière, tout en améliorant l'extraction de la lumière [40]. L'autre solution, était de supprimer le substrat absorbant GaAs. A cette fin, l'épitaxie est reportée et collée sur un autre substrat (GaAs, Si, Ge) en utilisant une couche de collage réfléchive métallique [41], le substrat de croissance est par la suite supprimé par voie mécanique et/ou chimique. La couche métallique sert alors d'électrode et de

réflecteur. Cette approche était particulièrement utilisée par Osram Opto Semiconductors (**Figure I-12-b**) et c'est l'une des plus utilisée dans la fabrication de LEDs AlGaInP actuellement.

### I.4.3.c Système GaN

Ce n'est qu'à la fin des années 1980 et début 1990 que le développement du GaN connut un premier impact sur l'industrie des semi-conducteurs, grâce à deux avancées effectuées au Japon. La première est une démonstration d'une couche GaN crue par MOCVD sur substrat saphir incluant une couche buffer [42]. La seconde est une méthode impliquant un recuit thermique pour former une couche p-GaN dont les dopants Mg sont proprement activés [43]. Malgré ces avancées, pour des applications optoélectroniques la densité de dislocations reste élevée due au fort désaccord de maille avec le substrat saphir. Mais contrairement aux autres semi-conducteurs III-V, la couche InGaN servant de zone active est moins sensible aux dislocations [44]. Les systèmes conventionnels III-V tels que l'AlGaAs ou l'AlGaInP sont complètement éteints (quenching) pour un taux de dislocation de  $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  ou plus alors que l'InGaN présente de bonnes performances pour un taux de dislocations compris entre  $1 \times 10^8 - 1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  (**Figure I-13**), et cela en grande partie grâce à une faible longueur de diffusion des porteurs dans ce matériau [45]. Ceci accéléra son développement et permit la fabrication de LEDs GaN émettant sur une large gamme de longueurs d'onde.



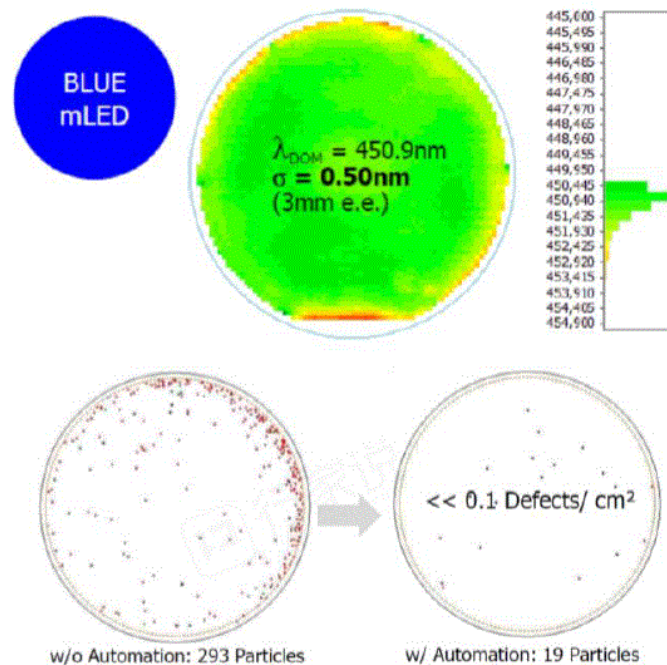
**Figure I-13** : Dépendance de l'efficacité radiative en fonction de la densité de dislocation [31].

En effet, l'autre avantage du système GaN réside dans la possibilité de moduler sa longueur d'onde d'émission sur une large gamme du spectre visible et UV, en variant le pourcentage d'indium et de gallium dans la région active composée de puits quantiques. Le GaN et l'InN sont caractérisés par une bande interdite de 3,4 eV et de 0,7 eV respectivement, l'alliage  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  couvre théoriquement tout le spectre visible [46], [47]. L'émission dans le rouge est donc théoriquement possible avec ce système, mais requiert une couche active avec au moins 40 % d'indium, or la faible miscibilité de l'indium dans le GaN couplée à une forte contrainte (due au désaccord de maille) qui s'accroît avec l'augmentation du taux d'indium, complique l'obtention d'un tel alliage. Nous aborderons cette

problématique en détail dans un chapitre dédié où nous présenterons les différentes solutions qui ont été développées pour arriver à émettre dans le rouge avec de l'InGaN dont la technologie InGaNOS sur laquelle nous avons mené des études.

#### I.4.4 Micro-écrans à base de micro-LEDs : conception, acteurs industriels et marché

La réalisation d'un micro-écran à micro-LEDs doit être considérée comme un système dont chaque étape interagit avec l'autre, de la première étape (épitaxie) jusqu'au produit final (micro-écran). L'épitaxie comme nous l'avons vu dans la partie précédente peut se faire sur des substrats traditionnels, à l'image du GaN sur saphir ou bien AlGaInP sur GaAs. Le substrat utilisé influencera toutes les étapes qui viendront par la suite, par exemple dans le cas d'une épitaxie sur substrat silicium cela permet de réduire les coûts de production et de profiter du savoir-faire technologique acquis dans la filière silicium.



**Figure I-14 :** Exemple de dispersion de la longueur d'onde d'émission et des défauts particuliers à l'échelle d'un wafer [48].

Après l'étape d'épitaxie vient l'étape d'inspection de la contamination particulaire et de l'uniformité de la longueur d'onde afin de vérifier le degré de dispersion à l'échelle du wafer par différentes techniques comme la diffusion de lumière rasante ou la photoluminescence (**Figure I-14**). L'étape suivante consiste à choisir une structure de micro-LED. Trois type de structures ont été développées : latérale, flip-chip (puce retournée) et verticale ayant chacune leur spécificité et qui sont représentées dans la figure ci-dessous :



Figure I-15 : Représentation simplifiée des différentes structures micro-LED [49].

La structure latérale est l'une des approches les plus utilisées pour des applications basse puissance et éclairage. Les contacts électriques sont du même côté mais pas sur le même plan, ainsi le câblage se fait par la technique du wire bonding qui permet de souder par ultrasons des fils d'environ 20  $\mu\text{m}$  de diamètre entre le composant et le boîtier. En conséquence, les LEDs de cette structure ont une taille dépassant 200  $\mu\text{m}$  et la topologie du composant ne permet pas de le connecter directement au circuit électronique contrairement aux structures flip-chip et verticale. La structure la plus adaptée pour une application haute résolution est la verticale. Cette dernière est moins coûteuse que la structure flip-chip car elle nécessite moins d'étapes technologiques. Elle implique un report de l'épitaxie à l'aide d'un collage métallique servant d'électrode, à l'image du procédé Osram décrit dans la partie précédente. Après avoir choisi l'épitaxie et la structure micro-LED, l'étape suivante consiste à définir la méthode d'assemblage employée, et ceci dépendra du produit final (Figure I-16).

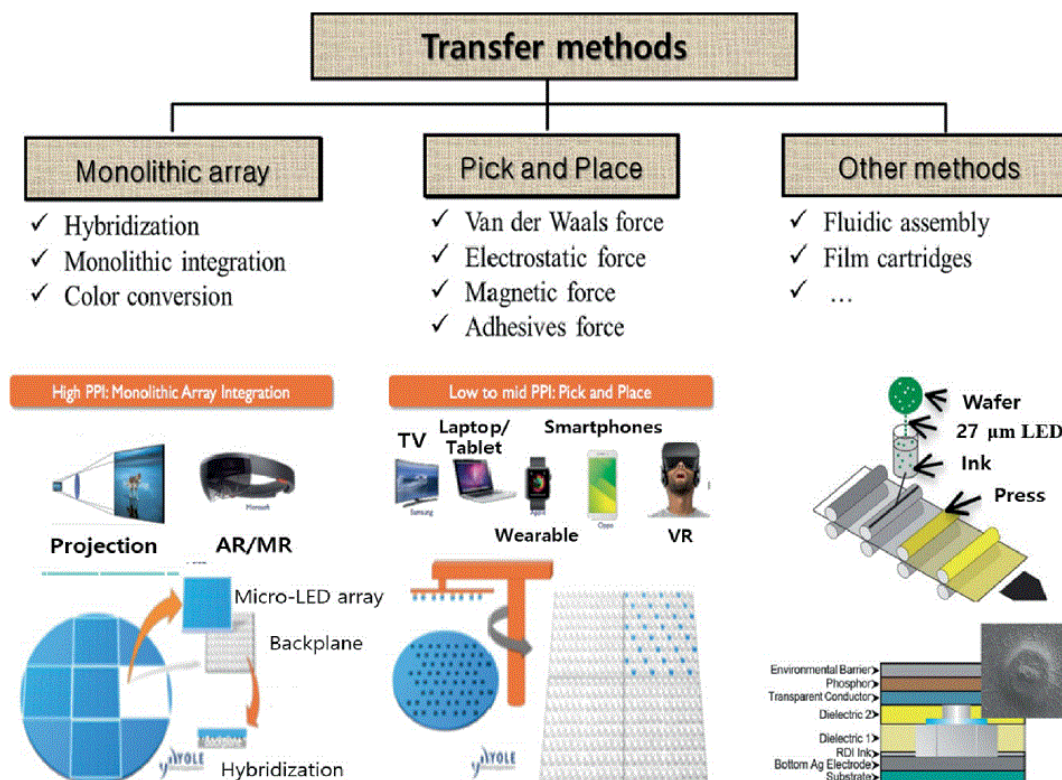
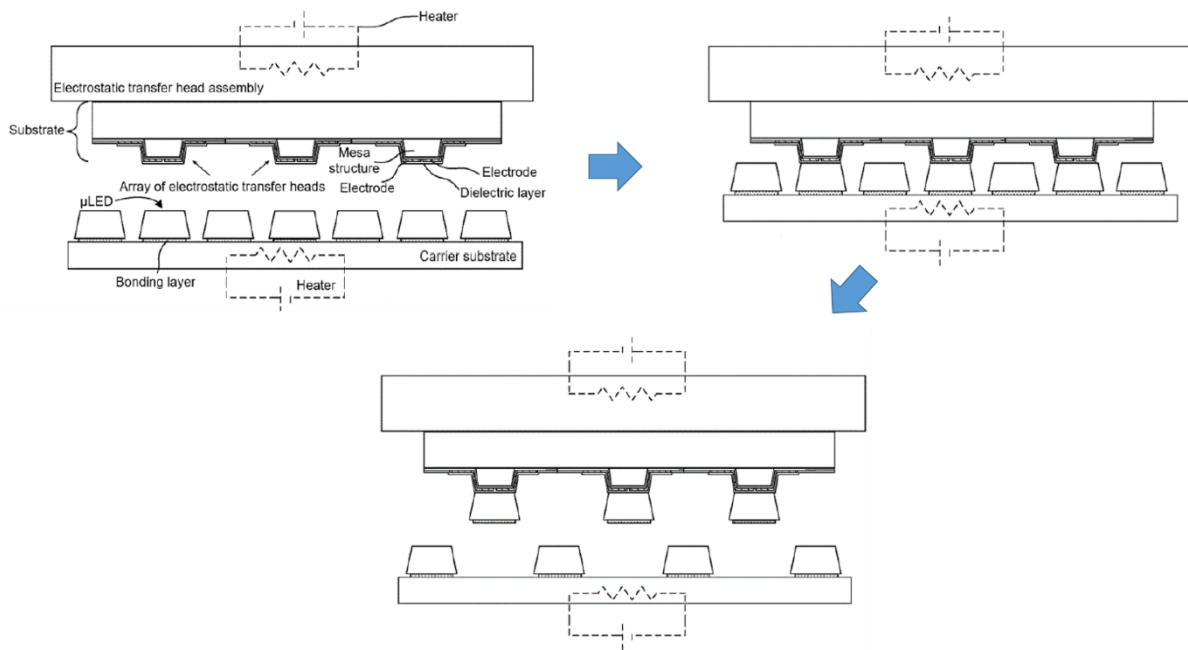


Figure I-16 : Classification et exemple de méthodes d'assemblage et de transfert [11].

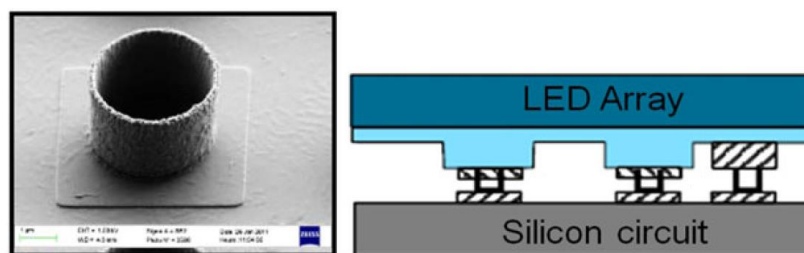
Si le produit final ne nécessite pas de haute résolution (RV, smartphone, téléviseur), l'approche pick and place est préférée, elle implique l'utilisation d'une tête de transfert pour soulever le dispositif

via une force physique spécifique (électrostatique, magnétique, etc.) et venir le placer sur un support. Cette procédure donne son nom à la méthode (**Figure I-17**). L'avantage de cette approche est la possibilité de fabriquer un écran RVB puisque le transfert des micro-LEDs se faisant individuellement on peut mixer différentes épitaxies. Cependant cette approche n'est pas adaptée pour des applications très haute résolution de type RA (**Figure I-16**), en raison du manque de précision pour transférer et placer les micro-LEDs.



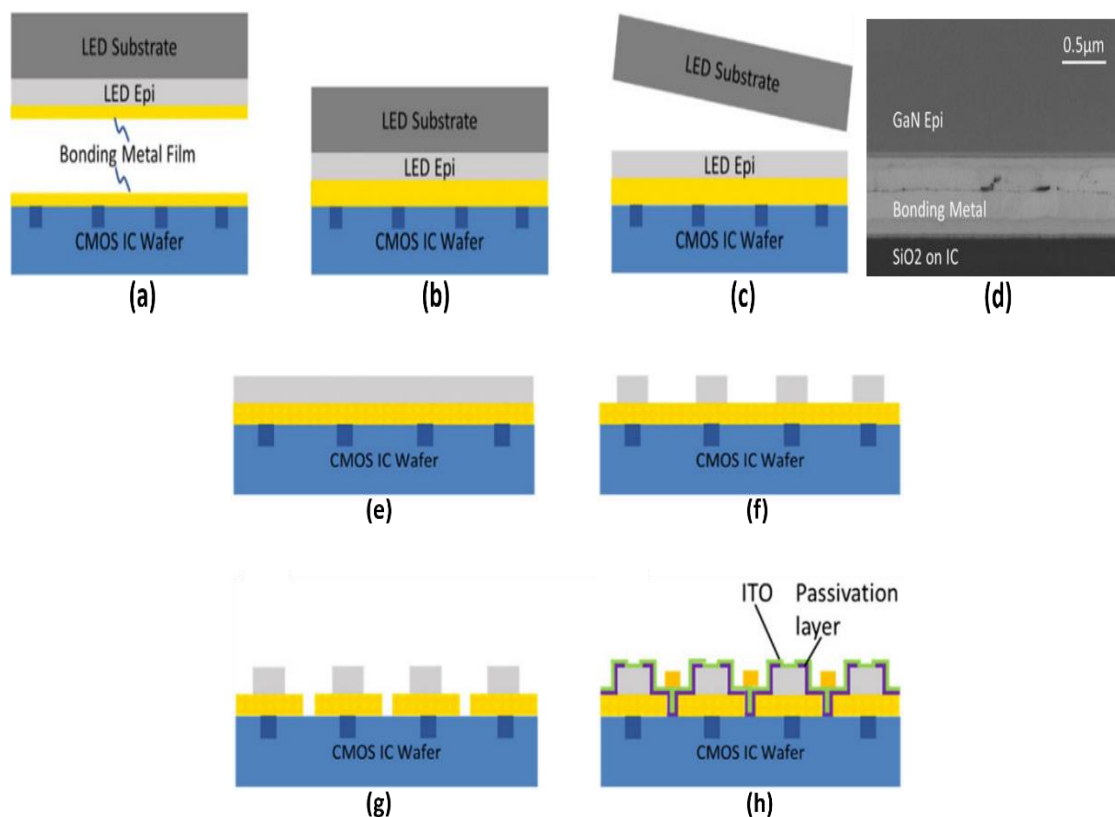
**Figure I-17** : Exemple pick and place par force électrostatique (Apple) [50].

Dans ce cas, l'approche monolithique est privilégiée pour atteindre une très haute résolution. Cette approche est divisée en deux catégories majeures. Dans la première nommée hybridation, les micro-LEDs sont déjà fabriquées et sont ensuite transférées collectivement puis leurs contacts électriques sont alignés avec celui du circuit électrique et enfin collés [51]. La seconde est appelée intégration monolithique et consiste en la fabrication des dispositifs micro-LEDs directement sur le circuit électrique (par exemple TFT ou CMOS). Cela permet d'éviter les problèmes d'alignement de l'approche pick and place et de l'hybridation.



**Figure I-18** : Exemple d'approche monolithique par hybridation développée par le CEA-LETI : micro-tube réalisé sur circuit CMOS (gauche), schéma de la matrice micro-LED connectée au circuit CMOS par des micro-tubes (droite)

Dans le cas idéal, la meilleure approche pour construire un micro-écran pour une application RA serait une épitaxie InGaN RVB sur substrat Si, en structure verticale avec une approche monolithique sur circuit CMOS. Cependant ce scénario reste encore un cas idéal, car l'épitaxie InGaN sur Si n'est maîtrisée que par très peu de compagnies, et l'AlGaInP est encore très utilisé pour les longueurs d'onde rouges car les technologies InGaN émettant dans le rouge ne sont pas encore matures et présentent une efficacité quantique externe (EQE) très basse ainsi qu'un décalage vers le bleu à haute densité de courant. Dans ce qui suit nous allons décrire un procédé d'intégration pour obtenir des micro-LEDs en structure verticale par voie monolithique utilisée par plusieurs industriels et organismes de recherche comme le CEA-LETI (**Figure I-18**). Nous détaillerons le procédé développé par JBD (Jade Bird Displays) qui nous permettra de nous familiariser avec certains termes techniques qui seront repris durant notre étude. Dans la figure ci-dessous sont représentées les différentes étapes suivies [52] :



**Figure I-19** : Schéma illustrant le procédé monolithique développé par JBD : (a) Dépôt métal de collage et report de l'épitaxie sur le wafer CMOS ; (b) Collage et (c) Suppression du substrat d'épitaxie ; (d) Image MEB en coupe de l'interface de collage ; (e) Epitaxie sur wafer CMOS ; (f) Etape MESA ; (g) Isolation pixel ; (h) Passivation et dépôt contact cathode.

La première étape consiste à déposer un métal réfléchissant sur la couche p d'une épitaxie GaN (sur saphir) ou AlGaInP (sur GaAs), ce métal servira d'anode et aussi de couche de collage moléculaire pour le report de l'épitaxie sur le circuit d'adressage CMOS (**Figure I-19-a** et **Figure I-19-b**). Après report, le substrat de l'épitaxie est ensuite enlevé par LLO (Laser Lift Off) dans le cas du saphir (épitaxie GaN) ou bien par polissage mécanique et/ou gravure chimique dans le cas du GaAs (épitaxie GaAs) (**Figure I-19-c**). L'étape suivante est la formation des pixels qu'on appelle étape MESA, les contours des pixels

sont définis par gravure plasma tout en étant alignés sur les connexions du circuit CMOS (**Figure I-19-f**).

Le contact p anode des micro-LEDs est ensuite singularisé en le gravant (**Figure I-19-g**), suivi d'un dépôt de passivation d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) qui servira d'isolation électrique entre le contact p et le contact n ITO (**Figure I-19-h**). Ce dernier est déposé après l'ouverture de la couche de passivation et fait office de cathode commune (**Figure I-19-h**). Avec ce procédé, l'espacement obtenu entre chaque micro-LED, appelé pas (pitch en anglais) est de  $20\ \mu\text{m}$  pour une taille de micro-LED circulaire de  $6\ \mu\text{m}$ .



**Figure I-20** Micro-écrans monochromes basés sur le procédé monolithique développé par JBD.

Les micro-écrans monochromes obtenus avec cette approche sont représentés sur la **Figure I-20**. Il est possible de les combiner pour obtenir une image en couleur simulant un micro-écran RVB [52]. L'autre solution pour obtenir un micro-écran RVB avec l'approche monolithique serait d'intégrer la conversion de couleur par le biais de quantum dots (QDs) ou de phosphores en utilisant une micro-LED bleue ou UV (ultraviolet) comme source. Dans ce cas, les quantum dots sont préférés car plus adaptés à la miniaturisation contrairement au phosphore limité par la taille de ses particules [53], [54]. Des recherches actives sont en cours pour fusionner les technologies micro-LED et QD [55].

Plusieurs acteurs industriels déjà présents dans le marché des écrans traditionnels sont en train de développer la technologie micro-LED et leurs procédés de transfert et d'assemblage (**Figure I-21-a**). Mais depuis que Apple a acquis LuxVue pour produire des micro-écrans en 2014, l'intérêt des micro-LEDs n'a cessé de croître. Apple est suivi par Oculus (détenu par Facebook désormais META) et qui a racheté la société InfiniLED en 2016 et s'est associé 2020 avec Plessey pour développer des micro-écrans pour la réalité augmentée.

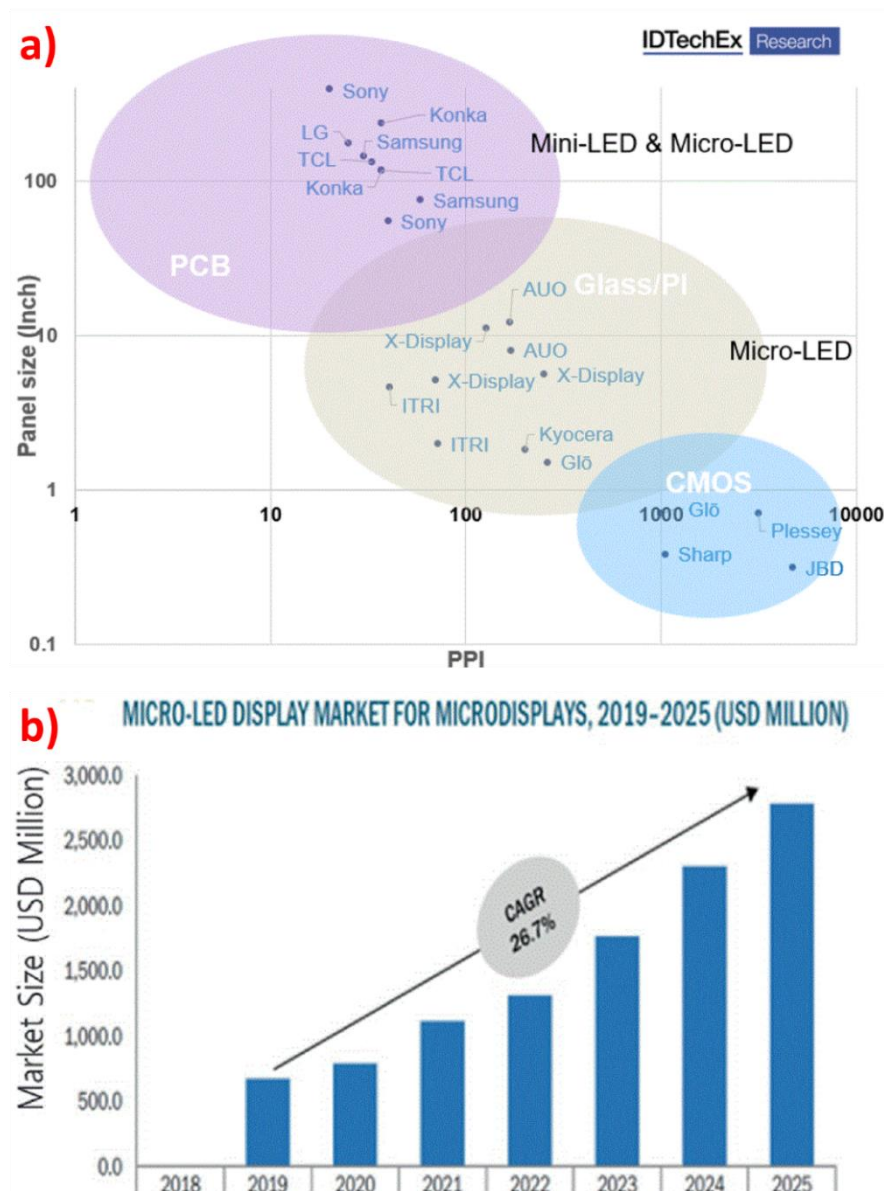


Figure I-21 : a) Acteurs industriels, résolution et taille de pixel, b) Prévision d'évolution du marché des micro-LEDs [56].

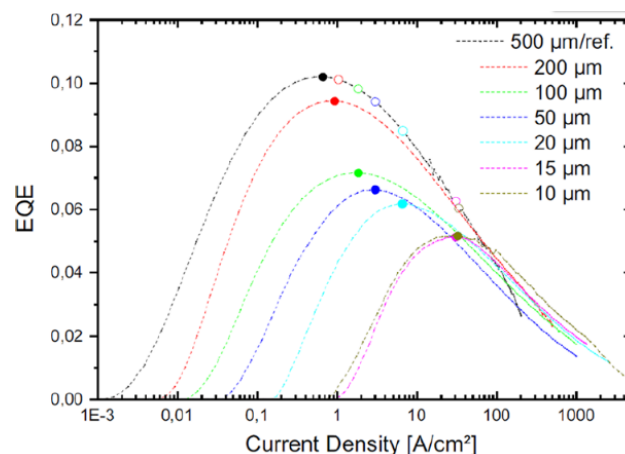
Une technologie micro-LED mature permettrait d'ouvrir un marché évalué à plusieurs milliards de dollars (Figure I-21-b) réparti sur plusieurs applications incluant les écrans, ainsi que les communications à faible distance (VLC), la bioélectronique et les capteurs [57]–[60]. Mais plusieurs problématiques restent encore à traiter, dont la principale qui sera abordée dans le paragraphe suivant.

### I.5 Problématique et présentation de la thèse

L'un des désavantages actuels des micro-LEDs reste leur coût de production bien plus haut que celui des LCD, car la technologie micro-LED est toujours en cours de maturation. L'amélioration des procédés de transfert et d'assemblage et la miniaturisation des micro-LEDs, permettra entre autre d'accroître la résolution des micro-écrans mais aussi d'abaisser le coût de production des micro-LEDs, puisque cela permettra de produire plus de micro-LEDs sur un seul wafer. Cependant la miniaturisation



est l'une des problématiques principales des micro-LEDs. L'utilisation de gravure plasma pour former les pixels de micro-LEDs induit des défauts de surface (lacunes, liaisons pendantes etc..). Ces défauts de surface ont un impact négatif sur les performances optoélectroniques des micro-LEDs, diminuant le rendement de ces dernières et accentuant le courant de fuite [61]. De plus, l'impact de ces défauts devient plus important avec la miniaturisation des micro-LEDs. La première étude traitant de ce sujet date de 2012 [62], où il est montré que les micro-LEDs peuvent atteindre des densités de courant plus élevées par rapport aux LEDs de grande taille, mais le pic de rendement EQE diminue avec la miniaturisation, et la densité de courant nécessaire à injecter pour atteindre ce pic augmente [62] (**Figure I-22**), mettant en évidence le lien direct entre miniaturisation et augmentation des défauts type Shockley-Read-Hall (SRH). D'autres études sont parues ultérieurement [63]–[65], confirmant ces résultats, dont celle d'Olivier et al.[64] où il est montré que l'impact des défauts SRH augmente avec le rapport périmètre/surface. Ce constat suggère que ces défauts se situent sur les bords des micro-LEDs. Ils agissent comme des centres de recombinaisons non-radiatifs et sont appelés depuis défauts de bord (sidewall defects), la majorité de ces recombinaisons non-radiatives se produisent au niveau du flanc de la région active MQW [66].



**Figure I-22** : EQE expérimental pour différentes tailles de micro-LEDs, les cercles remplis représentent le maximum expérimental, les cercles vides représentent le maximum théorique [63].

Au début de cette thèse (en 2018), la majorité des études traitant de l'impact de la miniaturisation étaient faites sur micro-LEDs GaN/InGaN d'émission bleue, à l'exception d'un seul article de Royo et al. [67], où les auteurs observent une diminution de l'EQE en fonction de la taille sur des LEDs à cavité résonnante RCLÉDs AlGaInP. Après 2018, des articles sont parus faisant le même constat sur micro-LEDs AlGaInP [68], [69]. Cependant, la majorité de ces publications étudient l'impact de la miniaturisation des micro-LEDs à l'étape finale de leur conception par des mesures électro-optiques I-V-L (courant-tension-luminance) pour calculer l'EQE, or à cette étape, d'autres paramètres qui dépendent aussi de la miniaturisation peuvent influencer l'évaluation de l'EQE des micro-LEDs, tels que la qualité des contacts électriques (spreading) ou bien l'extraction lumineuse [70], [71]. A partir de ces constats, nous montrerons qu'il est possible d'étudier l'impact de la miniaturisation et des défauts

de bord ainsi que leur passivation directement à l'étape MESA pour s'affranchir dans un premier temps des problèmes d'intégration. Notre étude s'est donné aussi comme objectif de comprendre les spécificités et l'impact de la miniaturisation sur les micro-LEDs rouges principalement basées sur le système AlGaInP dont les propriétés physiques telles que la longueur de diffusion des porteurs et la vitesse de recombinaison surfacique sont différentes de celles du GaN/InGaN. Les micro-LEDs InGaN émettant dans le rouge seront aussi caractérisées en plus de celles en AlGaInP. Cette thèse sera orientée davantage sur l'exploration et la corrélation de plusieurs techniques de caractérisation à température ambiante et cryogénique. Les études menées au cours de cette thèse sont structurées en 4 chapitres.

- Le chapitre 2 servira de rappels théoriques sur la jonction PN, et les principales techniques de caractérisation utilisées durant notre étude.
- Dans le chapitre 3, l'impact de la miniaturisation sur les micro-LEDs rouges sera étudié, à l'étape MESA et par différentes caractérisations optiques. Nous présenterons une nouvelle méthodologie de caractérisation basée sur les cartographies par cathodoluminescence à différentes températures. Des tests de passivation par sulfuration dont l'impact est évalué par cette méthodologie seront présentés.
- Dans le chapitre 4, deux types de dispositifs micro-LED AlGaInP seront étudiés par caractérisations électriques. Nous montrerons que le spreading des contacts électriques peut fortement influencer la valeur de l'EQE, justifiant par là-même l'intérêt de l'étude précédente centrée sur l'étape MESA. Nous présenterons l'une des premières études portées sur la caractérisation I-V-L en fonction de la température sur micro-LED AlGaInP. Dans ce chapitre, nous présenterons aussi des résultats de DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) corrélés avec de la holographie électronique et des simulations de structure de bande afin de préciser l'identification énergétique des défauts présents dans les micro-LEDs et leur répartition spatiale.
- Enfin dans le chapitre 5, une brève étude sur des micro-LEDs rouges InGaN de technologie InGaNOS sera présentée. Tout comme sur micro-LEDs AlGaInP, cette étude englobera des caractérisations électro-optiques sur des dispositifs InGaNOS.

## **I.6 Conclusion**

La micro-LED est une technologie prometteuse, héritant d'un savoir-faire déjà acquis en technologie LED de grande taille. Cette technologie est la candidate idéale de par sa compacité et sa luminance pour des applications de type micro-écran. Un état de l'art des technologies micro-écran déjà existantes a été présenté, nous avons comparé le potentiel des micro-LEDs avec ces technologies et

décrit les étapes de conception d'un micro-écran à base de micro-LEDs. Nous avons vu que la majorité des études publiées sur les micro-LEDs sont axées sur la technologie GaN/InGaN bleue et en grande partie traitée expérimentalement par mesures I-V-L à un stade aval de fabrication. Les trois principaux objectifs de cette thèse seront l'exploration de nouvelles méthodologies de caractérisation et le couplage de techniques appliquées aux micro-LEDs à différentes étapes de l'intégration (MESA et dispositif final), l'étude des caractéristiques des micro-LEDs AlGaInP et l'impact de la miniaturisation sur leur rendement et enfin la caractérisation du système GaN/InGaN émettant dans le rouge.

## Chapitre II

### *Rappel théorique sur la jonction PN et les techniques de caractérisation*

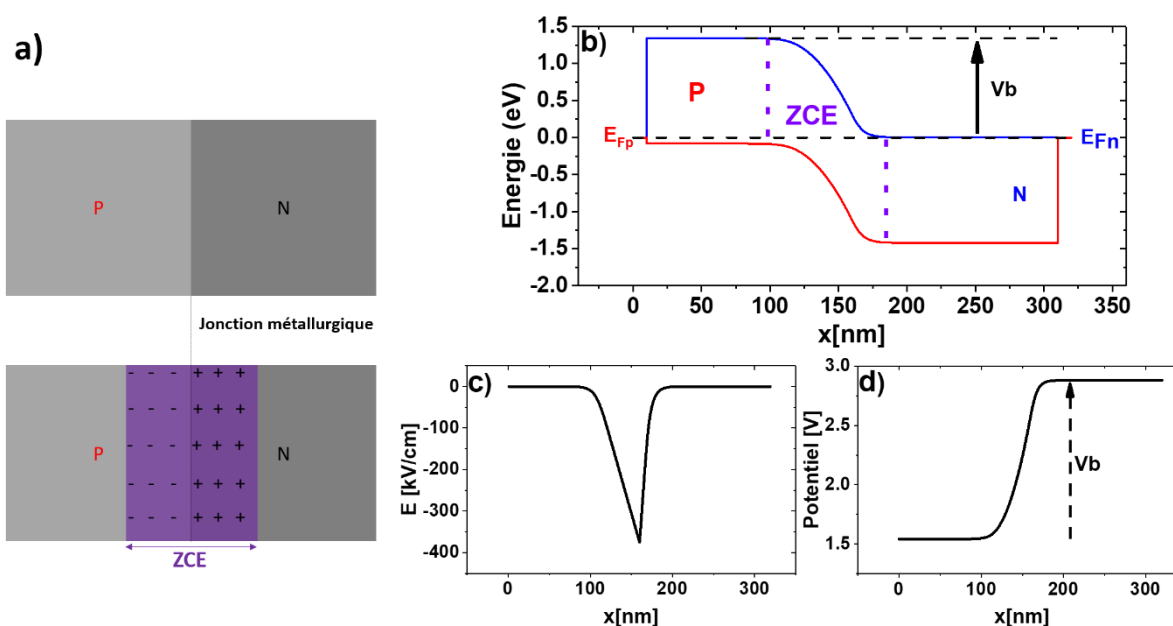
## II.1 Introduction

Dans la première partie de ce chapitre nous ferons un rappel de quelques notions fondamentales de la diode PN qui serviront par la suite à décrire le fonctionnement d'une LED. Puis nous présenterons les principales techniques de caractérisation que nous avons utilisées dans notre étude pour caractériser nos dispositifs. Ces caractérisations ont été conduites au CEA-LETI sur la plateforme de nanocaractérisation (PFNC).

## II.2 La diode PN

### II.2.1 Description de la jonction PN

Afin de comprendre comment fonctionne une LED, nous devons tout d'abord définir la jonction PN. La diode ou jonction PN est une juxtaposition de deux semi-conducteurs, l'un étant dopé n et l'autre dopé p. Leur mise en contact entraîne un phénomène de diffusion des porteurs libres : les électrons majoritaires dans la région n diffusent vers la région p où ils sont minoritaires, et les trous majoritaires du côté p diffusent vers la région n.



**Figure II-1** : a) Jonction PN avant et après contact ( $N_d = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_a = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), b) Simulation du diagramme de bande d'une jonction PN GaAs par NextNano, c) Champ électrique de la ZCE, d) Potentiel de la ZCE

Cette diffusion croisée des deux types de charge entraîne leur recombinaison : il en résulte une zone de déplétion en charges libres appelée Zone de Charge d'Espace (ZCE, **Figure II-1-a**). Elle résulte de la présence de charges fixes (donneurs et accepteurs ionisés) qui ne sont plus compensées par celles des porteurs libres. Le potentiel  $V_b$  de la ZCE est équivalent à la différence entre le niveau de Fermi côté n et côté p [72]:

$$E_F^N - E_F^P = qV_b = kT \ln\left(\frac{N_a}{n_i}\right) + kT \ln\left(\frac{N_d}{n_i}\right) = kT \ln\left(\frac{N_a N_d}{n_i^2}\right) \quad (1)$$

Ce qui nous donne :

$$V_b = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_a N_d}{n_i^2}\right) \quad (2)$$

Le champ électrique issu du potentiel créé s'oppose à la diffusion des électrons vers le côté p et des trous vers le côté n. En supposant une déplétion totale en porteurs libres dans la ZCE, la densité de charge  $\rho$  du côté n et du côté p est respectivement  $qN_d$  et  $-qN_a$ . L'expression du champ électrique peut être calculée analytiquement à partir de l'équation de Poisson. En intégrant cette équation, on remonte au champ électrique :

$-xp < x < 0$  (zone de charge d'espace p)

$$E(x) = -\frac{q}{\epsilon_s} N_a (x + xp) \quad (3)$$

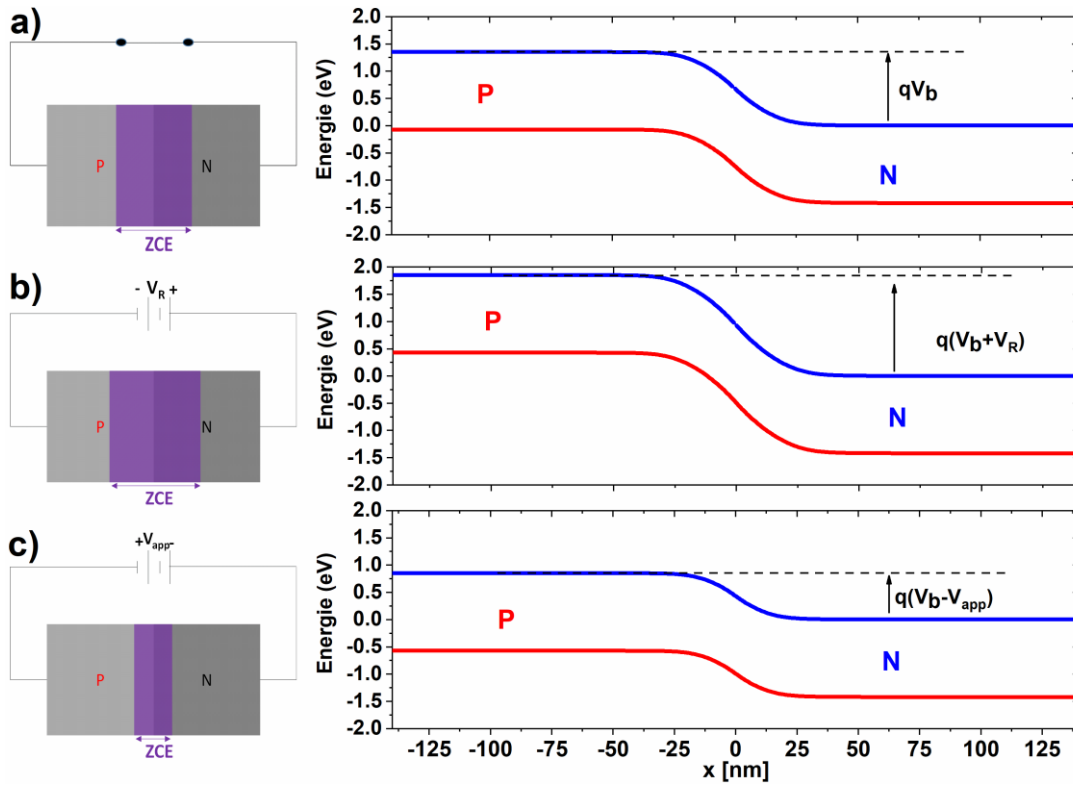
$0 < x < xn$  (zone de charge d'espace n)

$$E(x) = -\frac{q}{\epsilon_s} N_d (xn - x) \quad (4)$$

La charge électrique dans les régions p et n est supposée neutre, le champ électrique dans ces régions est nul, et celles-ci sont dites régions quasi-neutres. Une simulation de jonction PN à base de GaAs est donnée comme exemple sur la **Figure II-1-b**. La largeur de la ZCE souvent notée  $W$  est modélisée par la formule ci-dessous :

$$W = \left\{ \frac{2\epsilon_s V_b}{q} \left[ \frac{N_a + N_d}{N_a N_d} \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Une polarisation inverse  $-V_R$  de la diode induit une augmentation de la largeur de la ZCE, le terme  $V_b$  est remplacé dans ce cas par  $(V_b + V_R)$ . De la même manière, une polarisation directe permet de réduire sa largeur et donc d'abaisser la barrière de potentiel (et de séparer les quasi-niveaux de Fermi). Ceci permet aux porteurs de chaque côté de diffuser vers les zones où ils sont minoritaires, ce faisant, les porteurs vont se recombiner avec les porteurs majoritaires créant ainsi un courant de « diffusion ». Sur la **Figure II-2** les deux cas sont présentés avec comme exemple la jonction PN GaAs simulée en polarisation inverse et directe.



**Figure II-2 :** Simulation d'une jonction PN à base de GaAs a) non-polarisée ( $V = 0$  V), b) en polarisation inverse ( $V_R = 0,5$  V), c) en polarisation directe ( $V_{app} = 0,5$  V)

En polarisation directe, les porteurs sont injectés électriquement. Le système est hors équilibre et la présence de centres de recombinaison dans la zone de déplétion aura pour conséquence la capture des porteurs injectés. Le courant dans la jonction PN aura donc deux composantes, diffusion et recombinaison :

$$I = I_D + I_{rec} \quad (6)$$

En prenant en compte l'apport de ces deux contributions, le courant circulant dans la diode est modélisé par l'équation de Shockley ci-dessous :

$$I = I_s \left[ e^{\frac{qV}{n_{coeff}kT}} - 1 \right] \quad (7)$$

Avec  $I_s$  représentant le courant de saturation,  $q$  la charge de l'électron  $V$  la tension appliquée,  $k$  la constante de Boltzmann (eV/K) et  $T$  la température (K).  $n_{coeff}$  est nommé coefficient d'idéalité, il représente les mécanismes de recombinaison opérant sous polarisation directe. Dans le cas d'une diode idéale, il vaut 1, ce qui signifie que le courant présent dans la diode est un courant de diffusion et donc aucun défaut n'est présent dans la ZCE. Dans le cas où le facteur d'idéalité vaut 2, le courant dominant dans la jonction est essentiellement un courant de recombinaison assisté par des centres de recombinaison situés au niveau du milieu du gap (recombinaisons non radiatives). Si les deux

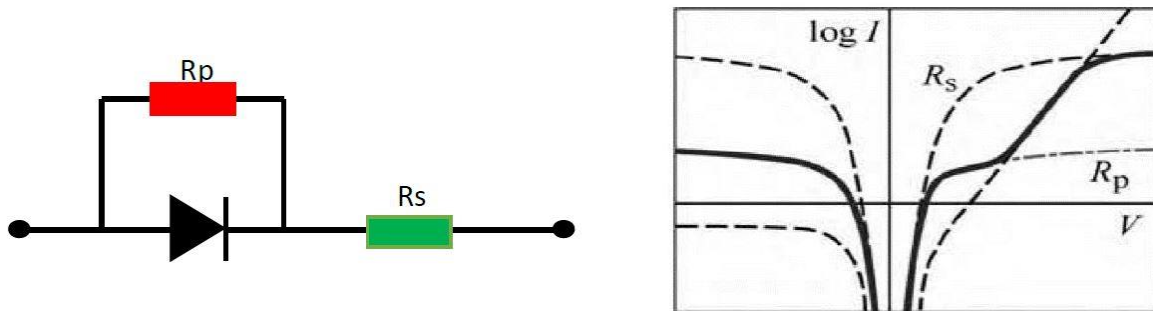
phénomènes sont présents (recombinaisons radiatives et non radiatives),  $n_{\text{coeff}}$  prend une valeur intermédiaire située entre 1 et 2 [13].

### II.2.2 Comportement électrique d'une diode PN

Le courant qui circule dans une LED est donc modélisé par l'équation de Shockley ci-dessus. Pour une tension  $V$  positive (polarisation directe), le courant croît de façon exponentielle et l'équation peut être approximée par :

$$I = I_s e^{\frac{qV}{n_{\text{coeff}} kT}} \quad (8)$$

Pour des tensions négatives, le courant (dit courant en inverse) tend vers une valeur asymptotique pour des tensions négatives élevées, la valeur du courant devient égale à celle du courant de saturation  $I = I_s$ .



**Figure II-3** : A gauche : circuit équivalent d'une diode PN. A droite : caractéristique I-V d'une diode (trait gras) en prenant en compte les résistances parasites [73].

La relation (39) représente l'évolution du courant d'une diode idéale en considérant seulement le courant de recombinaison et de diffusion. Pour pouvoir adapter cette relation aux mesures expérimentales, des résistances parasites sont introduites (**Figure II-3**), l'expression (39) devient alors [73] :

$$I - \frac{(V - I \cdot R_s)}{R_p} = I_s e^{\frac{qV}{n_{\text{coeff}} kT}} \quad (9)$$

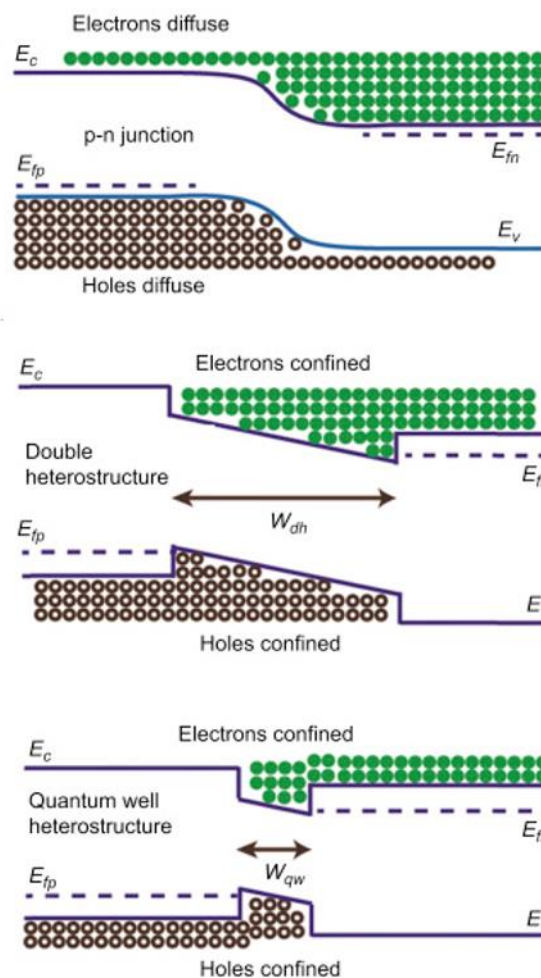
Dans (40), le terme  $R_s$  (résistance série) représente la résistance d'accès à la diode tandis que la résistance parallèle  $R_p$  modélise les courants de fuite qui peuvent être causés par un court-circuit ou des défauts cristallins. Dans le cas où  $R_s \rightarrow 0$  et  $R_p \rightarrow \infty$  on retrouve l'expression décrivant une diode idéale.

### II.2.3 La diode électroluminescente

La LED la plus élémentaire est une jonction PN. Une jonction peut générer de la lumière et donc servir de LED, mais son rendement est faible [74]. En effet, dans cette configuration, les porteurs sont perdus dans les défauts introduits par le dopage, augmentant ainsi le courant de



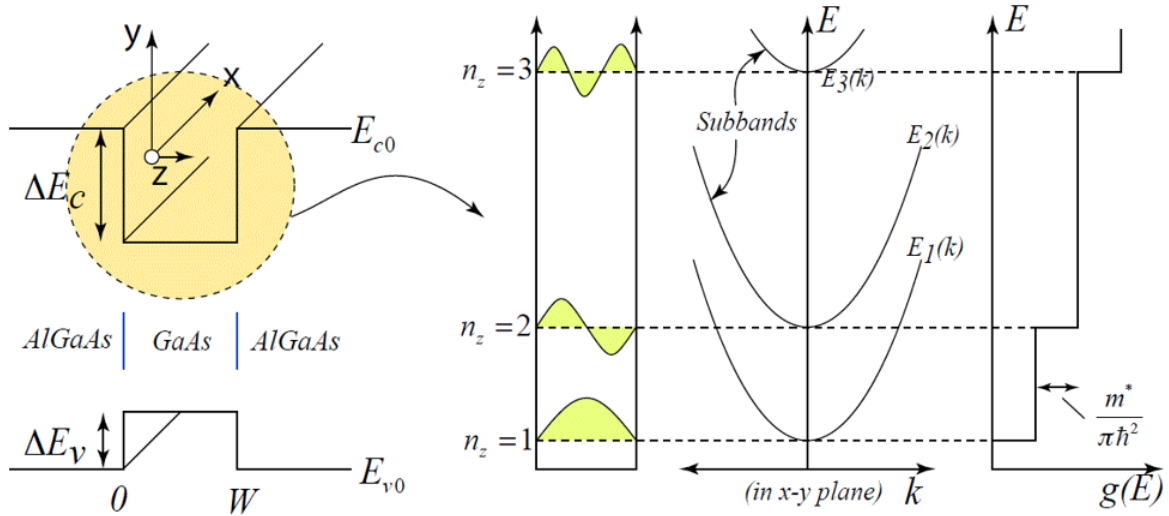
recombinaison ou émettant un photon avec une longueur d'onde différente [74]. Pour remédier à cela, les LEDs commerciales sont généralement constituées d'une zone non-dopée (I, intrinsèque) où la lumière est générée. Cette région active est située entre les deux couches de transport n et p pour l'injection des porteurs, formant ainsi une jonction PIN. Généralement, les couches n et p ont un gap similaire et supérieur à celui de la région intrinsèque, ceci afin de confiner les porteurs qui sont injectés dans cette zone. De ce fait, ce type de structure repose sur des hétérojonctions contrairement à la jonction PN présentée dans la partie précédente, qui est qualifiée d'homojonction. Cette configuration permet alors de favoriser la probabilité de recombinaison spontanée et d'éviter les défauts introduits par le dopage [74]. Le photon émis dans ce cas est caractéristique du gap de la région active **Figure II-4**.



**Figure II-4** : Evolution du confinement dans les dispositifs LED [75].

Le confinement de la région active devient encore plus efficace avec la diminution de son épaisseur. Dans le cas où l'épaisseur devient très faible (quelques nanomètres), cela induit une discrétisation des niveaux d'énergie, on parle alors de puits quantique. Le confinement entraîne une augmentation de la concentration de porteurs dans le niveau discrétisé du puits et favorise fortement l'émission radiative (**Figure II-5**). Dans le cas où il y a plusieurs puits, la structure devient une région

à multiples puits quantiques nommée MQW (Multiple Quantum Wells). Dans le cas des épitaxies pour émissions rouges, le puit est généralement à base de GaInP alors que les barrières sont à base d'AlGaInP.



**Figure II-5 :** Exemple d'un puit quantique AlGaAs/GaAs, discrétisation des niveaux d'énergie et densité d'état 2D.

Les modèles de la jonction PN décrits dans la partie précédente sont aussi valables pour décrire le fonctionnement d'une LED à base de multi puits quantiques. Cependant, dans le cas de la LED, à la place du courant de diffusion, nous dirons « courant radiatif ». Son coefficient d'idéalité est aussi équivalent à 1 et représente les recombinaisons radiatives dans la zone active (MQW). Les électrons se recombinant hors de la zone active sont perdus et sont considérés comme un courant de fuite. Pour estimer le rendement d'une zone active, le rendement quantique interne IQE (Internal Quantum Efficiency) sert de référence. Ce paramètre peut être estimé par différentes méthodes, il est défini ainsi :

$$IQE = \frac{\text{nombre de photons émis par seconde}}{\text{nombre d'électrons injectés par seconde}} \quad (10)$$

Mais tous les photons émis à l'intérieur de la LED ne sont pas forcément extraits en dehors de la structure. Ils peuvent être réabsorbés par une des couches composant la structure LED (substrat, couche intermédiaire, contact électrique). Ou bien ils sont piégés à l'intérieur de la structure à cause du fort gradient d'indice de réfraction existant entre les matériaux semi-conducteurs de la LED et l'air. La problématique d'extraction lumineuse sera abordée plus en détail en début de chapitre 4. Le rendement quantique externe EQE (External Quantum Efficiency) intègre donc ces pertes, il est défini comme étant le produit du rendement quantique interne et du coefficient d'extraction LEE :

$$EQE = IQE \cdot LEE \quad (11)$$

Ces paramètres peuvent être calculés/estimés par différentes méthodes de caractérisation optiques et électriques, ces dernières seront présentées dans la partie suivante.

## II.3 Techniques de caractérisation

### II.3.1 Spectroscopie de photoluminescence

#### II.3.1.a Photoluminescence continue

La photoluminescence (PL) est une méthode de caractérisation non destructive dont le principe est d'étudier l'émission de photons par un échantillon soumis à une excitation optique. La PL continue repose sur l'excitation du semi-conducteur par une source optique continue, par exemple un laser, ayant des photons d'énergie égale ou supérieure à la bande interdite afin de générer des paires électron-trous. Ces dernières se recombinent radiativement ou non-radiativement et nous renseignent donc sur la qualité du semi-conducteur sondé. Les photons émis issus de la recombinaison radiative sont acquis grâce à un spectromètre et un détecteur CCD (Charged Coupled Device) qui permettent de reconstruire le spectre d'émission. Le principe de la technique est illustré sur la figure ci-dessous. L'utilisation d'une platine de déplacement XY permet d'acquérir des spectres en chaque point de l'échantillon et donc de construire une cartographie hyperspectrale.

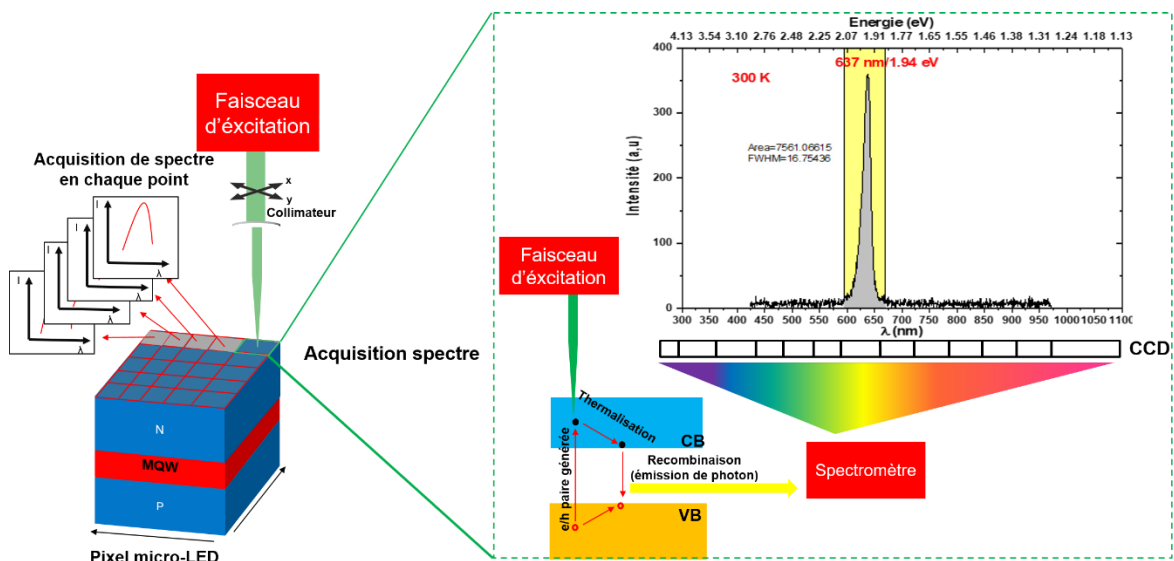


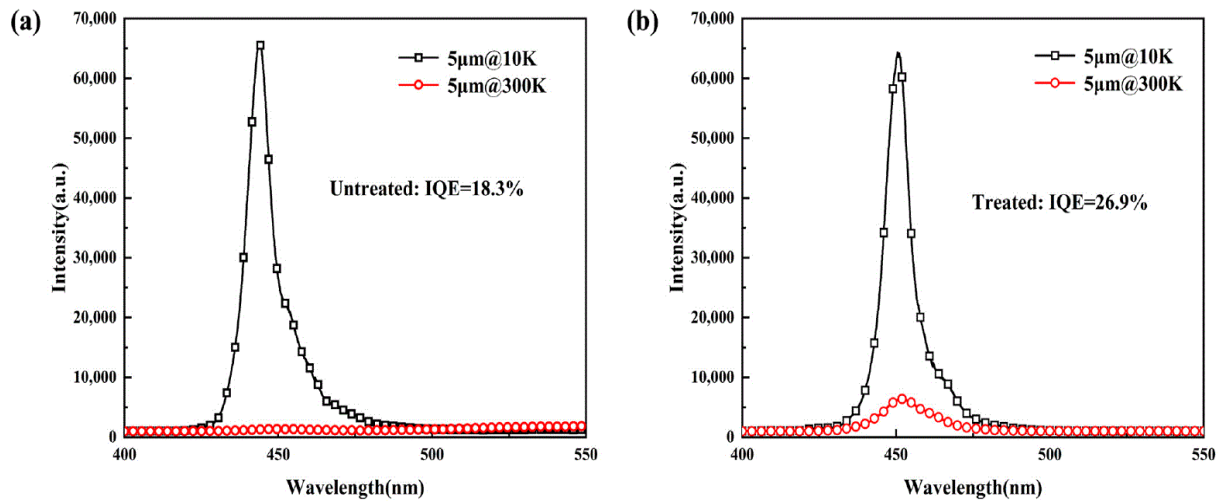
Figure II-6 : Principe de la spectroscopie PL/CL.

Cette technique est très employée dans l'étude des semi-conducteurs et permet de caractériser les échantillons de diverses façons (identification de défauts [76], évaluation et comparaison de l'effet des traitements de passivation [77], [78]).

L'IQE que nous avons défini dans la partie précédente, est un paramètre important dans l'évaluation des dispositifs LEDs. Il existe différentes méthodes pour l'évaluer et l'une des plus utilisées dans la littérature est basée sur la photoluminescence en température. Dans certaines conditions, l'IQE est estimé en calculant le ratio des intensités PL à température ambiante  $I(RT)$  et à basse température  $I(LT)$  (équation 12). L'intensité émise à basse température  $I(LT)$  est prise comme référence, car les

défauts sont supposés gelés avec un taux de recombinaisons radiatives de 100 % [78]–[81]. La température basse de référence est choisie comme étant la température correspondant au maximum d'intensité émise. Par ailleurs, on fait l'hypothèse (non contraignante) que les conditions d'excitation du matériau restent identiques à basse et haute température :

$$IQE = \frac{I(RT)}{I(LT)} \quad (12)$$



**Figure II-7 :** Exemple d'étude évaluant l'IQE d'une épitaxie AlGaInP a) avant passivation b) après passivation[78].

Un exemple est donné en **Figure II-7** issue de la référence [78] où l'IQE est déduit avec cette approche pour différentes passivations. La température de référence dans cet exemple est prise à 10 K où le taux de recombinaisons radiatives est supposé égal à 100 %. En revanche, à température ambiante, l'intensité de PL est fortement affectée par les défauts comme l'atteste l'effet du traitement de passivation.

### II.3.1.b Photoluminescence résolue en temps

Cette variante de la PL est souvent désignée par le terme TRPL (Time Resolved Photoluminescence). Cette technique repose sur une excitation lumineuse optique brève et discontinue, produite souvent par un laser pulsé ayant une impulsion de l'ordre de la ns ou moins et avec un taux de répétition de quelques centaines de Hz. Après l'excitation pulsée, l'évolution temporelle de l'intensité PL émise est tracée en fonction du temps et cela en comptant les photons émis. Cela se traduit par une courbe de déclin du signal de luminescence représentée sur la **Figure II-8**.

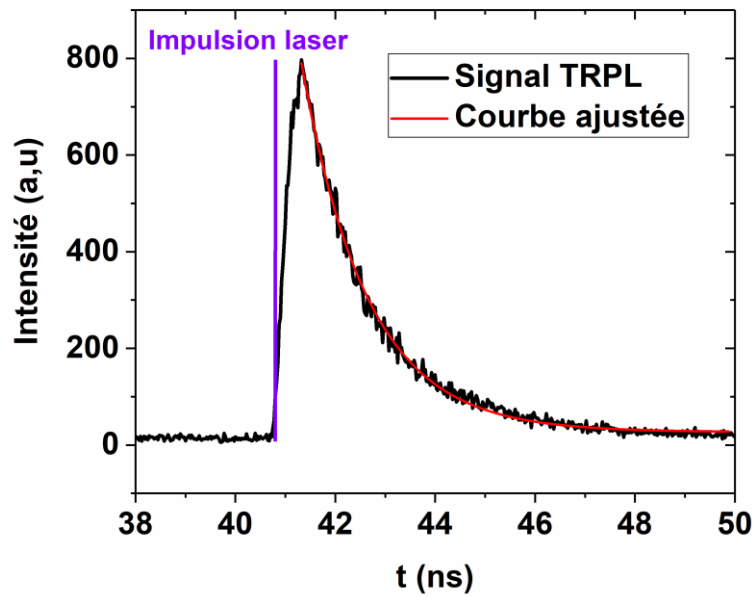


Figure II-8 : Exemple courbe TRPL (courbe noire) ajustée (courbe rouge).

La courbe en déclin nous renseigne sur le temps de vie des porteurs ( $\tau$ ). Ce dernier est défini comme étant la durée de vie des porteurs dans l'état excité avant de revenir à l'état d'équilibre. Ce paramètre rentre dans le calcul de la longueur de diffusion ( $L$ ) qui est la distance qu'un porteur libre parcourt avant de se désexciter, leur relation est définie par l'équation suivante :

$$L = \sqrt{D \cdot \tau} \quad (13)$$

$D$  représente le coefficient de diffusion du matériau étudié. Il est possible de déduire le temps de vie à partir de la courbe de décroissance du signal PL en l'ajustant avec une fonction mono-exponentielle décrivant un système à 2 niveaux entre lesquels a lieu la désexcitation, et qui est de la forme :

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (14)$$

Le temps de vie des porteurs est généralement exprimé avec deux composantes, un temps radiatif ( $\tau_{\text{rad}}$ ) et un temps non-radiatif ( $\tau_{\text{nrad}}$ ) :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{nrad}}} \quad (15)$$

Le temps de vie radiatif est proportionnel au coefficient bimoléculaire ( $B$ ). Après une excitation extérieure (lumière par exemple), la densité totale des porteurs  $n$  et  $p$  s'écrit alors :

$$p = p_0 + \Delta p \text{ et } n = n_0 + \Delta p \quad (16)$$

Avec  $\Delta n$  et  $\Delta p$  la concentration des porteurs générés en excès, et qui seront considérés comme égaux par la suite ( $\Delta n = \Delta p$ ). Dans le cas d'une faible injection, se traduisant par une concentration de porteurs photogénérés très inférieure aux porteurs majoritaires ( $\Delta n \ll (n_0 + p_0)$ ) et donc  $p = p_0$ ,  $n = n_0$ , le temps de vie s'exprime selon la relation suivante :

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{1}{B(n_0 + p_0)} \quad (17)$$

Le terme  $(n_0 + p_0)$  est remplacé par la concentration des dopants dans le cas d'un semi-conducteur extrinsèque. A forte injection, la concentration de porteurs photogénérés devient très supérieure à celle des porteurs majoritaires ( $\Delta n \gg (n_0 + p_0)$ ), la relation (17) devient :

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{1}{B\Delta n} \quad (18)$$

La durée de vie non-radiative intègre généralement plusieurs contributions :

$$\frac{1}{\tau_{nrad}} = \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} \quad (19)$$

Le temps de vie SRH est lié aux défauts SRH décrits en annexe A, le temps de vie Auger est un autre mécanisme de recombinaison non-radiatif dans lequel l'énergie de recombinaison d'un électron avec un trou ne génère pas de photon mais est transmise à une troisième particule qui peut être un électron (transition eeh) ou un trou (transition ehh). C'est un mécanisme qui intervient généralement à forte excitation pour laquelle la densité de trous et d'électrons générée est quasiment similaire ( $n = p$ ). Son taux de recombinaison est donc défini par la relation suivante :

$$R_{Auger} = Cn^3 \quad (20)$$

Le terme C représente le coefficient de recombinaison Auger. À forte injection, les recombinaisons Auger sont souvent désignées comme une source de pertes non-radiatives dans les LEDs à base de GaN [82]. Le coefficient Auger dans certains matériaux comme l'AlGaInP présente au contraire une valeur très basse et son impact est souvent négligé. Dans le cas des épitaxies AlGaInP, le temps de vie non-radiatif sera essentiellement représenté par les recombinaisons SRH (en volume et en surface), dont la durée de vie  $\tau_{SRH}$  est déduite à partir de l'expression du taux de recombinaison  $U_{SRH}$  :

$$\frac{1}{\tau_{SRH}} = \frac{p_0 + n_0 + \Delta n}{\tau_p(n_0 + n_1 + \Delta n) + \tau_n(p_0 + p_1 + \Delta n)} \quad (21)$$

$n_1$  et  $p_1$  sont définis par :

$$n_1 = n_i e^{\left[\frac{E_t - E_i}{kT}\right]} \text{ et } p_1 = n_i e^{\left[\frac{E_i - E_t}{kT}\right]} \quad (22)$$

Le temps de recombinaison peut être simplifié en fonction du type de dopage suivant les équations suivantes :

$$\frac{1}{\tau_{SRH}} = \frac{1}{\sigma_n v_n N_t} = \frac{1}{\tau_n} \text{ dopé } p \quad (23)$$

$$\frac{1}{\tau_{SRH}} = \frac{1}{\sigma_p v_p N_t} = \frac{1}{\tau_p} \text{ dopé } n \quad (24)$$

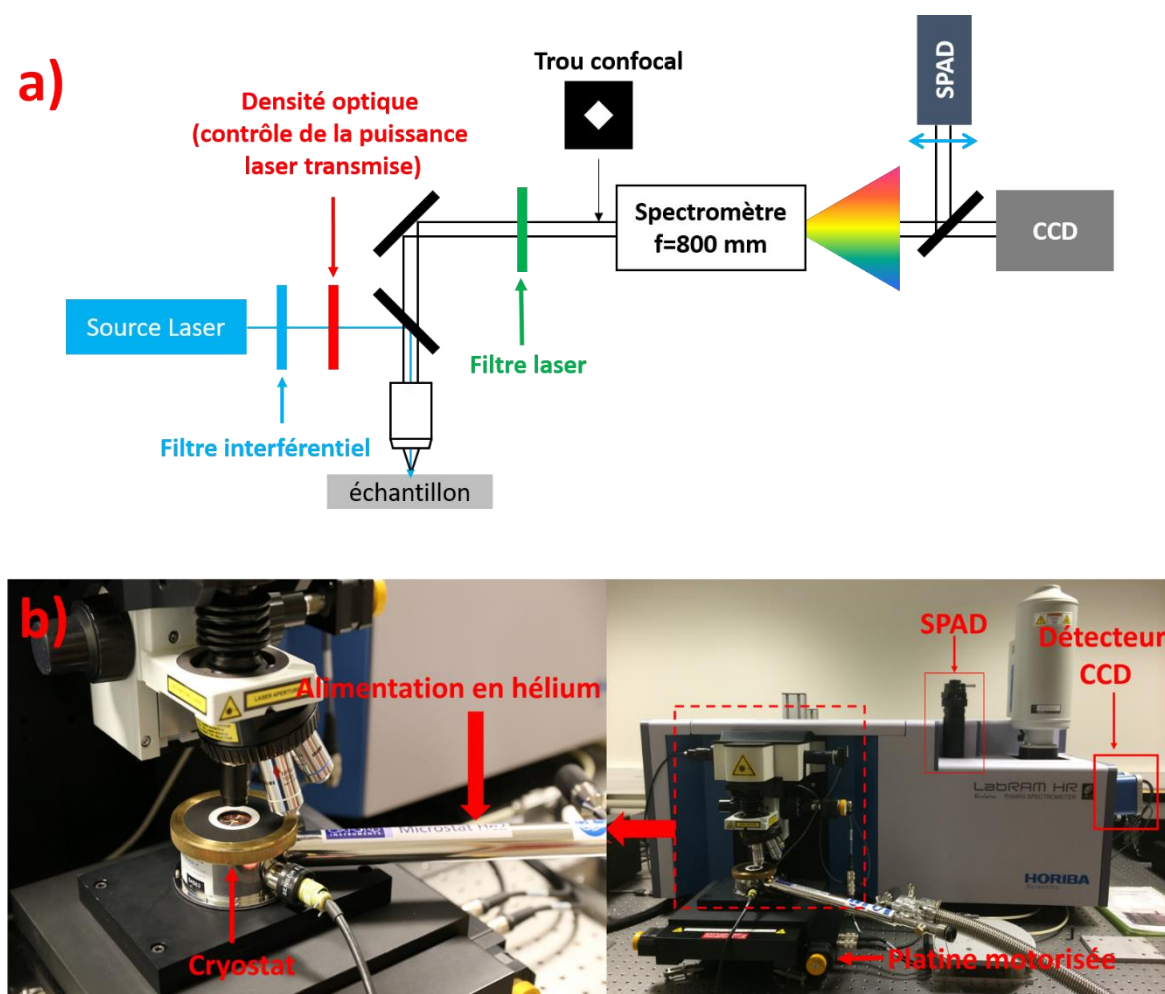
Ces relations montrent que le taux de recombinaison SRH dans les semi-conducteurs dopés est limité par le taux de capture des porteurs minoritaires. Le temps de vie extrait dans les semi-conducteurs est souvent désigné comme étant le temps de vie des porteurs minoritaires et il est généralement dominé à température ambiante par sa composante non-radiative. A partir des temps de vie radiatif et non-radiatif il est possible de remonter à l'IQE du matériau par la relation suivante :

$$IQE = \frac{\tau_{rad}}{\tau_{rad} + \tau_{nrad}} \quad (25)$$

Enfin plusieurs méthodes et exemples sont détaillés dans la littérature pour déduire les deux composantes  $\tau_{rad}$  et  $\tau_{nrad}$  à partir d'une mesure TRPL[83], [84].

### II.3.1.c Présentation du banc de microphotoluminescence

Le banc micro-PL Horiba LabRAM HR utilisé dans notre étude est équipé de plusieurs sources laser continues allant de l'ultraviolet au rouge (Hélium-Cadmium 325 nm, diode laser 405 nm, Argon 488 et 514 nm, diode laser 588 nm, Hélium-Néon 632,8 nm). Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon à travers un objectif de microscope. La lumière émise par le matériau suite à la photo-excitation est collectée par ce même objectif puis est guidée vers un spectromètre à réseaux pour disperser les longueurs d'ondes composant le signal et un capteur CCD relié à un ordinateur qui reconstruit le spectre (**Figure II-9-a**). Le pouvoir de résolution du spectromètre peut être adapté en changeant de réseau. Il est possible d'effectuer des cartographies de l'intensité PL émise par l'échantillon grâce au déplacement de la platine motorisée qui permet un balayage de la surface de l'échantillon dans le plan x-y avec une résolution de 0,1  $\mu\text{m}$ .



**Figure II-9** : a) Schéma et b) description du banc micro-PL Horiba LabRAM HR.

Le banc peut également basculer en mode TRPL grâce à une photodiode à avalanche (SPAD, Single Photon Avalanche Diode) et une électronique de comptage de photons TCSPC (Time-Correlated Single Photon Counting). L'excitation pulsée est produite par une diode laser émettant à 376 nm, avec une largeur d'impulsion de 50 ps. Ce banc permet d'effectuer des caractérisations en température en PL continue et résolue en temps grâce à un cryostat refroidi à l'hélium liquide (**Figure II-9-b**) permettant de descendre à une température d'environ 5 K.

Enfin le PC relié au banc est muni du logiciel Labspec 6 fourni par le constructeur HORIBA Scientific qui permet de contrôler divers paramètres de l'équipement (temps d'acquisition, réseau de diffraction, longueur d'onde laser, puissance laser incidente, etc...). Le logiciel permet aussi de traiter les spectres via différents outils (fit, corrections mathématiques, normalisation, filtrage, ...) et de visualiser une cartographie hyperspectrale en fonction de l'intensité, ou de la longueur d'onde pic par exemple.

Durant la thèse nous avons mis en place des corrections instrumentales pour corriger certains paramètres. Les spectres expérimentaux sont notamment affectés par la réponse instrumentale des différents éléments optiques de l'équipement. La mesure d'une lampe blanche de calibration à travers



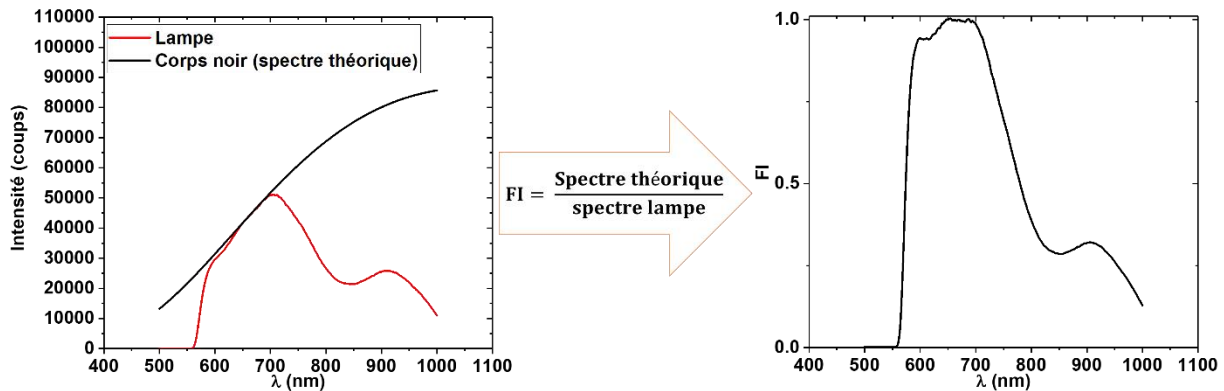
le système permet de corriger les spectres expérimentaux en calculant une fonction instrumentale après chaque mesure. La fonction instrumentale (FI) est déduite par l'équation suivante :

$$FI = \frac{\text{Spectre théorique}}{\text{Spectre lampe}} \quad (26)$$

La lampe blanche utilisée reproduit l'émission d'un corps noir chauffé à 2700 K, son spectre modulé par la réponse instrumentale est représenté par la courbe rouge de la **Figure II-10**. Ensuite, l'évolution théorique de l'intensité d'un corps noir (2700 K) est calculée avec la relation suivante :

$$I = \frac{2hc^2}{\lambda^5 [\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1]} \quad (27)$$

Où  $\lambda$  représente la longueur d'onde,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide et  $h$  la constante de Planck. Suivant la relation (57), la fonction instrumentale est ensuite déduite comme montré sur la **Figure II-10**.



**Figure II-10** : Calcul de la fonction instrumentale.

Les spectres expérimentaux sont ensuite corrigés selon la relation :

$$\text{Spectre corrigé} = \frac{\text{Spectre acquis}}{FI} \quad (28)$$

Un exemple est donné sur la **Figure II-11** où le spectre est corrigé suivant la procédure décrite ci-dessus. On remarque que le spectre non corrigé semble présenter deux pics centrés sur 750 et 900 nm alors que cela est dû à la fonction instrumentale de l'appareil.

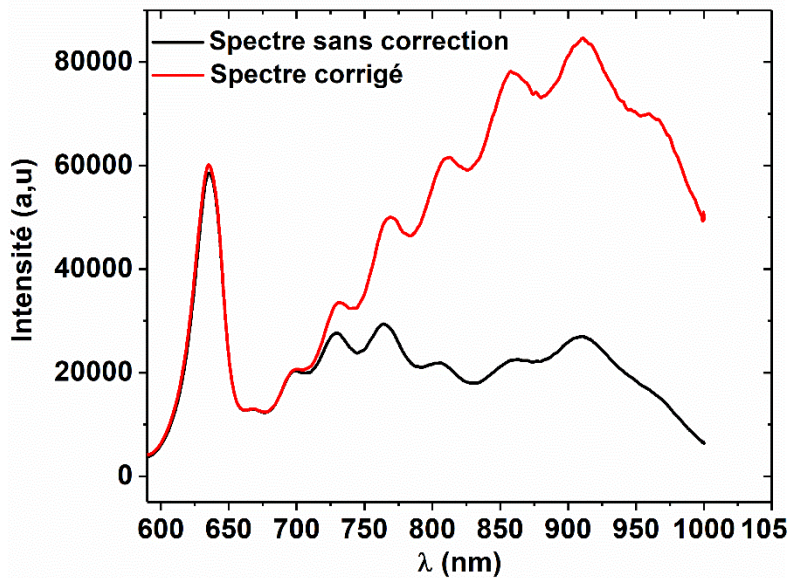


Figure II-11 : Correction spectre avec la fonction instrumentale.

Le banc nous permet également de choisir le temps d'acquisition des spectres. Il correspond au temps d'intégration du détecteur et son réglage permet donc d'amplifier les signaux de faible intensité ou d'éviter la saturation du détecteur avec des forts signaux. Malheureusement nous avons observé que le temps d'acquisition n'était pas corrélé à l'intensité du signal mesuré, notamment pour les temps inférieurs à la seconde. Cela est certainement dû au mécanisme de gestion du temps d'acquisition : par voie logicielle en-dessous de 0,5 s ou à l'aide d'un shutter (obturateur) mécanique au-dessus de 0,5 s. En divisant l'intensité mesurée acquise avec un temps  $t$  par celle acquise avec 1 seconde nous avons pu tracer la courbe de calibration suivante.

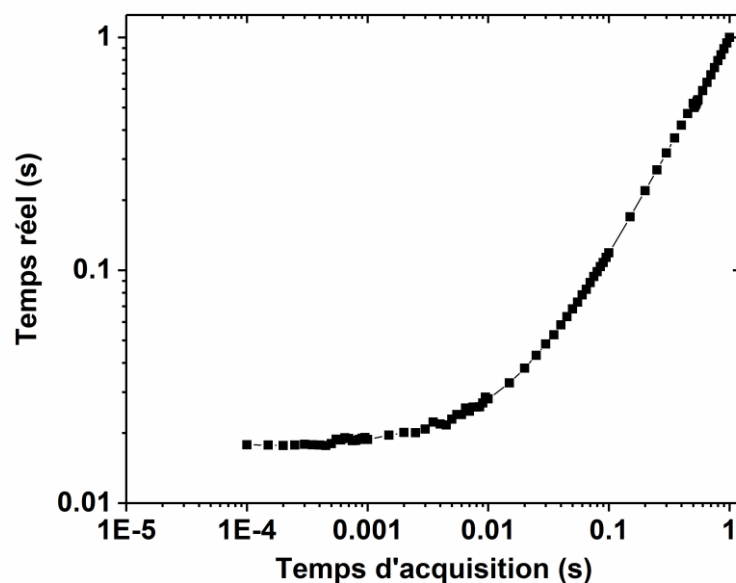


Figure II-12 : Evolution du temps d'acquisition réel en fonction du temps d'acquisition affiché par le banc de mesure.

## II.4 Electroluminescence

L'électroluminescence désigne le phénomène d'émission de photons par une LED suite à une recombinaison radiative de porteurs injectés électriquement dans la région active. Cet effet est utilisé pour caractériser les composants LEDs, par exemple grâce à des mesures de spectre d'émission ou des mesures I-V-L (Courant-Tension-Luminance), qui consistent à appliquer une polarisation sur le dispositif en mesurant simultanément le courant traversant la LED et la puissance optique émise. Un exemple de mesures I-V-L est donné ci-dessous :

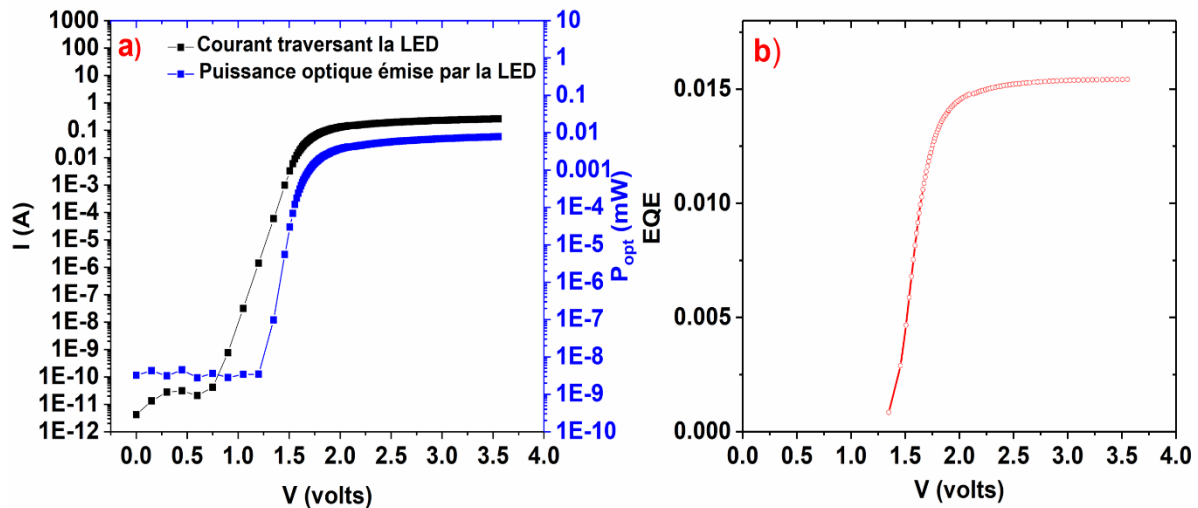


Figure II-13 : a) Mesure I-V-L, b) EQE calculé à partir des mesures I-V-L.

La puissance optique est mesurée par une photodiode calibrée placée au-dessus de la LED. Les photons générés par la LED induisent un courant photogénéré ( $I_{ph}$ ) dans la photodiode. A partir de cela, il est possible de calculer la puissance optique ( $P_{opt}$ ) collectée par la photodiode avec l'expression suivante :

$$P_{opt} = \frac{I_{ph}}{R} \quad (29)$$

Où  $R$  est la réponse de la photodiode exprimée en A/W. Il est également possible de calculer l'EQE avec l'équation suivante [85] :

$$EQE = \frac{P_{opt} q \lambda}{h c I} \quad (30)$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde émise,  $I$  le courant traversant la LED.

Le banc de photoluminescence Horiba LabRAM HR décrit précédemment a aussi été instrumenté pour effectuer des caractérisations d'électroluminescence. Cependant le composant doit être nécessairement packagé sur un boîtier afin de reprendre les contacts et pouvoir l'alimenter. Sur la **Figure**

II-14 est représenté le masque utilisé dans notre, il est constitué de zones de micro-LEDs en matrice et de zone de micro-LEDs unitaires.

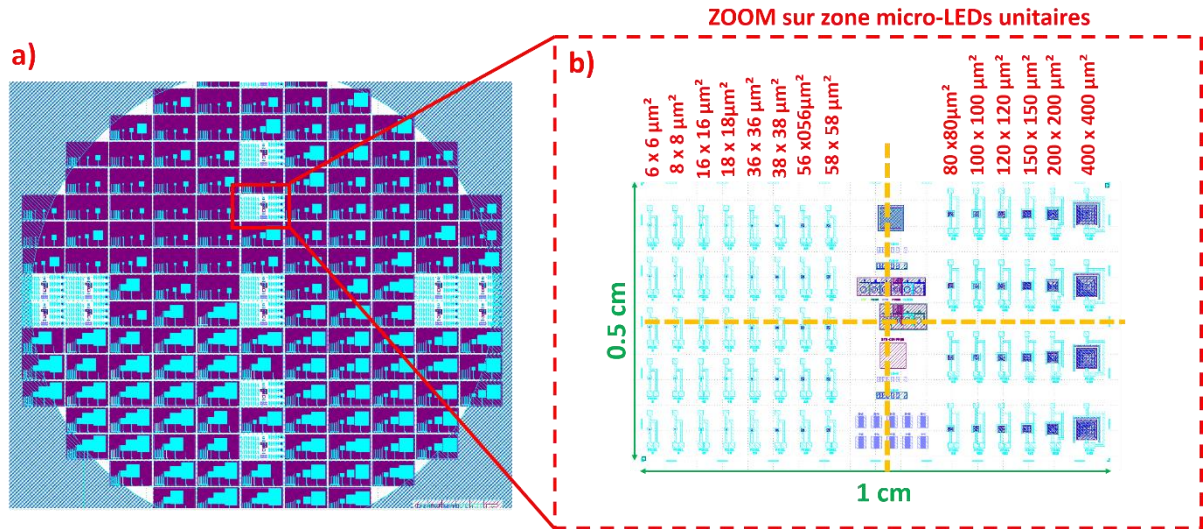


Figure II-14 : Motifs du masque utilisé dans notre thèse.

La puce de la zone micro-LEDs unitaires est ensuite découpée en 4 morceaux (traits oranges) à l'aide d'une micro-cliveuse afin de les coller sur des boîtiers STAR qui permettront la connexion dans le cryostat. Tout d'abord le boîtier STAR est équipé de fils macroscopiques afin d'éviter la soudure de ces derniers en présence du composant. La puce est ensuite collée sur le PAD du milieu (Figure II-15) :

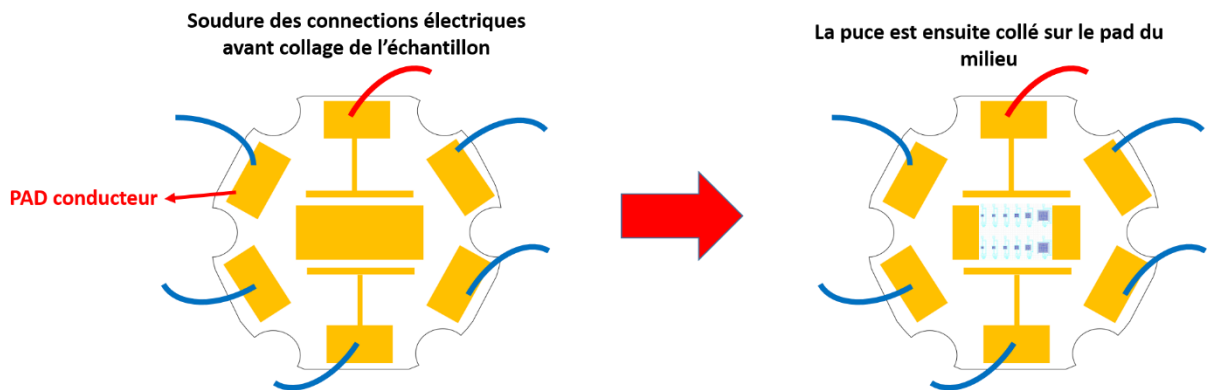


Figure II-15 : Description d'un boîtier STAR.

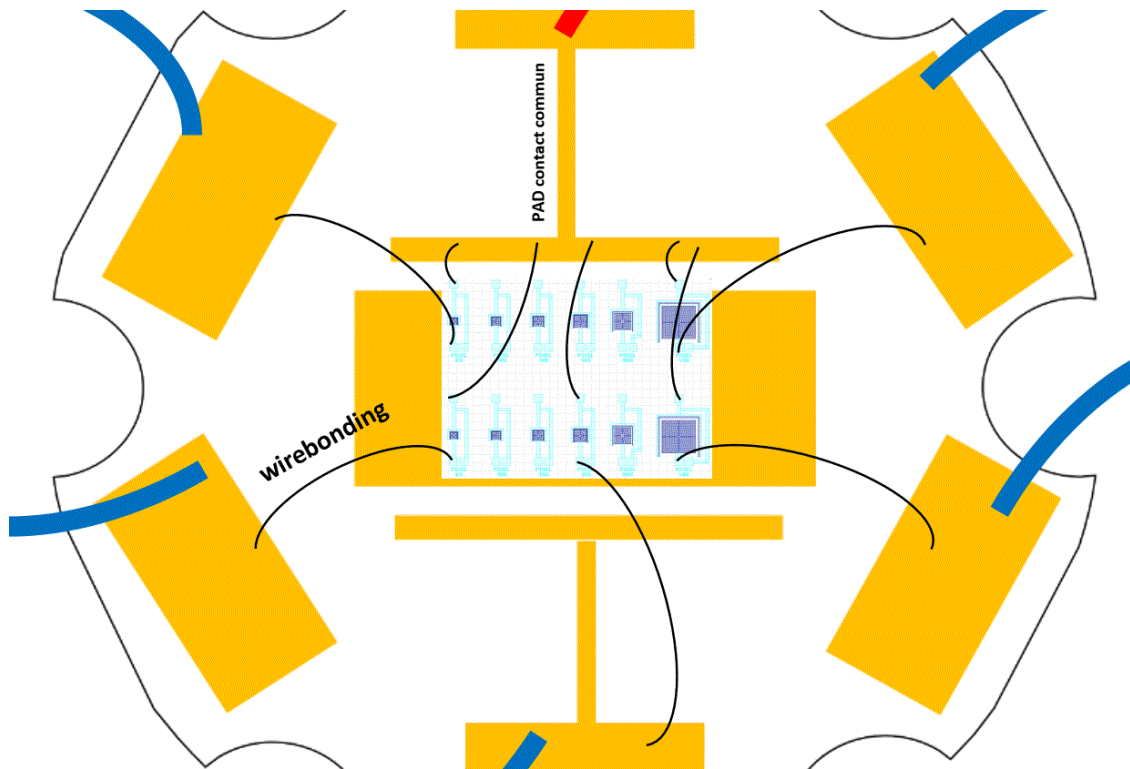


Figure II-16 : Puce connectée au boîtier STAR par wire-bonding.

Les plots de contact des micro-LEDs sont ensuite connectés aux PADS du boîtier STAR grâce à la technique du wire-bonding (fils de quelques dizaines de microns de diamètre). Au maximum 5 micro-LEDs peuvent être connectées par boîtier (voir **Figure II-16**). Un exemple de boîtier connecté au cryostat avec micro-LED en fonctionnement est présenté sur la **Figure II-17-a**.

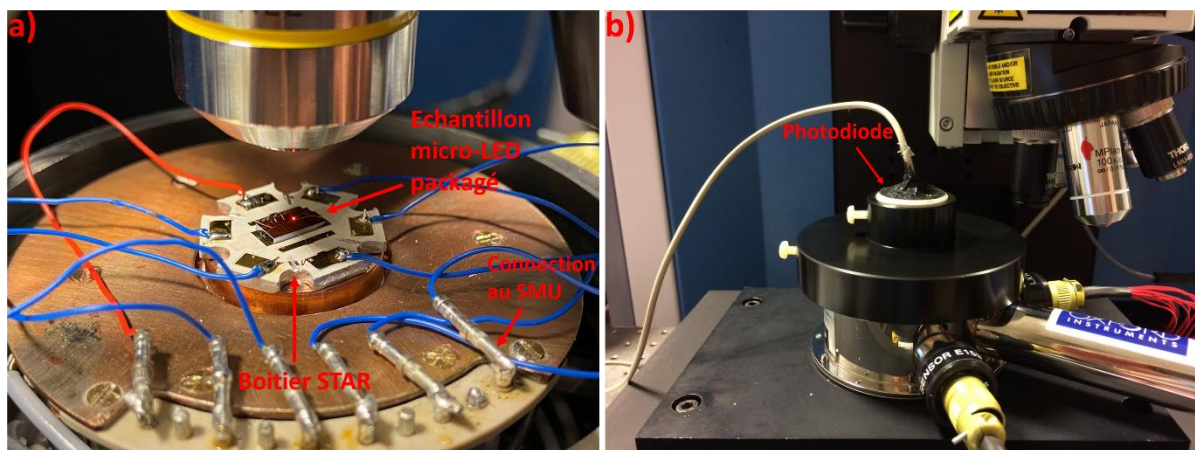
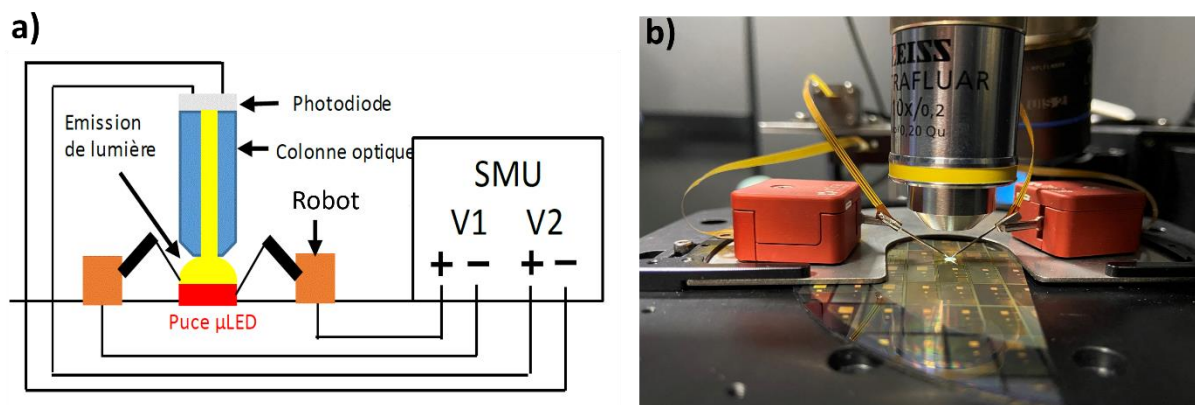


Figure II-17 : a) Image d'un échantillon de micro-LEDs packagé sur un boîtier STAR en fonctionnement, b) Image de la photodiode placée au-dessus de l'échantillon dans un couvercle étanche à la lumière ambiante.

Pour une condition de polarisation donnée, le spectre d'électroluminescence est récolté par l'objectif de microscope et traité de la même façon qu'un spectre de photoluminescence, la différence venant juste du mode d'excitation électrique au lieu d'optique. Il nous est également possible d'effectuer des mesures courant-intensité-luminance (I-V-L) comme celles de la **Figure II-13-a** en plaçant une

photodiode juste au-dessus de la LED (**Figure II-17-b**). Dans le cas de micro-LEDs, la photodiode qui a une surface active de  $1 \text{ cm}^2$ , placée à quelques millimètres au-dessus du composant, collecte tous les photons émis vers le haut. Pour ces mesures on utilise deux source-mètres SMU (Source Measure Unit, marque Keithley), le premier polarise la LED et mesure le courant, le second polarise en inverse la photodiode et mesure le courant photogénéré la traversant. Grâce au cryostat, les mesures d'électroluminescence en fonction de la température sont aussi possibles et seront présentées dans le chapitre 4.

Un deuxième banc d'électroluminescence (banc WITEC) a été utilisé durant notre étude. Il est équipé d'un microscope confocal muni de différents objectifs permettant de repérer les structures et de venir positionner des pointes motorisées sur les contacts électriques afin de polariser les LEDs. Ces pointes ont un rayon variant entre  $500 \text{ nm}$  et  $1 \mu\text{m}$  adapté aux plots micrométriques des micro-LEDs testées (**Figure II-18-a**). Elles sont montées sur des robots (**Figure II-18-b**) capables d'effectuer des déplacements très précis (résolution de déplacement de  $50 \text{ nm}$ ). Grâce à cette configuration, l'étape de packaging n'est pas nécessaire.



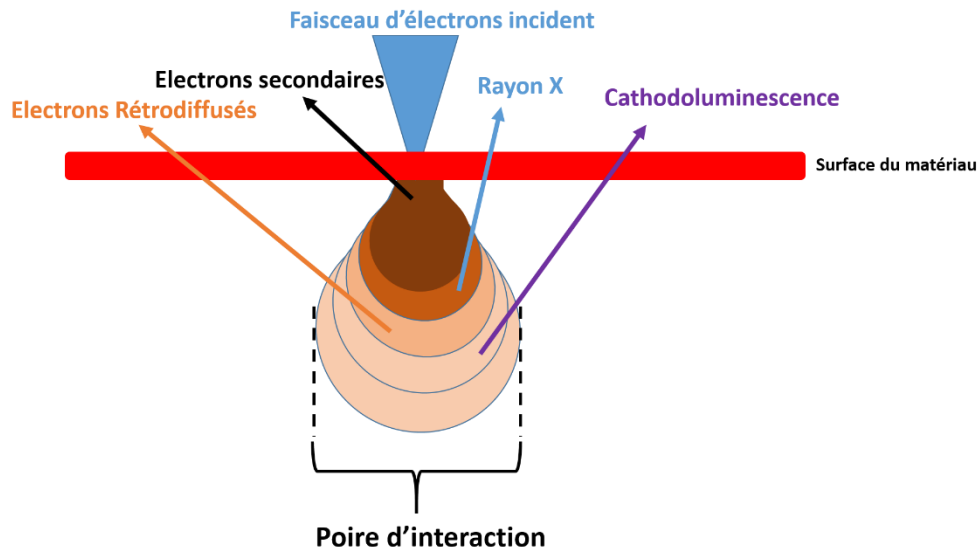
**Figure II-18** : a) Schéma banc Witec, b) Image des robots avec les pointes posées sur les contacts d'une micro-LED.

Sur ce banc, un seul SMU muni de deux voies permet d'effectuer les mesures I-V-L. Les photons émis par la LED sont récoltés à travers un objectif où la photodiode est placée en haut de la colonne optique. L'angle de collection est donc limité par l'ouverture numérique de l'objectif (**Figure II-18-a**). Ce banc a été souvent employé afin de choisir les meilleurs dispositifs avant de les packager pour des mesures plus approfondies sur le banc micro-PL/EL Horiba.

## II.5 Cathodoluminescence

La cathodoluminescence est basée sur le même principe que la photoluminescence, à savoir étudier les recombinaisons de paires électron-trou suite à l'excitation d'un matériau semi-conducteur (**Figure II-6**). La principale différence entre les deux techniques réside dans le faisceau d'excitation utilisé, la caractérisation par cathodoluminescence utilise un faisceau d'électrons provenant d'un rayonnement cathodique. Le bombardement électronique donne lieu à différentes interactions électron-

matière dont la cathodoluminescence (**Figure II-19**). Les électrons incidents transmettent leur énergie aux électrons de la bande de valence, ce qui leur permet de transiter vers la bande conduction, créant ainsi des paires électrons-trou.



**Figure II-19** : Poire d'interaction et émissions suite à une excitation par faisceau d'électrons.

L'excitation par faisceau d'électrons est généralement réalisée dans un MEB (Microscopie Electronique à Balayage), ce qui permet également de faire l'imagerie d'électrons secondaires. Les photons générés suite aux recombinaisons sont collectés et transmis à un spectromètre. L'utilisation d'un faisceau d'électrons permet en théorie d'atteindre une résolution nanométrique, mais la résolution spatiale de la CL dépend à la fois de la poire d'interaction (volume excité) créée par le faisceau d'électron (**Figure II-19**) et de la longueur de diffusion des porteurs. La taille de la poire d'interaction dépend de plusieurs paramètres liés à la fois à l'accélération du faisceau d'électrons (plus la tension d'accélération augmente, plus la taille de la poire d'interaction augmente) et à l'échantillon (épaisseur, composition).

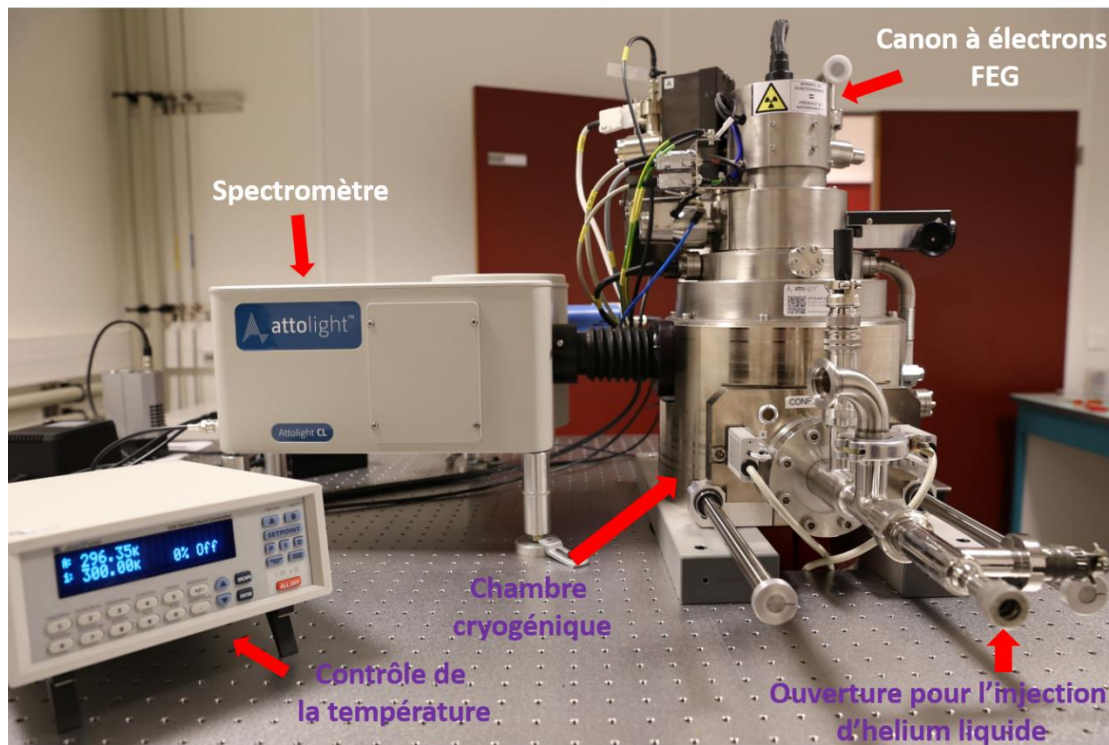
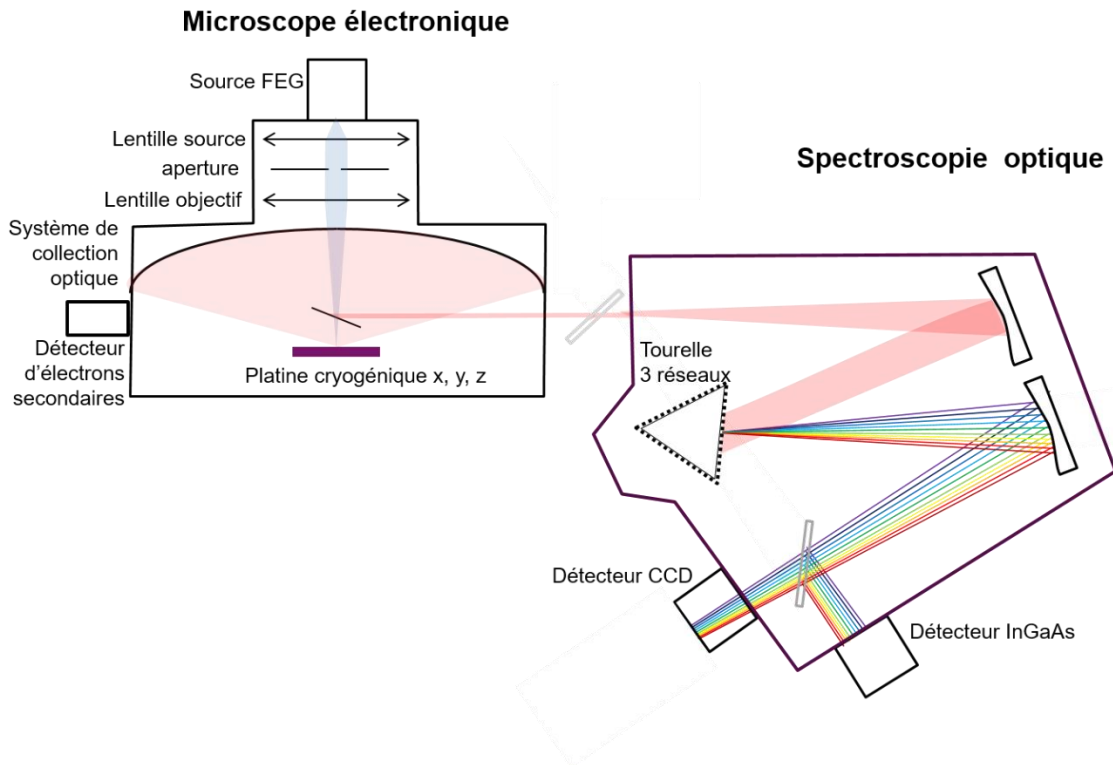


Figure II-20 : Schéma et photographie du banc cathodoluminescence.

La cathodoluminescence utilisée dans notre étude est un équipement d'AttoLight. Son MEB est muni d'un canon à électrons à émission de champ (FEG) permettant une tension d'accélération entre 3 et 10 keV pour une taille de sonde inférieure à 3 nm. La colonne du microscope électronique est composée de deux lentilles électromagnétiques permettant de varier le courant entre une centaine de pA et la centaine de nA (Figure II-20). Un microscope optique composé d'un large miroir de collection



concave (ON 0,7) et d'un petit miroir convexe imbriqués le long de l'axe du microscope électronique permet de collecter les photons émis par cathodoluminescence. Les photons sont ensuite dirigés vers un spectromètre de focale 320 mm, équipé d'un réseau 150 lignes/mm et d'une caméra CCD. Il est aussi possible sur cet équipement d'effectuer des mesures en température descendant jusqu'à 5 K. Les caractérisations par cathodoluminescence qui seront présentées dans notre étude, sont essentiellement basées sur des cartographies (128x128 pixels) hyperspectrales acquises avec une tension de 10 keV et un courant de sonde situé entre 5 et 10 nA. Avec cet équipement nous avons donc deux modes d'observation possibles, des images MEB et des images hyperspectrales. Nous verrons dans le chapitre 3 comment allier ces deux modes d'observation pour déduire des cartographies d'IQE de pixels micro-LED.

### **II.6 Conclusion**

Nous avons présenté les principales techniques de caractérisation utilisées dans notre étude. Ces techniques ont chacune leurs particularités et sont complémentaires. La cathodoluminescence permet en théorie d'effectuer les mêmes caractérisations qu'en photoluminescence mais avec une résolution nanométrique contrairement à la PL dont la résolution est au mieux de plusieurs centaines de nanomètres. Cependant le mode d'excitation électronique est très énergétique alors qu'en PL il est possible d'exciter sélectivement certaines couches de l'empilement en ajustant la longueur d'onde laser. Ainsi la poire d'interaction génère des porteurs dans toutes les couches ce qui peut compliquer l'analyse des résultats comme nous le verrons dans le chapitre 3. Sur notre banc de CL le courant sonde n'est également pas bien contrôlé par manque d'un dispositif de mesure alors qu'il est possible de gérer plus facilement la puissance d'excitation laser grâce aux densités optiques et donc l'injection de porteurs.

L'électroluminescence est la technique de caractérisation qui se rapproche le plus du fonctionnement réel d'une LED et donne accès à plusieurs de ses paramètres électro-optiques essentiels comme l'EQE. Elle permet une caractérisation orientée « dispositif » et donc nécessite un échantillon plus élaboré avec des contacts électriques, contrairement aux techniques précédentes qui sont orientées caractérisation « matériaux ». Néanmoins comme nous le verrons, la complémentarité de ces techniques s'est avérée adaptée pour le développement et l'étude des dispositifs micro-LED.

# Chapitre III

## *Caractérisation de MESA micro-LEDs*

### *AlGaInP*

### **III.1 Introduction**

Nous avons vu dans le chapitre 1 que les micro-LEDs se heurtent aux problèmes liés à la miniaturisation qui entraînent une baisse de leurs performances par rapport aux LEDs de grande taille. Ceci a pour cause directe l'apparition de défauts de bords introduits par le procédé de gravure qui intervient au début de la fabrication du dispositif micro-LED. L'étude menée dans ce chapitre aura pour objectif d'évaluer l'impact du procédé de gravure à l'étape MESA de la fabrication et de faire le lien entre les propriétés physiques de l'épitaxie AlGaInP et les défauts de bord. Dans un premier temps, nous présenterons les propriétés cristallines et physiques de l'alliage d'AlGaInP ainsi qu'une brève étude bibliographique sur la gravure et son impact sur les semi-conducteurs. Dans un second temps, nous présenterons les résultats de différentes caractérisations réalisées sur une structure MESA et une nouvelle approche pour exploiter les cartographies hyperspectrales de cathodoluminescence sera présentée. Elle sera ensuite employée pour conduire une étude de passivation par sulfuration.

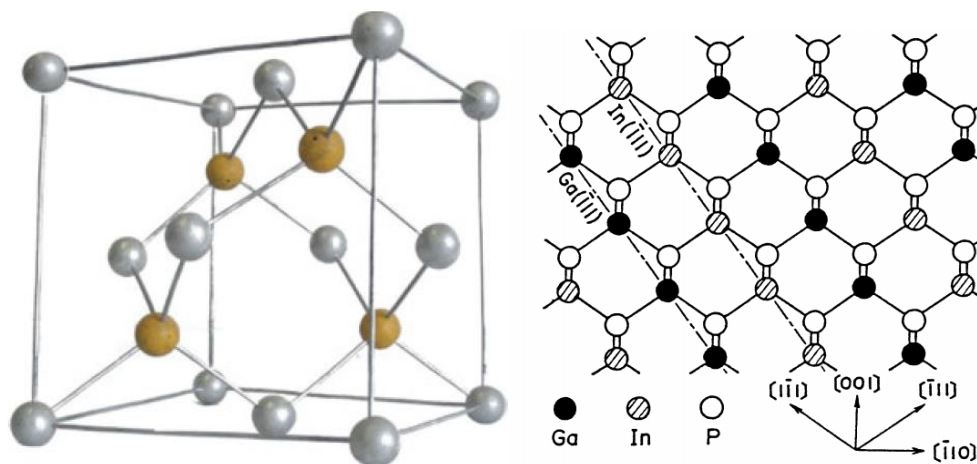
### **III.2 AlGaInP : propriétés physiques et défauts de gravure**

#### **III.2.1 Structure cristalline**

Le système  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{1-y}\text{In}_y\text{P}$  couvre une large bande d'émission allant du proche infrarouge 1,351 eV (InP) jusqu'au visible 2,405 eV (AlP). Comme nous l'avons précisé dans le chapitre 1, l'avantage de l'AlGaInP réside dans le fait que pour certaines compositions, il est possible d'effectuer l'épitaxie en accord de maille sur substrat de GaAs. Pour cela le taux d'indium « y » est fixé à 0,48, permettant de limiter les défauts cristallins tels que les dislocations. Dans cette configuration, les concentrations d'atomes de gallium et d'aluminium peuvent être variées sans changement du paramètre de maille. De plus, il est possible de croître des couches contraintes en tension ou en compression, permettant d'apporter un degré de liberté en plus pour l'ingénierie des bandes. L'alliage AlGaInP est obtenu en combinant des composés binaires GaP, AlP et InP ou d'un autre point de vue à partir de deux ternaires GaInP et AlInP. L'AlGaInP à l'image de la majorité des semi-conducteurs III-V a une structure cristalline de type zincblende (**Figure III-1**) constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées.

Sur la **Figure III-1**, la direction [001] représente l'axe de croissance de l'épitaxie, on rencontre alternativement des plans d'éléments III et des plans de phosphore. Dans le cas où les atomes d'éléments III se répartissent aléatoirement sur leurs sites, on parle d'un alliage désordonné. Cependant, des études ont montré que dans certaines conditions de croissance des alliages AlGaInP et GaInP, les atomes d'éléments III se répartissent par famille. Occupant alternativement les plans (111) du sous-réseau d'élément III (**Figure III-1**), formant un alliage ordonné dont la structure est nommée « CuPt » [86]. L'apparition de zones ordonnées dans ces alliages rompt la symétrie du cristal, induisant des effets importants sur les caractéristiques de l'alliage tels que la réduction de l'énergie de la bande interdite pouvant atteindre 100 meV [87], [88] ou bien une anisotropie de la masse effective [89]. identiques qui

s'interpénètrent. L'un des réseaux contient les atomes de type III (Ga, Al ou In), l'autre les atomes de phosphore (type V).



**Figure III-1** A gauche structure zincblende AlGaInP, à droite structure ordonnée de type CuPt (GaInP).

La transition ordre-désordre n'est pas abrupte et les échantillons présentent donc un certain degré d'ordre, dépendant des conditions de croissance. Par exemple une croissance sur des surfaces (001) de GaAs montrent des effets d'ordre importants. Les structures ordonnées d'AlGaInP peuvent être rendues intentionnellement désordonnées par différentes techniques [90] telles que la croissance sur substrat GaAs (100) désorienté [91].

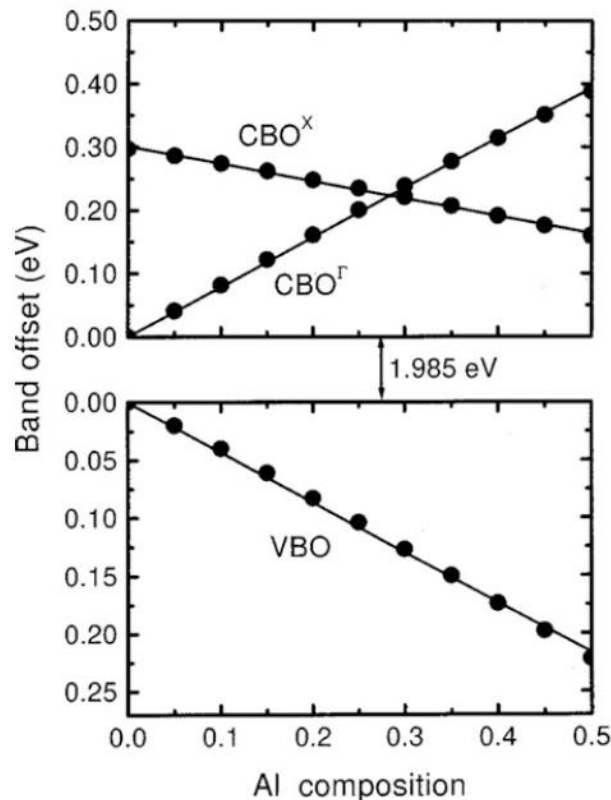
### III.2.2 Propriétés de transport et dopage

Le dopage de l'AlGaInP dans la gamme d'énergie allant du vert au rouge est considéré comme moins problématique que celui du GaN, où le dopage p reste encore un défi [92]. Ceci est dû en partie à son gap moins important que celui du GaN. L'énergie d'ionisation des donneurs et des accepteurs augmente avec le gap (voir annexe A), de ce fait le dopage devient de plus en plus difficile pour des gaps plus importants. Les dopants utilisés pour le système AlGaInP sont choisis pour être incorporés dans le sous-réseau du groupe III. Le dopage n se fait généralement avec du silicium et la proportion d'atomes activés peut atteindre  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [93], [94]. Le dopage p quant à lui est fait par l'incorporation d'atome de zinc, mais ces derniers peuvent être facilement compensés par les impuretés d'oxygène présentes dans les alliages à haute teneur en aluminium [94]. Un gap réduit implique aussi une masse effective plus petite et donc une plus grande mobilité des porteurs. Associée avec une épitaxie AlGaInP uniforme ayant un minimum de dislocations, cette mobilité permet aux porteurs de diffuser sur plusieurs micromètres dans ces matériaux.

### III.2.3 Propriétés physiques et discontinuité des bandes

Les échantillons caractérisés dans cette thèse ont pour zone active des puits quantiques formés par des couches AlGaInP et GaInP servant respectivement de barrière et de puit. Les hétérostructures de ce type, et plus précisément celles en accord de maille, ont fait l'objet de plusieurs études afin de

déterminer précisément les décalages de bande du système [95]. La discontinuité de la bande de conduction et de valence a été calculée théoriquement par la méthode des pseudo-potentiels, la valeur de VBO (valence band offset) et CBO (conduction band offset) pour une structure  $\text{Al}_x\text{Ga}_{0,52-x}\text{In}_{0,5}\text{P}/\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}$  varie selon les relations suivantes  $\text{VBO} = 0,433x$  eV et  $\text{CBO} = 0,787x$  eV. Ces relations sont en accord avec les résultats expérimentaux [96] présentés sur la figure ci-dessous.



**Figure III-2** Dépendance de VBO et de CBO en fonction de la concentration en aluminium dans une hétérostructure  $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}/\text{Al}_x\text{Ga}_{0,52-x}\text{In}_{0,5}\text{P}$  [96].

La discontinuité de bande de valence et de conduction augmente avec la teneur en aluminium. Le maximum d'offset de conduction et de valence avant la transition gap direct vers gap indirect est autour de 0,22 eV et 0,12 eV respectivement. Au-delà de cette valeur, le passage au gap indirect provoque une diminution de l'offset de conduction. Il est connu que dans les alliages contenant de l'aluminium tels que l'AlGaInP, l'oxydation de ces derniers est facile, et induit des pièges profonds menant à des recombinaisons non-radiatives [97] [98] [99], [100]. Augmenter le taux d'aluminium dans la zone active équivaut à réduire le rendement de cette dernière, car l'atome d'aluminium est très réactif avec l'oxygène durant la croissance menant à la formation de défauts. Dans la zone active, on cherche donc à limiter l'incorporation de l'aluminium en utilisant des alliages AlGaInP à faible teneur en aluminium. Cependant, comme on peut le voir sur la **Figure III-2**, les puits quantiques basés sur les hétérostructures AlGaInP/GaInP en accord de maille et à basse teneur en aluminium sont caractérisés

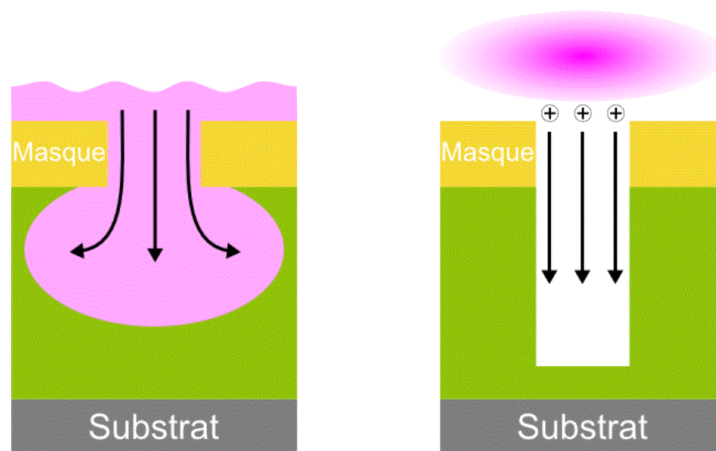
par une discontinuité de bande faible. Cela a tendance à réduire le nombre de porteurs confinés qui s'échappent facilement du puit, il en résulte un haut courant de fuite et une perte de rendement.

### III.2.4 Gravure et défauts de gravure

Dans ce chapitre nous nous concentrerons davantage sur l'impact des défauts de surface induits par la gravure. Tout d'abord il est nécessaire de présenter brièvement différents procédés de gravure utilisés dans l'industrie de la micro-électronique afin de comprendre pourquoi la gravure plasma sèche est préférée et comment les défauts sont formés à la suite d'une gravure.

#### III.2.4.a Brève introduction à la gravure

Au début de la microélectronique, la gravure humide en solution chimique était la plus utilisée. Elle permet d'effectuer des gravures sans détérioration du matériau cible (par exemple le silicium [101]). La particularité de cette gravure est qu'elle est isotrope, ce qui implique que la directivité de la gravure n'est pas contrôlée. En gravant au travers d'un masque, les flancs ainsi que le fond sont gravés (**Figure III-3**) rendant difficile la gravure de motifs de petite taille. Pour pouvoir miniaturiser davantage les dispositifs, un autre type de gravure a été développé : la gravure plasma. Cette dernière présente l'avantage d'être anisotrope grâce à l'accélération et au bombardement des ions qui permettent une gravure plus directionnelle (**Figure III-3**).



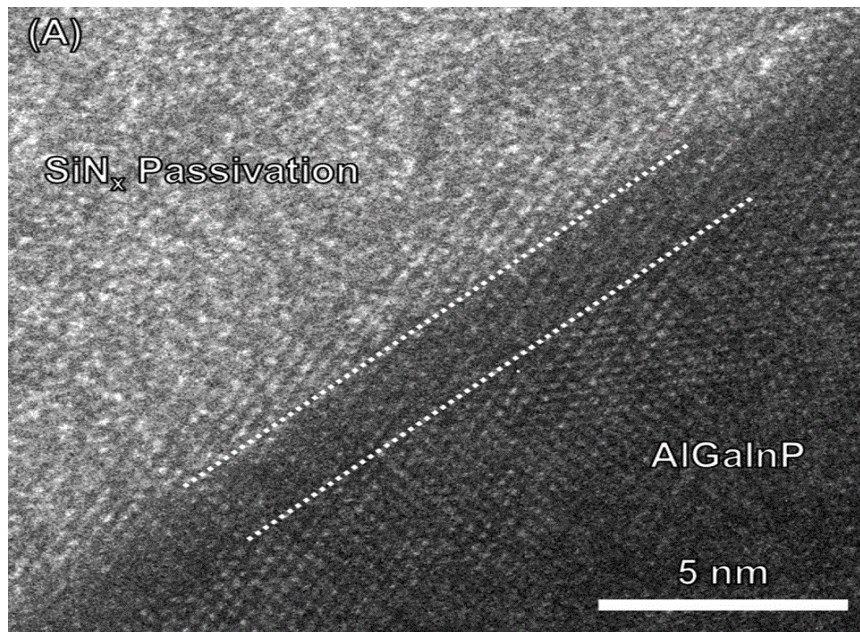
**Figure III-3** : Schéma illustrant à gauche une gravure humide et à droite une gravure plasma.

Dans la majorité des cas, la gravure plasma se fait dans un réacteur ICP (Inductively Coupled Plasma). Le plasma créé dans ce réacteur est composé d'électrons, de particules chargées (ions positifs et négatifs) ainsi que des particules neutres. La variante de gravure plasma la plus utilisée est la gravure ionique réactive (Reactive Ion Etching, RIE), aussi utilisée dans notre étude. Elle allie gravure chimique et physique. Le bombardement ionique rompt les liaisons du matériau cible créant des liaisons pendantes sur lesquelles les espèces chimiques réactives peuvent réagir pour former des espèces chimiques (produit de réaction) avec les atomes du matériau cible. Le bombardement facilite ensuite la désorption des

produits de réaction et pulvérise les espèces faiblement liées [102]. Ce type de gravure permet de profiter de la sélectivité de la gravure chimique et de l'anisotropie de la gravure physique.

### III.2.4.b Dégradations induites par la gravure

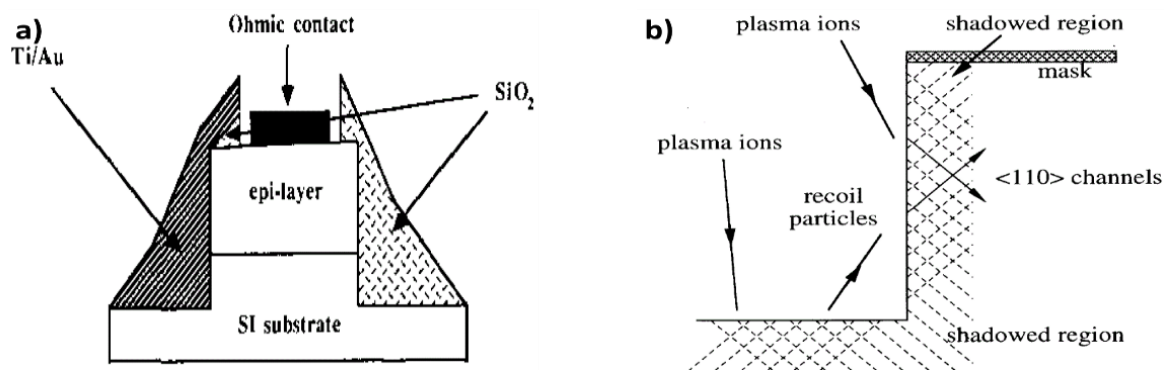
La gravure plasma, comme nous l'avons précisé, permet d'obtenir des profils verticaux grâce à son anisotropie, mais limiter les dommages induits par la gravure reste un paramètre très important pour préserver les performances d'un dispositif. Durant la gravure plasma, les particules énergétiques bombardant l'échantillon mènent à la formation de défauts dégradant les propriétés des dispositifs [103]–[105]. Les défauts générés en surface du matériau par la gravure sont divers tels que les défauts cristallins (lacunes, zone amorphe **Figure III-4**), l'introduction d'impuretés et la modification de la rugosité surfacique. De plus la périodicité cristallographique est rompue, laissant des liaisons pendantes à la surface du matériau gravé propices à l'oxydation. Par conséquent un oxyde natif se forme, introduisant des défauts d'interface agissant comme centres de recombinaison non-radiatifs [97], [106] et bloquant le niveau de Fermi surfacique (Fermi level surface pinning) [107].



**Figure III-4** : Image TEM d'une interface AlGaInP gravée/passivation  $\text{SiN}_x$ . Après gravure, une zone amorphe s'est formée au bord représentée par les deux traits pointillés [108].

Depuis l'avènement de la microélectronique, plusieurs études sont parues étudiant l'impact des gravures. Par exemple en comparant différents type de gravure [109] ou bien en variant les paramètres liés à cette dernière (flux d'ions, énergie des ions, température, temps de gravure) [110] afin d'optimiser ce procédé et d'obtenir un profil vertical avec le moins de défauts possible [109]. Le terme défauts de bord (sidewall defects) n'est pas récent, plusieurs publications parues fin 1980 et dans les années 1990 le mentionnent [111]–[113]. À l'image de l'étude de Rahman et *al.* [112], [114] qui fait la distinction entre défauts induits en surface supérieure non masquée et les défauts induits sur les bords des motifs. Cheung et *al.* [113] démontrent par le biais de mesures électriques, que les défauts générés sur les bords

sont bien plus néfastes que ceux générés sur la surface supérieure. Les auteurs ont conclu cela en comparant le coefficient d'idéalité d'un contact électrique sur les bords et sur la surface d'une structure représentée sur la **Figure III-5**, corroborant ainsi les résultats de Rahman *et al.* [114]. L'explication avancée par ces derniers serait que les flancs des motifs sont exposés à deux faisceaux qui les bombardent, un faisceau primaire d'ions gravant la structure et un second faisceau d'ions constitué de matériaux gravés et d'ions qui ricocheraient en direction des bords (**Figure III-5**) [112], [114].



**Figure III-5** a) Structure utilisée pour mesurer le coefficient d'idéalité sur les bords [113], b) Schéma décrivant les flux d'ions impactant le bord lors d'une gravure.

De plus, les défauts induits par la gravure ne se concentrent pas seulement dans les premiers nanomètres de la surface gravée [112], [115], [116], mais peuvent se propager sur des centaines de nanomètres par diffusion dans le matériau [117], [118] et/ou par canalisation des ions du plasma dans le matériau [112]. Cet effet peut se produire même pour des ions peu énergétiques, qui après collision, vont créer des défauts ponctuels [112], [119]. Dans la littérature plusieurs études approfondies ont été publiées alliant plusieurs techniques de caractérisation mais la majorité d'entre elles se focalisent sur des matériaux tels que le GaN ou le GaAs et peu d'études ont été publiées sur le système AlGaInP.

### **III.3 Caractérisation des effets périmétriques sur les épitaxies micro-LED AlGaInP**

#### **III.3.1 Présentation de l'échantillon MESA AlGaInP**

Afin d'étudier l'impact des défauts de bord sur les micro-LEDs AlGaInP, nous nous sommes basés dans ce chapitre entièrement sur l'échantillon MESA présentant une structure LED simplifiée. L'échantillon MESA est une épitaixie qui a été gravée pour former des motifs de micro-LED carrés (MESA) avec différentes tailles, allant de 400  $\mu\text{m}$  à 6  $\mu\text{m}$  de côté. L'épitaixie présentée sur la **Figure III-6** a été crue en accord de maille sur un substrat GaAs, puis reportée sur substrat silicium par collage métallique.



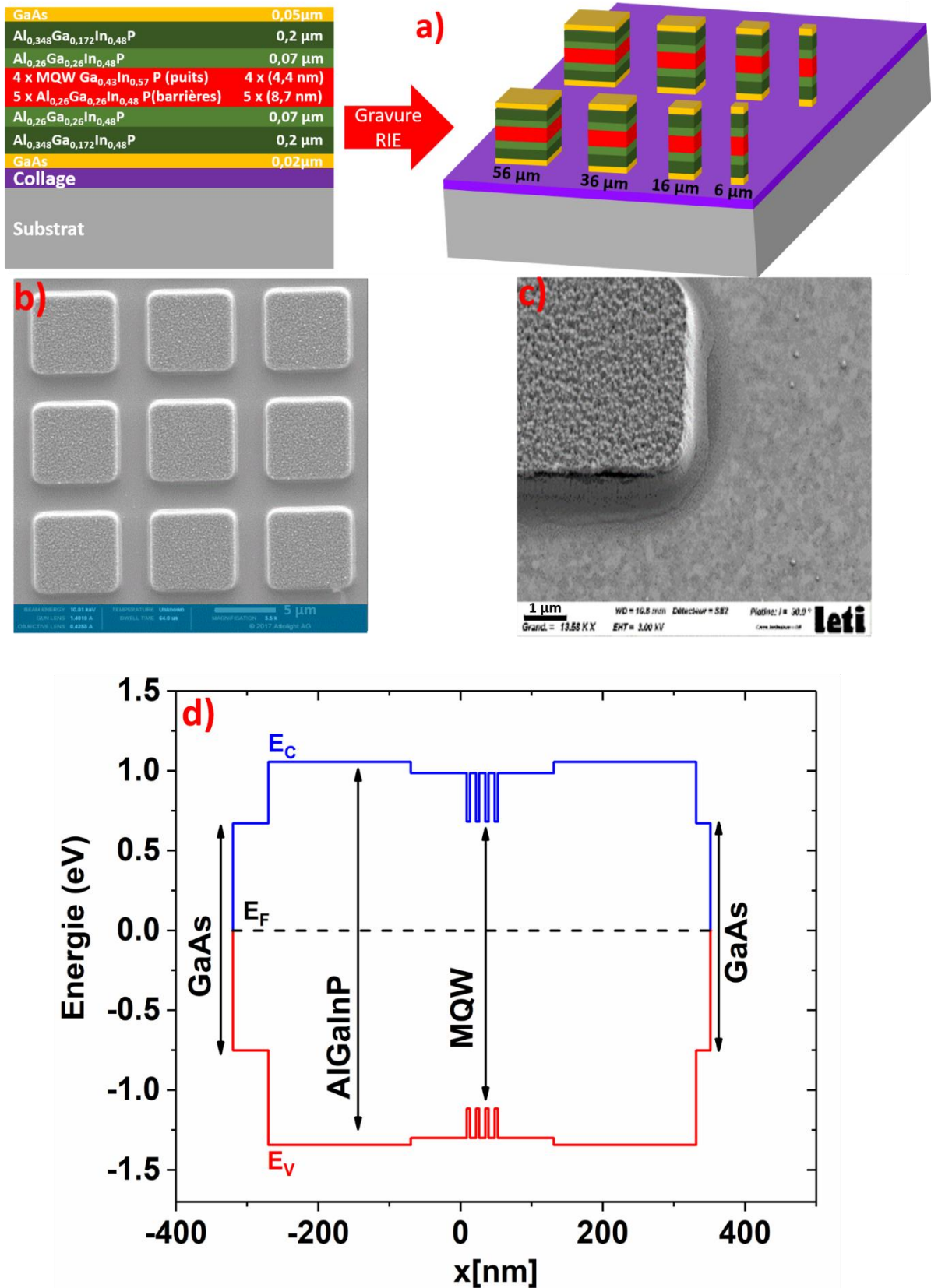


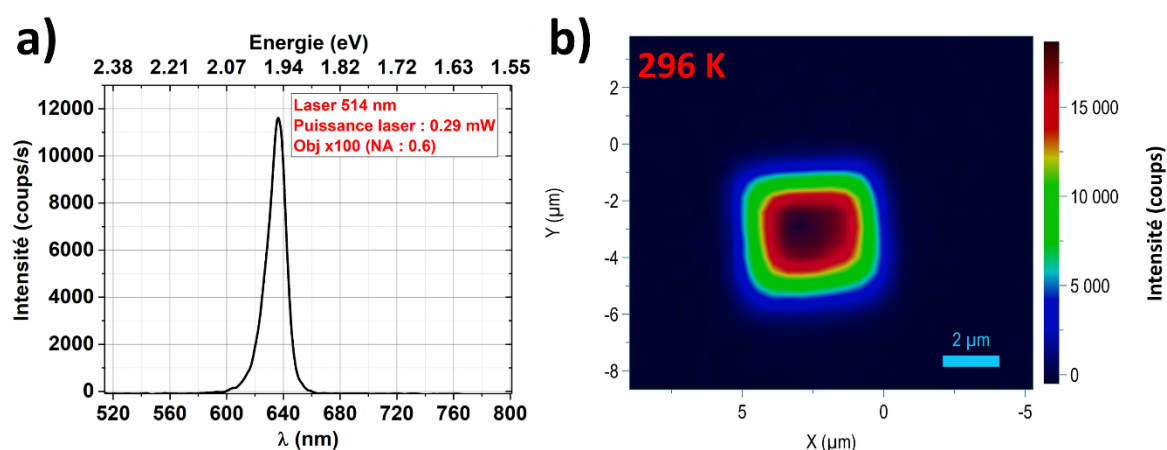
Figure III-6 a) Description de l'épitaxie et du motif de gravure, b) Image MEB d'une matrice de pixel, c) Bord d'un pixel, d) Structure de bande de l'empilement.

Par la suite, les MESA ont été définis par une recette basée sur une chimie plasma  $\text{BCl}_3/\text{Ar}$  par gravure RIE/ICP. Le masque dur utilisé pour l'étape de gravure était constitué d'un empilement de  $\text{SiO}_2/\text{SiN}$  déposé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD). L'ensemble de l'épitaxie est non-dopée. La région active est basée sur des multipuits quantiques constitués de puits GaInP séparés par des barrières AlGaInP (**Figure III-6-d**). La région active est entourée de trois couches non-dopées AlGaInP et GaAs. On peut voir sur les clichés MEB de la **Figure III-6** que la surface haute du pixel (couche GaAs) est particulièrement rugueuse probablement à cause du retrait du masque dur.

### III.3.2 Caractérisations optiques (PL continue, PL résolue en temps, CL)

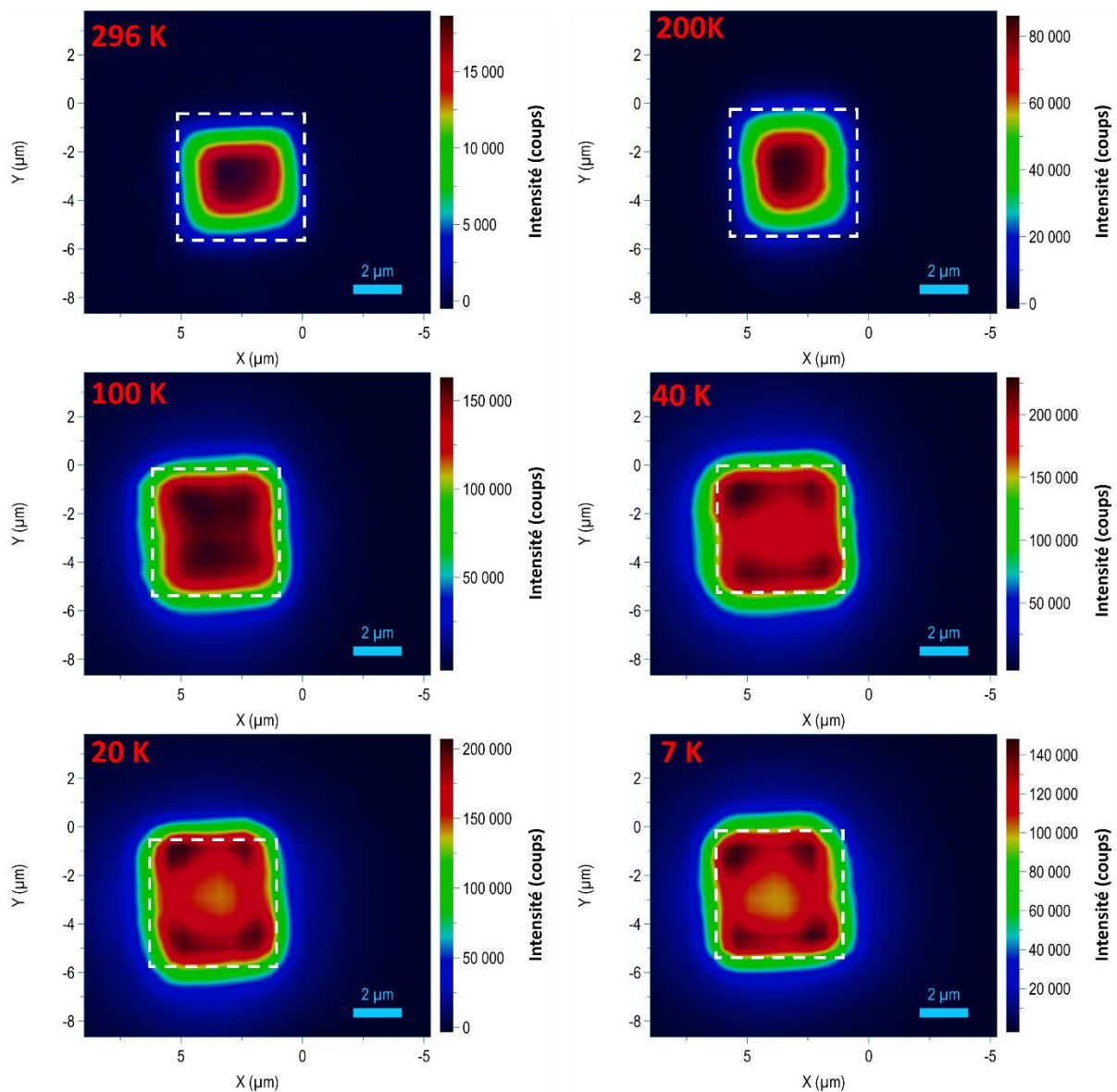
#### III.3.2.a Observation des défauts de bord par cartographie de photoluminescence continue

Afin d'observer l'effet des défauts de bords sur les pixels, nous avons mené nos premières mesures directement sur le pixel le plus petit disponible ( $6\ \mu\text{m}$ ). Un exemple de spectre d'émission est présenté sur la **Figure III-7-a**, la longueur d'onde du pic est centrée sur  $636\ \text{nm}$ . Le pompage est effectué par un laser  $514\ \text{nm}$  focalisé par un objectif  $\times 100$  à longue distance de travail et d'ouverture numérique  $\text{ON} = 0,6$ . La taille du spot laser est estimée à environ  $1\ \mu\text{m}$  de diamètre. L'émission est collectée par le même objectif puis dispersée par un réseau  $100\ \text{tr}/\text{mm}$ . Sur la **Figure III-7-b** est présentée une cartographie PL d'intensité intégrée à température ambiante. La cartographie de dimensions  $14,2 \times 12,4\ \mu\text{m}^2$  au pas de  $0,5\ \mu\text{m}$  est obtenue en intégrant le spectre d'émission des puits quantiques acquis en chaque point  $(x ; y)$  du pixel. La gamme d'intégration fait  $100\ \text{nm}$  de largeur (de  $580$  à  $680\ \text{nm}$ ). Sur la cartographie à  $296\ \text{K}$ , on constate que le maximum d'intensité intégrée est concentré au milieu du pixel et diminue en approchant des bords. L'hypothèse est que des défauts de bord, agissant comme centres de recombinaisons non-radiatifs, éteignent la luminescence en bord de pixel.



**Figure III-7** a) Exemple d'un spectre d'émission de la région active, b) Cartographie  $14,2 \times 12,4\ \mu\text{m}^2$  d'intensité intégrée d'un pixel  $6 \times 6\ \mu\text{m}^2$  laser :  $514\ \text{nm}$ , gamme d'intégration :  $580 - 680\ \text{nm}$ , temps d'acquisition :  $0,2\ \text{s}$ , pas d'acquisition :  $0,5\ \mu\text{m}$ , objectif :  $\times 100$  ( $\text{ON} : 0,6$ ).

Pour confirmer cette hypothèse, d'autres acquisitions ont été faites sur le même pixel mais à des températures plus basses (**Figure III-8**). Au fur et à mesure que l'on abaisse la température, l'intensité devient plus grande. Cela peut être dû aux défauts présents dans le volume et en surface (défauts de bords) connus pour être progressivement gelés avec la baisse de la température [79], [120]. De même, les bords émettent plus de lumière donnant l'impression que la taille du pixel augmente avec l'abaissement de la température.



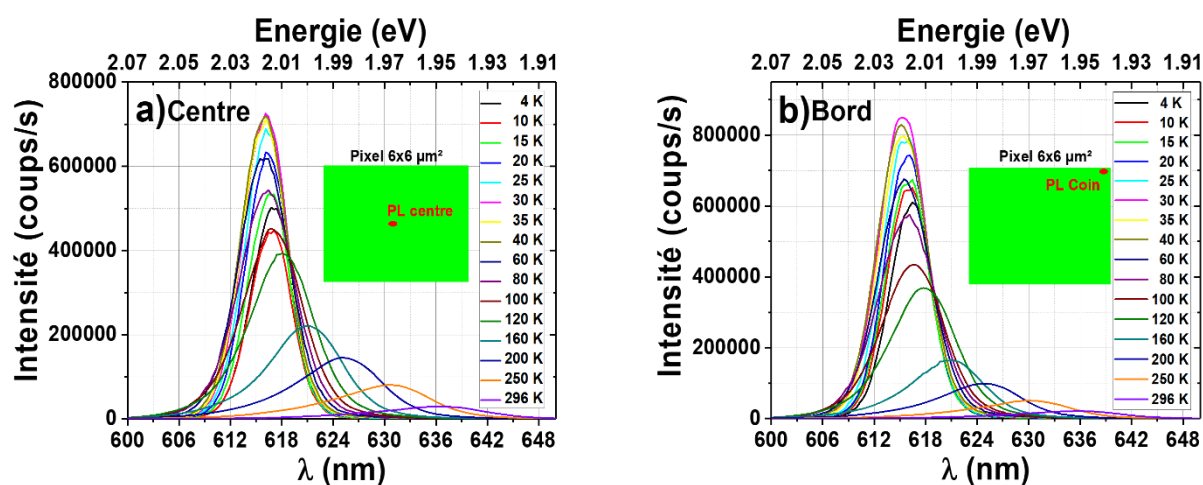
**Figure III-8** Cartographies  $14,2 \times 12,4 \mu\text{m}^2$  PL d'intensité intégrée d'un pixel  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$  pour différentes températures. La taille du pixel vue en PL à 296 K a été reportée sur les autres cartographies (carré en pointillés blanc), laser : 514 nm, gamme d'intégration : 580 – 680 nm, temps d'acquisition : 0,2 s, pas d'acquisition : 0,5 μm, objectif : x100 (ON : 0,6).

À partir de 60 K, l'émission au niveau des angles droits devient plus intense par rapport au centre. Ceci pourrait être dû à un effet géométrique lié aux bords qui améliorerait l'extraction lumineuse. En effet, la majeure partie de la lumière générée par les puits à l'intérieur de la structure est piégée et

confinée à cause du fort contraste d'indice de réfraction entre l'épitaxie et l'air. Néanmoins, la lumière peut s'échapper plus facilement aux bords et surtout au niveau des « coins » grâce à leur forme permettant de changer l'angle d'incidence et de réduire les réflexions internes totales [121]. A température ambiante, cet effet n'est pas observé, car les bords émettent très peu de lumière à cause des défauts non-radiatifs.

### III.3.2.b Evolution de l'intensité intégrée en fonction de la température et extraction des énergies d'activation optiques des défauts

Des spectres de micro-photoluminescence ont été acquis à différents emplacements (centre, bord et coin) du pixel  $6\ \mu\text{m}$  afin de les comparer. Les spectres issus du centre et du coin à différentes températures sont présentés sur la **Figure III-9**.

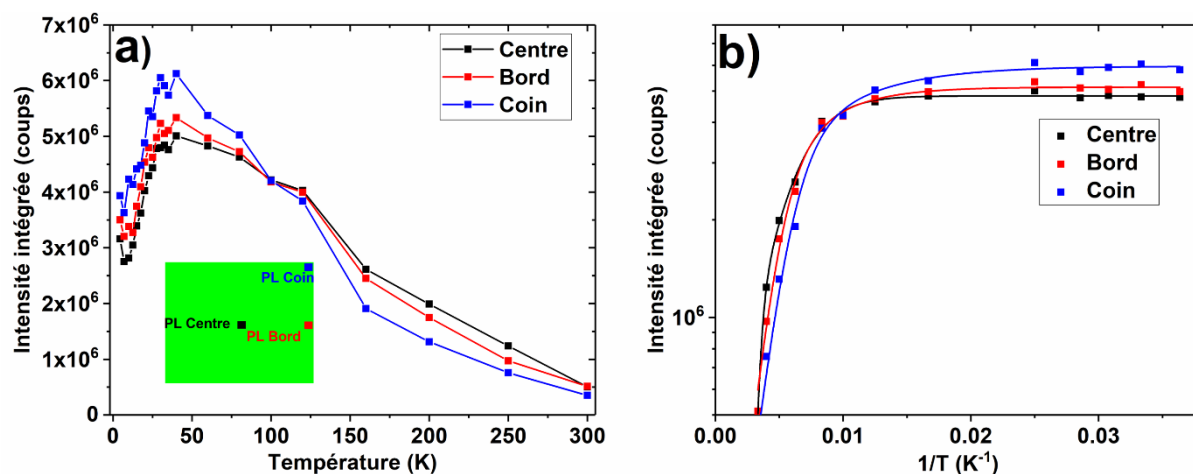


**Figure III-9** Spectres PL en fonction de la température pour le pixel  $6 \times 6\ \mu\text{m}^2$  a) au centre, b) au coin.

En abaissant la température, la position du pic d'émission PL est décalée vers les hautes énergies (longueur d'onde courte). Ce décalage est expliqué par l'agrandissement de la bande interdite avec l'abaissement de la température [122]. A partir de ces spectres, nous avons tracé l'évolution de l'intensité intégrée en fonction de la température pour les différentes localisations sur le pixel (**Figure III-10**). L'évolution de l'intensité intégrée peut être découpée en 3 segments :

- De 300 K à 100 K, l'intensité intégrée est plus importante au centre que pour les autres positions, qui sont impactées par les recombinaisons non-radiatives périmétriques.
- De 100 K à 40 K, l'intensité devient plus importante aux bords et aux coins grâce à une meilleure extraction lumineuse et le gel des défauts non-radiatifs.
- En dessous de 40 K, nous constatons une forte diminution de l'intensité intégrée. Cette diminution a déjà été observée sur de précédentes études [123], [124] et se produit lorsque l'excitation est non-résonante par rapport aux puits [123]. L'excitation laser utilisée dans notre cas (laser 514 nm soit 2,412 eV) génère des porteurs dans toutes les couches de l'épitaxie (barrières et couches alentours). Ces derniers diffusent ensuite vers les niveaux d'énergie les

plus bas (situés dans les puits quantiques). Mais à basse température les porteurs se retrouvent piégés dans ces mêmes couches et ne contribuent plus à la luminescence [123], ce qui pourrait expliquer le maximum d'intensité atteint à 40 K. Nous reviendrons sur cette interprétation dans la partie traitant de la cathodoluminescence afin d'apporter plus d'éléments à cette interprétation.



**Figure III-10** : a) Intensité intégrée en fonction de la température sur plusieurs emplacements. b) Représentation d'Arrhenius de l'intensité intégrée, le trait en continu représente le fit des point expérimentaux carrés.

Afin d'approfondir l'interprétation de l'évolution de l'intensité intégrée de la **Figure III-10-a**, le tracé d'Arrhenius issu de cette dernière est ajusté avec l'équation (62) [122] (**Figure III-10-b**). L'ajustement est fait sans inclure la baisse d'intensité à 40 K pour obtenir les meilleurs paramètres d'ajustement.

$$I_{PL}(T) = \frac{I_0}{1 + C_1 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right)} \quad (31)$$

L'équation (31) décrit deux énergies d'activation  $E_1$  et  $E_2$  à basse et à haute température respectivement,  $I_{PL}(T)$  représente l'intensité intégrée,  $I_0$  l'intensité intégrée à basse température,  $C_1$  et  $C_2$  des constantes d'ajustement,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température de l'échantillon. Les résultats de l'ajustement sont reportés dans le **Tableau III-1** ci-dessous.

	$C_1$	$E_1$ (meV)	$C_2$	$E_2$ (meV)
<b>Centre</b>	$10^{1,26}$	$43 \pm 4$	$10^{5,9}$	$309 \pm 70$
<b>Bord</b>	$10^{0,37}$	$22 \pm 12$	$10^{2,09}$	$76 \pm 22$
<b>Coin</b>	$10^{0,27}$	$15 \pm 8$	$10^{2,1}$	$67 \pm 16$

**Tableau III-1** : Energies d'activation et coefficients déduits à partir de l'ajustement des courbes en **Figure III-10-b**.

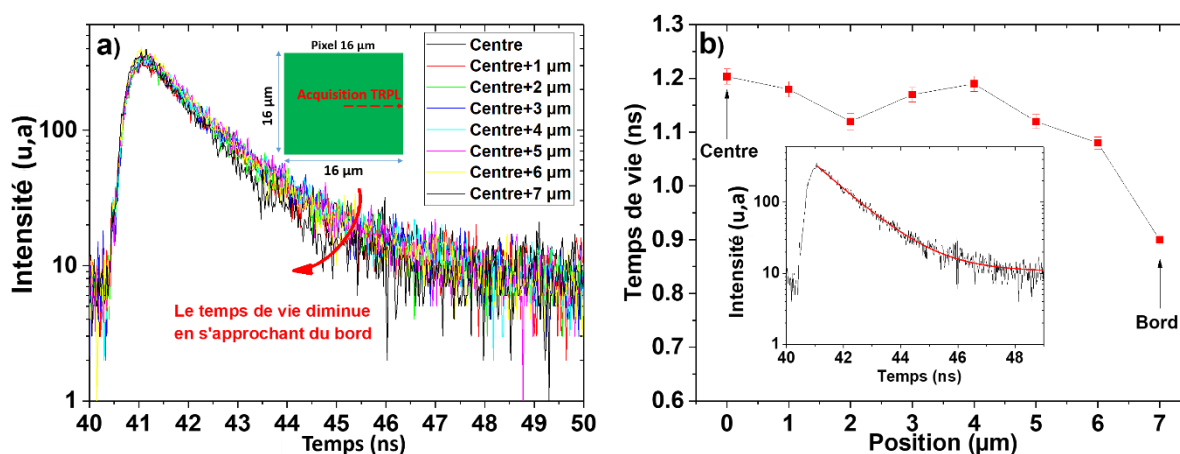
Dans la littérature,  $E_1$  représente les recombinaisons non-radiatives en dessous de 60 K mais sa nature reste encore imprécise. Quelques papiers expliquent  $E_1$  comme étant la perte de porteurs par des défauts non-radiatifs situés dans les barrières des puits quantiques mais sans donner plus de détails [120],

[123]–[125]. L'énergie d'activation à haute température  $E_2$  ( $>60$  K) est liée au confinement des paires électron-trou dans les puits. Dans le cas de l'AlGaInP, Michler *et al.* [126] ainsi que d'autres auteurs [122], [127] considèrent  $E_2$  égale à la moitié de l'énergie de confinement des puits quantiques.

Dans notre cas  $E_2$  au centre du pixel est évaluée à 309 meV et est supérieure à l'énergie de confinement dans les puits AlGaInP/GaInP (**Figure III-2**). Dans ce cas, selon les auteurs cités dans le paragraphe précédent [122], [124], [126], [128], la majorité des pertes au centre du pixel seraient dues à l'émission thermique des porteurs en dehors des puits suivie par des recombinaisons non-radiatives. Aux bords du pixel (PL bord et PL coin), l'énergie d'activation est bien plus basse, elle est évaluée à 76 meV et 67 meV similaire à la valeur donnée par Kim *et al.* [122]. Ils expliquent cela par des recombinaisons non-radiatives associées à des complexes Al-O [122], [123] dans les couches contenant de l'aluminium (barrières et cladding). Si on suit le même raisonnement, les pertes par émission thermique sont exclues et c'est donc les recombinaisons non-radiatives due aux défauts de bords liés à la gravure qui dominant. Cependant nous ne pouvons pas conclure sur la nature des défauts de bord car différents types de défauts peuvent être induits par la gravure plasma (dislocation, oxyde natif, lacunes et autres) et rendent difficile l'indexation des énergies d'activation en se référant à la littérature.

### III.3.2.c Impact des défauts de bord sur le temps de vie des porteurs déduit par PL résolue en temps

Afin de confirmer les résultats précédents, des mesures de photoluminescence résolue en temps (TRPL : Time Resolved Photoluminescence) à température ambiante ont été conduites du centre jusqu'au bord d'un pixel de 16  $\mu\text{m}$  afin de conjuguer la taille du pixel et la résolution spatiale de notre équipement (rayon spot laser  $\sim 380$  nm). Les acquisitions ont été faites avec une diode laser pulsée à 376 nm opérant à 5 MHz, avec une durée d'impulsion de 50 ps. Le spectromètre est positionné de façon à récolter exclusivement les photons du pic d'émission des puits situé à 639,6 nm pour ce pixel. Les courbes obtenues sont présentées sur la **Figure III-11**.



**Figure III-11** a) Courbes de décroissance du signal PL en fonction de la position du laser. b) Evolution du temps de vie en fonction de la position du laser, l'encart montre un exemple d'ajustement.

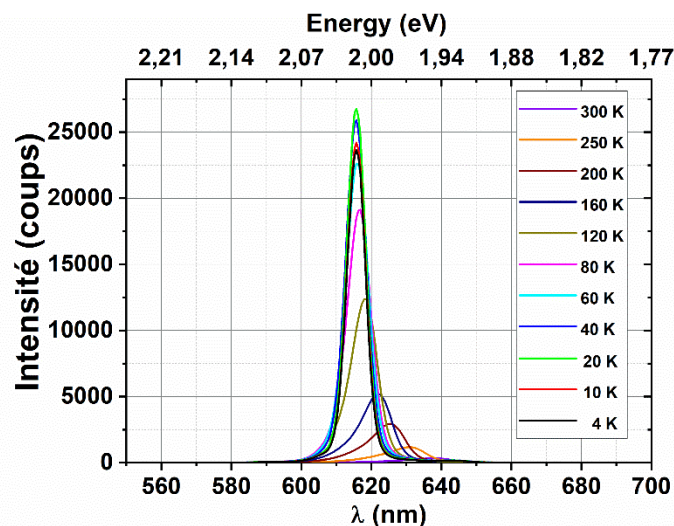
Le temps de vie des porteurs est déduit à partir de l'ajustement des courbes de décroissance, l'ajustement est obtenu avec l'équation (32) mono-exponentielle [129] :

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (32)$$

où  $A$  représente l'amplitude et  $\tau$  le temps de vie (un exemple d'ajustement est représenté sur l'encart de la **Figure III-11-b**). Le temps de vie extrait est similaire à ceux des précédentes études [129], [130]. Il décroît à partir de 3  $\mu\text{m}$  de distance vis-à-vis du bord ; il est clair que cette diminution provient des défauts de bord qui contribuent à l'accélération de la vitesse de recombinaison [131], [132] et confirme donc nos précédentes observations. Les mesures PL et TRPL semblent montrer que l'impact des défauts non-radiatifs liés aux défauts de bord est plus important que prévu. Les pertes commenceraient dès 3  $\mu\text{m}$  de distance par rapport au bord du motif, ce qui en d'autres mots signifie que les porteurs minoritaires diffuseraient jusqu'à 3  $\mu\text{m}$  pour se recombiner non-radiativement. Dans la partie qui suit nous présenterons des mesures complémentaires de cathodoluminescence qui nous permettront d'évaluer plus précisément l'impact de ces défauts grâce à un gain en résolution spatiale par rapport aux mesures PL.

### III.3.2.d Etude des défauts de bord par cathodoluminescence

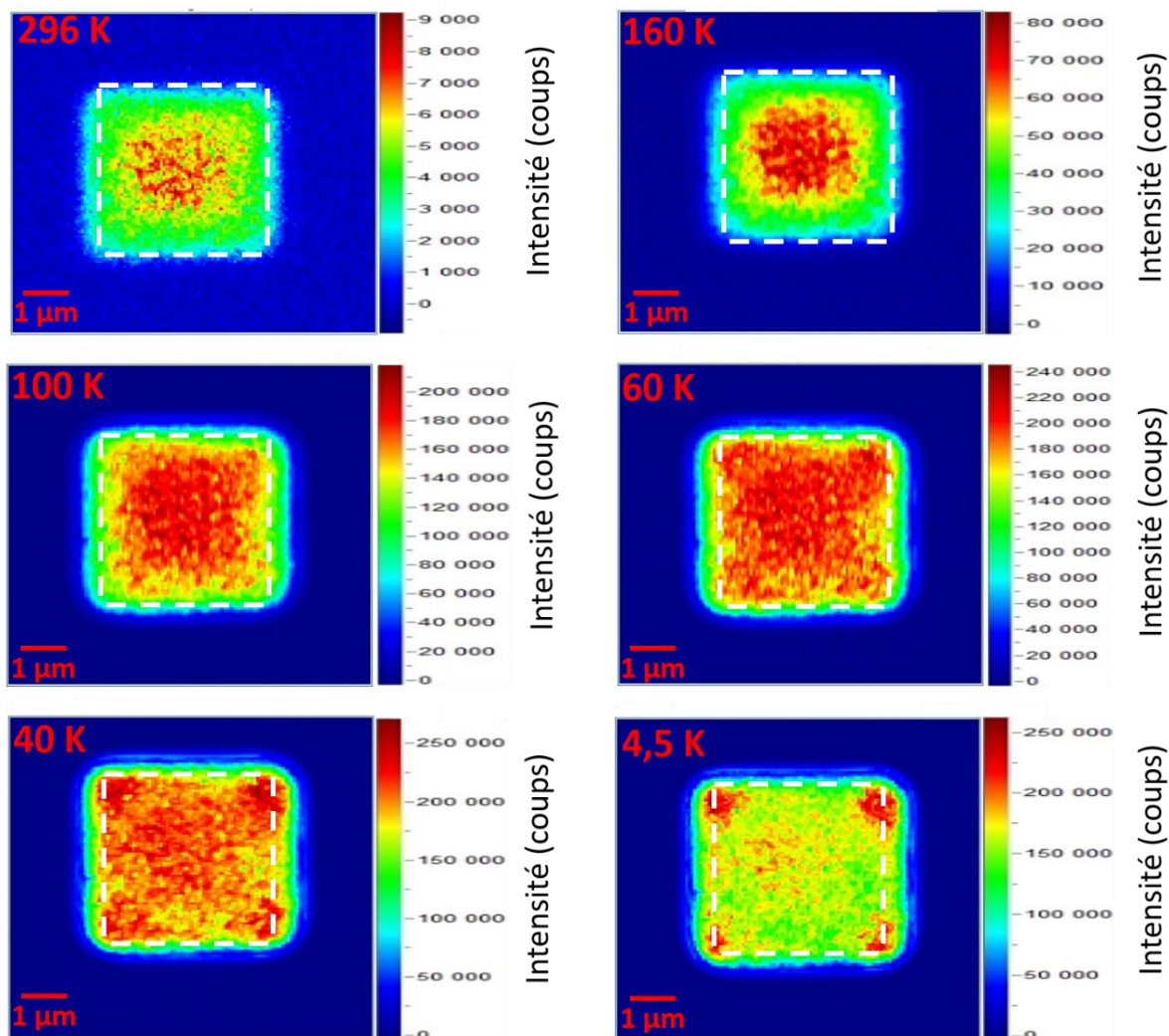
La même étude a été reconduite à l'aide d'un équipement de cathodoluminescence, afin de gagner en résolution et d'obtenir une meilleure estimation de l'épaisseur de la zone impactée par la gravure MESA. Les paramètres expérimentaux utilisés sont détaillés au chapitre 2 paragraphe II.5. Un exemple de spectre CL acquis au milieu d'un pixel 6x6  $\mu\text{m}^2$  est présenté sur la figure ci-dessous :



**Figure III-12** : Spectres CL acquis pour différentes températures, temps d'acquisition 3 ms.

L'évolution des spectres CL suit la même tendance que les spectres PL décrite dans la partie précédente. Les spectres CL sont intégrés sur une gamme de longueur d'onde allant de 580 nm à 680 nm afin de déduire des cartographies d'intensité intégrée de cathodoluminescence. La **Figure III-13** et

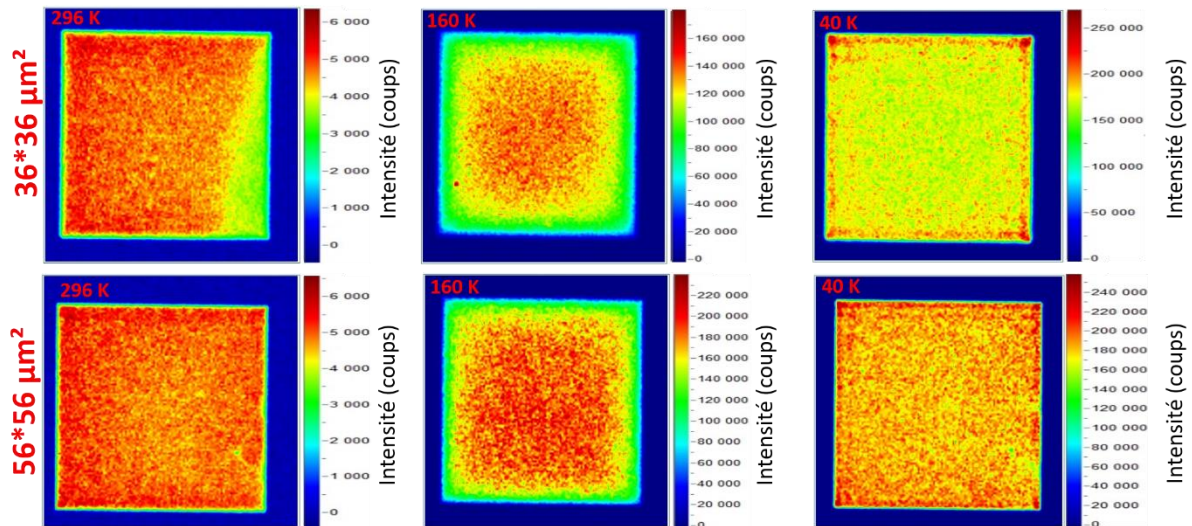
la **Figure III-14** représentent des cartographies CL d'intensité intégrée de plusieurs tailles de pixel ( $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ ,  $36 \times 36 \mu\text{m}^2$  et  $56 \times 56 \mu\text{m}^2$ ) en fonction de la température.



**Figure III-13** Cartographies d'intensité intégrée CL à différentes températures d'un pixel  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ , gamme d'intégration : 580 – 680 nm, temps d'acquisition : 3 ms. La taille du pixel vue en CL à 296 K a été reportée sur les autres cartographies (carré en pointillés blanc).

Le même constat est fait que pour les mesures PL mais les recombinaisons non-radiatives aux bords sont plus lisibles. La distribution de l'intensité intégrée devient de plus en plus homogène sur tout le pixel en abaissant la température (**Figure III-13**). Nous pouvons voir que ce pixel de petites dimensions est sévèrement impacté par les défauts de bord à température ambiante. À 296 K les recombinaisons non-radiatives aux bords des pixels  $36 \times 36 \mu\text{m}^2$  et  $56 \times 56 \mu\text{m}^2$  sont aussi observées (**Figure III-14**). De plus, l'effet géométrique au niveau des angles observé en PL est aussi présent sur le signal de CL basse température pour chaque taille de pixel (**Figure III-13** et **Figure III-14**).





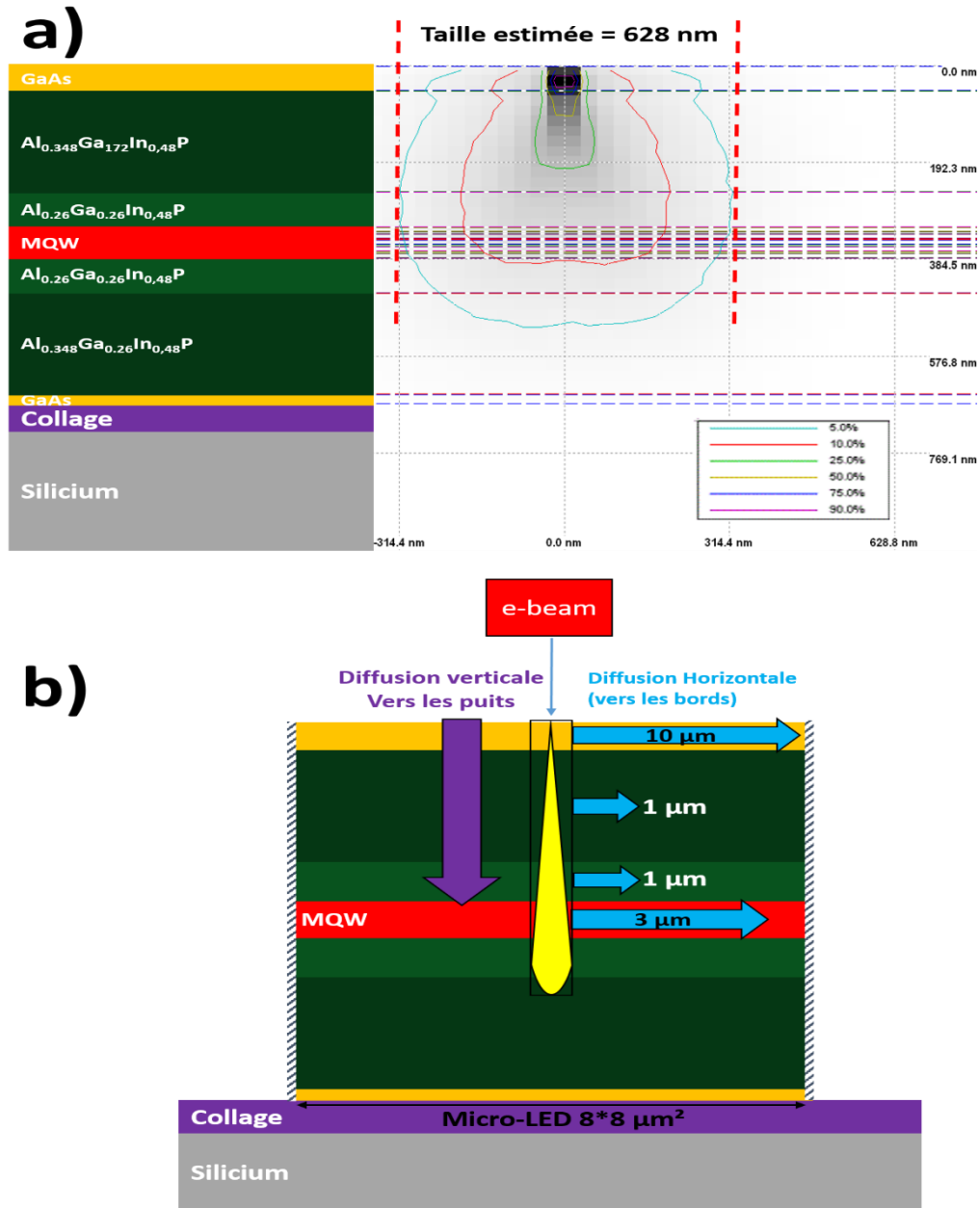
**Figure III-14** Cartographies d'intensité intégrée CL à différentes températures d'un pixel  $36 \times 36 \mu\text{m}^2$  et  $56 \times 56 \mu\text{m}^2$ , gamme d'intégration : 580 – 680 nm, temps d'acquisition : 3 ms.

On remarque que les pixels de grandes dimensions sont proportionnellement moins impactés par les défauts de bord que le pixel  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ . Pour expliquer cela, un modèle est décrit dans la partie qui suit.

### III.3.2.e Mécanisme de génération et diffusion des porteurs

L'ensemble des mesures menées dans les parties précédentes a permis de mieux cerner l'impact des défauts de bord sur les pixels AlGaInP. A partir de ces caractérisations, nous proposons un mécanisme simple pour expliquer ces résultats. Pour interpréter les résultats des cartographies CL, il est d'abord nécessaire de simuler la poire d'interaction créée par le faisceau d'électrons incident. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel « Casino » [133] qui nous permet d'estimer la largeur de cette dernière suivant les paramètres utilisés en CL.

La simulation Casino obtenue avec un faisceau d'électron accéléré à 10 keV est représentée sur la **Figure III-15**. Elle montre clairement que la poire d'excitation de CL atteint les puits quantiques mais excite aussi fortement les autres couches entourant les puits. Les paires électrons-trous sont donc générées au niveau de toutes les couches, puis diffusent verticalement vers les niveaux d'énergie les plus bas (vers les puits), mais aussi horizontalement. Les porteurs générés peuvent donc arriver aux bords si leur longueur de diffusion est suffisante.

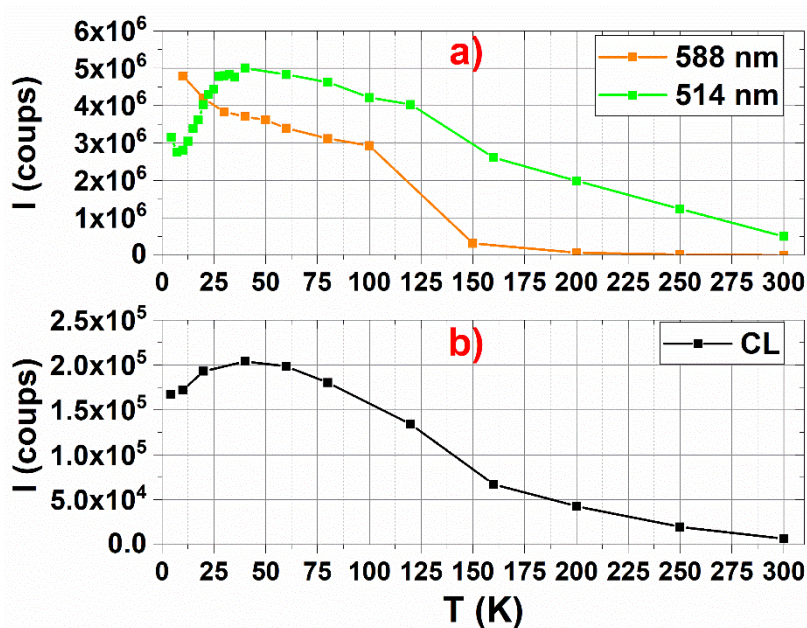


**Figure III-15** a) Simulation Casino de la poire d'interaction CL à 10 keV, b) Schéma illustrant la poire d'interaction dans un pixel 8 μm et la diffusion des porteurs générés dans les différentes couches (0,15-1 μm pour l'AlGaInP [134], [135], 10 μm pour le GaAs [136]).

En résumé, avec un rapport volume/surface réduit, et une vitesse de recombinaison de surface élevée [137] combinée à une longueur de diffusion très large dans l'AlGaInP [68], les porteurs générés diffusent facilement aux bords dans les pixels de petites dimensions et sont perdus dans les recombinaisons non-radiatives, ce qui explique pourquoi le pixel 6x6 μm<sup>2</sup> est fortement impacté par rapport aux pixels de grande taille. Nous avons estimé que les pertes par diffusion commencent à 3 μm vis-à-vis du bord, donc pour un pixel de taille inférieure ou égale à 6x6 μm<sup>2</sup> les pertes débutent dès le centre du pixel.

### III.3.2.f Impact des conditions d'excitation sur le signal de luminescence

Dans la partie **III.3.2.b**, nous avons étudié l'évolution de l'intensité intégrée de photoluminescence en fonction de la température. Nous avons constaté que cette dernière présentait une décroissance en dessous de 40 K. La même évolution est constatée en cathodoluminescence (**Figure III-16-b**). Nous avons émis l'hypothèse que cette décroissance était liée au mode d'excitation non-résonant utilisé dans notre étude. Avec une excitation non-résonnante par rapport aux puits et suffisamment énergétique, des porteurs peuvent être générés dans les couches AlGaInP entourant les puits. En effet la simulation Casino précédente montre que la poire d'interaction de CL s'étend de part et d'autre des puits et la profondeur de pénétration du laser PL de 514 nm a été estimée à 116 nm dans le GaAs et 450 nm dans l'AlInGaP à 50% d'Indium à partir des indices optiques. A température ambiante les porteurs générés diffusent ensuite vers les puits mais à basse température, en dessous de 40 K en photoluminescence et 30 K en cathodoluminescence, les porteurs sont piégés dans ces mêmes couches et se recombinent radiativement ou non-radiativement, [123], [138].



**Figure III-16** Intensité intégrée sur pixel 6 µm a) de PL et b) de CL en fonction de la température.

Avec une excitation non-résonnante (laser 514 nm et cathodoluminescence), nous avons donc une composante « diffusion » importante qui participe à la luminescence des puits quantiques. En dessous de 40 K on remarque clairement l'apparition d'un pic à 540 nm sur les spectres de PL (**Figure III-17**) attribué à l'émission de l'une des couches de l'épitaxie ( $\text{Al}_{0.26}\text{Ga}_{0.26}\text{In}_{0.48}\text{P}$ ) dont le gap est proche de cette valeur. Ceci témoigne des pertes par recombinaisons dans ces dernières. Par ailleurs, nous remarquons qu'avec l'abaissement de la température, le pic à 540 nm subit un décalage vers le rouge qui pourrait être lié à des états localisés profonds dans lesquels les porteurs se recombineraient (**Figure III-17**). Ce phénomène est souvent observé dans l'InGaN [139] mais aucun article n'a étudié cela dans

l'AlGaInP, considéré comme plus uniforme que l'InGaN avec une tendance faible à la localisation selon Yadav *et al.* [140].

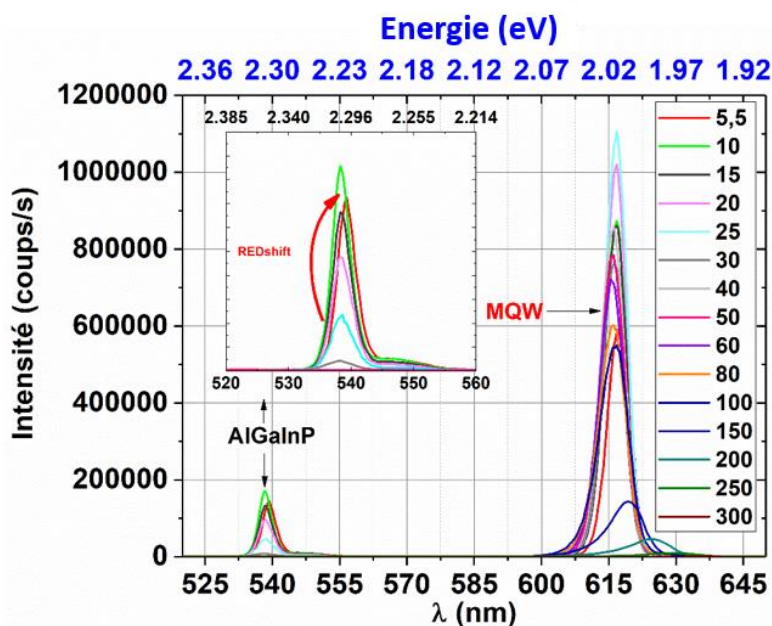


Figure III-17 : Spectres de photoluminescence en fonction de la température.

A basse température il est possible aussi que la mobilité des porteurs diminue à cause des collisions avec les impuretés (neutres et ionisées) [141], favorisant aussi la perte des porteurs dans les couches intermédiaires, car ils n'arriveraient plus à diffuser vers les puits. Par la suite, en fin de thèse, nous nous sommes équipés d'un laser 588 nm (2,108 eV) afin de vérifier que la baisse de luminescence à basse température est liée au mode d'excitation. En effet le laser 588 nm n'excite que la couche de GaAs supérieure et les puits quantiques sans les barrières (**Figure III-6**). Comme on peut le voir sur la **Figure III-16**, la baisse d'intensité à basse température n'est plus observée, car l'apport de la composante « diffusion » issue des porteurs générés dans la couche AlGaInP ne contribue plus à la luminescence à haute température.

### III.3.3 Cartographie de rendement quantique interne (IQE) par cathodoluminescence

En littérature, comme nous l'avons décrit dans le chapitre 2 (paragraphe II.3), le rapport d'intensité du pic d'émission de luminescence à haute et à basse température est défini comme le rendement quantique interne (IQE) [79]. En se basant sur cette formule, nous avons exploré une nouvelle façon d'exploiter les cartographies de cathodoluminescence. A partir de ces dernières, nous avons déduit des cartographies d'IQE par une méthode simple. En alignant et divisant les cartographies à 296K et 30K nous en avons déduit une cartographie d'IQE [142], [143]. L'alignement des cartographies hyperspectrales a été réalisé avec le logiciel de traitement d'image ImageJ [144] en se basant sur les clichés MEB d'électrons secondaires acquis en même temps que les cartographies de CL. La

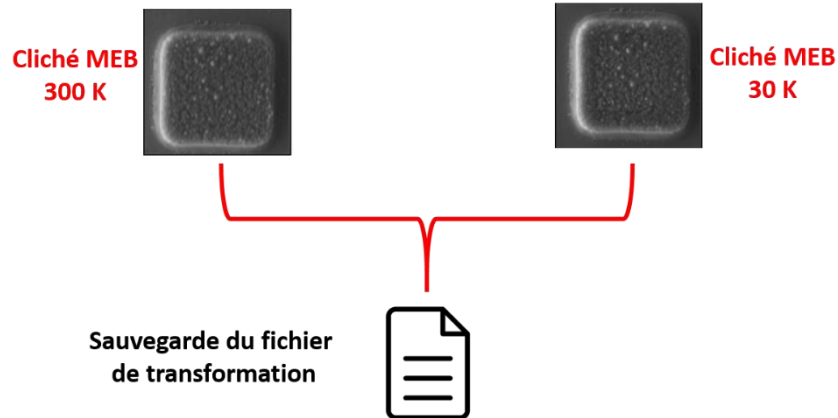
cartographie d'IQE est déduite en calculant le ratio des cartographies d'intensité intégrée à 296 K et à 30 K qui nous sert de référence. Cela est obtenu en quelques étapes :

- 1- Les clichés MEB d'électrons secondaires acquis simultanément avec les cartographies hyperspectrales sont alignés par le logiciel ImageJ. Les clichés MEB peuvent être alignés grâce aux contours du pixel servant de référence contrairement aux cartographie hyperspectrales. Le fichier de transformation issu de cette opération est ensuite enregistré.
- 2- Le fichier issu de la première opération est utilisé pour aligner les cartographies respectives de cathodoluminescence.
- 3- Après alignement, le ratio des deux images est calculé pour déduire l'IQE en chaque point.

Les différentes étapes sont représentées sur la **Figure III-18** dans laquelle une cartographie IQE d'un pixel  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$  est déduite.

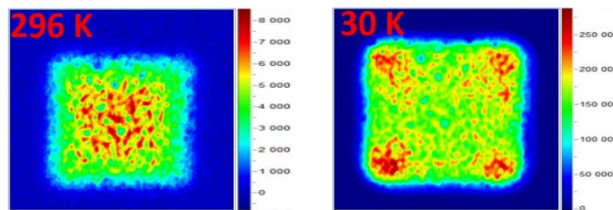
1

Alignement des clichés MEB du pixel



2

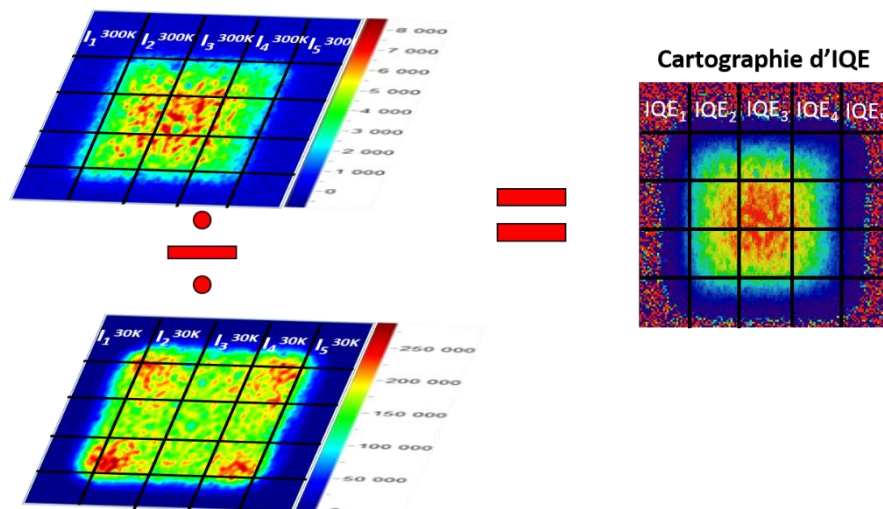
Alignement des cartographies hyperspectrales en utilisant le fichier de transformation



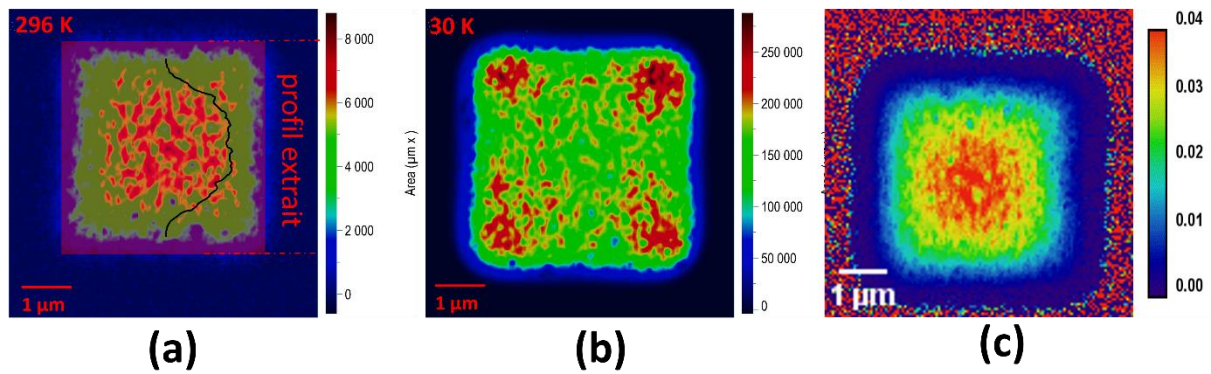
3

Ratio des images alignées pour déduire l'IQE en chaque point

$$IQE = \frac{I(296K)}{I(30K)}$$



**Figure III-18 :** 1) Alignement des clichés MEB d'électrons secondaires pour en déduire le fichier de transformation, 2) Utilisation du fichier issu de la première opération pour aligner les cartographies hyperspectrales, 3) Ratio des deux cartographies pour déduire une cartographie d'IQE.



**Figure III-19 :** (a) et (b) Cartographies d'intensité intégrée CL à 296 K et 30 K pour un pixel de  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ . Un profil est extrait de chaque cartographie en intégrant sur tous les points du pixel représenté par la bande rouge sur la cartographie 296 K, (c) Efficacité quantique interne calculée à partir du ratio  $I(296\text{K})/I(30\text{K})$ .

Les cartographies d'IQE nous permettent d'estimer le rendement en chaque point du pixel. De plus elles permettent de s'affranchir du coefficient d'extraction lumineuse qui ne varie pas ou peu avec la température. Cela facilite la comparaison de plusieurs cartographies sans se soucier du changement d'indice de réfraction ou de la rugosité de surface. Malgré la simplicité de cette approche, aucun papier ne l'a reporté jusqu'à présent. La **Figure III-19** présente un exemple de cartographie d'IQE d'un pixel  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ . Nous avons choisi de prendre comme référence la température 30 K correspondant dans notre cas au maximum d'intensité de CL, mais ce choix est arbitraire. Il en ressort que l'IQE est plus élevé au centre et chute drastiquement quand on s'approche des bords, résultat logique et en adéquation avec ce qui a été observé auparavant.

### III.3.3.a Estimation de la zone impactée par les défauts de bord

A partir des différentes cartographies, les profils d'intensité intégrée normalisée à basse et à haute température ainsi que le profil d'efficacité sont extraits et tracés sur la **Figure III-20**, les profils sont extraits suivant l'exemple donné sur la cartographie de la **Figure III-19**. Il apparaît clairement, en comparant les profils d'intensité, qu'une large partie des bords ne contribue pas à la luminescence à température ambiante.

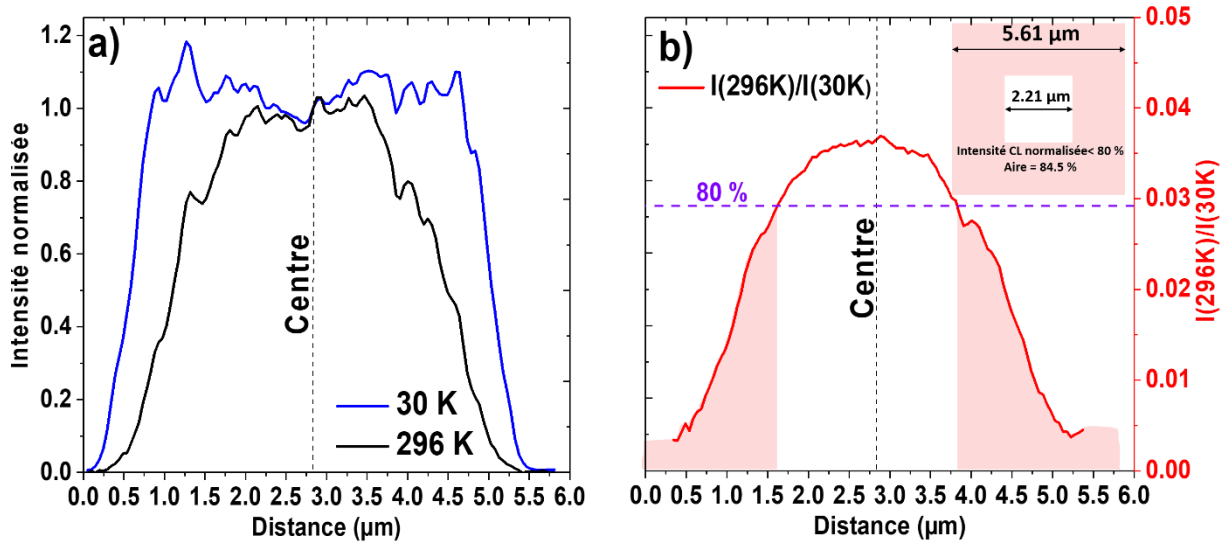


Figure III-20 : Profils extraits selon la Figure III-19 a) d'intensité intégrée normalisée par rapport à la valeur maximale du centre du pixel à température ambiante et à basse température, b) de l'IQE

A partir du profil d'IQE **Figure III-20-b**, nous avons évalué la largeur de la zone dégradée par les défauts. Si l'on estime que la zone dégradée a une efficacité inférieure à 80% de l'efficacité maximale du pixel, alors la largeur de la zone dégradée est de 1,7 µm sur chaque côté du pixel (zones rouges de la **Figure III-20-b**). Rapporté en termes de surface, cela représente 84,5 % de la surface totale du MESA. Sur la **Figure III-21-a** sont présentées des cartographies d'IQE pour différentes tailles de pixel.

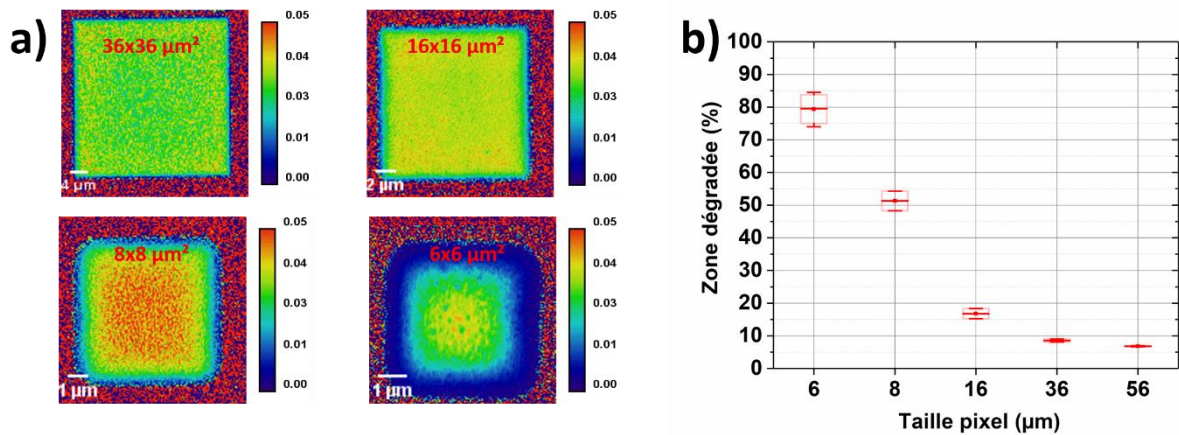


Figure III-21 : a) Cartographies d'IQE pour des pixels de 56x56 µm<sup>2</sup>, 36x36 µm<sup>2</sup>, 8x8 µm<sup>2</sup> et 6x6 µm<sup>2</sup>, b) Pourcentage surfacique de la zone dégradée par les défauts de bord en fonction de la taille du pixel.

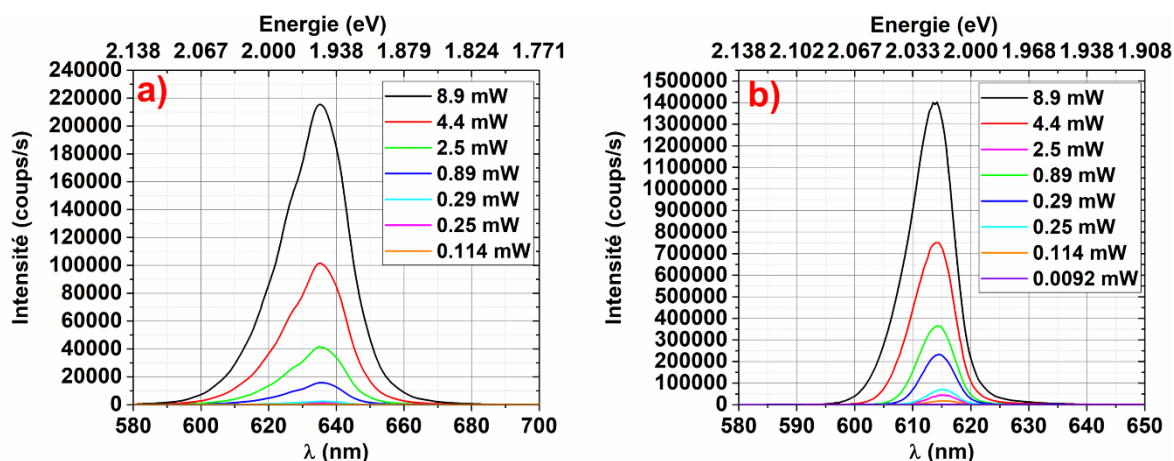
En appliquant la même méthode que sur la cartographie précédente **Figure III-20**, nous avons estimé la zone dégradée pour chaque taille de pixel. La largeur de la zone dégradée devrait être la même étant donné que tous les MESA ont été formés avec le même procédé. Mais comme expliqué dans la partie précédente, la grande longueur de diffusion des porteurs minoritaires (3 µm selon la TRPL) dans cette structure AlGaInP promeut les pertes dans les pixels de petites taille. Ainsi le pourcentage



surfactive de la zone dégradée croit drastiquement avec la diminution de taille du pixel (**Figure III-21-b**).

### III.3.3.b Validité des cartographies d'IQE

La valeur d'IQE maximale extraite des cartographies de CL, est autour de 0,04 (4%) ce qui est très faible par rapport à l'IQE attendu de la région active. Il est possible que l'excitation par cathodoluminescence soit trop faible et que certains défauts restent actifs même à basse température ou qu'une majorité des porteurs soit perdus dans les couches entourant les puits quantiques. Afin d'estimer une valeur proche du véritable IQE, il est nécessaire d'arriver au maximum d'émission à basse et à haute température [80]. Afin de vérifier cela, nous avons fait des mesures de photoluminescence car il est possible d'effectuer un pompage plus conséquent qu'en CL. Des spectres PL (514 nm) en fonction de la puissance d'excitation à haute et à basse température sont présentés sur la **Figure III-22**.



**Figure III-22** : Spectres PL en fonction de la puissance du laser d'excitation a) à température ambiante (296 K), b) à basse température (6 K).

On observe le décalage de la longueur d'onde pic vers les hautes énergies et l'élargissement du spectre en augmentant la puissance du laser, conséquences du remplissage des bandes d'énergies (band filling effect) [145]. A partir de l'intensité intégrée de ces spectres, nous avons estimé l'IQE pour chaque puissance (**Figure III-23**) :

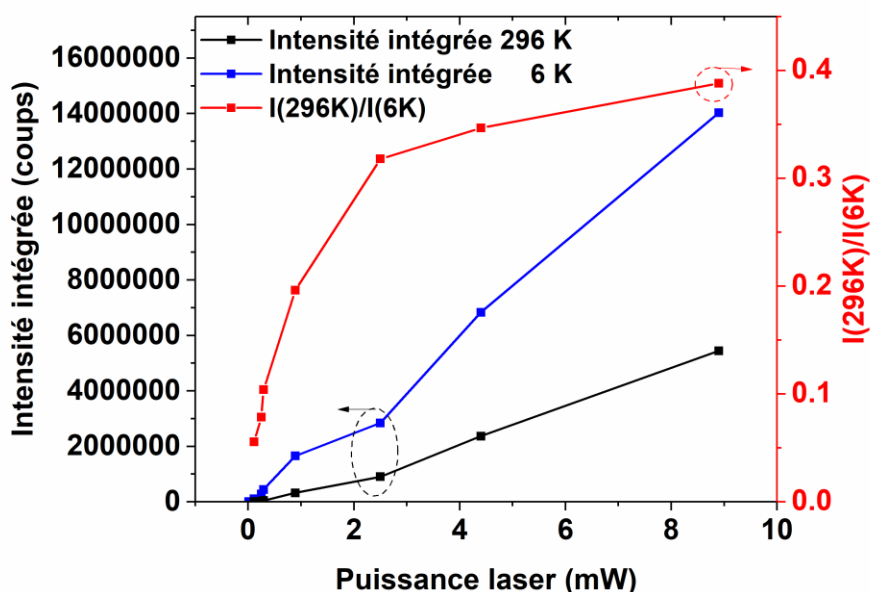


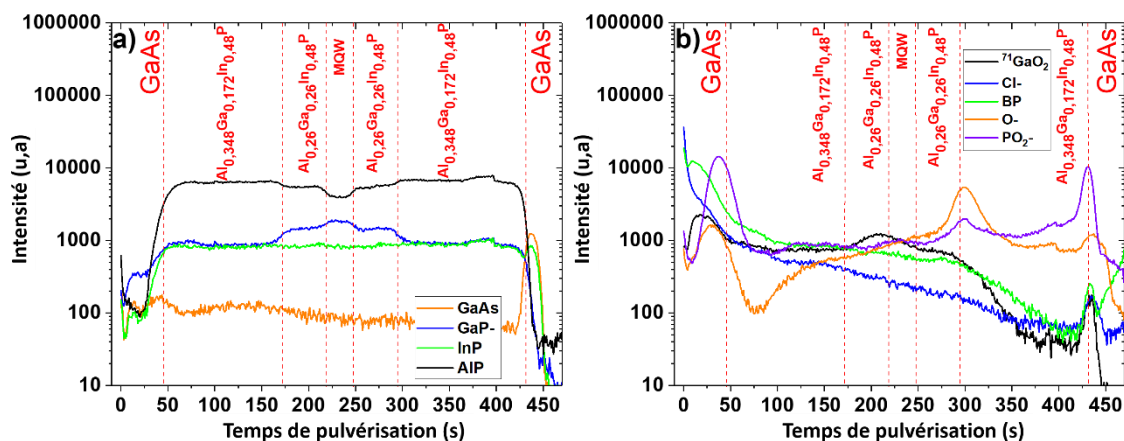
Figure III-23 : Evolution de l'IQE en fonction de la puissance laser.

La valeur du rapport  $I(296K)/I(6K)$  semble atteindre un plateau mais nous ne pouvons pas le confirmer car le dernier point représente le maximum de puissance délivrée par notre banc PL. Cependant, la valeur maximale atteinte (39%) est bien supérieure à celle estimée par nos cartographies CL. Cela indique que les valeurs déduites par les cartographies CL ne représentent pas l'IQE mais plutôt une efficacité d'émission.

### III.3.4 Caractérisation chimique par TOF-SIMS

#### III.3.4.a Profils TOF-SIMS

La caractérisation chimique détaillée dans ce chapitre est basée sur la spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS). Nous avons choisi cette technique car elle permet de sonder à la fois la surface de l'échantillon et sa composition en profondeur, nous permettant ainsi de vérifier si l'épitaxie est homogène et d'observer l'état de la surface des pixels. La **Figure III-24** représente les profils en profondeur des éléments constituant l'épitaxie d'un pixel  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ . Les profils traduisent bien la présence des couches épitaxiées selon la composition chimique attendue. Chaque couche est délimitée sur la **Figure III-24-a**. Le signal des puits quantiques est moyenné, les barrières ne sont pas visibles, ceci est dû à la faible épaisseur de ces couches et d'une résolution en profondeur insuffisante de la technique.

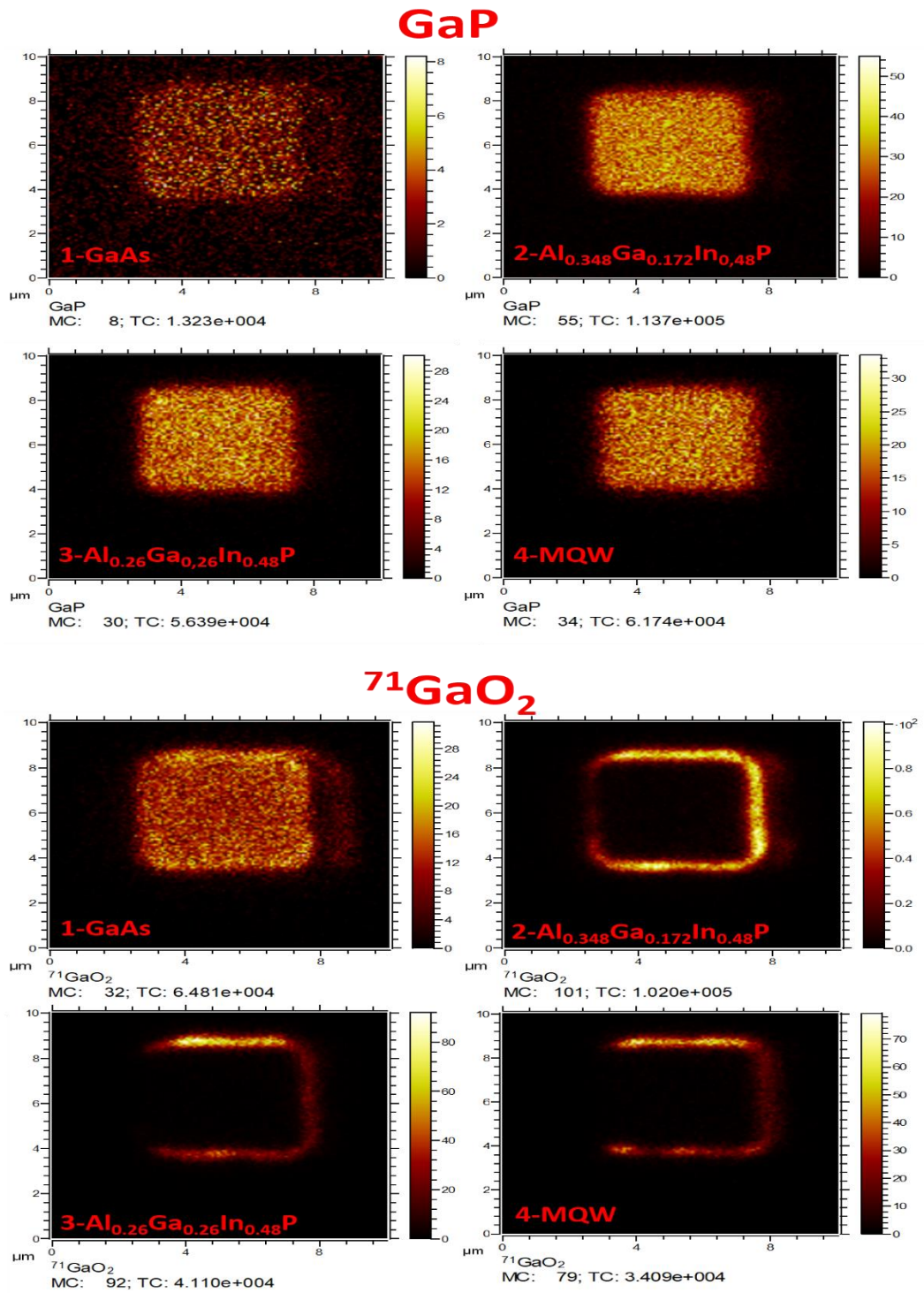


**Figure III-24 :** a) Profils TOF-SIMS des éléments constituant le pixel b) Profils TOF-SIMS de l'oxyde et des contaminants (bore et chlore).

On note aussi la présence d'oxyde natif ainsi que d'impuretés telles que le chlore et le bore (**Figure III-24-b**). A partir de ces profils, nous avons extrait des cartographies TOF-SIMS de chaque couche afin de mieux visualiser la répartition spatiale de chaque élément (constituants et impuretés) sur le pixel.

### III.3.4.b Cartographies TOF-SIMS d'éléments

Sur la **Figure III-25** sont représentées les cartographies des éléments constituant l'épitaxie (signal GaP) et l'oxyde natif (signal  $^{71}\text{GaO}_2$ ) à différentes profondeurs de l'empilement indiquées par le nom des couches correspondantes. Aucune anomalie ou inhomogénéité d'alliage n'est observée sur ces cartographies, témoignant d'une épitaxie de qualité.



**Figure III-25 :** Cartographies TOF-SIMS des éléments constituant l'épitaxie (GaP) et de l'oxyde natif (<sup>71</sup>GaO<sub>2</sub>) à différentes profondeurs.

Comme attendu, l'oxydation s'est produite au niveau de la surface et des bords du MESA où les liaisons pendantes sont créées à cause de la rupture de la continuité cristallographique suite à la gravure. On remarque aussi que le signal est toujours plus élevé sur le flanc droit du pixel. Ceci est dû à l'effet d'ombrage lié à la configuration de l'équipement car le faisceau d'analyse se trouve de ce côté du flanc,

augmentant ainsi la sensibilité de détection. L'oxyde peut être une source de recombinaisons non-radiatives [97], plus précisément dans les semi-conducteurs III-V [106]. Les oxydes natifs génèrent des défauts d'interface dû à leur instabilité menant au blocage du niveau de Fermi surfacique par l'introduction de défauts dans la bande interdite [106]. Cela peut être l'une des causes de l'extinction du signal de luminescence observée sur les bords du pixel en CL/PL.

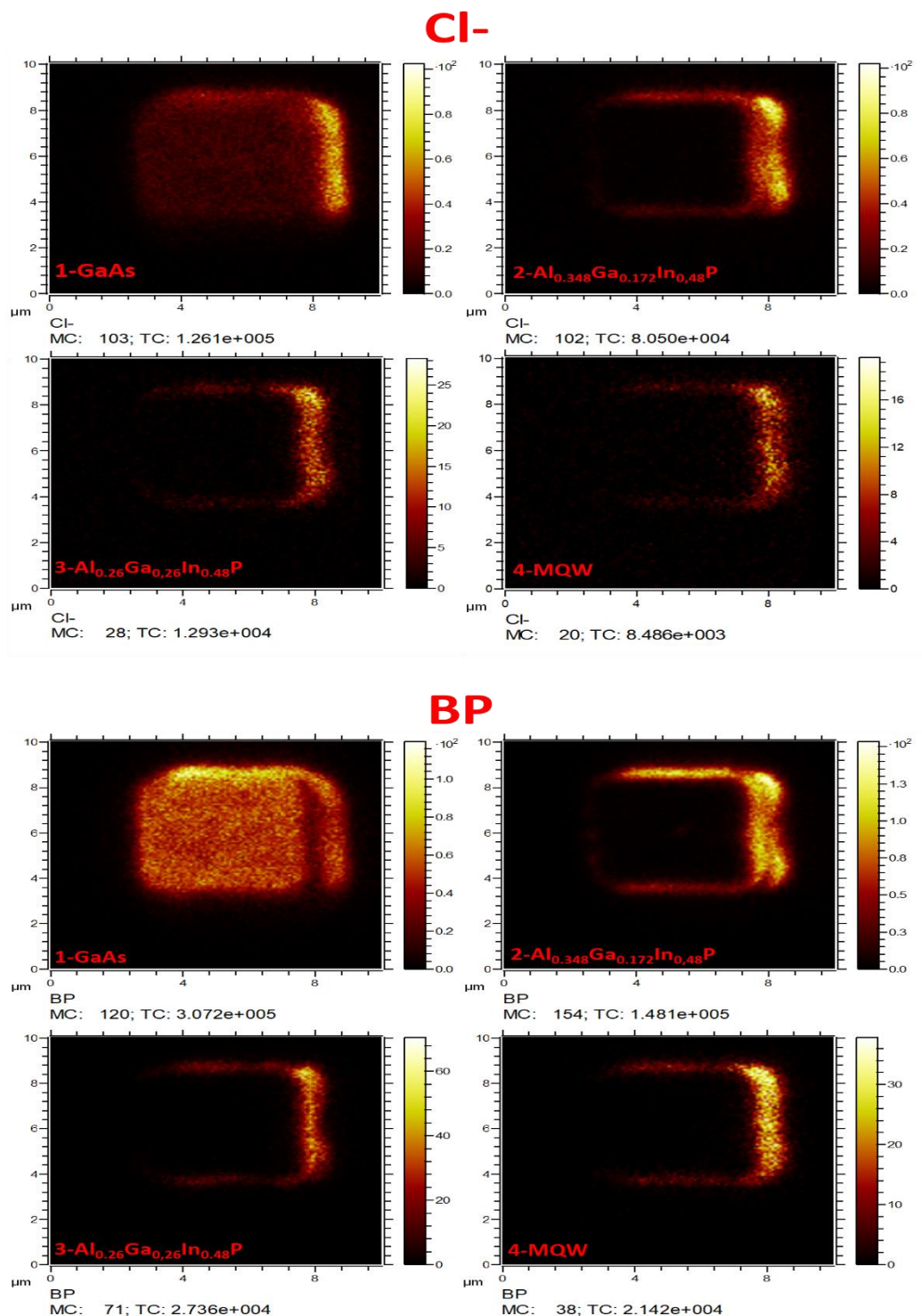


Figure III-26 : Cartographies TOF-SIMS des éléments contaminants (bore et chlore).

L'intensité du signal des contaminants chlore (Cl) et bore (BP) provient aussi de la surface et des bords du pixel (**Figure III-26**). La présence de ces impuretés a pour origine la source de trichlorure de bore ( $\text{BCl}_3$ ) utilisée pour la gravure RIE. Ces contaminants peuvent aussi participer à la perte des porteurs aux bords du pixel micro-LED en introduisant des niveaux d'énergie dans le gap. En effet, le bore peut compenser les électrons libres en introduisant un niveau profond à  $E_c - 0,9$  eV [146]. Le chlore agit de la même sorte dans le système InP [147]. Mais il existe un manque d'études sur l'impact de ces impuretés sur le système AlGaInP/GaInP [148] et ceci montre que la gravure de ce type n'est pas sans conséquence et pourrait nuire aux performances des dispositifs.

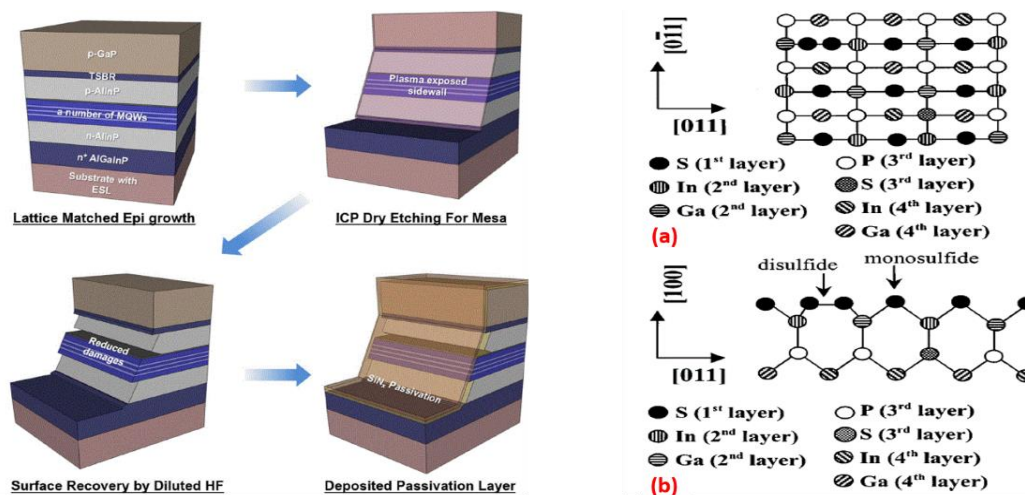
Dans le paragraphe suivant, nous détaillerons une étude de la passivation de pixels AlGaInP visant à limiter l'impact de ces contaminants et durant laquelle nous avons utilisé la même approche en termes de caractérisations par cartographies d'IQE et TOF-SIMS.

### **III.4 Passivation de pixels AlGaInP**

Les échantillons utilisés pour cette étude sont issus de la même épitaxie caractérisée précédemment. Avant de montrer les résultats obtenus, nous aborderons tout d'abord une brève bibliographie sur la passivation et plus précisément sur la passivation par solution à base de sulfure.

#### **III.4.1 Etat de l'art sur la passivation**

La passivation a pour objectif la réduction des recombinaisons de surface, par exemple par la diminution de la densité d'états d'interface. Cela peut se faire par le biais d'une passivation chimique en utilisant différentes solutions chimiques, par exemple des solutions à base de soufre  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (sulfure d'ammonium)[66], de KOH (hydroxyde de potassium) [149] ou bien de HCl (acide chlorhydrique) [150]. Une large partie des études de passivation publiées sont faites sur des micro-LEDs émettant dans le bleu et à base de GaN, mais quelques équipes de recherche se sont intéressées récemment à la passivation de micro-LEDs à base d'AlGaInP, à l'image de Wong *et al.* (UCSB) [69]. En utilisant une passivation par plasma TMA/Azote suivi d'un dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , les auteurs arrivent à améliorer considérablement l'EQE de micro-LEDs  $20 \times 20$   $\mu\text{m}$  AlGaInP [69]. Jung *et al.* (LG Electronics) [108] par traitement alliant HF (acide fluohydrique) dilué (HF:DI 1:3) et passivation  $\text{SiN}_x$  observent une augmentation de 30 % de l'EQE de micro-LED de différentes tailles. Dans notre cas, nous avons opté pour une passivation par solution sulfure. Ce type de passivation est basée essentiellement sur le sulfure d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  dans le cas des semi-conducteurs III-V. L'objectif est d'introduire des atomes de soufre en surface du matériau après gravure pour saturer les liaisons pendantes afin d'éviter la formation d'un oxyde natif. Cette passivation est appliquée en immergeant l'échantillon directement dans une solution de sulfure d'ammonium diluée. Dès lors, des liaisons covalentes sont créés entre les atomes du matériau et du soufre, éliminant les liaisons pendantes et permettant d'obtenir une vitesse de recombinaison surfacique réduite [151], [152].



**Figure III-27** : A gauche, illustration de la passivation faite par Jung et al. [108]. A droite, modèle structural d'une surface GaInP passivé par solution soufre proposé par Tsai et al. [153] (a) en top view, (b) en cross-section.

L'efficacité de la passivation par solution sulfure a été démontrée sur le système AlGaInP/GaInP à travers quelques études. Concernant les propriétés électriques, il a été montré qu'une diode Schottky à base de GaInP préalablement traité par solution sulfure présente de meilleures caractéristiques électriques par rapport à son équivalente non-passivée [154]. Ce traitement permet de réduire le coefficient d'idéalité et d'accroître la hauteur de la barrière de Schottky. Cette amélioration selon Lee et al. [154] est attribuée à la passivation de lacunes de phosphore permettant la réduction de pièges profonds liés à ces défauts ponctuels [154]. Plus tard, Tsai et al. [153] confirment la formation de liaisons In-S et Ga-S par caractérisation XPS (Spectrométrie Photoélectronique X, X-ray Photoelectron Spectroscopy en anglais) sur un échantillon GaInP gravé puis traité par solution sulfure. Des liaisons In-O et Ga-O sont détectées sur l'échantillon témoin, tandis que sur celui qui a été traité, ces liaisons ainsi que les liaisons P-S sont absentes. A partir de ces résultats, les auteurs concluent et confirment que le sulfure passive bien les lacunes de phosphore, qui sans passivation, seraient occupées par des atomes d'oxygène. Les auteurs proposent ensuite un schéma décrivant la reconstruction de la surface GaInP après une passivation par solution sulfure (**Figure III-27**). Le même constat est établi côté AlGaInP. Plusieurs études de passivation par solution sulfure faites sur LEDs AlGaInP montrent une diminution du courant de fuite, accompagné d'une hausse de l'intensité émise par la LED [155], [156]. Plus récemment, Geum et al. [157] ont démontré que cette approche est tout aussi efficace sur des MESA de micro-LED AlGaInP de 1  $\mu\text{m}$ . La passivation qu'ils ont appliquée est réalisée en deux étapes. Une première étape de désoxydation dans laquelle l'échantillon est placé pendant 1 minute dans une solution  $\text{NH}_4\text{OH}$  dilué dans l'eau, suivi d'un traitement  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  de 10 minutes. En comparant le temps de vie des porteurs déduit par TRPL, ce traitement a permis d'accroître de 83 % le temps de vie des porteurs minoritaires.

### III.4.2 Effets des traitements de passivation

#### III.4.2.a Traitements de passivation utilisés dans notre étude

Pour passiver la surface de nos échantillons, nous nous sommes basés en grande partie sur la passivation par solution de sulfure d'ammonium suivie d'un dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  servant de capping (couche de protection). Ces recettes de passivation ont été effectuées au sein de la plateforme Nanolyon de l'INL. La couche d'alumine a été déposée par ALD en mode thermique à 200 °C. Le Triméthylaluminium (TMA) a été utilisé comme précurseur métallique et l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) comme oxydant. 200 cycles ont été nécessaires pour déposer 20 nm d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les traitements proposés dans cette partie du chapitre sont basés sur les études présentées dans le paragraphe précédent [153], [155], [157]. Les recettes employées sont résumées dans le tableau ci-dessous :

	Passivation 1	Passivation 2	Passivation 3	Passivation 4	Passivation 5	Passivation 6
<b>Désoxydation</b>	/	/	$\text{NH}_4\text{OH}$ 1 min	$\text{NH}_4\text{OH}$ 1 min	$\text{NH}_4\text{OH}$ 1 min	$\text{HCl}$ 1 min
<b>Sulfuration (<math>(\text{NH}_4)_2\text{S}_x</math>)</b>	/	10 min	10 min	10 min	30 min à 30 °C	30 min à 30 °C
<b>Dépôt <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> (épaisseur)</b>	50 nm	50 nm	50 nm	20 nm	20 nm	20nm

**Tableau III-2 :** Paramètres et étapes employées dans chaque passivation.

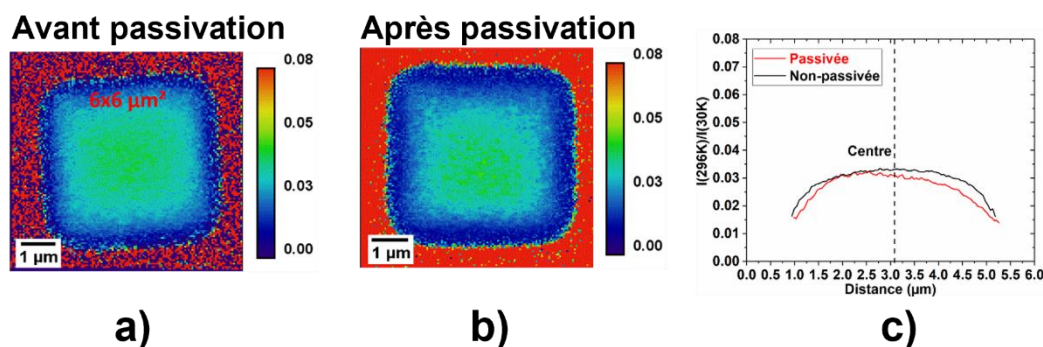
Nous avons vu précédemment sur les cartographies TOF-SIMS qu'un oxyde natif se forme sur la surface gravée des MESA. En se basant sur la recette de Geum et *al.* [157], [158], nous avons ajouté une étape de désoxydation par  $\text{NH}_4\text{OH}$  dans les passivations 3 et 4, afin d'éliminer l'oxyde natif avant d'immerger l'échantillon dans une solution de sulfure d'ammonium. Les passivations 1 et 2 servent d'échantillons témoins. En plus de cette passivation, nous avons tenté deux recettes additionnelles de passivation (5 et 6), dans lesquelles nous avons allongé la durée de l'immersion de l'échantillon dans la solution  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  passant de 10 minutes à 30 minutes et chauffée à 30 °C. La passivation 6 quant à elle, est basée sur un autre papier publié au moment où nous menions cette étude [159], dans lequel les auteurs rapportent une amélioration des caractéristiques électro-optiques de micro-LEDs AlGaInP de différentes tailles (de 2  $\mu\text{m}$  à 16  $\mu\text{m}$ ). Ce résultat est obtenu en combinant une désoxydation par  $\text{HCl}$  (les auteurs n'ont pas précisé le temps du traitement) suivi d'une passivation par solution  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ .

#### III.4.2.b Evaluation des passivations par cartographie d'IQE

Pour évaluer précisément l'effet des passivations, nous avons acquis des cartographies d'IQE par cathodoluminescence avant et après chaque passivation sur les mêmes pixels repérés à l'avance. Les résultats obtenus avec les passivations 1 et 2 sont similaires, aucune amélioration n'est constatée en

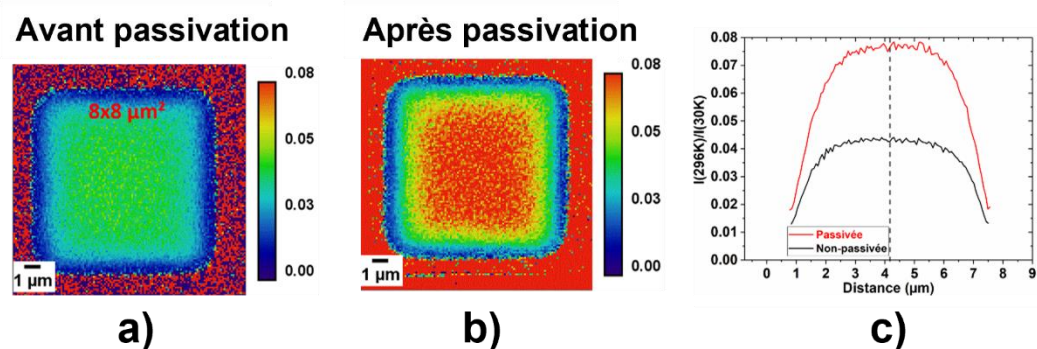


comparant la cartographie d'IQE avant et après passivation. Les résultats obtenus avant et après passivation 2 sur un pixel  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$  est donnée comme exemple sur la **Figure III-28**.



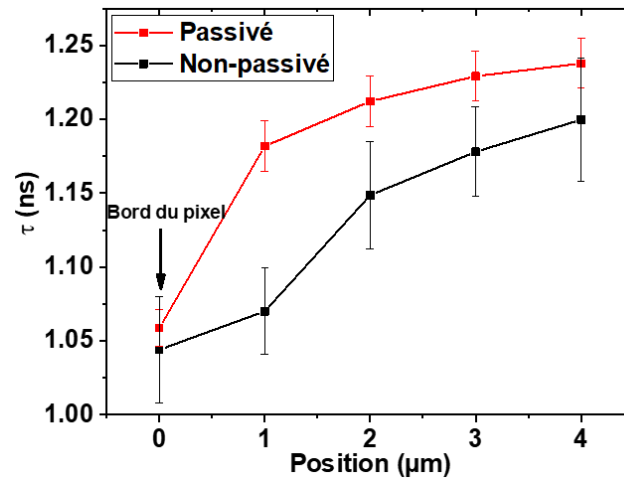
**Figure III-28** : (a) et (b) Cartographies d'IQE CL pour un pixel de  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$  avant et après passivation 2, (c) Profil IQE avant et après passivation extrait des cartographie (a) et (b).

De même, les résultats des passivations 3,4,5 et 6 suivent la même tendance illustrée par la **Figure III-29**, le rendement a fortement augmenté avec ces passivations alors que pour les passivations 1 et 2, l'IQE est resté pratiquement le même.



**Figure III-29** : (a) et (b) Cartographies d'IQE CL pour un pixel de  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$  avant et après passivation 4, (c) Profil IQE avant et après passivation extrait des cartographie (a) et (b).

Contrairement à l'étude faite par Tsai et *al.* [153] où ils rapportent une amélioration de la luminescence après un traitement  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , l'absence d'amélioration dans notre cas peut être due à un temps de traitement trop court par rapport à [153] (30 min à  $60 \text{ C}^\circ$ ). Il est possible que l'ajout d'une étape de désoxydation améliore l'action du sulfure d'ammonium pour former des liaisons Ga-S et In-S [153], [159], et diminue ainsi la vitesse des recombinaisons surfaciques. Des mesures TRPL ont été menées sur un pixel  $16 \mu\text{m}$  avant et après la passivation n°4 afin de confirmer les résultats des cartographies d'IQE (**Figure III-30**)



**Figure III-30** : Evolutions du temps de vie en fonction de la position sur le pixel avant et après la passivation n°4.

Malgré l'amélioration observée dans les cartographies IQE de la **Figure III-29**, le gain en temps de vie semble minime comparé à [157] où il a observé une augmentation de 83 % du temps de vie des porteurs minoritaires. Afin de vérifier la présence de soufre, nous avons mené une étude de caractérisation chimique sur l'échantillon de la passivation 4.

#### III.4.2.c Caractérisation chimique de la passivation 4

Dans un premier temps nous avons effectué des mesures par XPS sur un pixel de grande taille de  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ . Cependant, après retrait de la couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  recouvrant le pixel, une multitude de pics apparaît, et nécessitent d'être déconvolués à cause du recouvrement des pics. Malheureusement, la déconvolution de ces pics est complexe et/ou hasardeuse (voir **Annexe C : spectre XPS obtenu sur la passivation 4**) ce qui ne nous a pas permis d'interpréter correctement ces mesures. Nous avons donc reconduit des caractérisations par TOF-SIMS. Les cartographies représentant la répartition de l'atome de soufre sont présentées sur la **Figure III-31**, le pixel caractérisé ici est celui de la passivation 4 montré sur la **Figure III-29**.

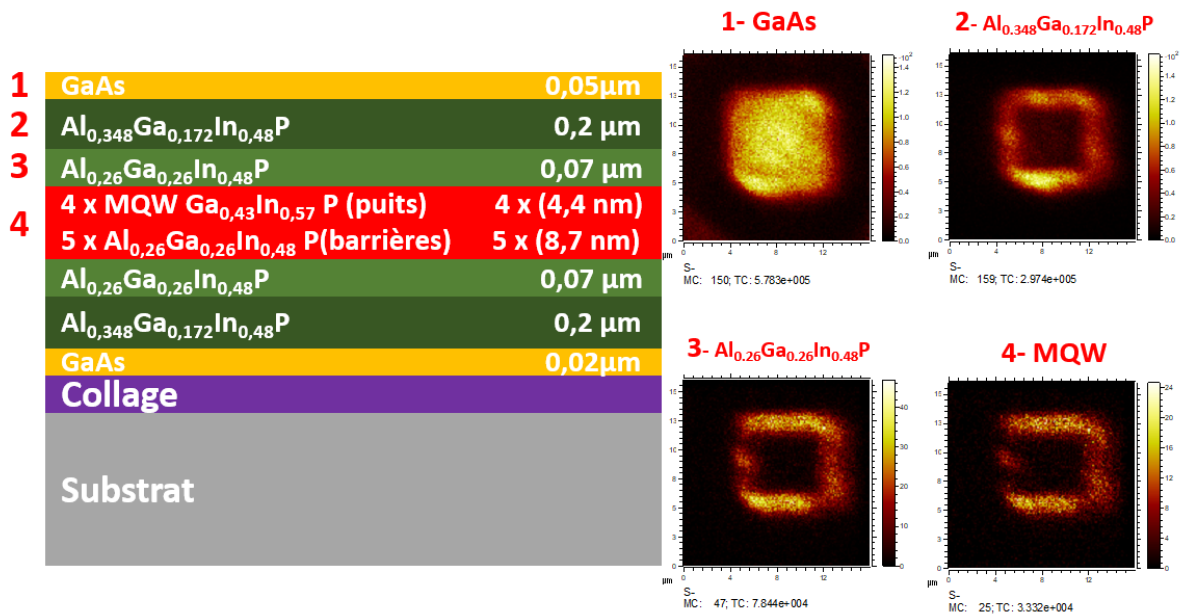


Figure III-31 : A gauche : rappel de la structure d'un pixel. A droite : cartographie TOF-SIMS représentant la répartition du soufre sur un pixel 8  $\mu\text{m}$ .

On constate clairement que le soufre est bien réparti sur toute la surface du pixel et les bords confirmant la formation d'une couche de soufre en surface. Mais le pic lié à l'oxygène observé sur les spectres XPS (voir **Annexe C : spectre XPS obtenu sur la passivation 4**) indique aussi une désoxydation partielle. Il reste encore à éclaircir le mécanisme qui a conduit à un meilleur rendement au milieu du pixel. L'IQE calculé dans les cartographies de la **Figure III-29** est obtenu à partir des spectres émis par les puits quantiques. Or les puits au milieu du pixel ne sont pas exposés au traitement de passivation. De plus, le gain en IQE au milieu du pixel est observé également sur toutes les tailles de MESA traitées (**Figure III-32**), là où la longueur de diffusion est inférieure à la distance entre le milieu et le bord du pixel.

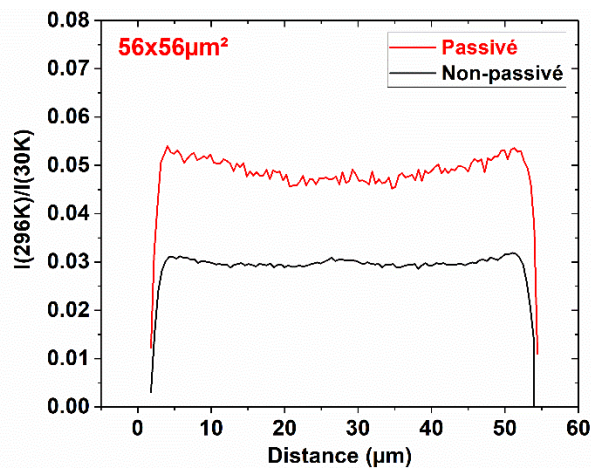


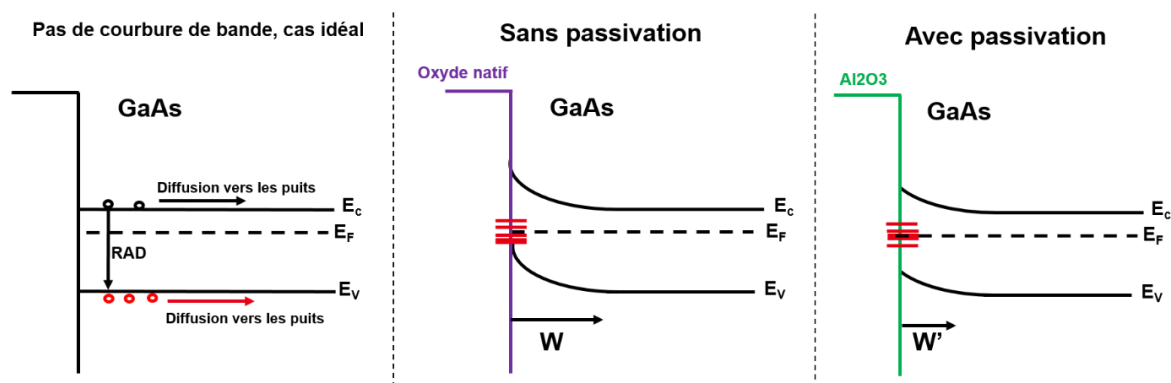
Figure III-32 : Profils IQE sur LEDs 56  $\mu\text{m}$  traitées avec la passivation 4.

Le résultat attendu serait une amélioration beaucoup plus marquée au niveau des bords du pixel là où les puits sont directement exposés, avec une valeur fixe inchangée au milieu du pixel.

#### III.4.2.d Explication de la hausse de l'IQE sur l'ensemble du pixel

Le gain au centre du pixel pourrait être lié à un apport de porteurs diffusant de la couche GaAs en surface jusqu'aux puits quantiques. La simulation Casino sur la **Figure III-15** montre clairement que la poire d'interaction en CL atteint les puits à 10 keV mais excite aussi fortement le GaAs et les autres couches.

Sur les résultats TOF-SIMS, le soufre est clairement présent sur la surface du GaAs, la passivation aurait diminué la densité d'état d'interface et donc réduit la vitesse de recombinaison en surface du GaAs. Ainsi, les porteurs que l'on perdait auparavant dans les recombinaisons non-radiatives en surface du GaAs, peuvent après passivation diffuser vers les puits quantiques, tel qu'illustré sur la **Figure III-33**.



**Figure III-33** : Schéma illustrant la courbure de bande n-GaAs pour différents cas.

Le traitement  $\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{S}$  est souvent utilisé dans la passivation GaAs [160]. Le  $\text{NH}_4\text{OH}$  permet de désoxyder la surface du GaAs tout en conservant sa stœchiométrie. Après un traitement  $\text{NH}_4\text{OH}$ , seules des liaisons Ga-S sont créées après passivation soufre [160] permettant de diminuer la vitesse de recombinaison surfacique et de retarder la reoxydation [159]–[161] avant dépôt de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons mesuré le signal de photoluminescence pompé avec un laser 325 nm permettant d'exciter uniquement la couche GaAs de 50 nm (**Figure III-34**).

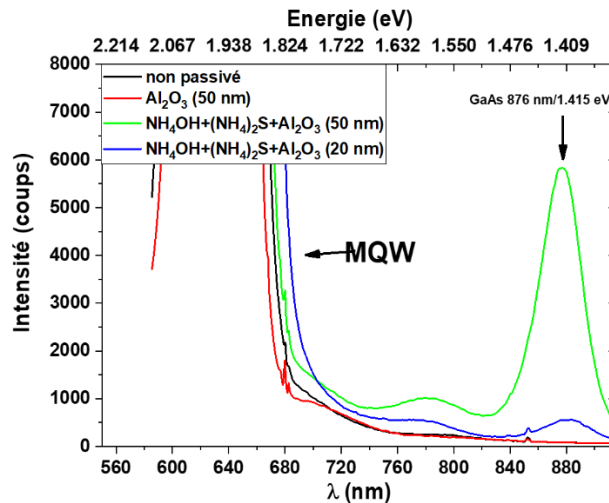
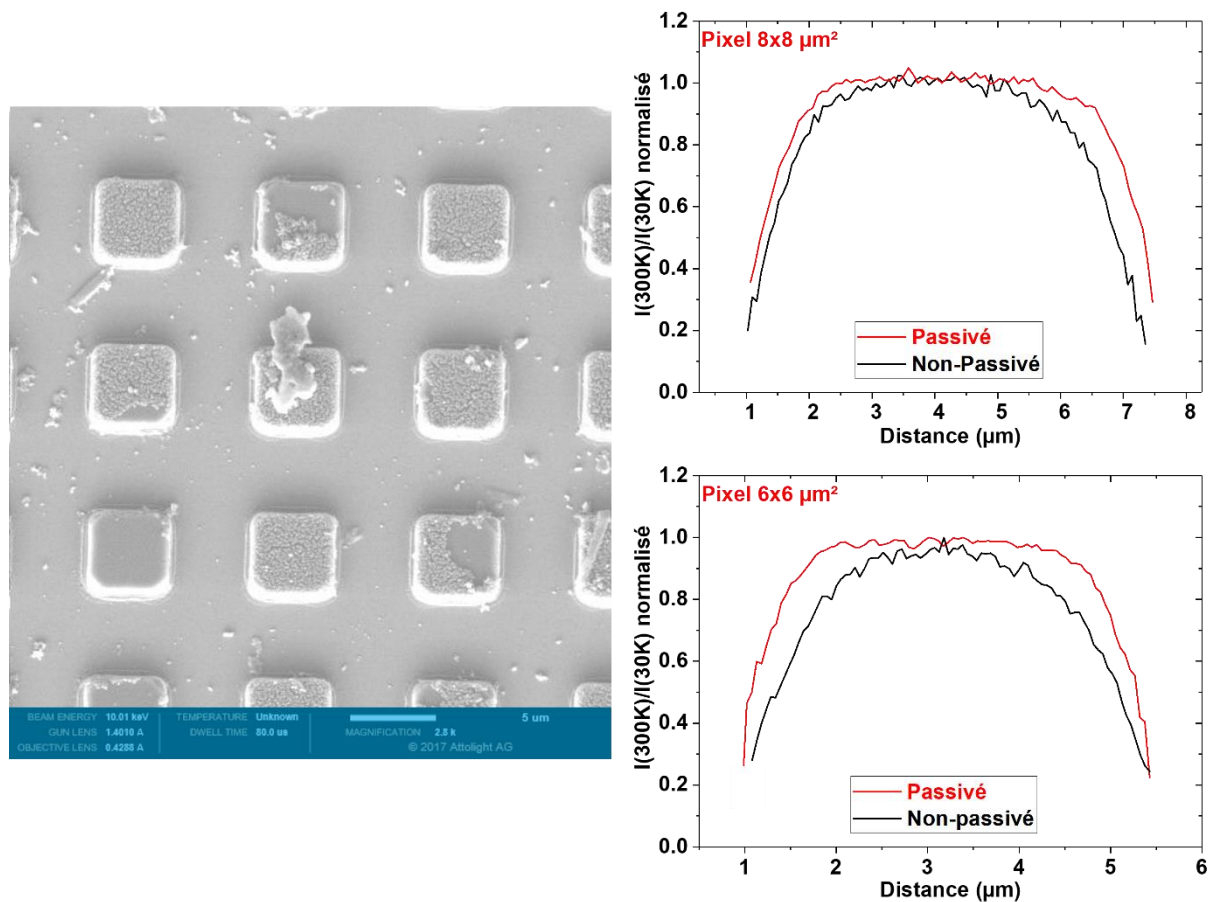


Figure III-34 : Spectre de Photoluminescence excitée à 325 nm.

Nous constatons un pic correspondant à l'émission du GaAs sur les échantillons passivés mais absent sur les échantillons non-passivé et témoin ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) appuyant l'hypothèse que nous avons proposée.

L'amélioration de cartographie IQE de la passivation 5 est similaire aux résultats des passivations 3 et 4. L'augmentation du temps de traitement et de la température ne semble pas avoir eu d'effet notable. Pour la passivation 6, certains pixels et surtout ceux de petite taille ( $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ ) ont été « décupés » ou bien fortement endommagés (Figure III-35). Néanmoins, une partie des pixels traités est restée intacte sur laquelle nous avons pu faire nos mesures.

Le gain obtenu avec la passivation 6 semble à première vue meilleur que celui des précédentes passivations. Afin d'évaluer l'apport des passivations sur l'efficacité des bords, nous avons estimé la largeur de la zone dégradée suivant l'approche présentée dans la première partie de ce chapitre, en prenant comme référence 80 % du maximum d'intensité de chaque pixel avant et après passivation. Sur des pixels de  $8 \mu\text{m}$ , la diminution de la zone dégradée avec les passivations impliquant le  $\text{NH}_4\text{OH}$  est autour de 4 % alors que pour la passivation impliquant une désoxydation HCl, la diminution est plus importante, et est évaluée à 8 % et autour de 15 % pour des pixels  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ . Il apparaît clairement que l'impact positif de la passivation augmente avec la diminution de la taille tel qu'on peut le voir sur la Figure III-35.



**Figure III-35 :** A gauche : image MEB d'une matrice de pixels 6 μm après passivation 6. A droite : comparaison de l'IQE normalisé avant et après passivation 6.

Une augmentation des performances optiques ne reproduit pas linéairement une amélioration du dispositif LED final mais plusieurs études ont confirmé ce lien auparavant [162], [163]. Il semblerait aussi que ce type de passivation soit plus efficace pour traiter le GaAs et que l'étape de désoxydation semble avoir un impact important sur le résultat final.

### III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé l'homogénéité d'émission des pixels micro-LEDs AlGaInP de différentes tailles et à travers différentes techniques. Nous avons vu sur les cartographies PL et CL que l'émission diminue drastiquement en approchant les bords des pixels. A travers les cartographies d'IQE, nous avons montré que les pixels de petite taille (6x6 μm<sup>2</sup>) sont fortement atteints par les recombinaisons non-radiatives induites par les défauts de bord. La largeur de la zone dégradée a été estimée à 1,7 μm de chaque côté du pixel. L'impact de ces derniers est accentué par les propriétés physiques de l'AlGaInP : une grande longueur de diffusion estimée à 3 μm, et une vitesse de recombinaison surfacique élevée qui aggravent la chute de rendement des micro-LEDs AlGaInP par rapport à celles en GaN (dans le bleu). De plus, les mesures TOF-SIMS ont révélé la présence d'impuretés de bore et de chlore issues du procédé de gravure (RIE BCl<sub>3</sub>/Ar). Ces impuretés pourraient

participer aux recombinaisons non-radiatives en introduisant des niveaux profonds dans la bande interdite. Dans la deuxième partie de l'étude, nous avons exploité les cartographies IQE, avec lesquelles nous avons estimé le gain apporté par différentes passivations. Les passivations se sont révélées efficaces pour passiver la couche de GaAs située au-dessus de l'épitaxie. Mais le gain estimé sur les bords de pixels pour des passivations à base de  $\text{NH}_4\text{OH}$  reste faible par rapport aux études publiées précédemment. La passivation remplaçant ce dernier par du HCl semble plus efficace. Une étude supplémentaire est nécessaire pour explorer davantage de paramètres de passivation et pour optimiser ce procédé notamment l'étape de désoxydation qui semble être la plus critique dans le processus de passivation.

L'approche que nous avons développée (étude sur MESA et cartographie d'IQE CL) durant ce chapitre a été notamment utilisée dans une autre thèse pour évaluer des protocoles de passivations sur micro-LED GaN [164].

# Chapitre IV

## *Caractérisation de dispositifs micro-LEDs*

### *AlGaInP*



## **IV.1 Introduction**

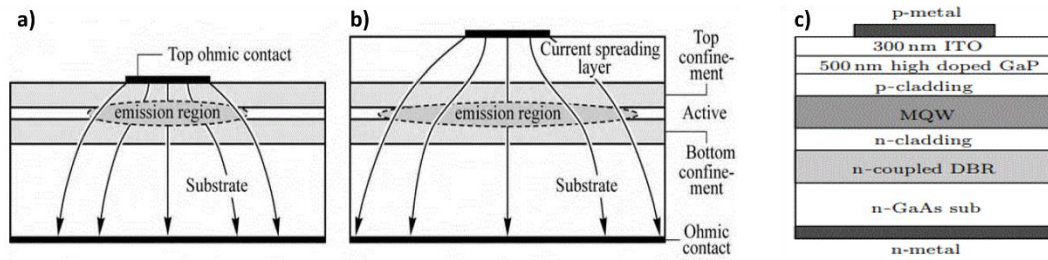
Au cours du précédent chapitre, nous avons estimé la surface endommagée par les défauts de bord à l'issue de l'étape de gravure MESA en fonction de la taille du pixel. Dans ce chapitre, nous évaluerons l'impact de cette dernière sur les propriétés électro-optiques d'un dispositif micro-LED complet. Dans un premier temps, nous présenterons une brève bibliographie des problématiques étudiées sur LEDs conventionnelles, puis nous résumerons les principales études de caractérisation faites sur les micro-LEDs en général, et ensuite, plus précisément sur micro-LEDs AlGaInP. Les résultats de nos caractérisations seront présentés en deux parties traitant chacune un dispositif micro-LED différent. Le premier dispositif caractérisé est basé sur une micro-cavité, ce type de dispositif est souvent appelé RCLED (LED à cavité résonante, resonant-cavity LED en anglais). Le second, est basé sur structure simplifiée par rapport au précédent, mais reportée sur substrat silicium, et donc plus adaptée pour une intégration industrielle.

## **IV.2 Synthèse des problématiques liées à l'étude des micro-LEDs**

Dans cette bibliographie nous reviendrons d'abord sur les problématiques étudiées sur les LEDs de tailles macroscopiques, puis, nous résumerons les principales études de caractérisation faites sur micro-LEDs avec ensuite une attention particulière pour les micro-LEDs à base d'AlGaInP.

### **IV.2.1 Facteurs limitant l'efficacité des LEDs macroscopiques**

La problématique des défauts de bord liée à la miniaturisation des LEDs n'a pris de l'importance que très récemment, et seulement après que les industriels aient commencé à s'intéresser aux applications des micro-LEDs (voir **chapitre 1**). Dans le cas des LEDs macroscopiques à base d'AlGaInP, une partie des études publiées se concentrait sur l'amélioration de l'extraction lumineuse pour des LEDs destinées à des applications d'extérieur. L'un des facteurs limitant leurs performances est l'extraction lumineuse qui était liée en partie à l'injection du courant. Ce dernier est distribué de façon inhomogène dans la région active (**Figure IV-1-a**) et est concentré sous les contacts électriques. De ce fait, une partie de la lumière est générée sous les électrodes opaques, elle est donc perdue par réflexion ou absorption par les matériaux constituant les électrodes. Il en résulte donc un faible coefficient d'extraction. Kuo. et *al.* [165] introduisent pour la première fois une couche dite de spreading à base de GaP dans une LED AlGaInP. L'incorporation d'une couche de ce type permet de diffuser le courant de manière plus homogène, et donc d'alimenter une plus grande surface de zone active (**Figure IV-1-b**). Sur la **Figure IV-1-c** est montré un exemple de structure comportant des couches d'ITO et de GaP pour améliorer le spreading couplées avec un miroir de Bragg (DBR : Distributed Bragg Reflector en anglais) haute réflexion pour renvoyer la lumière émise vers le substrat absorbant [166].



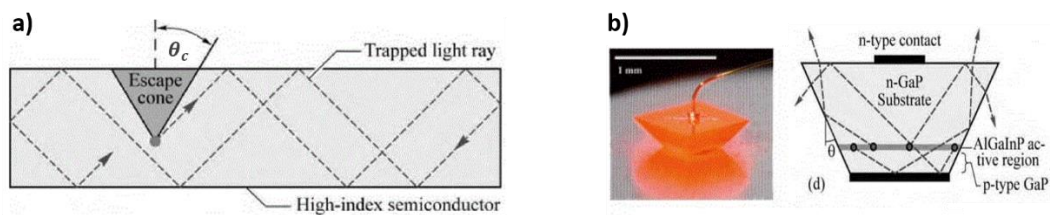
**Figure IV-1 :** Illustration de la notion de spreading dans une structure LED [73] a) sans couche de et b) avec couche de spreading, c) exemple d'une structure LED AlGaInP incluant deux couches de spreading et un miroir de Bragg [166].

L'extraction de la lumière générée à l'intérieur de la structure est également limitée par le haut contraste d'indice de réfraction entre le semi-conducteur ( $n_1 = 2,5 - 3,5$ ) et l'air ( $n_2 = 1$ ). La lumière est piégée à l'intérieur de la structure et seule une infime partie parvient à s'échapper de la LED vers l'extérieur. Il est possible d'estimer l'angle critique  $\theta_c$  en-dessous duquel la lumière est extraite en appliquant la loi de Snell-Descartes à l'interface semi-conducteur/air pour une valeur de  $\theta_2=90$  :

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (33)$$

$$\theta_c = \sin^{-1} \left( \frac{n_2}{n_1} \right) \quad (34)$$

La gamme d'angles  $\theta < \theta_c$  pour laquelle la lumière est extraite, est désignée par le « cône d'extraction » (**Figure IV-2-a**). Pour les autres angles, la lumière est réfléchiée à l'interface et se propage dans la structure en modes guidés ou bien elle est réabsorbée par le semi-conducteur ou les contacts métalliques. Pour une LED planaire non-optimisée, seulement 5 % de la lumière générée par la région active est extraite de la structure.

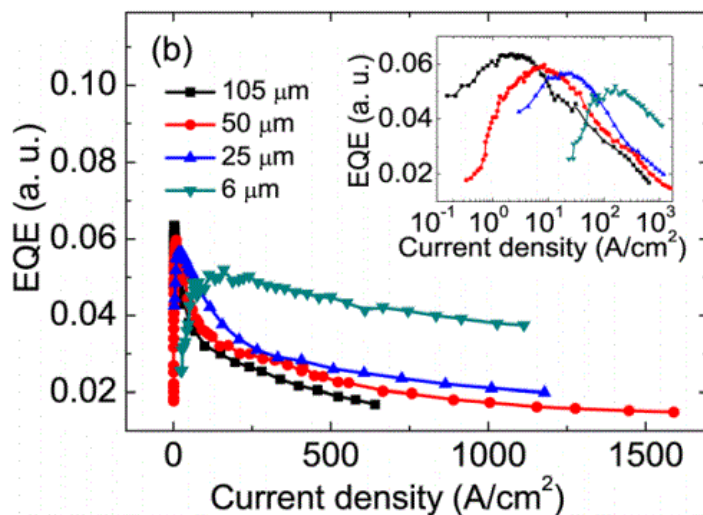


**Figure IV-2 :** a) Coupe transverse schématisant le piégeage de la lumière par le haut contraste d'indice de réfraction entre un semi-conducteur et l'air, b) Structure LED avec une géométrie en pyramide inversée [167].

Plusieurs solutions ont été développées pour remédier à cette problématique comme l'encapsulation époxy permettant une meilleure extraction de la lumière grâce à son indice de réfraction supérieur à celui de l'air ( $n = 1,5$ ) et procurant aussi une protection mécanique à la LED [168]. Nous pouvons citer aussi la texturation de la surface [169], les cristaux photoniques [170]–[172], ou bien l'utilisation d'une géométrie maximisant l'extraction telle que la pyramide inversée [167] présentée sur la **Figure IV-2-b**. Enfin, l'une des solutions est de placer la LED dans une cavité résonante [173]. Appelée aussi RCLED (Resonant Cavity LED), c'est l'une des approches adoptées sur l'un des dispositifs micro-LED que nous avons caractérisé, et dont le principe sera présenté dans ce chapitre.

#### IV.2.2 Effet de la miniaturisation des LEDs sur l'EQE et la densité de courant

Au début de cette thèse, la majorité des études publiées sur la caractérisation de micro-LEDs concernait essentiellement les micro-LEDs GaN/InGaN émettant dans le bleu. L'une des premières études traitant de l'effet de la miniaturisation des LEDs a été faite par Jin et *al.* [174] en 2000. Les auteurs montrent qu'une matrice de micro-LEDs (12  $\mu\text{m}$  de diamètre) de même surface qu'une LED macrométrique permet une augmentation de 60 % du rendement quantique externe. Amélioration attribuée à une meilleure extraction lumineuse. Les auteurs observent aussi une densité de courant plus importante dans les micro-LEDs grâce à une meilleure répartition du courant dans ces dernières. D'autres études postérieures viennent confirmer l'effet bénéfique de la miniaturisation sur l'extraction lumineuse et la haute densité de courant [71], [175]. Le premier effet bénéfique est expliqué par des modes de cavité résonants extraits par les bords des micro-LEDs [71] et le second par une meilleure évacuation de la chaleur et donc une température de jonction plus faible permettant ainsi de supporter des densités de courant plus hautes [175].



**Figure IV-3** : Rendement EQE en fonction de la densité de courant de micro-LED de différentes tailles [62].

Deux ans après Jin et *al.*[174], Royo et *al.* [67] constatent en comparant des RCLÉD AlGaInP de différentes tailles, une baisse de l'EQE avec la diminution de la taille des dispositifs. Les dimensions des dispositifs caractérisés varient de 350  $\mu\text{m}$  à 35  $\mu\text{m}$ . Cependant les auteurs attribuent cette diminution au courant de fuite et à une mauvaise injection électrique et ne font pas le lien direct avec les défauts de bord. Ce n'est qu'en 2012 où Tian et *al.* [62] reproduisent l'étude sur des micro-LED GaN et observent les mêmes résultats (**Figure IV-3**). Les auteurs montrent qu'à faible densité de courant, le rendement des micro-LEDs est plus bas et diminue avec la miniaturisation, mais contrairement à Royo et *al.* [67] ils attribuent cela aux recombinaisons non-radiatives SRH, conséquence des défauts situés aux bords des micro-LEDs. La baisse du rendement EQE observée juste après le pic est appelée « droop » et souvent il lui est prêté comme origine les recombinaisons Auger qui deviennent prépondérantes à haute densité de courant [176]. De façon générale, pour comparer l'EQE pour différentes tailles de micro-

LEDs, l'EQE est tracé en fonction de la densité de courant, où l'on peut voir facilement que le pic EQE diminue et se décale vers les hautes densités de courant avec la miniaturisation (**Figure IV-3**).

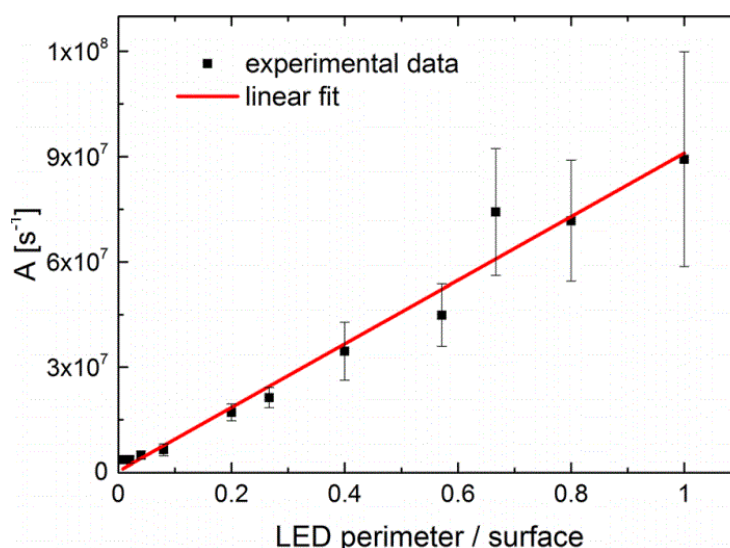
A travers le modèle ABC, Olivier et *al.* [64] viennent confirmer les conclusions faites par les précédentes études. Dans ce modèle, l'IQE est représenté par l'équation ci-dessous :

$$\eta_{IQE} = \frac{Bn^2}{An + Bn^2 + Cn^3} \quad (35)$$

Avec  $n$  représentant la concentration des porteurs,  $A$  le coefficient de recombinaison SRH,  $B$  le coefficient bimoléculaire et  $C$  le coefficient Auger. Le maximum de l'IQE est atteint pour  $\frac{d\eta_{IQE}}{dn} = 0$ , la concentration des porteurs au maximum est donc :

$$n = \sqrt{\frac{A}{C}} \quad (36)$$

A partir des équations précédentes, on peut facilement déduire que quand le terme  $A$  augmente, le maximum de l'IQE diminue et la densité des porteurs nécessaire pour y arriver est décalée vers de plus hautes concentrations de porteurs (hautes densités de courant). Olivier et *al.* [64] ont démontré que le coefficient  $A$  dépend fortement de la taille des micro-LEDs et augmente fortement avec la miniaturisation [64]. Ils montrent aussi que le coefficient SRH suit une relation linéaire en fonction du ratio périmètre/surface (**Figure IV-4**) ce qui confirme que les recombinaisons non-radiatives proviennent essentiellement des bords et non pas de défauts volumiques [64]. Les termes  $B$  et  $C$  quant à eux sont indépendants de la taille de la micro-LED [64], [82].

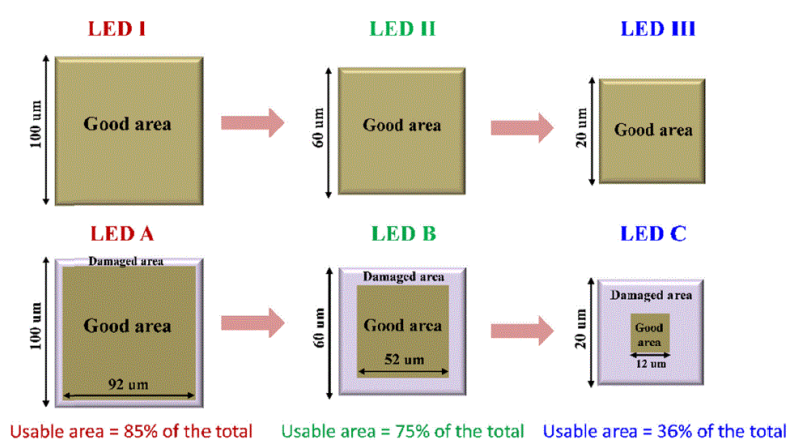


**Figure IV-4** : Coefficient  $A$  en fonction du rapport périmètre/surface [64].

Rappelons toutefois que le modèle ABC à l'avantage d'être simple et de fusionner les résultats expérimentaux avec une approche théorique, mais ses failles résident dans sa simplicité. Le modèle ABC utilisé dans ces études suppose un courant et une distribution des porteurs uniformes. Or dans la plupart

des études de micro-LED où le modèle a été appliqué, les dispositifs sont à base de GaN pour lesquels il est connu que l'uniformité du courant et la distribution des porteurs n'est pas uniforme [177]. En effet, que ce soit sur AlGaInP ou GaN, les trous sont généralement concentrés au niveau du premier puit quantique situé du côté p du dispositif, induisant donc une inhomogénéité dans la distribution des porteurs. Une critique plus approfondie du modèle est disponible dans ces références [82], [178].

Kou et *al.*[179] par l'intermédiaire de modélisation 3D par APSYS (Advanced Models of Semiconductor Devices) de crosslight, retrouvent des résultats numériques en accord avec les résultats expérimentaux présentés ci-dessus. Leur étude numérique est basée sur la comparaison de trois dispositifs micro-LEDs de différentes tailles dans deux cas différents, le premier en négligeant la présence de défauts de bords et le second en les intégrant (**Figure IV-5**).



**Figure IV-5** : Schéma des structures utilisées dans les simulations numériques : LED I, II et III sans défauts de bords et LED A, B, C avec défauts de bords [179].

Dans le premier cas (LEDs I, II et III), l'EQE et la puissance optique émise augmentent avec la miniaturisation alors que dans le second cas (LEDs A, B et C), ils diminuent avec l'abaissement de la taille, en accord avec nos résultats expérimentaux. Le premier résultat est justifié par un meilleur spreading permettant une meilleure injection des porteurs dans les puits quantiques. Tandis que dans le second cas, un spreading amélioré induit aussi des pertes car les porteurs atteignent les bords et sont capturés par les centres de recombinaisons. Selon les auteurs, l'impact des défauts de bord sur la concentration des trous est plus important que sur celles des électrons. En effet la concentration des trous baisse drastiquement dans la région active, car les pièges à trous ont généralement une section efficace de capture plus importante. Les auteurs suggèrent donc d'inclure dans les micro-LEDs des accélérateurs ou modulateurs de trous afin d'améliorer leur injection dans la région active.

### IV.2.3 Cas des micro-LEDs AlGaInP

Pendant le déroulement de cette thèse, plusieurs équipes de recherche se sont intéressées à l'impact de la miniaturisation des micro-LEDs AlGaInP. Nous avons déjà cité Royo et *al.* [67] mais leur étude avait d'abord comme principal objectif l'amélioration de l'extraction lumineuse à travers la

démonstration de LED à cavité résonante (RCLED). La première publication traitant exclusivement de l'impact de la miniaturisation des micro-LEDs AlGaInP a été faite par Oh et *al.*[85] en 2018. Les caractérisations expérimentales menées dans cette étude sont similaires à celles publiées dans les papiers présentés précédemment. Les auteurs se basent sur une épitaxie crue sur substrat n-GaAs avec une région active constituée de 20 paires de MQW  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/(\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ . La taille des micro-LEDs caractérisées varie entre  $15\ \mu\text{m}$  et  $350\ \mu\text{m}$ , elles sont gravées par procédé (ICP-RIE) puis passivées par dépôt PECVD de  $\text{SiO}_2$ .

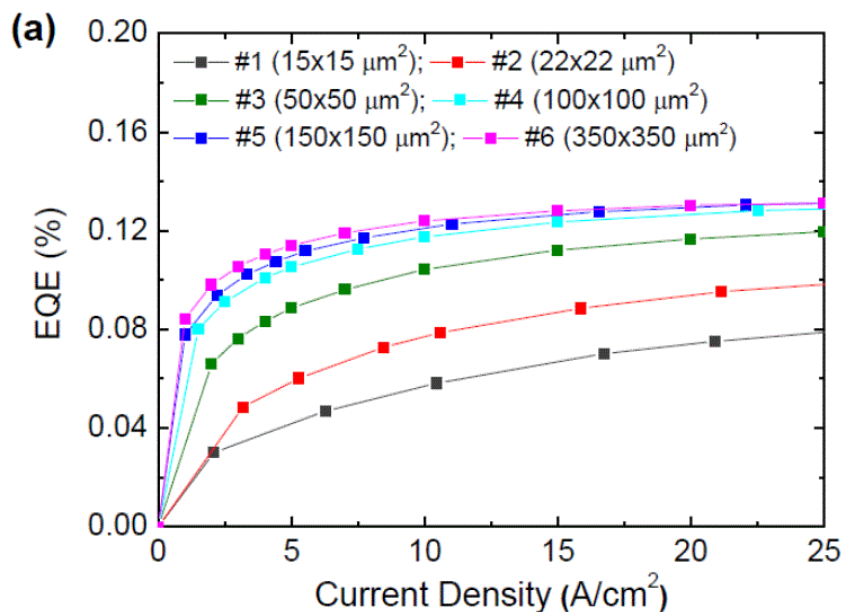


Figure IV-6 : EQE de micro-LEDs AlGaInP de différentes tailles [85].

L'EQE des différentes tailles n'est présenté qu'à basse densité de courant (**Figure IV-6**). L'évolution de l'EQE en fonction de la taille est similaire aux résultats sur micro-LEDs GaN, soit une diminution de l'EQE et un décalage vers les hautes intensités dû aux défauts SRH situés aux bords (**Figure IV-6**). Notons que dans cette étude le pic EQE n'est pas présenté, le même constat est fait sur toutes les autres études publiées ultérieurement [69], [180]. Nous verrons dans ce chapitre que le pic EQE des micro-LEDs AlGaInP n'est atteint que pour des densités de courant importantes. Plus tard, Wong et *al.* estiment qu'une diminution de la taille des micro-LEDs de  $100 \times 100\ \mu\text{m}^2$  à  $20 \times 20\ \mu\text{m}^2$  implique une augmentation de 50 % du coefficient d'idéalité. Ils estiment qu'une passivation TMA (Trimethyl Aluminum)/azote suivie d'un dépôt ALD d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) permet de limiter l'augmentation du coefficient d'idéalité à seulement 6 %. Néanmoins, malgré la passivation, l'effet des défauts de bord sur les micro-LEDs en dessous de  $60 \times 60\ \mu\text{m}^2$  reste tout de même présent. Huang et *al.*[181] par l'intermédiaire du modèle ABC similaire à celui présenté précédemment, déduisent le coefficient A pour différentes micro-LEDs AlGaInP. Le coefficient dépend fortement de la taille et évolue de  $1,47$  à  $22,5 \times 10^7\ \text{s}^{-1}$  pour des tailles de micro-LEDs allant de  $50\ \mu\text{m}$  à  $5\ \mu\text{m}$  respectivement. Ces valeurs sont plus importantes que pour les micro-LEDs GaN bleues [64].

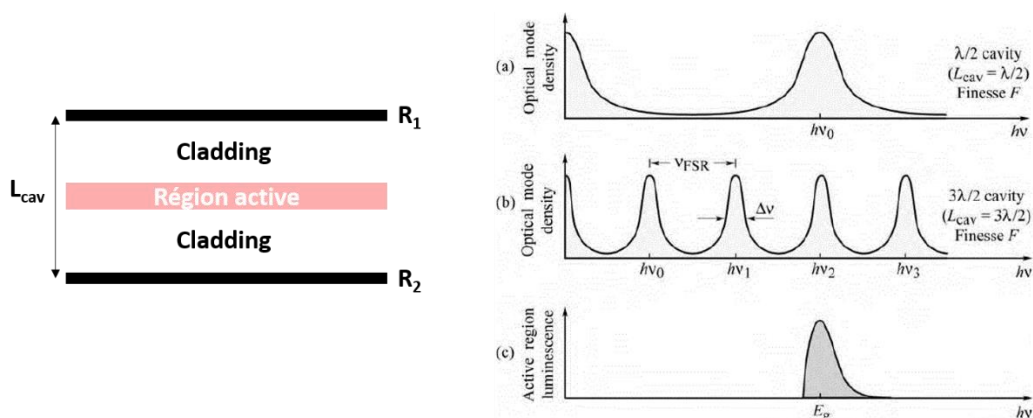
Au cours de cette bibliographie sur les micro-LEDs, nous avons compilé exclusivement les articles traitant de l'impact des défauts de bords, mais d'autres études sur micro-LEDs AlGaInP ont été publiées traitant d'autres aspects technologiques à l'image de Da-Hoon Lee comparant différents contacts électriques [182], [183] ou bien présentant des procédés innovants dans la conception d'une micro-LED [184].

Durant notre étude, nous avons caractérisé deux types de dispositifs micro-LEDs conçus au CEA-LETI. Afin de les distinguer, nous appellerons le premier RCLED, dont le principe sera décrit dans le prochain paragraphe. Le second est désigné par le terme micro-LED R1. Il est reporté sur substrat silicium avec une structure plus « simple » permettant une meilleure intégration « industrielle ». Ces dispositifs n'incluent pas les procédés de passivation présentés dans le chapitre précédent et n'ont pas été soumis à un procédé de passivation chimique similaire à la sulfuration pour passiver leurs flancs. Seule une couche d'isolation à base de nitrure recouvre les flancs des dispositifs.

### IV.3 Dispositifs RCLEDs

#### IV.3.1 Principe et fabrication d'une RCLED

Dans ce paragraphe, nous décrivons brièvement le principe de la RCLED, mais pour des lectures plus approfondies nous orientons le lecteur vers les références suivantes [73], [185]. Une LED à cavité résonante ou RCLED est une LED dont la région active est placée dans une cavité optique d'épaisseur du même ordre de grandeur que la longueur d'onde d'émission (**Figure IV-7**) [186]. La cavité optique est en résonance avec l'émission interne (**Figure IV-7-b**), il en résulte une modification de l'émission spontanée. A l'inverse des LEDs conventionnelles, l'émission est directionnelle et non lambertienne avec une intensité et une pureté spectrale accrues, permettant une meilleure extraction de la lumière émise.

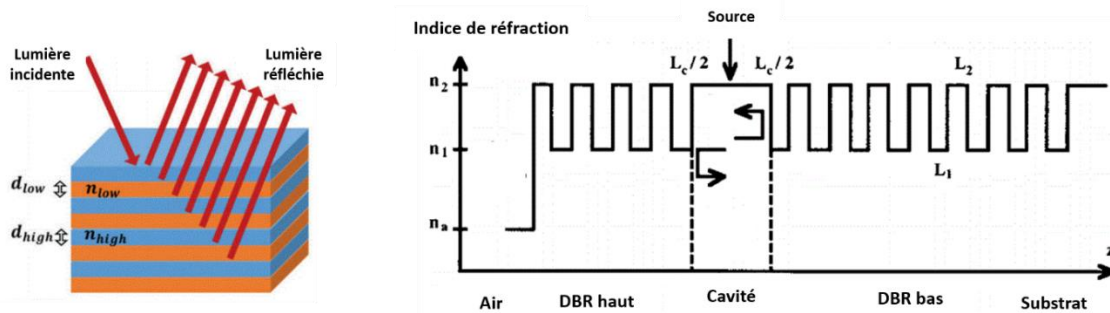


**Figure IV-7** : A gauche : schéma illustrant une cavité résonante avec deux miroirs de réflectivité  $R_1$  et  $R_2$ . A droite : densité des modes optiques d'une cavité a) courte et b) longue, c) spectre d'émission spontanée de la zone active d'une LED dans l'espace libre [73].

La première LED à cavité résonante dans le système GaAs, a été réalisée par Schubert *et al.* [187] en 1992. Dans le cas le plus simple, une RCLED se base sur le principe de la cavité Fabry-Perot et est généralement composée de trois blocs principaux, la région active, la cavité et les miroirs. L'interaction entre ces trois composants influencera les propriétés finales du dispositif. Dans notre cas, des réseaux de Bragg sont employés en tant que miroirs. Les miroirs de Bragg sont composés d'une répétition de deux couches (paires) alternant bas ( $n_l$ ) et haut ( $n_h$ ) indices de réfraction. L'épaisseur optique de chaque couche est égale au quart de la longueur d'onde d'émission  $\lambda_{\text{Bragg}}$  pour laquelle les miroirs sont optimisés :

$$d_i = \frac{\lambda_{\text{Bragg}}}{4n_i} \quad (i = h, l) \quad (37)$$

A la frontière entre deux couches, il se produit une réflexion des ondes. Le nombre d'ondes réfléchies augmente avec le nombre de paires dans le miroir et leur phase est séparée de  $2\pi$  pour  $\lambda_{\text{Bragg}}$ . En conséquence, des interférences constructives se produisent entre les ondes réfléchies, permettant de réfléchir la longueur d'onde d'émission avec le minimum d'absorption (**Figure IV-8**).



**Figure IV-8** : A gauche : principe de fonctionnement d'un miroir de Bragg. A droite : exemple profil d'indice de réfraction d'une structure RCLED [188].

Pour un nombre fixe de paires dans un miroir DBR, la réflectivité de ce dernier est maximisée quand la différence d'indice de réfraction  $\Delta n$  entre les deux couches composant la paire est maximisée. Dans la gamme de longueur d'onde 600 nm, deux types de miroirs DBR sont généralement utilisés, l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  et l' $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ . Ces deux alliages sont en accord de maille avec les substrat GaAs et procurent une différence d'indice de réfraction suffisante pour permettre la formation de miroirs DBR haute réflexion. Le miroir du bas est conçu généralement de façon à réfléchir  $\sim 99\%$  afin que tous les photons émis vers la face arrière soient réfléchis vers la face avant, le miroir du haut a une réflexion égale ou en inférieure à  $80\%$  afin de laisser sortir une partie de la lumière. L'épitaxie de RCLED caractérisée dans cette partie est présentée dans le tableau ci-dessous :



Type de couche	Composition	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	Dopant
Couche de contact	p-GaAs	0,015	$> 1\text{E}+19$	Zn
DBR haut dopé p+	5x p-AlAs/ 5x p-Al <sub>0,5</sub> Ga <sub>0,5</sub> As	0,0516 / 0,0460	$2,00\text{E}+18$	Zn
DBR haut dopé p	2x p-AlAs/ 2x p-Al <sub>0,5</sub> Ga <sub>0,5</sub> As	0,0516 / 0,0460	$1,00\text{E}+18$	Zn
p-Cladding	( Al <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> ) <sub>0,5</sub> In <sub>0,5</sub> P	0,031	$3,00\text{E}+17$	Zn
SCH	( Al <sub>0,5</sub> Ga <sub>0,5</sub> ) <sub>0,5</sub> In <sub>0,5</sub> P	0,031		nid
4xMQW_barrière	( Al <sub>0,5</sub> Ga <sub>0,5</sub> ) <sub>0,5</sub> In <sub>0,5</sub> P	0,01		nid
5xMQW_puit	Ga <sub>0,61</sub> In <sub>0,39</sub> P LAMBDA PL=618nm	0,008		nid
SCH	( Al <sub>0,5</sub> Ga <sub>0,5</sub> ) <sub>0,5</sub> In <sub>0,5</sub> P	0,031		nid
n-Cladding	( Al <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> ) <sub>0,5</sub> In <sub>0,5</sub> P	0,031	$3,00\text{E}+17$	Si
DBR bas dopé n	3x n-Al <sub>0,5</sub> Ga <sub>0,5</sub> As / 3x n-AlAs	0,0460 / 0,0516	$1,00\text{E}+18$	Si
DBR bas dopé n+	30x n-Al <sub>0,5</sub> Ga <sub>0,5</sub> As / 30 xn-AlAs	0,0460 / 0,0516	$2,00\text{E}+18$	Si
Buffer	GaAs	0,5	$2,00\text{E}+18$	Si
Substrat	GaAs	""	$2-8,00\text{E}+18$	Si

**Tableau IV-1** : Composition de l'épétaxie RCLED.

L'épétaxie a été crue en accord de maille par MOCVD sur substrat n-GaAs 3". La cavité  $1-\lambda$  consiste en 5 MQW Ga<sub>0,61</sub>In<sub>0,39</sub>P/(Al<sub>0,5</sub>Ga<sub>0,5</sub>)<sub>0,5</sub>In<sub>0,5</sub>P entourés de deux couches AlGaInP, la première non-dopée et la seconde dopée n (Si,  $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ) ou p (Zn,  $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ) (**Tableau IV-1**). La cavité est située entre deux miroirs DBR Al<sub>0,5</sub>Ga<sub>0,5</sub>As/AlAs. Le miroir du bas de type n est composé de 33 paires, le miroir du haut de type p est quant à lui composé de 7 paires. Deux couches de GaAs fortement dopées servent de contacts n et p. L'épaisseur totale de l'épétaxie est de 3,623  $\mu\text{m}$  (sans le buffer). Les principales étapes de fabrication des RCLEDs sont présentées sur la **Figure IV-9**. Le procédé présenté ci-dessous n'est cependant qu'un résumé simplifié du procédé de fabrication utilisé au LETI.

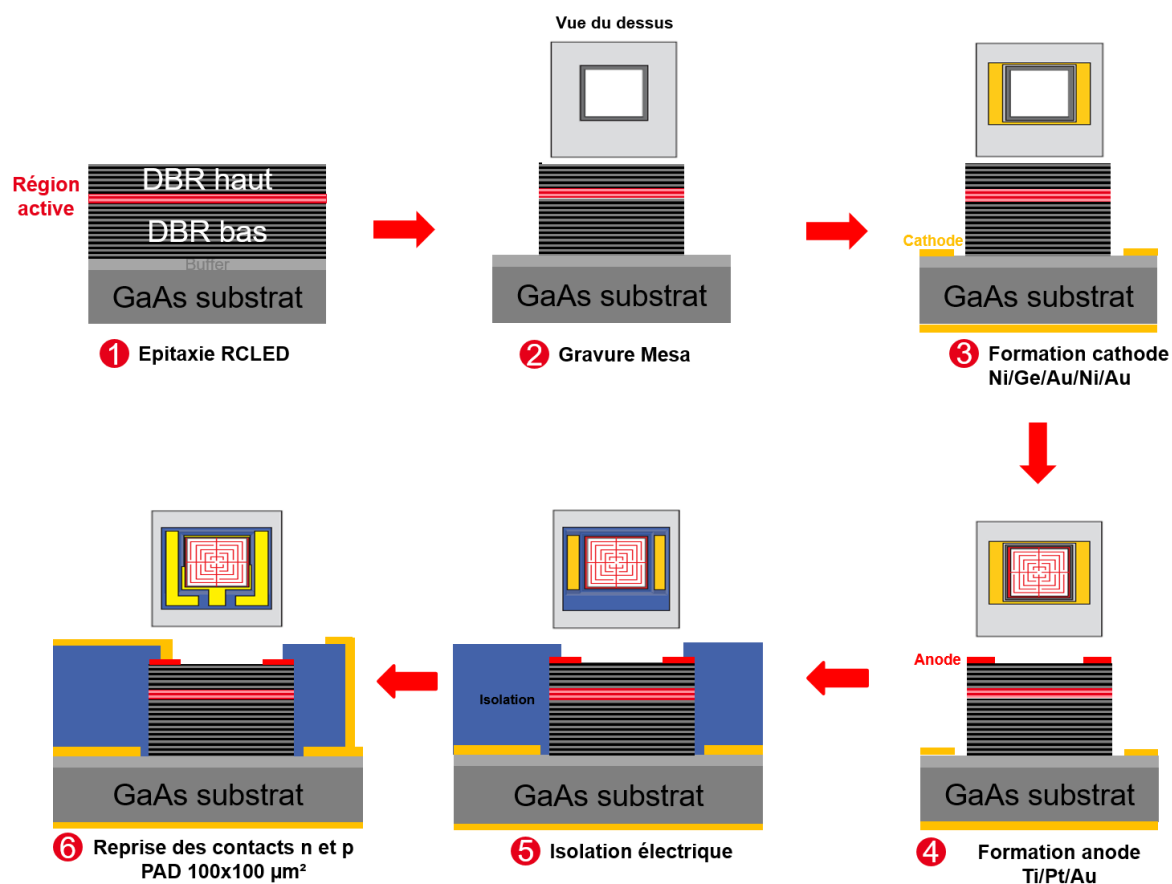


Figure IV-9 : Etapes de fabrication des RCLED.

Les RCLEDs obtenues ont une géométrie carrée avec une taille de MESA allant de  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$  à  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ . Une passivation  $\text{SiO}_2$  est déposée par PECVD afin d'assurer une isolation électrique et de limiter les courants de fuite le long des bords. Une image du wafer (3 pouces) est présentée sur la **Figure IV-10** ci-dessous.

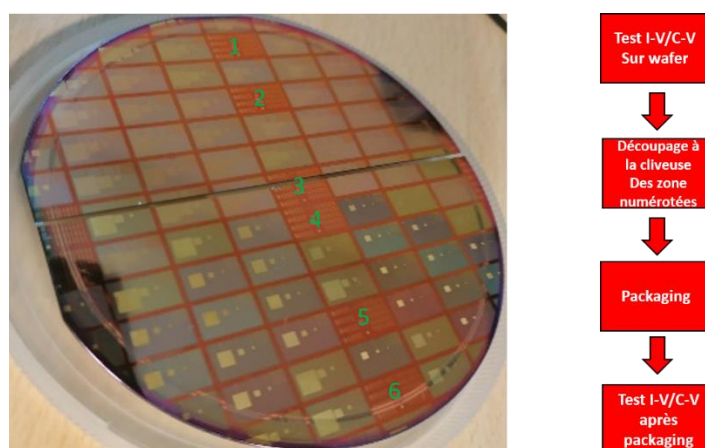
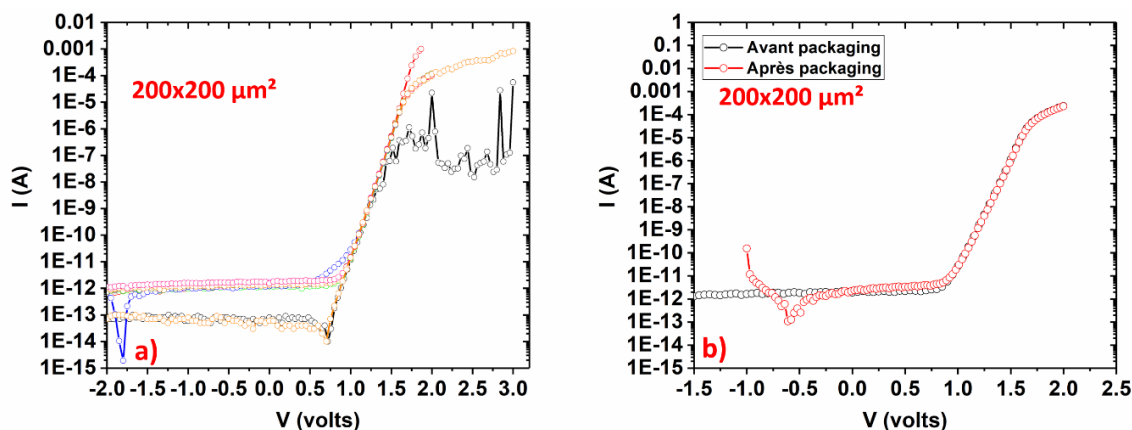


Figure IV-10 : Image d'un wafer RCLED 3" et étapes de tests/packaging.

Le masque est composé de zones avec des RCLEDs unitaires, numérotées sur la **Figure IV-10**. Les autres zones sont composées de RCLEDs en matrice de tailles et de nombres variables mais présentaient diverses défaillances les rendant difficilement employables pour nos caractérisations.

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 2, l'étape de packaging consiste à transférer les dispositifs sur boîtiers STAR pour qu'ils puissent être facilement connectés électriquement à notre banc de caractérisation. Avant packaging, les RCLEDs sont testées électriquement sous pointes afin de cibler les meilleurs dispositifs à packager. 60 RCLEDs unitaires de différentes tailles ont été testées par des mesures de courant-tension. L'exemple de RCLEDs de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  (**Figure IV-11-a**) montre qu'elles sont majoritairement fonctionnelles à l'exception de quelques-unes.

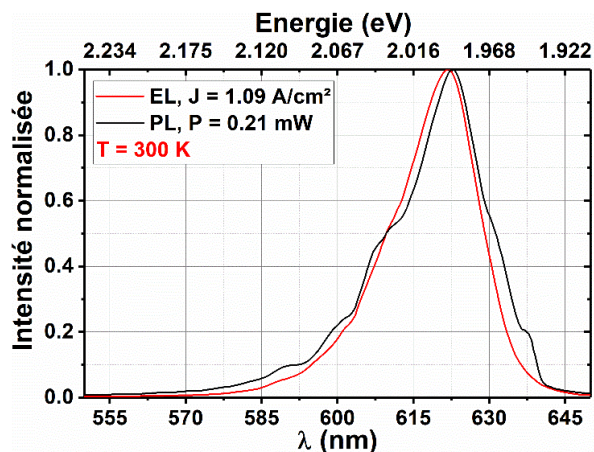


**Figure IV-11** : a) Exemple de tests I-V avant packaging de RCLEDs unitaires  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ , b) Comparaison de la caractéristique I-V avant/après packaging d'une même RCLED.

Les dispositifs sont ensuite de nouveau testés après packaging afin de s'assurer que leurs caractéristiques n'ont pas été modifiées. Les caractéristiques I-V des RCLEDs montrent à première vue qu'elles ne sont pas dégradées avec un courant de fuite constant de  $-3 \text{ V}$  à  $0 \text{ V}$ .

### IV.3.2 Spectres d'émission des RCLEDs

Les spectres d'émission en photoluminescence et en électroluminescence d'une RCLED de  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$  sont présentés **Figure IV-12** ci-dessous. Le spectre de photoluminescence est obtenu avec une excitation laser  $514 \text{ nm}$  à travers un objectif  $\times 100$  (ON 0,6) et une puissance sur l'échantillon de  $0,21 \text{ mW}$ .



**Figure IV-12** : Spectre d'électroluminescence (rouge) et de photoluminescence (noir) d'une RCLED de  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ .

Les deux spectres d'émission semblent similaires à quelques différences près. La longueur d'onde d'émission en PL est légèrement décalée vers le bleu (621,9 nm) par rapport à celle en EL (622,5 nm). On observe aussi que le spectre d'émission PL est plus large que celui en EL. Ces différences pourraient être liées aux différents modes d'excitation. En effet le volume par lequel le spectre est émis est différent pour les deux modes de pompage qui est plus local dans le cas de la PL. Notons aussi que les deux spectres s'étendent vers les hautes énergies, caractéristique du remplissage des bandes de plus hautes énergies, et qui semble très prononcé pour une excitation aussi faible que celle utilisée pour obtenir ces spectres. Des spectres EL et PL en fonction de la température ont été acquis pour la même RCLED et sont présentés ci-dessous :

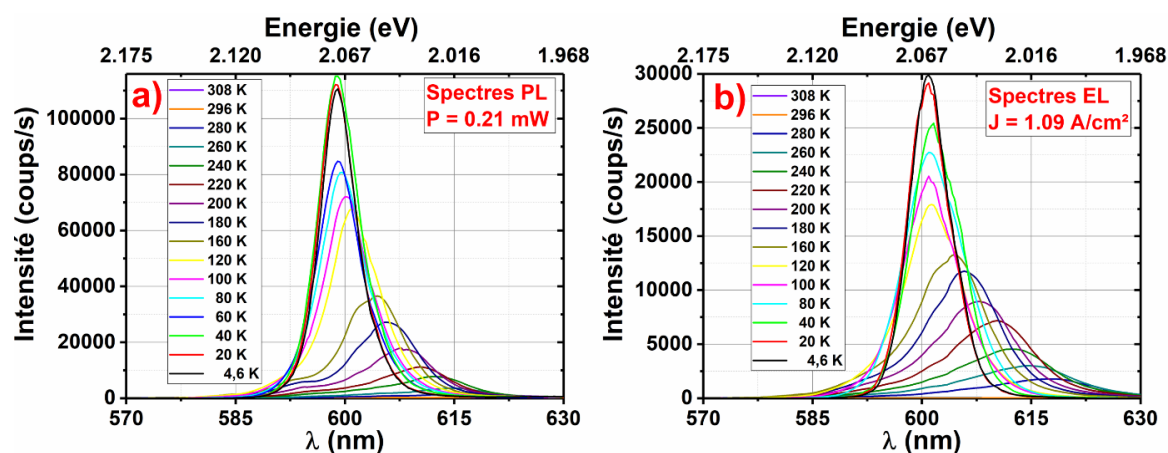


Figure IV-13 : Evolution des spectres en fonction de la température a) en PL (puissance d'excitation : 0,21 mW) et b) en EL (densité de courant : 1,09 A/cm<sup>2</sup>).

Dans les deux cas, l'émission est décalée vers les hautes énergies accompagnée d'une diminution de la largeur à mi-hauteur du pic principal avec l'abaissement de la température (Figure IV-13). Cela est dû à l'agrandissement de la bande interdite, et à la diminution des collisions électron-phonon [189]. Nous constatons aussi que les spectres PL des RCLEDs diffèrent d'un dispositif à l'autre (Figure IV-14-a), ce qui semble indiquer une inhomogénéité de l'épithaxie au niveau de la région active plutôt qu'un réel effet de taille de pixel.

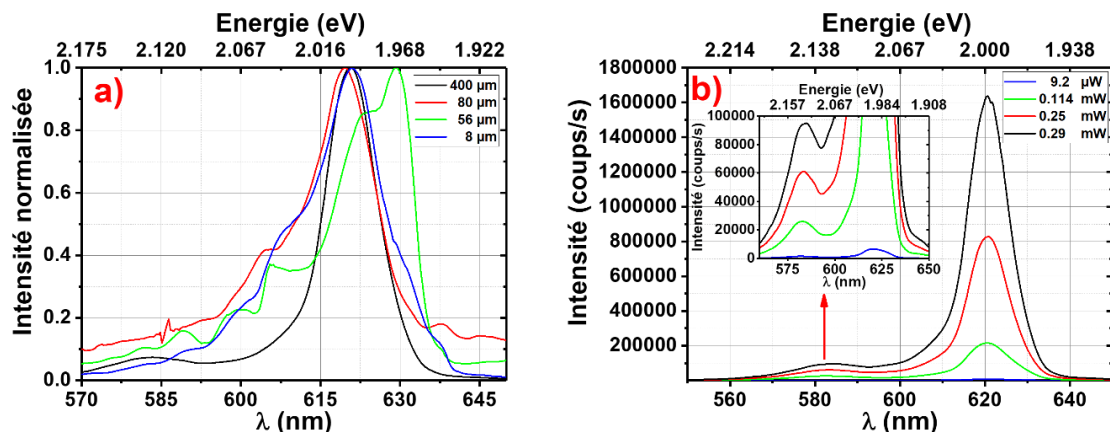
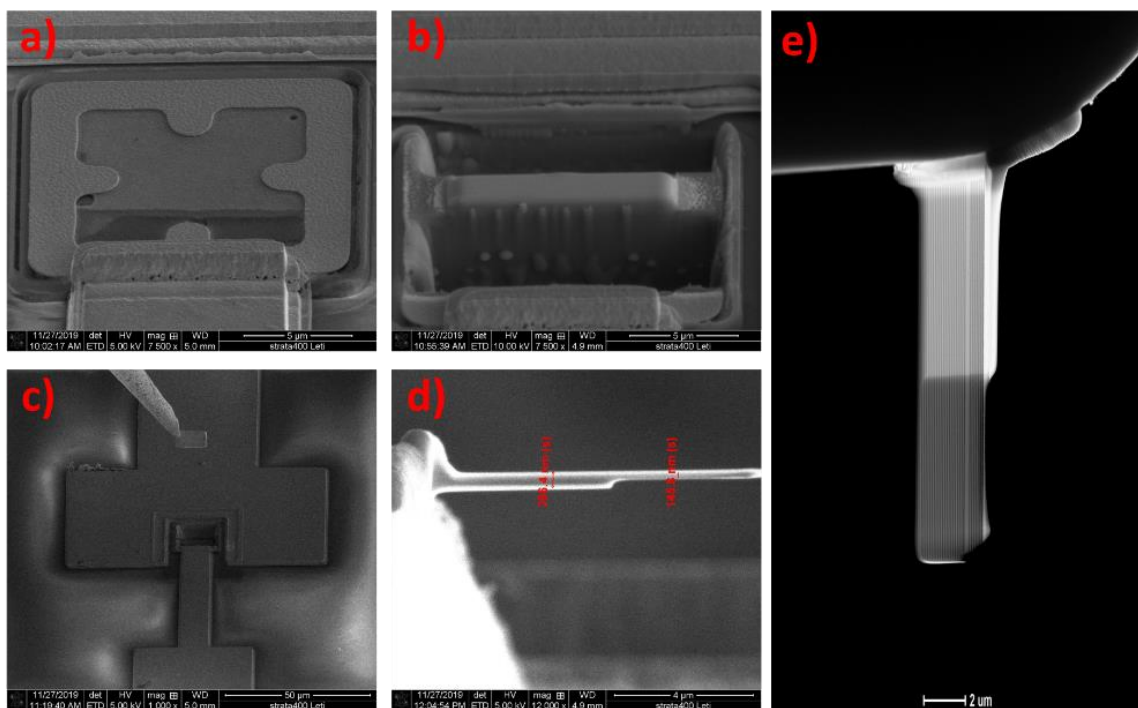


Figure IV-14 : a) Spectres d'émission PL normalisés pour différentes tailles de RCLEDs, b) Spectres d'émission PL d'une RCLED 400x400  $\mu\text{m}^2$  pour différentes puissances d'excitation.

Sur le spectre de la RCLED  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ , un deuxième pic distinct apparaît à plus haute énergie (**Figure IV-14-b**) centré sur une longueur d'onde 583 nm et ne correspondant pas à l'émission des couches constituant la barrière des puits quantiques. Toutes ces observations semblent indiquer de fortes inhomogénéités. Afin de valider cette hypothèse nous avons donc effectué des observations par microscopie électronique en transmission (TEM, Transmission Electron Microscopy en anglais).

### IV.3.3 Observations TEM/EDX de l'épitaxie

Un échantillon de l'épitaxie a été extrait d'une RCLED afin de le sonder en cross-section. Pour cela, l'échantillon est prélevé par coupe FIB (Focused Ion Beam), les principales étapes sont présentées sur la **Figure IV-15**.



**Figure IV-15** : a) Surface de la RCLED sélectionnée, b) Dépôt protection, gravure pour isoler l'échantillon avant extraction, c) Extraction de l'échantillon, d) Amincissement de l'échantillon et collage de la lame, e) Cliché TEM de la lame.

La première étape consiste à déposer une couche de protection au-dessus la zone à prélever, puis de procéder à une gravure pour isoler l'échantillon (**Figure IV-15-b**). L'échantillon est ensuite extrait puis aminci en lame. Pour les mesures TEM, l'épaisseur standard est de 80 nm pour optimiser la résolution, mais dans notre cas nous avons choisi une lame de 146 nm afin de pouvoir effectuer à la fois des observations TEM et des mesures par cathodoluminescence qui sont difficiles à obtenir sur des lames trop fines à cause des recombinaisons non-radiatives de surface dominantes suite à la préparation FIB. Sur la **Figure IV-16** sont montrées deux images TEM de la région active,

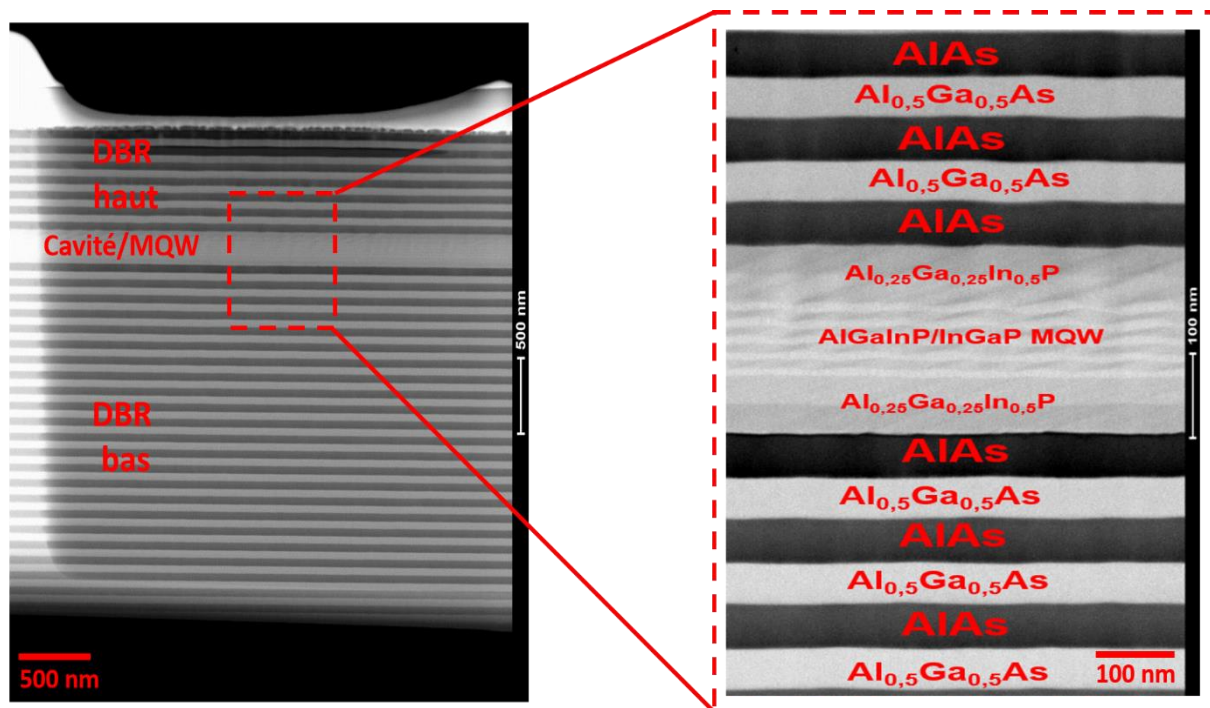
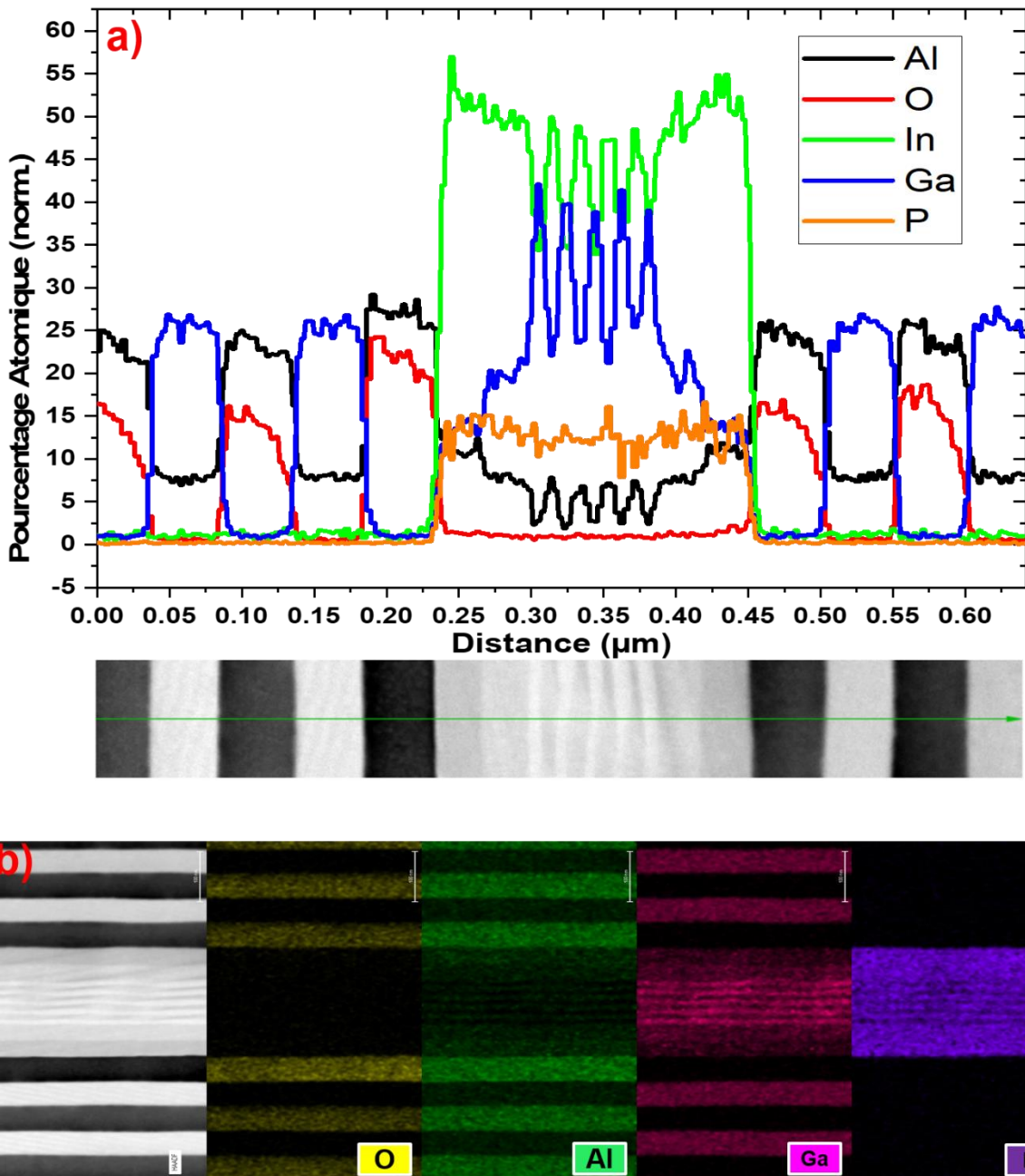


Figure IV-16 : Observation de la zone active par TEM.

En zoomant sur la région active, il apparaît clairement que l'épaisseur des puits quantiques est fortement inhomogène. Leur épaisseur semble alterner de façon périodique des zones larges puis étroites semblables à des vaguelettes. Les profils d'espèces chimiques composant la région active ont été obtenus par TEM/EDX (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie ou Energy-dispersive X-ray spectroscopy en anglais) et sont présentés sur la **Figure IV-17-a**. A partir de ces profils, des cartographies EDX ont été extraites afin de mieux visualiser la composition chimique des différentes couches (**Figure IV-17-b**).

Les cartographies EDX nous permettent de voir que l'inhomogénéité d'épaisseur des puits quantiques est accompagnée d'une forte variation de composition des alliages, estimé à environ 7 %, alternant des zones riches et pauvres en Gallium. De plus, on note la forte oxydation des couches AlAs constituant les miroirs DBR, l'oxydation semble absente de la région active. Suite à la découpe de la lame TEM, l'AlAs s'oxyde spontanément au contact de l'air ce qui peut expliquer la forte oxydation de ces couches observée en EDX.



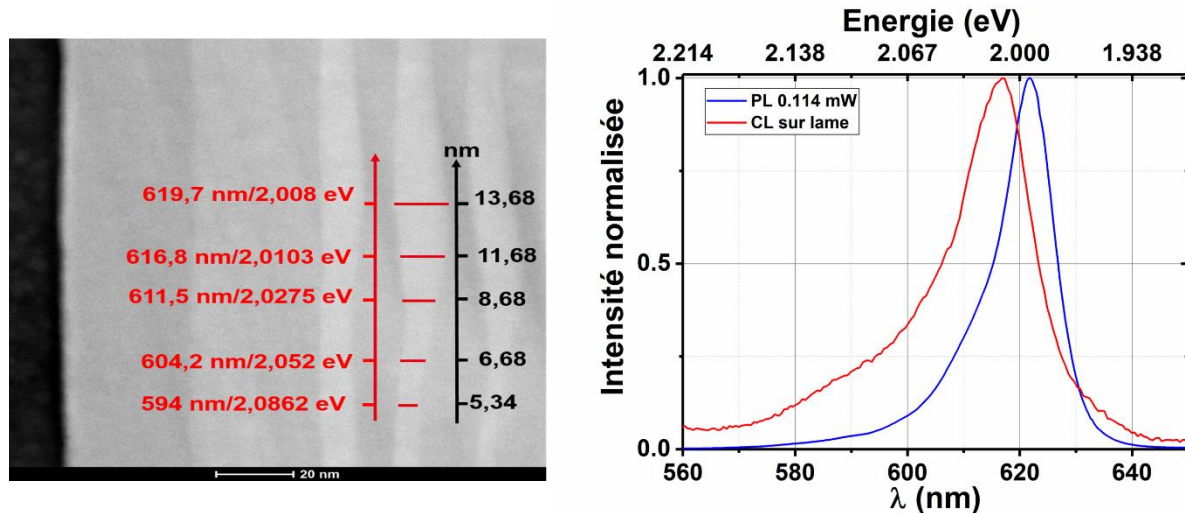
**Figure IV-17 :** a) Profil des espèces chimiques obtenu par TEM/EDX, b) Cartographies EDX pour différents éléments chimiques.

Ces inhomogénéités expliquent les anomalies observées dans les spectres EL/PL de la **Figure IV-14**. En effet les niveaux d'énergies dans les puits quantiques dépendent de trois paramètres : l'épaisseur des puits  $E_g(d)$ , la contrainte induite sur les puits par les barrières  $E_g(S)$ , et le gap des puits  $E_g(\text{bulk})$

$$E_g(QW) = E_g(\text{bulk}) + E_g(d) + E_g(S) \quad (38)$$

Ces trois paramètres changent d'une zone à une autre à cause de l'inhomogénéité des couches. Malheureusement plusieurs combinaisons de ces paramètres peuvent induire un niveau d'énergie similaire. Sur la **Figure IV-18** un exemple de l'évolution de la longueur d'onde d'émission d'un puit en

fonction de son épaisseur pour une composition fixe ( $\text{Ga}_{0,55}\text{In}_{0,45}\text{P}$ ) est donné. Ces valeurs ont été obtenues à partir de simulations faites avec le logiciel NextNano [190]. Nous pouvons voir qu'avec seulement la variation de l'épaisseur des puits calquée sur l'image TEM, le niveau d'énergie évolue de 594,37 nm à 619,75 nm.



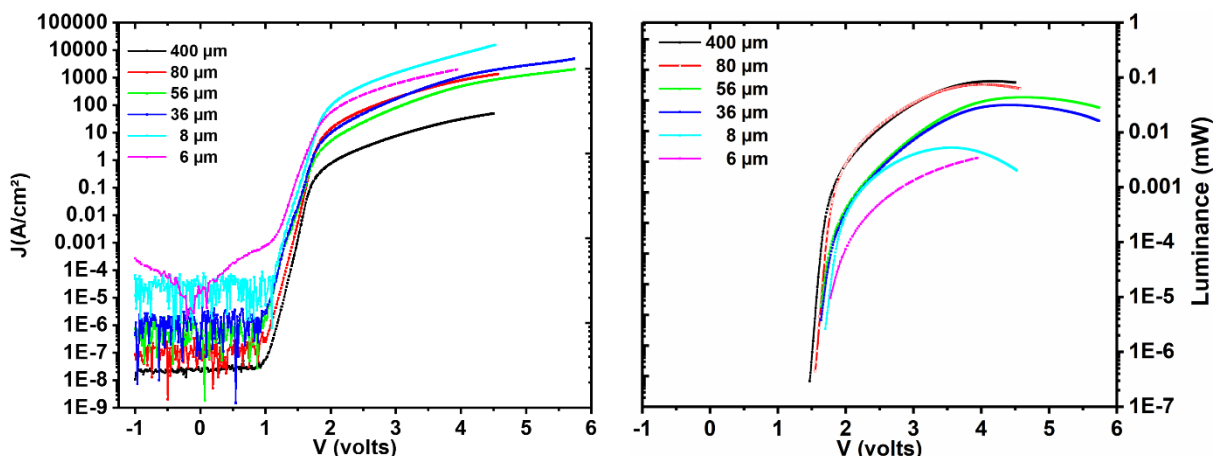
**Figure IV-18** : A gauche : évolution de l'énergie de confinement en fonction de l'épaisseur pour un puit  $\text{Ga}_{0,55}\text{In}_{0,45}\text{P}$ . A droite : comparaison d'un spectre PL acquis avant extraction de la lame et d'un spectre CL acquis sur lame.

Les paires électron-trou qui seront générées dans cette structure se recombineront de préférence dans le niveau d'énergie le plus bas, là où la concentration de gallium est la plus basse et l'épaisseur la plus large. Mais à forte excitation, la probabilité que les porteurs se recombinent dans les niveaux de plus hautes énergies augmente dû au remplissage des bandes, et se traduit par l'apparition de pic additionnels tels que sur la **Figure IV-14-b**. Sur la **Figure IV-18**, un spectre CL acquis en cross-section sur la lame est comparé avec le spectre PL de la RCLED qui a servi pour l'extraction de cette dernière. En CL l'excitation est plus localisée qu'en PL, ce qui expliquerait le décalage vers le bleu du pic CL qui représenterait la longueur d'onde principale de la région sondée contrairement en PL où le volume sondé est plus large. La forte inhomogénéité des puits se traduit par une largeur de pic similaire à celle du spectre PL.

#### IV.3.4 Impact de la miniaturisation sur les propriétés électro-optiques et l'EQE des RCLEDs

Afin d'estimer l'impact de la miniaturisation sur la technologie RCLED nous avons caractérisé différentes RCLEDs par des mesures de courant-tension-luminance (I-V-L). Les densités de courant-tension (J-V) ainsi que les puissances optiques émises (L) sont tracées sur la **Figure IV-19** pour des tailles allant de  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$  à  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ .





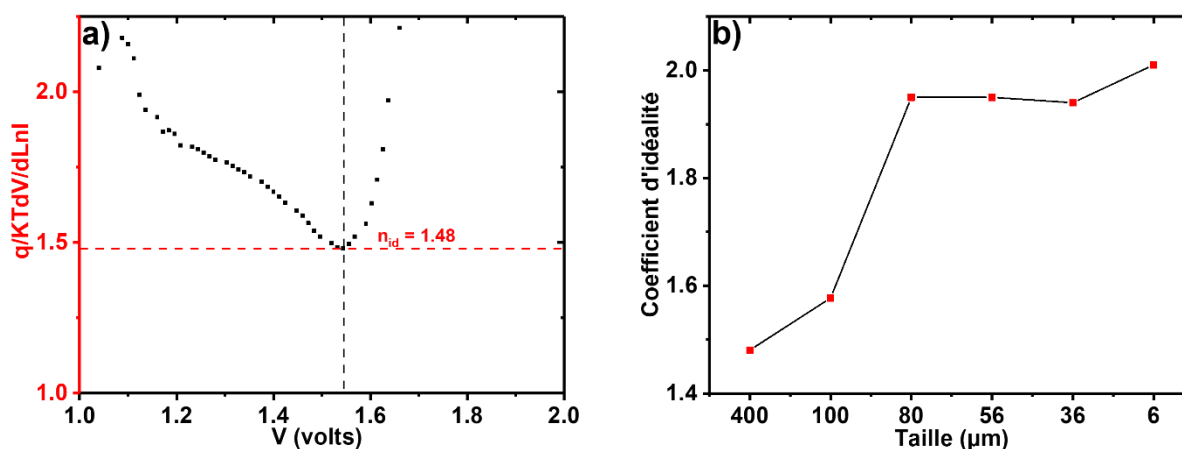
**Figure IV-19** : A gauche : courbes de densité de courant-tension (J-V) pour différentes tailles de RCLED. A droite : courbes de puissance optique émise (L).

Sur la **Figure IV-19-a**, on observe que la valeur du courant de fuite des RCLEDs de  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$  est très faible mais augmente de plusieurs ordres de grandeur avec la diminution de taille. Une étude menée par Shul *et al.* [191] a montré une corrélation entre la dégradation du courant de fuite et la morphologie des flancs gravés. Par analogie, ceci peut traduire dans notre cas une augmentation du courant de fuite dû aux défauts de bord.

Les courbes I-V expérimentales peuvent être modélisées par l'équation de Shockley (équation 8) définie en chapitre 2 (paragraphe **II.2.1**). A partir de cette équation et des courbes I-V acquises pour les différentes tailles de RCLED, le coefficient d'idéalité est estimé en utilisant la relation suivante [192], [193] :

$$n_{id} = \min \left( \frac{q}{kT} \left( \frac{\partial \ln(I)}{\partial V} \right)^{-1} \right) \quad (39)$$

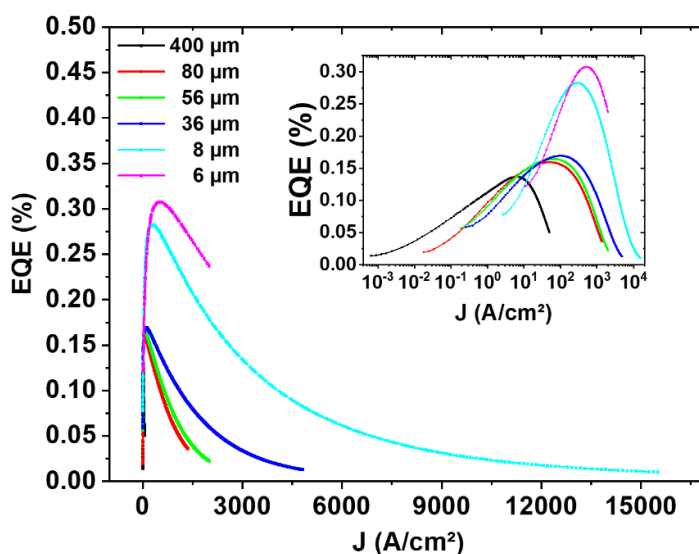
Un exemple d'extraction du coefficient d'idéalité est présenté sur la **Figure IV-20-a** ci-dessous pour une RCLED de  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$  :



**Figure IV-20** : a) Extraction du coefficient d'idéalité à partir de la caractéristique I-V d'une RCLED  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ , b) Evolution du coefficient d'idéalité en fonction de la taille des RCLEDs.

On constate sur la **Figure IV-20-b** que le coefficient d'idéalité est fortement dépendant de la taille des dispositifs et augmente rapidement de 1,48 à 2 en passant de  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$  à  $80 \times 80 \mu\text{m}^2$  et en-dessous. Rappelons que le coefficient d'idéalité de 1 est typique de recombinaisons radiatives bande-à-bande, tandis qu'un coefficient d'idéalité de 2 est associé aux recombinaisons non-radiatives SRH à travers des niveaux de défauts. Ceci confirme que les RCLED de tailles réduites souffrent de pertes de porteurs par recombinaisons SRH probablement dues aux défauts de bord [62], [68].

A partir des mesures J-V-L de la **Figure IV-19**, le rendement EQE (l'équation (61) paragraphe II.4) est calculé pour chaque taille de RCLED, son évolution en fonction de la densité de courant est présentée sur la **Figure IV-21**.

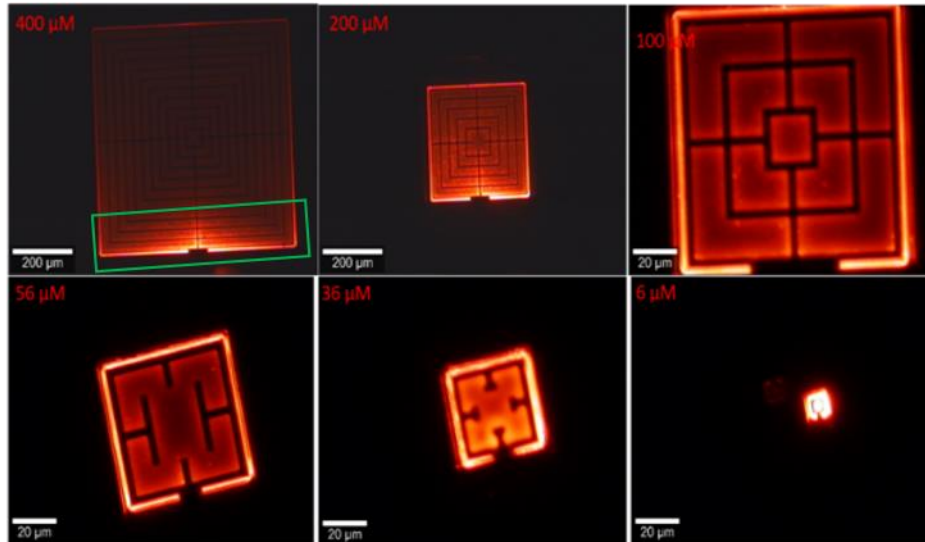


**Figure IV-21** : Rendement EQE en fonction de la densité de courant pour différentes tailles de RCLED.

Pour toutes les tailles de RCLED l'EQE augmente avec l'injection des porteurs puis atteint un maximum à plus haute densité de courant après que les défauts SRH aient été saturés par la forte injection de porteurs. Au-delà, l'EQE diminue de façon similaire au phénomène de « droop » observé dans les micro-LED GaN [176], mais cette diminution pourrait avoir d'autres origines telles que le débordement de porteurs (carriers overflow en anglais) dû au faible confinement des puits quantiques AlGaInP/GaInP. Étonnamment, nous constatons que l'amplitude du pic EQE des RCLEDs augmente avec la diminution de la taille, une évolution inverse à ce qui a été rapporté dans les études précédentes où ce dernier diminuait avec la miniaturisation [62], [63], [68], [193]. Les caractéristiques électriques extraites dans les paragraphes précédents montrent pourtant que les RCLED de tailles réduites sont plus atteintes par les recombinaisons non-radiatives, ce qui se traduit ici par un décalage du maximum de l'EQE vers les hautes densités de courant, mais qui devrait aussi impliquer un EQE plus faible avec la diminution de la taille des dispositifs.

Notre hypothèse est que l'EQE est impacté par le spreading des contacts électriques. En effet, en observant directement les RCLEDs, nous nous sommes rendu compte que les RCLEDs de grande

taille sont caractérisées par une luminescence inhomogène par rapport à celles de plus petite taille. Les photographies présentées sur la **Figure IV-22** montrent qu'une grande partie d'une RCLED de  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$  n'est pas émissive et la lumière générée est concentrée au plus près du contact anode et diminue en s'éloignant de ce dernier (cadre vert).



**Figure IV-22** : Image optique de RCLEDs de différentes tailles polarisées.

Au fur et à mesure que la taille augmente l'émission devient de plus en plus inhomogène sur la surface de la RCLED. Ceci serait lié à une défaillance des contacts électriques, ou lié à d'autres paramètres tels qu'une résistance élevée liée à un dopage insuffisant des couches de transport (DBRs inclus) ou bien à cause de l'épaisseur importante des couches de transport qui peuvent limiter le spreading. Les RCLEDs de petite taille bénéficient d'un rapport spreading/surface favorable leur permettant de limiter cette défaillance, ce qui expliquerait pourquoi la tendance en EQE est inversée. Par le biais de modélisations numériques, Kou et *al.*[179] ont montré qu'avec la miniaturisation, des micro-LEDs sans défauts de bord (défauts de bord négligés) présentent une augmentation de l'EQE grâce à une meilleure répartition des porteurs dans la structure due à un meilleur spreading. Dans notre cas, le pic est atteint pour des hautes densités de courant où les pièges seraient saturés[194], [195], ces conditions de mesure pourraient être analogues à celles simulées dans l'étude de Kou et *al.*[179].

### IV.3.5 Synthèse et conclusion sur les caractérisations de RCLEDs

Les résultats de caractérisations des RCLEDs à notre disposition ont révélé de nombreuses défaillances dans ces dispositifs. D'une part les spectres d'émission des RCLEDs étaient particulièrement inhomogènes et différents d'un dispositif à l'autre avec l'apparition d'un deuxième pic à forte excitation. L'origine de cette inhomogénéité a été révélée par des observations directes de la région active par microscopie électronique. Les clichés TEM ont montré de fortes variations en épaisseur des puits quantiques, convoluées à des variations de composition d'alliages pour chaque couche de la région active. A travers les simulations NextNano, nous avons montré que l'émission des spectres

pouvait varier de 594 nm à 619 nm en prenant en compte seulement la variation d'épaisseur pour une composition donnée. De plus, les résultats EDX ont révélé une oxydation de l'épitaxie, indiquant une possible contamination du réacteur.

D'autre part nous avons vu que les dispositifs RCLEDs de taille réduite caractérisés dans cette partie, jouissaient à la fois d'un meilleur EQE et d'un coefficient d'idéalité dégradé. L'étude de l'impact de la miniaturisation sur un dispositif micro-LED est donc fortement affectée par la qualité des composants contrairement à l'étude du chapitre 3 menée directement sur des structures MESA.

Au vu des difficultés rencontrées dans notre étude et des raisons listées ci-après, les dispositifs RCLED ne nous semblent pas adaptés pour l'application micro-LEDs :

- La croissance de ce type d'épitaxie reste plus longue et plus compliquée, pouvant se traduire par de fortes inhomogénéités de la région active.
- La nécessité d'avoir plusieurs périodes pour obtenir un miroir DBR réfléchissant mène à une épaisseur conséquente. A terme, l'objectif des industriels est de miniaturiser les micro-LEDs pour arriver à des tailles en dessous de 1  $\mu\text{m}$ . Ce qui est bien inférieur à l'épaisseur totale de ces dispositifs à l'image de celui que nous avons caractérisé (3,623  $\mu\text{m}$  d'épaisseur).
- Un des avantages des RCLEDs repose sur le recyclage de photons. La lumière émise par la région active peut être réabsorbée, des porteurs sont alors générés puis se recombinent en émettant de nouveau un autre photon. Cet effet est appelé le recyclage de photons et permet d'augmenter la probabilité des photons d'être extraits de la cavité. Malheureusement, cet effet ne serait bénéfique que pour des dispositifs de taille supérieure à 100  $\mu\text{m}$  et donc absent pour les dispositifs de type micro-LED [196].

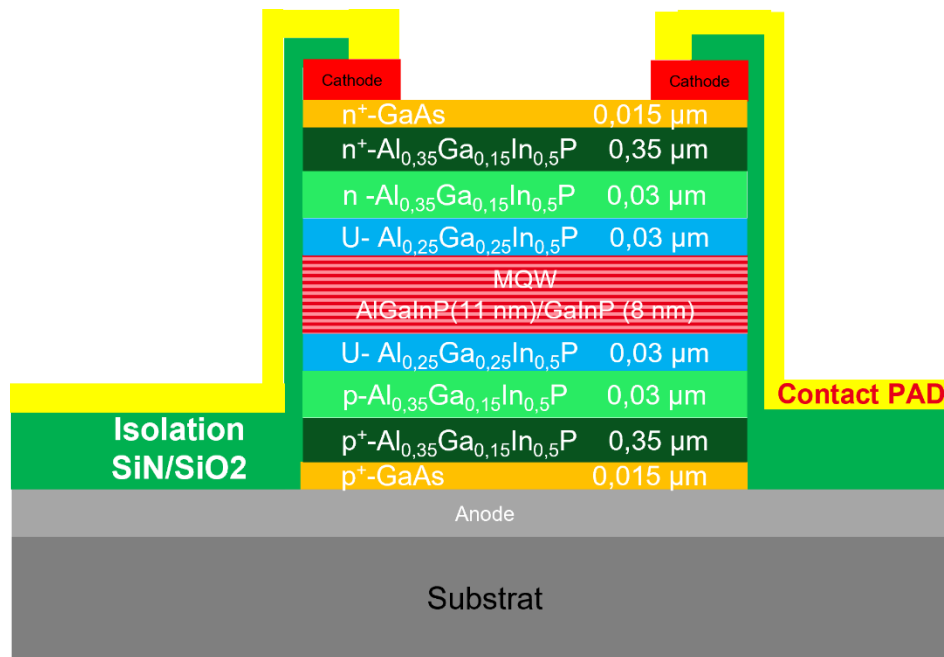
#### **IV.4 Dispositifs micro-LEDs R1**

Dans cette deuxième partie du chapitre nous allons étudier une technologie micro-LED présentant une structure simplifiée par rapport aux RCLEDs et qui est potentiellement mieux adaptée à la miniaturisation.

##### **IV.4.1 Présentation de la structure micro-LED R1**

Ce dispositif ne repose pas sur une cavité résonante comme les RCLEDs mais présente une épitaxie similaire à celle des couches constituant la cavité des RCLEDs. Cette épitaxie a été crue en accord de maille sur substrat GaAs puis reportée sur substrat silicium pour permettre une meilleure intégration industrielle, comme nous l'avons expliqué dans l'exemple du chapitre 1 (paragraphe **I.4.4**).

Après report, des étapes de gravure MESA et de formation et isolation des contacts sont enchaînées pour obtenir la structure micro-LED R1 présentée sur la **Figure IV-23**.



**Figure IV-23** : Structure micro-LED R1 reportée sur substrat silicium, le terme U désigne une couche non-dopée (Undoped).

Les couches de contact GaAs de chaque côté sont fortement dopées par des atomes donneurs Si et accepteur Zn ( $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  dopage n et  $1 \times 10^{19}$  dopage p). Les mêmes atomes sont utilisés pour le dopage des couches de transport avec une concentration d'atomes dopants symétrique pour chaque côté ( $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour les couches dopées p+ et n+ et  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour les couches dopées légèrement n et p).

La **Figure IV-24-a** est une photographie du demi wafer (4 pouces) utilisé pour notre étude. La zone où l'épithaxie (3 pouces) a été reportée est délimitée par le demi-cercle pointillé rouge. Le masque employé est similaire à celui des dispositifs RCLED. Dans les zones numérotées se situent les micro-LEDs unitaires ayant une taille allant de  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$  à  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ . Les autres zones sont constituées de micro-LEDs matricées et fonctionnelles, contrairement aux RCLEDs. Cependant, ces zones ne comportent que des matrices de micro-LEDs  $16 \times 16 \mu\text{m}^2$  et  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ .

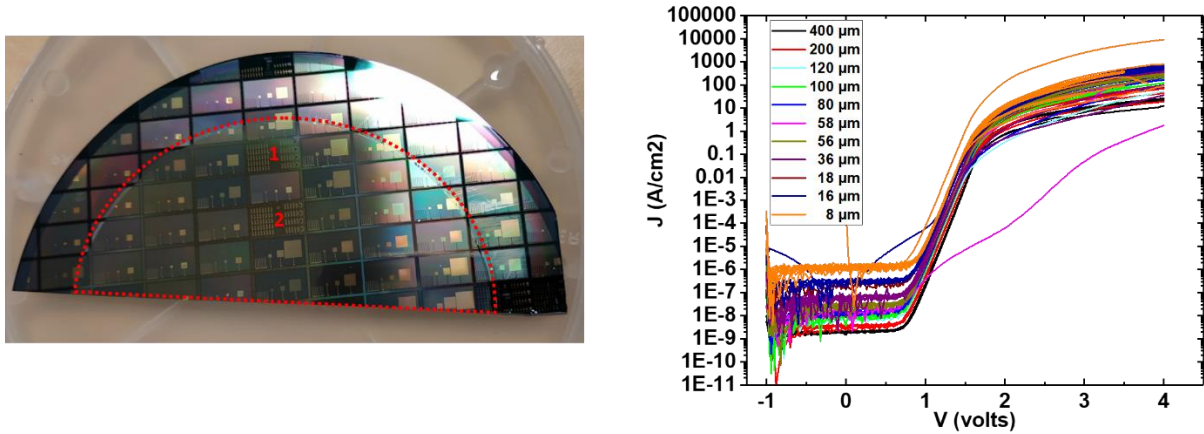


Figure IV-24 : a) Demi wafer, b) Test J-V avant packaging.

La procédure présentée pour les RCLED a été reconduite sur ces micro-LEDs R1. Ces dernières ont été testées sous pointes sur un banc manuel, avant packaging, afin de sélectionner les meilleures micro-LEDs unitaires pour nos caractérisations. 79 micro-LEDs unitaires ont été testées pour notre étude (Figure IV-24-b). Cependant, un « recuit électrique » a été nécessaire pour stabiliser les caractéristiques électriques des micro-LEDs. Cette étape consiste à appliquer une polarisation croissante allant de 0 à 6 Volts avec un pas de 0,5 Volts et 10 secondes d'attente entre chaque polarisation.

#### IV.4.2 Spectres d'émission des micro-LEDs R1

Les spectres d'émission PL (laser d'excitation 514 nm) de dispositifs R1 et RCLED ( $36 \times 36 \mu\text{m}^2$ ) sont tracés sur la même Figure IV-25-a afin de comparer leurs longueurs d'onde et la forme de l'émission. Une comparaison des spectres d'émission PL et EL d'une même micro-LED R1 de  $16 \times 16 \mu\text{m}^2$  est également montrée (Figure IV-25-b).

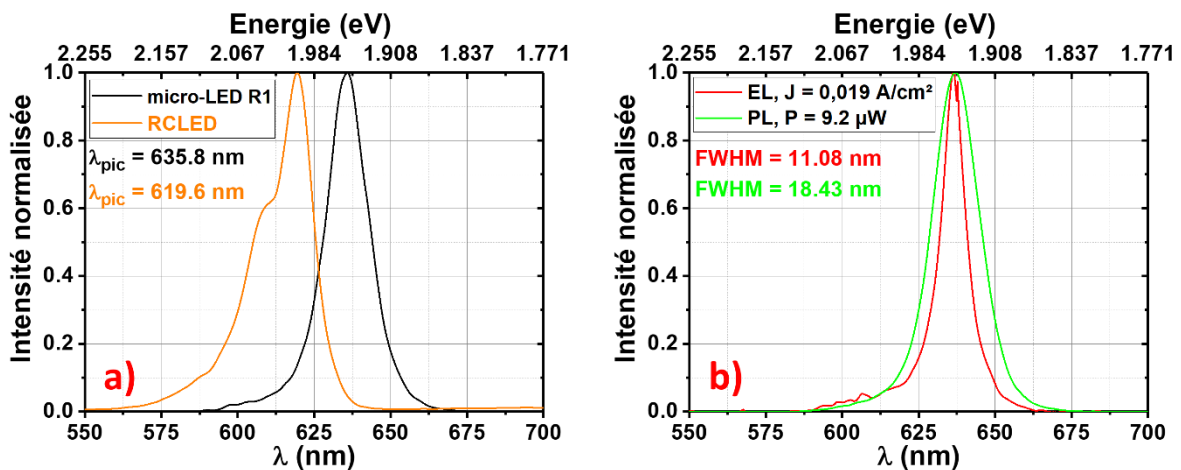
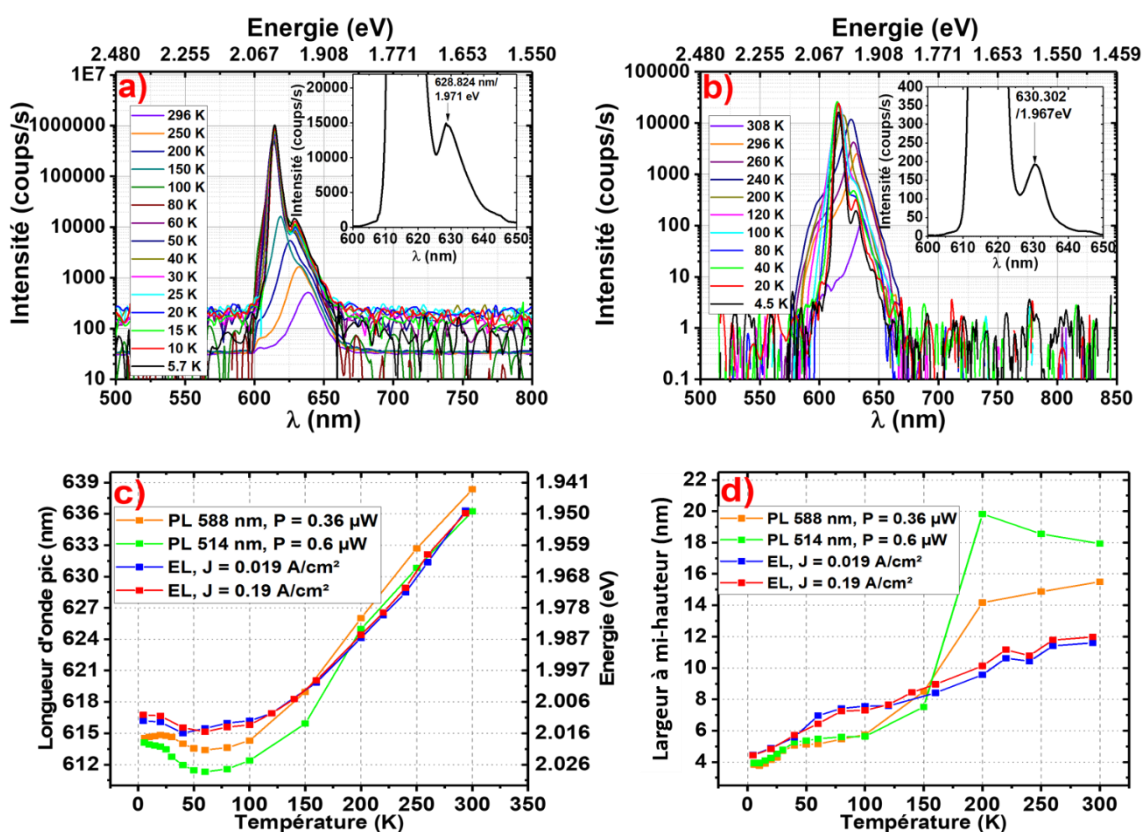


Figure IV-25 : a) Comparaison des spectres PL de micro-LED R1 et RCLED ( $36 \times 36 \mu\text{m}^2$ ), b) Comparaison des spectres PL et EL d'une micro-LED R1  $16 \times 16 \mu\text{m}^2$ .

Il apparaît clairement sur la Figure IV-25-a que le spectre RCLED présente un épaulement à cause de l'inhomogénéité de sa région active décrite dans la partie précédente. Le spectre PL de la micro-LED R1 quant à lui, présente un maximum d'intensité à 635,8 nm, sans présence d'épaulement. Ceci

laisse penser que la région active de ce dispositif est plus homogène. Néanmoins la comparaison PL/EL d'un dispositif R1 de  $16 \times 16 \mu\text{m}^2$  montre une différence notable entre les deux modes d'injection, qui présentent un pic à une longueur d'onde similaire mais dont la largeur à mi-hauteur (FWHM pour Full Width at Half Maximum) est plus faible en EL qu'en PL.

Par la suite, des spectres PL (excitation laser à 588 nm) et EL ( $J = 0,019 \text{ A/cm}^2$ ) pour une micro-LED R1  $16 \times 16 \mu\text{m}^2$  ont été acquis pour différentes températures. Ils sont présentés en échelle logarithmique sur la **Figure IV-26-a** et la **Figure IV-26-b** respectivement. A partir de ces mesures, nous avons tracé l'évolution en température de la longueur d'onde pic PL et EL (**Figure IV-26-c**) ainsi que la largeur à mi-hauteur correspondantes à chaque pic (**Figure IV-26-d**). Sur les mêmes figures, nous avons ajouté les résultats obtenus avec d'autres conditions d'excitation (PL avec laser 514 nm et EL pour  $J=0,19 \text{ A/cm}^2$ ) afin de montrer la répétabilité des évolutions que nous observons.

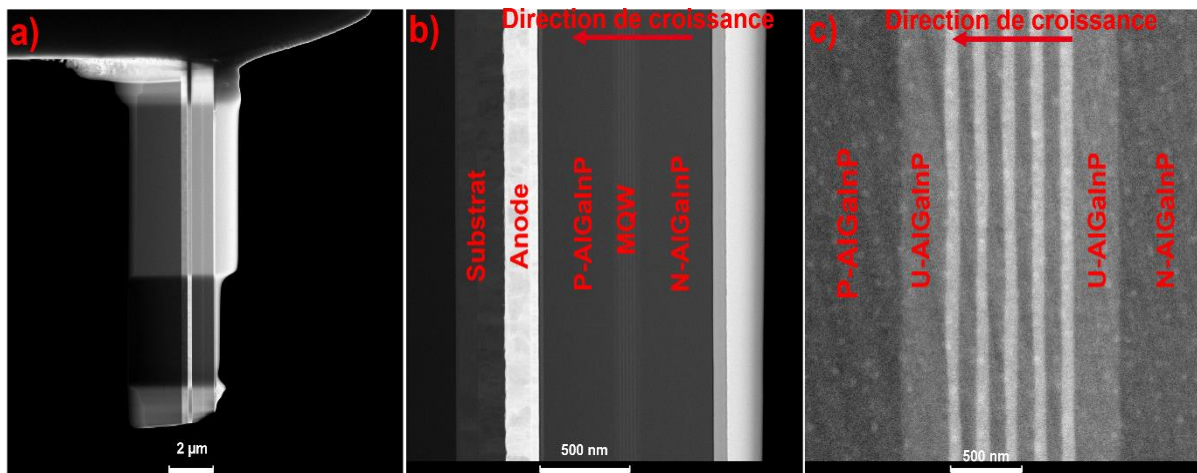


**Figure IV-26 :** Evolution en fonction de la température a) des spectres PL, b) des spectres EL, c) de la longueur d'onde, d) de la largeur à mi-hauteur pour une micro-LED R1  $16 \times 16 \mu\text{m}^2$ .

La longueur d'onde du pic principal se décale vers le bleu de 300 K à 50 K puis vers le rouge à partir de 50 K. La largeur à mi-hauteur quant à elle ne fait que diminuer avec la température. Les spectres issus des deux modes d'excitation montrent l'apparition d'un deuxième pic à basse température et à faible énergie (630 nm/ 1,967 eV). Ce pic serait une réplique phonon [197]. L'évolution des pics EL en fonction de la température servira par la suite à calculer l'EQE en fonction de la température.

#### IV.4.3 Observations TEM/EDX de l'épitaxie

Des mesures TEM/EDX similaires à celles effectuées dans la partie RCLED ont été conduites sur la technologie R1. Les clichés de la lame utilisée pour les mesures EDX/TEM sont présentés sur la **Figure IV-27**. Contrairement à l'épitaxie RCLED, la région active des micro-LEDs R1 présente une meilleure homogénéité des couches actives, ce qui concorde avec la comparaison des spectres faite dans le paragraphe précédent.



**Figure IV-27** : a) Lame TEM, b) Cliché TEM de l'ensemble de l'épitaxie, c) Image TEM de la région active.

Les images HAADF et EDX sont représentées sur la **Figure IV-28**, aucune oxydation n'a été détectée dans l'épitaxie. La composition de l'épitaxie semble conforme aux valeurs cibles contrairement à l'épitaxie RCLED. Les cartographies EDX des éléments Al, Ga, montrent clairement une homogénéité en composition des couches.



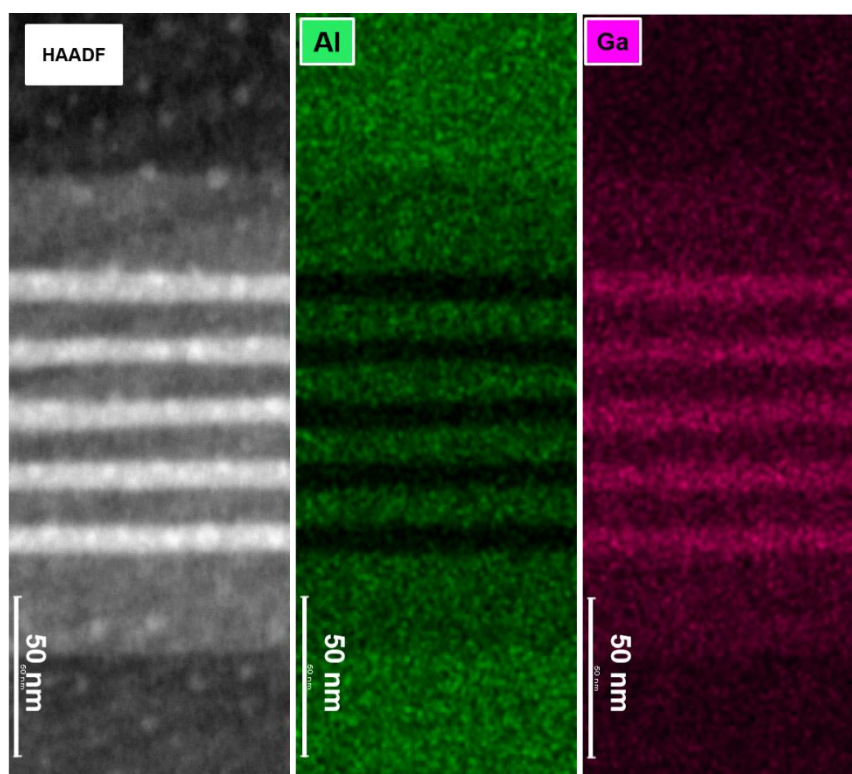


Figure IV-28 : Cartographies HAADF et EDX de la zone active.

Comme pour les RCLEDs nous avons mesuré le signal de cathodoluminescence directement sur la lame TEM. Le spectre CL acquis à température ambiante sur la lame est présenté sur la figure ci-dessous (Figure IV-29).

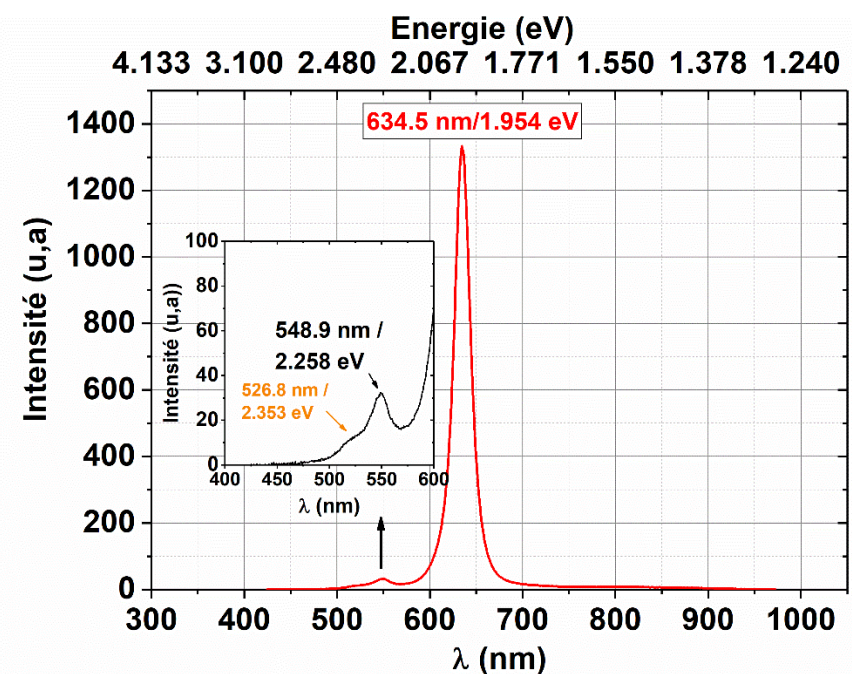


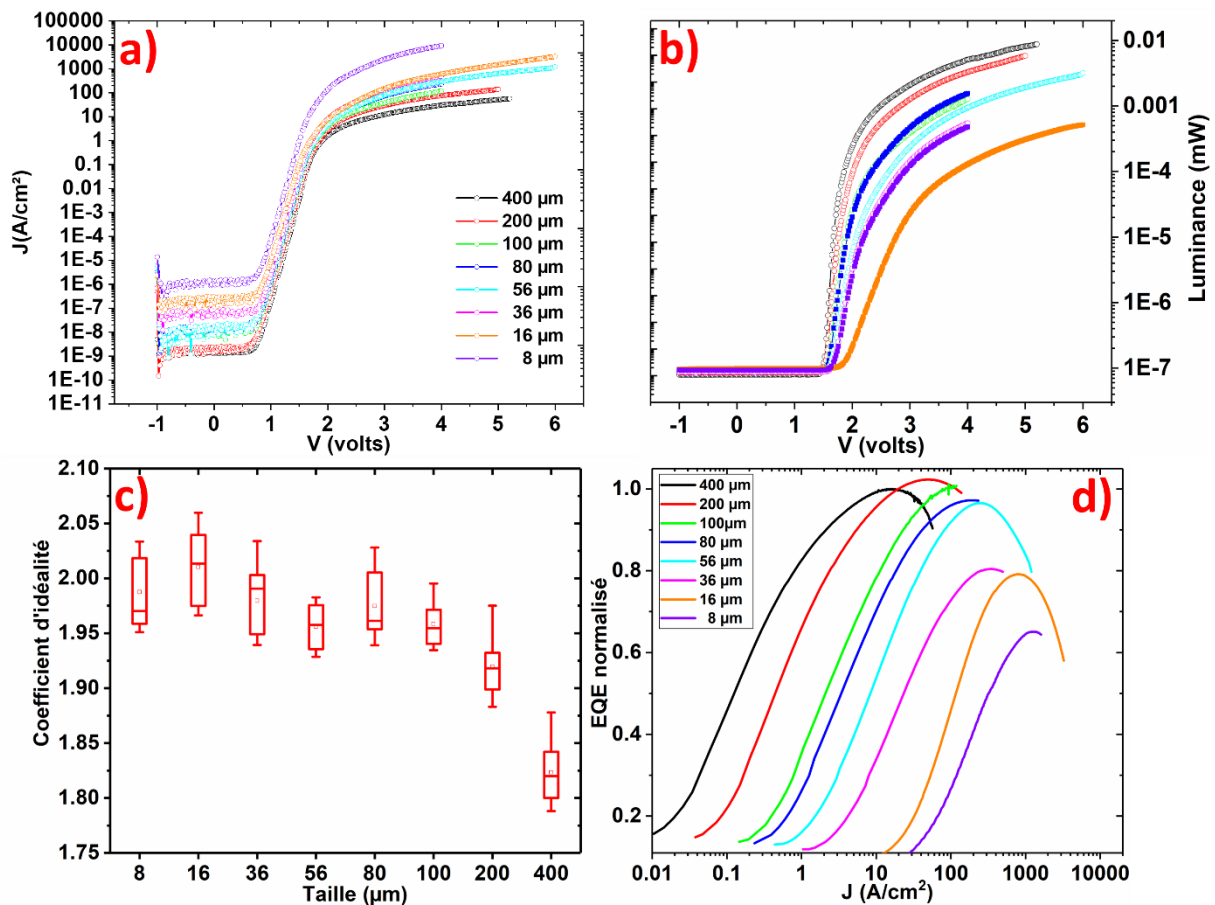
Figure IV-29 : Spectres CL acquis sur lame TEM.

Le spectre présente un pic principal centré sur 634,5 nm issu des puits de la région active. Le pic principal est accompagné d'un second et troisième pic à plus haute énergie (548,9 et 526,8 nm)

mais à plus faible intensité qui seraient tous les deux liés aux couches AlGaInP mais convolués à cause de la poire d'interaction. Aucune anomalie n'a été détectée sur les spectres mesurés.

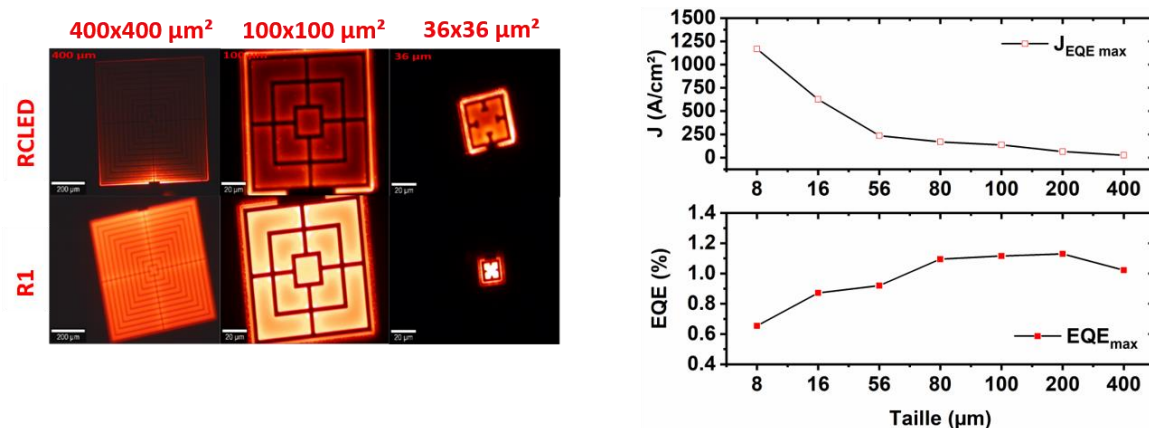
#### IV.4.4 Impact de la miniaturisation les propriétés électro-optiques et l'EQE des micro-LEDs R1

Dans cette partie nous allons étudier l'impact de la miniaturisation sur les performances des micro-LEDs R1. Les **Figure IV-30-a** et **Figure IV-30-b** regroupent les mesures J-V-L acquises pour différentes tailles de micro-LEDs. À partir de ces mesures, l'EQE et le coefficient d'idéalité sont déduits à partir des équations (61) et (70) respectivement.



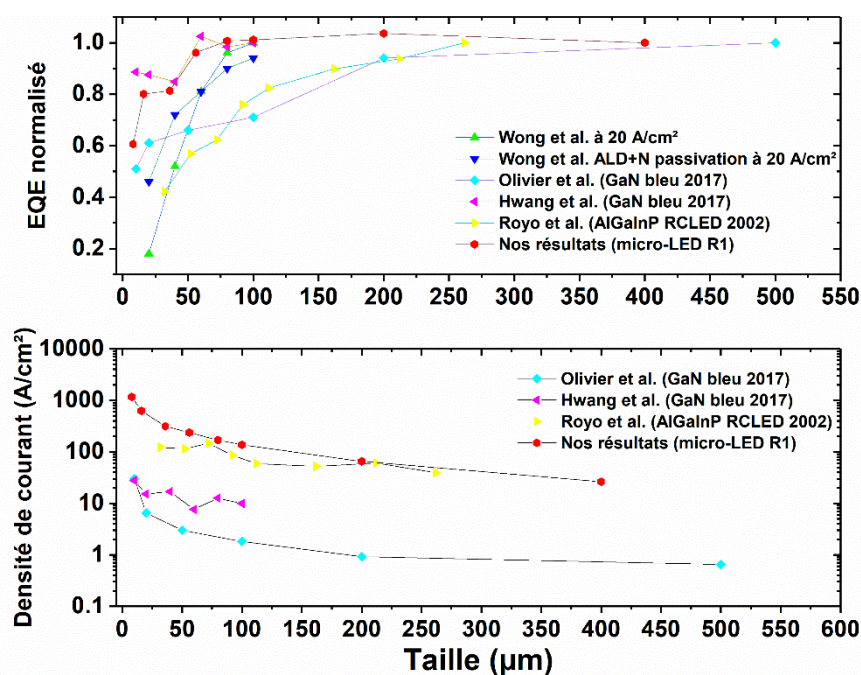
**Figure IV-30 :** a) Mesure J-V, b) Mesure L-V, c) Evolution du coefficient d'idéalité en fonction de la taille, d) EQE normalisé en fonction de la densité de courant pour chaque taille de micro-LED.

Les mesures J-V-L obtenues semblent à première vue présenter les mêmes tendances que celles observées sur RCLED. Le coefficient d'idéalité (**Figure IV-30-c**) passe en moyenne de 1,84 pour 400x400 μm<sup>2</sup> à environ 2 pour les micro-LED R1 de 8x8 μm<sup>2</sup> et 16x16 μm<sup>2</sup>, conséquence de l'impact croissant des défauts de bord. L'EQE (**Figure IV-30-d**) présente une évolution conforme à ce qui est attendu et à la littérature [68], [183]. En effet le maximum de l'EQE diminue avec la taille en dessous de 100x100 μm<sup>2</sup> et se décale vers les hautes densités de courant avec la miniaturisation. Une comparaison du spreading pour les deux technologies étudiées est présentée sur la **Figure IV-31**.



**Figure IV-31** : A gauche : image optique comparant le spreading des RCLEDs et des micro-LEDs R1. A droite : évolution du pic EQE et de sa densité de courant correspondante pour chaque taille de micro-LED R1.

Il apparaît clairement que le spreading des micro-LEDs R1 est plus homogène que sur RCLED, ce qui explique l'évolution « normale » du pic EQE en fonction de la taille (**Figure IV-31**). Les tracés de la **Figure IV-32** représentent une comparaison entre nos résultats et ceux issus de la littérature [198]–[202]. L'EQE atteint par la technologie R1 du CEA est supérieur à ce qui est présenté dans la littérature malgré l'impact des défauts de bord. L'EQE passe d'un maximum de 1,13 % en moyenne pour les micro-LEDs 200x200 µm² à 0,65 % pour une 8x8 µm² soit 42,4 % de perte, ce qui reste similaire à ce qui est observé pour les technologies de micro-LEDs GaN bleues dont les pertes se situent selon les études entre 10 et 40 %. Sur les articles récents concernant les micro-LEDs AlGaInP, le pic maximal de l'EQE n'est pas publié. A titre de comparaison la perte est de 60 % dans l'étude de Royo et *al.* (2002) [5] pour des RCLEDs passant de 256 µm à 36 µm.

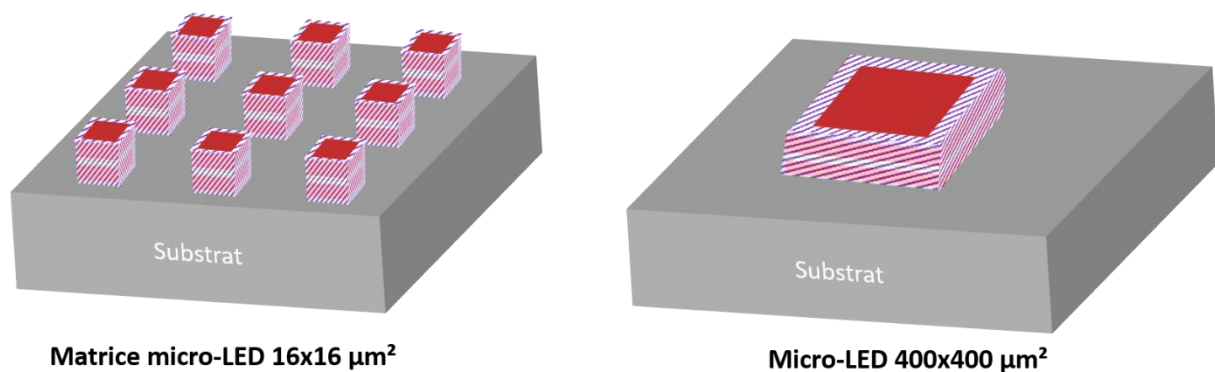


**Figure IV-32** : Comparaison de nos résultats avec ceux issus de la littérature.

L'AlGaInP est caractérisé par des vitesses de recombinaison surfaciques et une longueur de diffusion des porteurs plus importantes que le GaN [203] ce qui accentue l'impact des défauts de bord sur les micro-LEDs AlGaInP. Ceci se répercute sur la densité de courant nécessaire à injecter pour atteindre le pic EQE. Ainsi ce dernier est décalé vers de très fortes densités de courant et évolue de manière exponentielle, dépassant de plusieurs ordres de grandeur celui du GaN pour des micro-LEDs de taille inférieure à  $50\ \mu\text{m}$ . A travers ces résultats, nous avons démontré la bonne qualité de l'épitaxie qui est associée à un procédé technologique contrôlé (contacts électriques fonctionnels) permettant une bonne tenue des dispositifs même à des densités de courant très élevées.

#### IV.4.5 Identification des défauts de bord

Sur ce wafer, nous avons précisé précédemment que des matrices de micro-LEDs  $16 \times 16\ \mu\text{m}^2$  et  $8 \times 8\ \mu\text{m}^2$  sont opérationnelles. Ces dernières, ainsi que des LEDs unitaires de grande taille ( $400 \times 400\ \mu\text{m}^2$ ,  $200 \times 200\ \mu\text{m}^2$  et  $100 \times 100\ \mu\text{m}^2$ ) ont été packagées en vue de mesures DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy, cette technique est décrite en annexe). Le signal DLTS, comme toute mesure capacitive, est proportionnel à la surface mesurée. Malheureusement, la capacité des micro-LEDs  $16 \times 16\ \mu\text{m}^2$  et  $8 \times 8\ \mu\text{m}^2$  unitaires s'est avérée trop faible pour réaliser ce type de mesure mais une fois connectées en matrice elles deviennent mesurables. En choisissant bien la taille des matrices, nous avons également pu obtenir une surface totale connectée électriquement, donc une capacité, comparable à celle des grandes diodes unitaires.

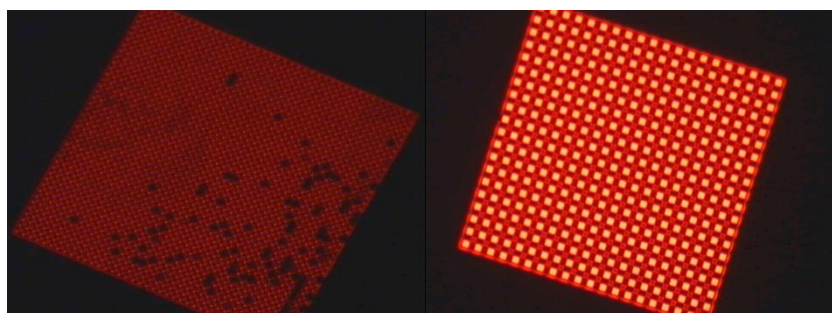


**Figure IV-33** : Schéma représentant les défauts de bord sur micro-LEDs en matrice et micro-LED unitaire.

L'idée ici est de tenter d'identifier la nature des défauts de bord via leur signature électronique et plus particulièrement leur énergie d'activation. Le signal des défauts de bord sur les matrices devrait être supérieur à celui des diodes unitaires car le ratio périmètre sur surface est plus grand sur les matrices (**Figure IV-33**). De plus, les mesures sur LEDs de grande taille nous permettront de discerner les défauts de bord des défauts de volume. Jusqu'à présent aucune étude n'a fait l'objet de mesures DLTS comparatives entre matrices et micro-LEDs unitaires. Des études ont été publiées sur le système AlGaInP mais traitant des défauts volumiques, dans lesquelles il est mis en évidence la création de

défauts profonds dû aux dopages Zn et Si [204]–[208], aux lacunes de phosphore [209], [210], ou bien aux défauts d'interface de l'hétérostructure AlGaInP/GaInP/GaAs [211], [212].

Nous avons testé 90 LEDs unitaires et 30 matrices au total, une partie de ces LEDs était déjà défectueuse avant les tests électriques ou se sont dégradées après les tests. Pour les LEDs unitaires, seule une caractéristique courant-tension (I-V) est nécessaire pour déduire si la micro-LED fonctionne correctement. Cependant, pour les micro-LEDs en matrice, il est nécessaire d'effectuer une caractéristique I-V plus une observation directe (par caméra intégrée au banc WITEC) afin de s'assurer que toutes les LEDs de la matrice fonctionnent (ce qui n'est pas toujours visible sur la caractéristique I-V). Un exemple est donné ci-dessous.



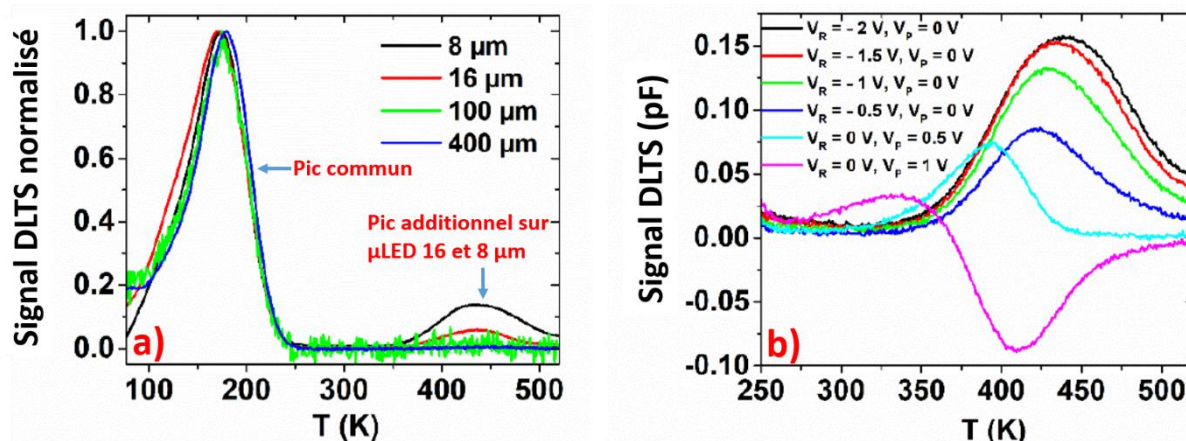
**Figure IV-34** : A gauche : matrice défectueuse. A droite : matrice entièrement fonctionnelle.

Les résultats qui sont présentés dans cette partie sont préliminaires, l'étude est toujours en cours et toutes les données n'ont pas été encore traitées. Les informations relatives aux dispositifs caractérisés dans cette étude sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Taille ( $\mu\text{m}$ )	Aire x $10^3$ ( $\mu\text{m}^2$ )	Périmètre (mm)	Aire/Périmètre ( $\mu\text{m}$ )
<b>400</b>	160	1,6	100
<b>200</b>	40	0,8	50
<b>100</b>	10	0,4	25
<b>16 (20x20)</b>	102,4	25,6	4
<b>8 (100x100)</b>	640	320	2

**Tableau IV-2** : Taille, aire et périmètre des dispositifs caractérisés en DLTS.

Les mesures DLTS obtenues sont présentées sur la **Figure IV-35** selon différents paramètres d'analyses (voir **annexe A**). Les spectres DLTS en fonction de la taille des micro-LEDs présentent deux contributions : un pic commun à 175 K sur chaque taille de micro-LED (unitaire et matrice) qui s'apparenterait à un pic de défaut volumique, et un pic additionnel dans la gamme de température 350 K-520 K sur les micro-LEDs de  $16 \times 16 \mu\text{m}^2$  et  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$  seulement et qui représenterait les défauts de bords.



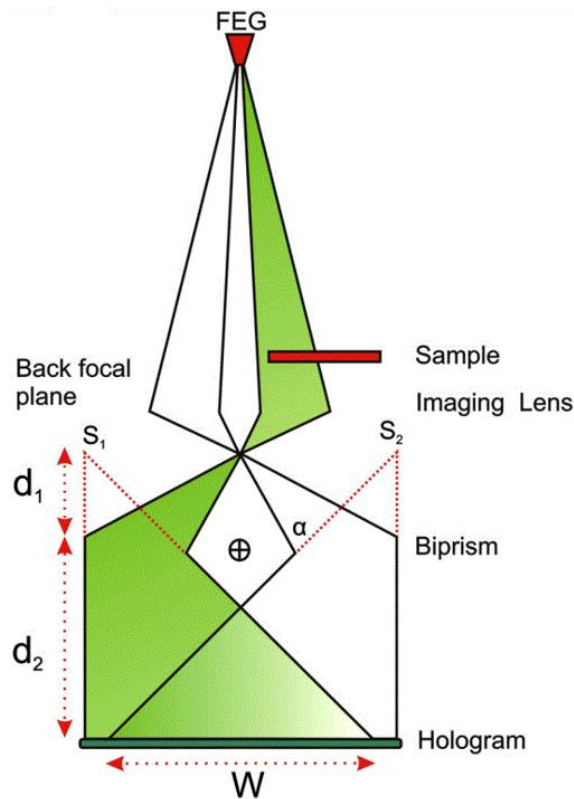
**Figure IV-35 :** a) Spectres DLTS normalisés de micro-LEDs unitaires et en matrice ( $T_w = 20$  ms,  $t_p = 10$  ms,  $V_R = -2$  V,  $V_P = 0$  V), b) Spectres DLTS de matrices  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$  pour différentes tensions inverses ( $T_w = 20$  ms et  $t_p = 50$  ms).

Leur énergie d'activation est déduite à partir de la courbe Arrhenius (voir annexe). Le pic commun (**Figure IV-35-a**) présente une énergie d'activation  $E_1$  entre 0,38 eV et 0,25 eV selon le temps de remplissage. Tandis que le pic additionnel dans les micro-LEDs  $16 \mu\text{m}$  et  $8 \mu\text{m}$  présente une énergie d'activation  $E_2$  entre 0,76 eV et 0,86 eV, selon la polarisation appliquée (**Figure IV-35-b**). Le pic commun correspondrait selon la littérature à un centre DX souvent observé en AlGaInP dopé au silicium [129], [213]–[215] et donc situé du côté n de l'épitaxie. De ce fait, ceci servira de référence afin de connaître la nature des défauts (piège à trou ou piège à électron) selon le signe des pics : les pics positifs seront donc désignés comme piège à électrons et les pics négatifs comme pièges à trous. Le pic additionnel dans les micro-LEDs  $16 \times 16 \mu\text{m}^2$  et  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ , correspondrait à des lacunes de phosphore [216] ou à de l'oxydation [215] formés après la gravure plasma pour délimiter les pixels. Il est fortement possible que les deux types de défaut soient présents car comme nous l'avons détaillé dans le chapitre 3 (paragraphe III.4.1), les lacunes de phosphores peuvent être comblées par des atomes d'oxygène après gravure [153]. Un troisième pic additionnel apparaît pour une tension de remplissage de 1 volt et qui s'apparente à un piège à trou (pic négatif) dont l'énergie d'activation nous est encore inconnue.

En DLTS, il est difficile d'estimer la zone sondée, notamment pour une structure complexe comme R1. La provenance spatiale des signaux dépend de la répartition des niveaux de Fermi et comment ils se comportent suivant les différentes polarisations appliquées. Pour combler ce manque d'information, nous avons effectué des simulations de la structure de bande. Pour fiabiliser nos simulations, nous avons tenté d'extraire le profil des dopants par SIMS mais les résultats n'ont pas été concluants car les mesures ont été faites directement sur les dispositifs, compliquant ainsi l'acquisition. Pour remédier à cela nous avons eu recours à l'holographie électronique dont le principe est expliqué ci-dessous.

#### IV.4.5.a Holographie électronique

L'holographie électronique est une technique d'interférométrie basée sur la projection d'une onde plane électromagnétique (faisceau d'électrons cohérent projeté par le canon à émission de champ du TEM) dont une partie de l'onde interagit avec l'échantillon à analyser ( $\Psi_e$ ), tandis que l'autre se propage librement dans le vide servant de référence ( $\Psi_0$ ). Ces dernières sont ensuite défléchies par l'intermédiaire d'un biprisme électrostatique et se recombinaient en formant un hologramme enregistré par une caméra placée dans le plan image (**Figure IV-36**). Le déphasage ( $\phi$ ) est déduit à partir du déplacement de la position des franges d'interférence.



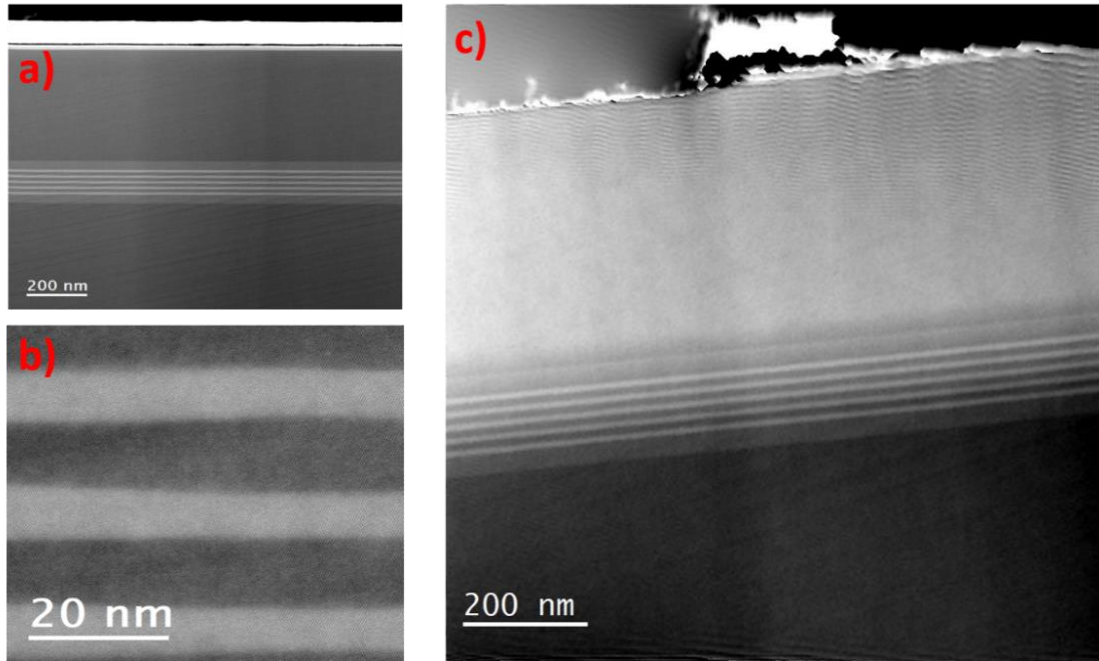
**Figure IV-36** : Principe de l'holographie électronique [217].

Le déphasage est directement lié aux variations du potentiel électrostatique,  $\phi$ , qui représente la somme de deux potentiels, le premier ( $V_0$ ) appelé potentiel interne moyen (MIP, Mean Inner Potential en anglais), le second ( $V_d$ , d pour dopant) est lié directement au potentiel de la zone de déplétion et donc aux dopants actifs. Le potentiel électrostatique est défini ainsi [217] :

$$\phi = C_E \int_0^t V_d(r, z) dz + C_E \int_0^t V_0(r, z) dz \quad (71)$$

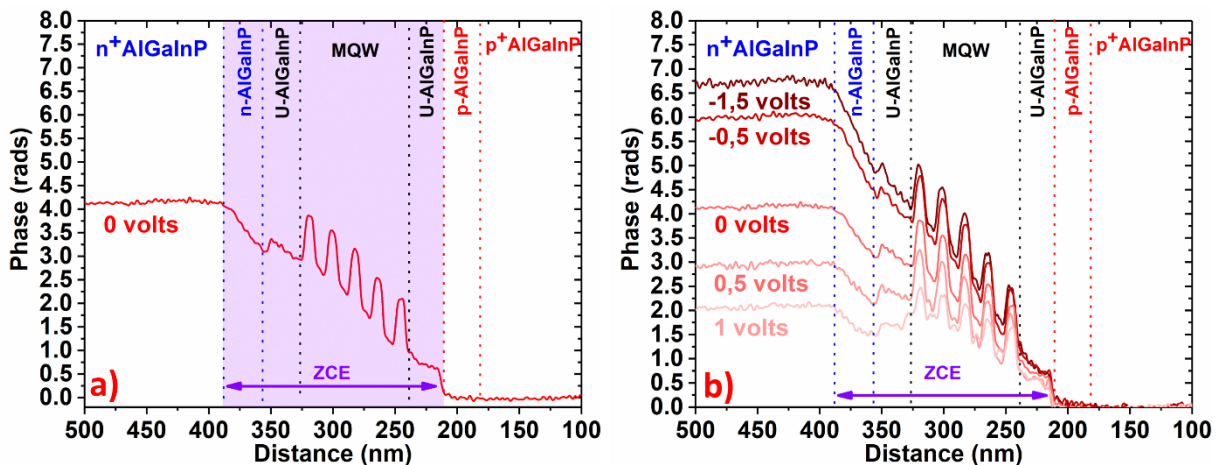
Avec  $r$  représentant le vecteur plan,  $z$  la direction de propagation de l'onde incidente,  $t$  l'épaisseur de l'échantillon et  $C_E$  la constante d'accélération des électrons. Pour une explication plus approfondie et complète sur cette technique, nous invitons les lecteurs à voir les références suivantes [217]–[219].

Les résultats de l'holographie électronique obtenus sur l'épitaxie micro-LED R1 sont présentés sur la **Figure IV-37**. Ces résultats représentent les premières caractérisations par holographie électronique sur une épitaxie LED AlGaInP. Les **Figure IV-37-a** et **Figure IV-37-b** sont des clichés TEM de la lame utilisée pour cette caractérisation et la **Figure IV-37-c** représente l'image de phase de l'échantillon.



**Figure IV-37** : a) et b) Clichés TEM de la lame issue de l'épitaxie micro-LED R1, c) Image de phase de l'échantillon.

L'évolution de la phase, intégrée sur toute l'image, est extraite sous forme de profil sur lequel la zone de charge d'espace (ZCE) est représentée en violet (**Figure IV-38**)

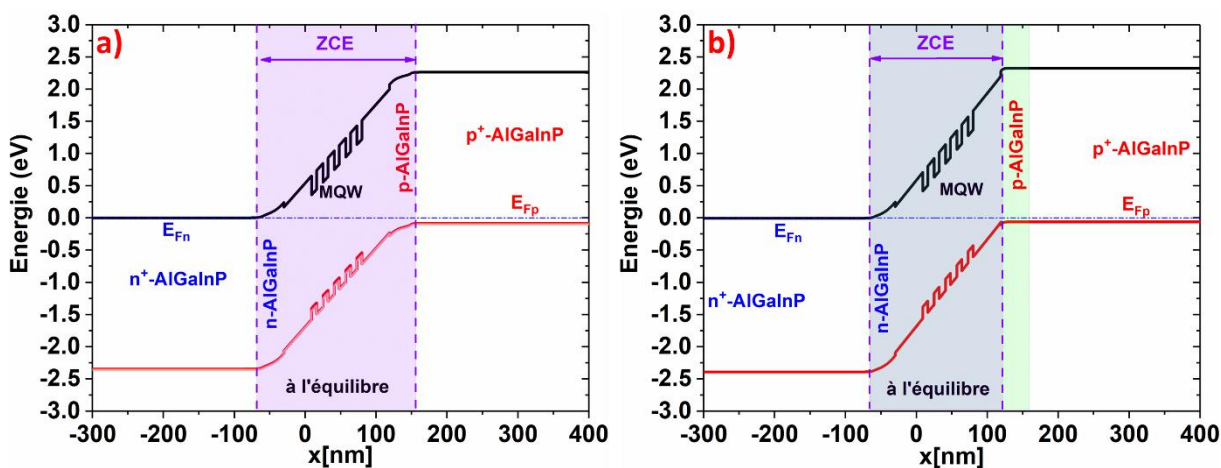


**Figure IV-38** : Profil de phase extrait à partir de l'image de phase a) à l'équilibre (0 volts), b) pour différentes polarisations.

Les puits quantiques peuvent être distingués à travers la variation du potentiel MIP. En se référant au profil, la ZCE aurait une épaisseur de 177 nm. La même mesure a été reconduite in-situ dans le TEM pour différentes polarisations. La largeur de la ZCE ne semble pas changer en polarisation



inverse ou bien très peu (en dessous de la résolution de la technique). La ZCE n'englobe pas la région légèrement dopée p-AlGaInP, et donne l'impression qu'elle est donc décalée vers le côté n de la jonction. Ceci pourrait indiquer un dopage des zones p<sup>+</sup>AlGaInP et p-AlGaInP similaire. Afin de vérifier cela, nous avons comparé la structure de bande basée sur les valeurs cibles de l'épitaxie avec une deuxième simulation basée sur l'hypothèse d'un dopage similaire. Les deux zones p-AlGaInP et p<sup>+</sup>AlGaInP dans le deuxième cas sont simulées avec une concentration de dopants de  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (Figure IV-39). Les énergies d'ionisation des dopants utilisées pour cette simulation sont issues de la littérature (10 meV et 44 meV pour les donneurs Si et accepteurs Zn respectivement dans les couches de transport AlGaInP [220]).

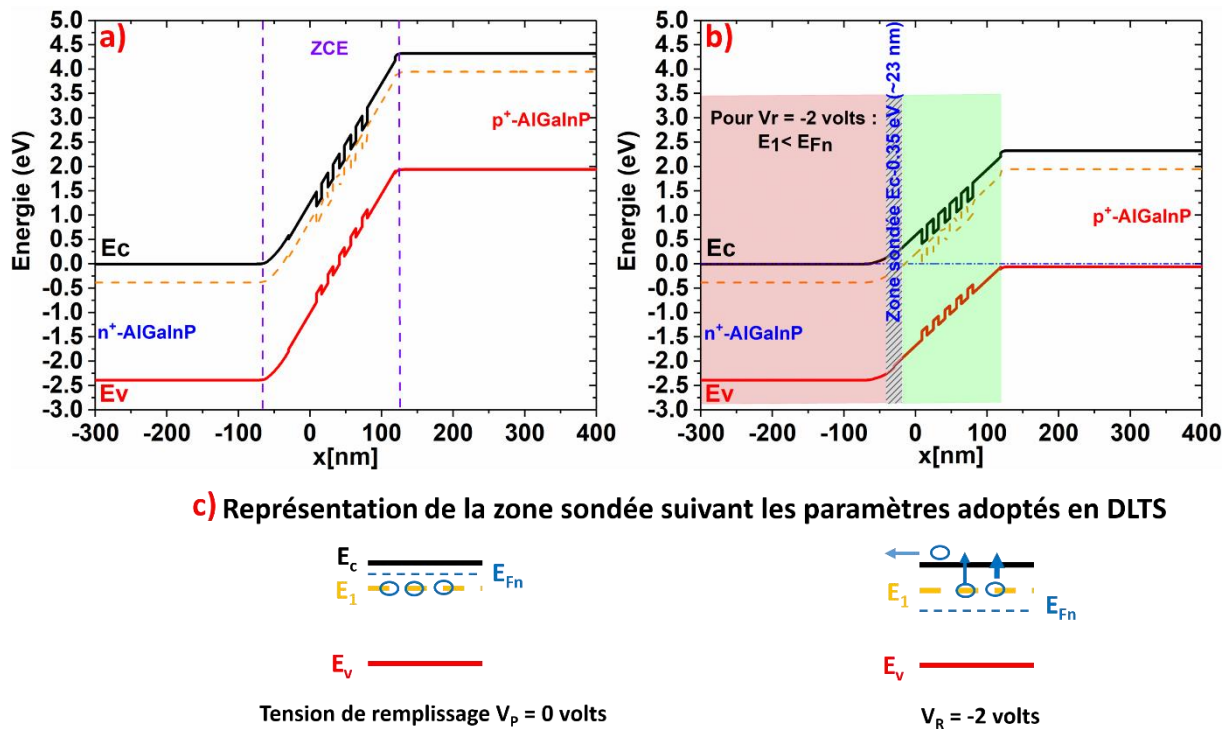


**Figure IV-39** : Simulation de la structure de bande avec NextNano++ a) basée sur les valeurs cibles de l'épitaxie, b) basée sur les résultats d'holographie électronique sur laquelle la zone p dont le dopage a été augmenté est représentée en vert. La bande de conduction est représentée par le trait noir, la bande de valence (trous lourds) est représentée par le trait rouge, le niveau de Fermi est représenté par le trait bleu discontinu.

Avec un dopage des zones p et p<sup>+</sup> identique, on obtient une largeur de la ZCE similaire à ce qui est observé en holographie, confirmant ainsi notre hypothèse. A partir de ce résultat, nous allons simuler dans le paragraphe suivant l'évolution de la structure de bande en fonction des paramètres d'acquisition du défaut  $E_1$ .

#### IV.4.5.b Identification des défauts et de leur répartition spatiale dans l'épitaxie

Ces résultats peuvent aussi servir à repérer spatialement les défauts identifiés en DLTS en observant comment la ZCE (et donc le quasi niveau de Fermi) évolue. Prenons exemple sur le défaut  $E_1$  à  $E_c - 0,38 \text{ eV}$  qui a été détecté pour des polarisations de remplissage  $V_p = 0 \text{ volts}$  et inverse  $V_r = -2 \text{ volts}$ . La structure de bande est donc simulée suivant ces deux polarisations et présentée ci-dessous.



**Figure IV-40 :** a) Simulation de la structure de bande pour  $V_r = -2$  volts, b) pour  $V_p = 0$  volts, c) Principe simplifié de la mesure DLTS, le défaut dans la zone sondée capte des électrons pour  $V_p = 0$  volts, le transitoire de capacité est mesuré à  $V_r = -2$  volts durant lequel le niveau du défaut est dépeuplé.

Le niveau  $E_c = -0,38$  eV est représenté partout dans la structure par un trait orange discontinu. En comparant ces deux simulations, on déduit que la zone de déplétion reste presque similaire entre  $V_r = -2$  volts et  $V_p = 0$  volts à quelques nanomètres près, ce qui explique pourquoi cela n'a pas été détecté par holographie électronique.

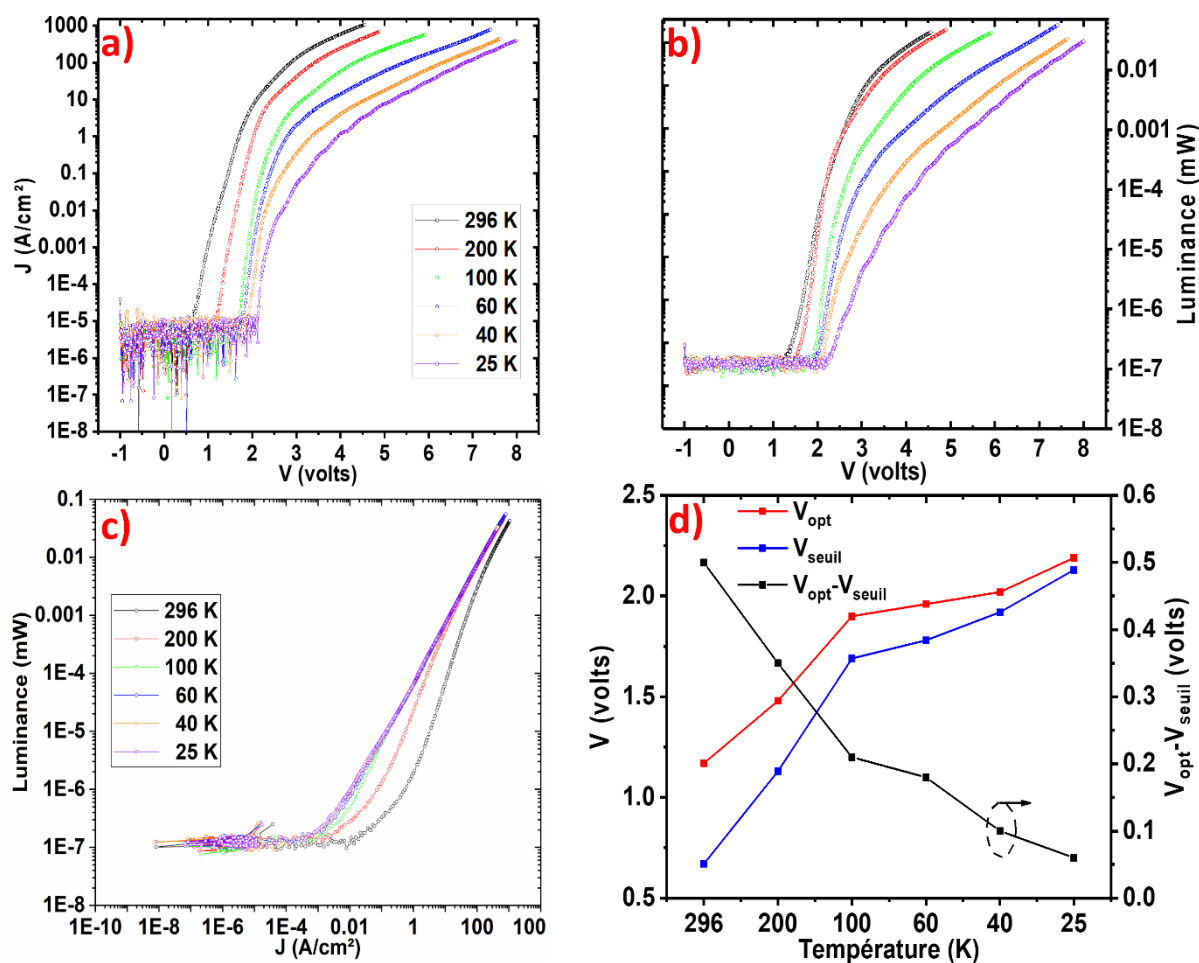
A partir des simulations, on déduit que le niveau du défaut  $E_1$  est dépeuplé à  $V_r = -2$  volts seulement dans la zone sondée de 23 nm (**Figure IV-40-b**). Sachant que le défaut est induit par le dopage Si d'une couche AlGaInP, on déduit que ce signal proviendrait essentiellement de la couche dopée légèrement  $n$ -AlGaInP.

#### IV.4.6 Mesure du rendement EQE en fonction de la température

Les mesures en température sont intéressantes sur les micro-LEDs car elles permettent de « geler » les défauts de bord et donc d'estimer l'EQE des dispositifs si ces défauts étaient passivés. Ces mesures sont similaires à celles présentées dans la partie précédente (**IV.4.4**) et consistent à effectuer des mesures J-V-L à différentes températures cryogéniques pour observer les conséquences du gel des défauts non-radiatifs sur l'EQE. La majorité des études publiées sur ce type de caractérisation ont été effectuées sur LEDs GaN bleues. Aucune étude n'a été publiée jusqu'à présent sur micro-LEDs et très peu sur LEDs AlGaInP. Seuls deux articles (Shim et *al.*[221] et Park et *al.*[222]) présentent des caractérisations d'EQE en température sur LED AlGaInP de grande dimension ( $350 \times 350 \mu\text{m}^2$ ). Dans ce qui suit, nous comparerons nos résultats avec ceux issus de ces deux articles. Les caractérisations

d'électroluminescence en température sont chronophages et difficiles à réaliser. En effet les connexions électriques (wire-bonding) peuvent céder à température cryogénique et les déformations mécaniques liées à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le boîtier et la puce peuvent engendrer des craquelures.

Nous présenterons donc dans cette partie les premières mesures d'électroluminescence en température faites sur micro-LEDs. Ci-dessous (**Figure IV-41**) sont présentées les courbes J-V-L d'une micro-LED R1 de  $16 \times 16 \mu\text{m}^2$  pour différentes températures.



**Figure IV-41 :** Mesures d'électroluminescence en température sur une micro-LED  $16 \times 16 \mu\text{m}^2$ . a) Densité de courant en fonction de la polarisation, b) Luminance en fonction de la polarisation, c) Luminance en fonction de la densité de courant, d) Evolution de la tension seuil de la micro-LED et de la photodiode.

En observant les courbes J-V (**Figure IV-41-a**), nous constatons d'abord deux choses, la première est que le courant inverse est similaire, quelle que soit la température. La deuxième concerne la tension seuil, qui avec l'abaissement de la température, se décale vers les plus hautes polarisations. Trouver l'origine de ce décalage peut être compliqué car plusieurs paramètres dépendent de la température. Par exemple la densité effective d'états des bandes de conduction et de valence  $N_{c,v}$  qui varie comme  $T^{3/2}$  ou bien la mobilité des porteurs  $\mu$  qui varie comme  $T^{-3/2}$  dans l'hypothèse où celle-ci

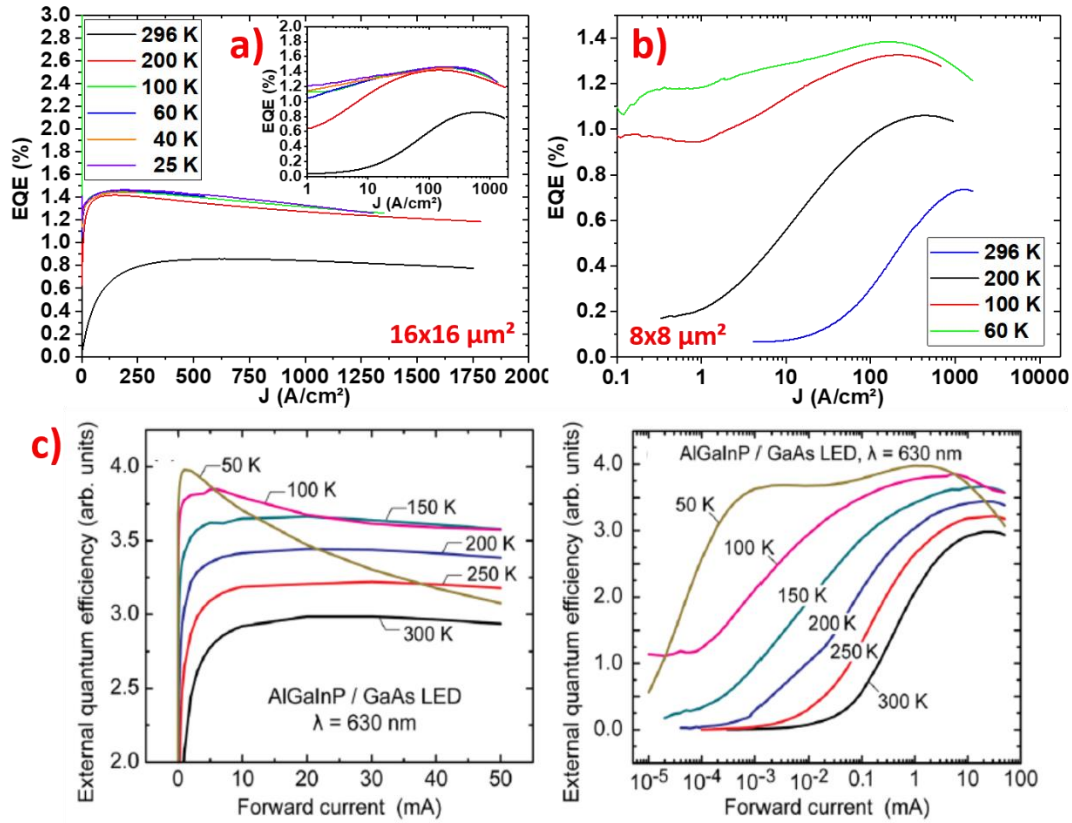
est essentiellement contrôlée par la diffusion des porteurs par les phonons. Xi *et al.* [223] ont modélisé la dépendance de la tension directe vis-à-vis de la température en prenant en compte la dépendance des différents paramètres suivant l'équation ci-dessous :

$$\frac{dV_j}{dT} = \left( \frac{qV_j - E_g}{qT} + \frac{1}{q} \frac{dE_g}{dT} - \frac{3k}{q} \right) \quad (40)$$

Avec  $V_j$  représentant la tension au bord de la jonction,  $E_g$  le gap et  $q$ ,  $k$  la charge élémentaire et la constante de Boltzmann respectivement. Le premier terme  $\frac{qV_j - E_g}{qT}$  représente la dépendance de la concentration des porteurs intrinsèques. Le second  $\frac{1}{q} \frac{dE_g}{dT}$  la dépendance en température de la bande interdite et le dernier  $-\frac{3k}{q}$  est dû à la dépendance de la densité d'états  $N_{C,V}$ . Mais selon Meyaard *et al.*[224] la résistance série des couches de transport aurait un plus grand impact sur la tension à très basse température et ajoute un quatrième terme. Selon les auteurs, la résistance série côté p aurait un plus grand impact et cela à cause de l'énergie d'ionisation des accepteurs plus importante que celle des donneurs. La résistance des couches p augmenterait avec la diminution de la température, ce qui pourrait expliquer le fort décalage de la tension pour les températures en dessous de 200 K.

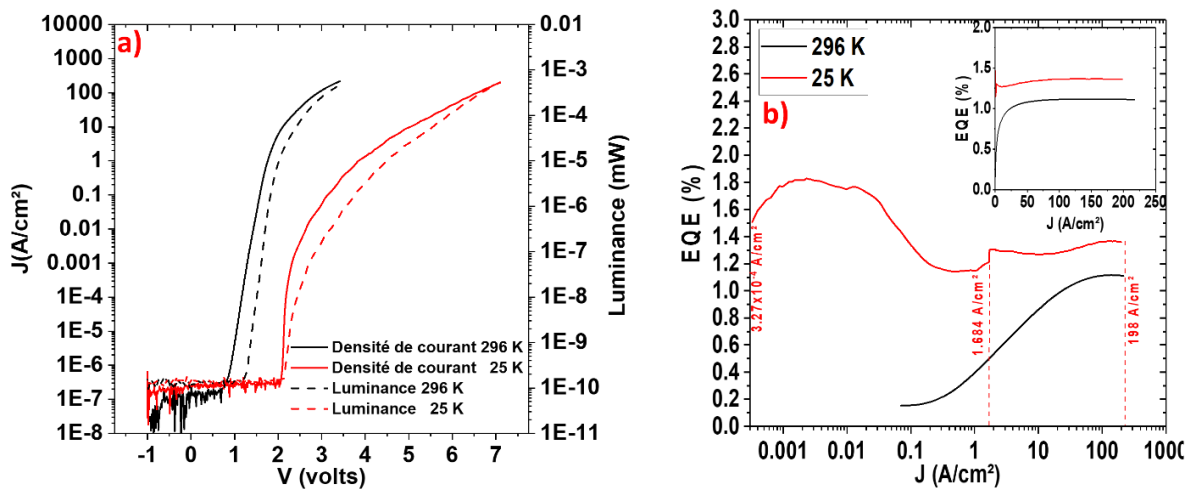
Cependant la quantité de courant nécessaire à injecter pour que la micro-LED émette son premier photon (détecté par notre photodiode) diminue d'un ordre de grandeur (de 0,0077 à 0,00013 A/cm<sup>2</sup>) ce qui peut se voir sur la **Figure IV-41-c**. Cela est dû au gel des défauts non-radiatifs qui sont dominants à bas courant à température ambiante. Afin de mieux représenter cela, nous avons défini la tension  $V_{opt}$ , qui représente la tension à laquelle le premier photon émis par la micro-LED est détecté. L'écart entre cette tension et la tension seuil de la micro-LED est ensuite tracé sur la **Figure IV-41-d**. Nous pouvons voir que l'écart diminue et devient presque nul à 25 K témoignant de la faible perte des porteurs injectés dans la région active.

A partir des mesures J-V-L en température et de la longueur d'onde du pic relevée sur les spectres EL de la **Figure IV-26-b**, nous avons calculé l'EQE pour différentes températures. Les **Figure IV-42-a** et **Figure IV-42-b** représentent respectivement l'EQE de micro-LEDs R1 de 16x16  $\mu\text{m}^2$  et 8x8  $\mu\text{m}^2$ . La **Figure IV-42-c** est issue de la publication de Shim *et al.*[221] à titre de comparaison. Une tendance se dégage en observant les **Figure IV-42-a** et **Figure IV-42-b**. Premièrement, avec l'augmentation de la température, l'amplitude du pic EQE diminue à cause de l'augmentation des défauts SRH en volume et en surface (défaut de bords). Deuxièmement, toujours à cause des défauts SRH, le pic EQE se décale vers les hautes densités, cette évolution en température semble similaire à celle observée en fonction de la taille des micro-LEDs. Sur ces deux points, l'évolution de notre EQE est similaire à celui de Shim *et al.*[221] (**Figure IV-42-c**) et Park *et al.*[222].



**Figure IV-42 :** EQE en fonction de la densité de courant pour différentes températures. a) Micro-LED R1 de 16x16 μm<sup>2</sup> l’insert reproduit les mesures en échelle logarithmique, b) Micro-LED R1 de 8x8μm<sup>2</sup> et c) LED 350x350 μm<sup>2</sup> issu de Shim et al.[221].

Mais le droop observé par ces derniers semble plus important à basse température par rapport à celui issu de nos résultats, où il est sensiblement plus important à 25 K. Afin de se mettre dans les mêmes conditions que les auteurs, nous avons conduit des mesures similaires sur une micro-LED de plus grande taille (100x100 μm<sup>2</sup>). Ci-dessous (**Figure IV-43**) sont représentées les courbes J-V-L et EQE de cette dernière à température ambiante (296 K) et à basse température (25 K).



**Figure IV-43 :** Caractérisation d’électroluminescence en température sur micro-LED R1 de 100x100 μm<sup>2</sup>, a) J-V-L, b) EQE en fonction de la densité de courant.

Les courbes J-V-L de la micro-LED 100x100  $\mu\text{m}^2$  semblent présenter les mêmes caractéristiques que celles observées sur micro-LEDs de 16x16  $\mu\text{m}^2$  et 8x8  $\mu\text{m}^2$ . Mais l'évolution de la courbe EQE à basse température semble très différente et cela est observé sur toutes les micro-LEDs de grande taille (de 80x80  $\mu\text{m}^2$  à 400x400  $\mu\text{m}^2$ ). Son évolution peut être découpée en deux domaines, le premier à basse densité de courant, allant de  $3,27 \times 10^{-4}$  à 1,684 A/cm<sup>2</sup>, semble montrer les mêmes caractéristiques que celui de Shim et *al.*[221] : le pic EQE est étalé suivi d'une chute de l'EQE qui s'apparente au droop. A partir du deuxième domaine (allant de 1,684 à 198 A/cm<sup>2</sup>), l'EQE remonte brusquement et atteint un pic mais d'une magnitude moins élevée que le précédent. La courbe EQE dans ce domaine prend une forme similaire à celle à température ambiante puis semble entamer une autre phase de droop. Nous n'avons pas d'explication pour l'évolution de l'EQE dans le deuxième domaine. Mais ces caractérisations illustrent tout de même l'étendue de l'impact des défauts SRH qui reste importante même pour des micro-LEDs 100x100  $\mu\text{m}^2$ .

#### IV.4.6.a Dédution du rendement quantique interne à partir des mesures en température

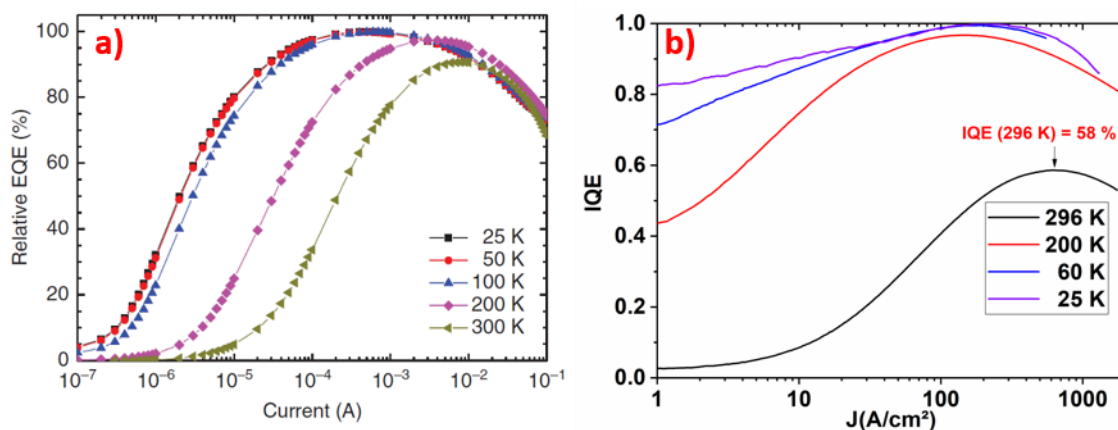
Selon plusieurs auteurs [225], il est possible de déduire à partir des mesures d'électroluminescence, le rendement quantique interne (IQE) en fonction du courant et de la température. Ce dernier peut être décomposé suivant cette relation :

$$\eta_{IQE}(I, T) = \eta_{IE}(I, T) \cdot \eta_{RE}(I, T) \quad (41)$$

Avec  $\eta_{IE}$  représentant le nombre de porteurs qui se recombinent dans la région active par rapport aux porteurs injectés, et  $\eta_{RE}$  le ratio des recombinaisons radiatives sur le total des recombinaisons (ce qui inclut les recombinaisons non-radiatives) dans la région active. Pour déduire l'IQE, les auteurs supposent un coefficient d'extraction constant quelle que soit la température et le courant, ce qui suppose une relation linéaire entre l'IQE et l'EQE. L'IQE est ensuite calculé selon le ratio suivant :

$$\eta_{IQE}(I, T) = \frac{\eta_{EQE}(I, T)}{\eta_{EQE}(I_{REF}, T_{REF})} \quad (42)$$

$\eta_{EQE}(I_{REF}, T_{REF})$  représente l'EQE maximum atteint par la LED, pour laquelle  $\eta_{RE}$  et  $\eta_{IE}$  sont égaux à 100 %. Pour définir ce point, on vérifie tout d'abord que le maximum d'EQE est atteint et reste stable à différentes températures cryogéniques, ceci représente donc un  $\eta_{RE}$  de 100 %. Pour  $\eta_{IE}$ , la condition est une valeur d'EQE constante pour une certaine gamme de courant, un exemple est donné sur la **Figure IV-44-a**. Les mesures faites sur micro-LEDs 16x16  $\mu\text{m}^2$  remplissent ces critères, l'EQE semble atteindre une valeur plafond dès 200 K et stagne à températures cryogéniques et cela pour une large gamme de densité de courant. L'IQE de la micro-LED 16x16  $\mu\text{m}^2$  est donc déduit et est tracé pour différentes températures sur la **Figure IV-44-b**.



**Figure IV-44 :** a) Exemple d'une évolution d'EQE conforme aux critères définis par [225], b) IQE d'une micro-LED R1 de  $16 \times 16 \mu\text{m}^2$  déduit pour différentes températures.

Le pic IQE de la micro-LED  $16 \times 16 \mu\text{m}^2$  semble atteindre 58 % à température ambiante et est proche de 100% dès 200K. Si cette valeur est relativement bonne, elle traduit toutefois l'effet des défauts au sein de la structure. Malheureusement, cette méthode ne pourra être appliquée sur les micro-LEDs de plus grande surface en raison des fortes variations du pic EQE avec la densité de courant. Il ne nous est donc pas possible à ce stade de décrire l'évolution de l'IQE avec la réduction de taille.

#### IV.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes penchés sur des caractérisations axées « dispositif ». Deux types de dispositifs ont été caractérisés. Le premier, RCLED, a démontré plusieurs défaillances que nous avons énumérées. Le second, les micro-LEDs R1, s'est avéré bien plus performant grâce à une épitaxie et des contacts électriques maîtrisés et de qualité contrairement aux RCLEDs.

Premièrement, grâce aux dispositifs R1 nous avons pu observer l'évolution du pic EQE en fonction de la taille. Ce dernier est fortement décalé vers les hautes densités de courant pour les micro-LEDs  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$  à cause des défauts de bord, et confirme l'impact de ces défauts tel qu'il était attendu si nous nous référons aux résultats du chapitre 3.

Deuxièmement, l'étude comparative DLTS entre micro-LEDs unitaires et en matrice nous a permis de discerner défauts de bord et défauts de volume. Les premiers ont été attribués à des lacunes de phosphores et l'oxydation. Les seconds au dopage Si qui induit un niveau profond « centre DX » dans les couches de transport n.

Troisièmement, nous avons présenté pour la première fois des résultats d'holographie électronique TEM sur une épitaxie LED AlGaInP. Ces résultats ont révélé une dissymétrie de la jonction due à un dopage similaire entre les couches de transport AlGaInP et confirmée par des simulations de la structure de bande. Nous avons présenté une approche corrélant ces résultats avec la DLTS pour déterminer d'où venait le signal du défaut lié au centre DX.

Enfin des mesures d'EQE en température ont été présentées et ont permis d'estimer l'IQE d'une micro-LED  $16 \times 16 \mu\text{m}^2$  à 58 % démontrant une fois de plus l'étendue de l'impact des défauts de bord sur les micro-LEDs AlGaInP.



Chapitre V

*Caractérisation de micro-LEDs rouges*

*GaN/InGaN*

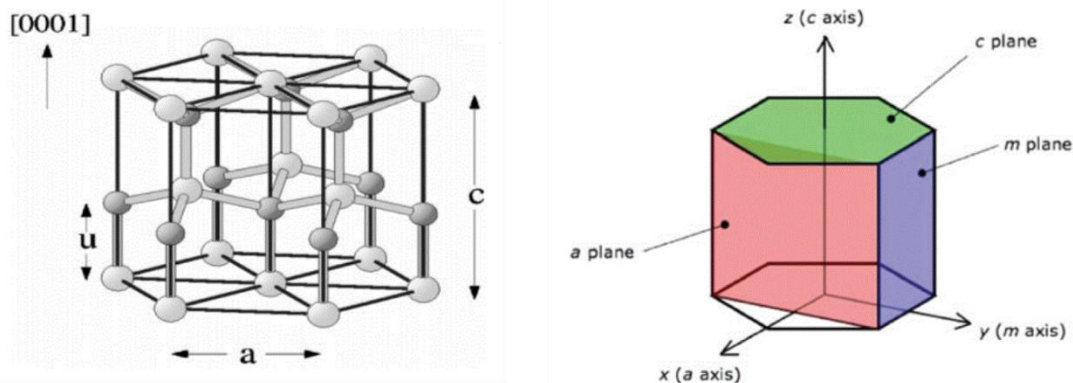
## V.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous aborderons la caractérisation de micro-LEDs à base de nitrure de gallium émettant dans rouge. Nous présenterons tout d'abord brièvement les propriétés cristallines du GaN et les problématiques liées à son épitaxie. L'obtention d'un alliage InGaN à haute teneur en indium avec le moins de défauts possible reste à ce jour un défi et c'est le principal objectif des groupes de recherche et des industriels pour obtenir une émission dans le rouge. Une brève revue bibliographique des différentes technologies GaN/InGaN rouges sera faite. Enfin, une description de la technologie InGaNOS sur laquelle nous avons travaillé sera présentée.

## V.2 Le nitrure de gallium

### V.2.1 Cristallographie et épitaxie

Le GaN est un semi-conducteur ayant une bande interdite de largeur égale à 3,43 eV. Il appartient à la famille des semi-conducteurs III-V. Il cristallise généralement sous la forme cristallographique wurtzite, qui est thermodynamiquement stable (**Figure V-1**). La structure wurtzite est composée de deux sous-réseaux hexagonaux interpénétrés, l'un formé par les atomes de gallium et l'autre par les atomes d'azote. Ces deux sous-réseaux sont espacés entre eux suivant la direction  $c$  d'une distance  $u = 3/8c$ , les paramètres de maille  $a$  et  $c$  de la structure wurtzite du GaN sont respectivement 3,189 Å et 5,185 Å [226].



**Figure V-1 :** A gauche est représentée la structure cristallographique du GaN wurtzite, à droite sont représentés les différents plans bases «  $c$  » (vert) et les plans latéraux «  $m$  » et «  $a$  » [227].

Les cristaux ayant une structure de type wurtzite, comme le GaN, voient l'apparition d'une polarisation spontanée ( $P_{\text{spont}}$ ) le long de la liaison Ga-N et donc selon l'axe  $c$  de la maille élémentaire, due aux barycentres des charges négatives et positives qui ne se superposent pas [228]. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, le système GaN/InGaN permet de couvrir tout le spectre visible d'émission, ce qui le place comme le candidat idéal pour des applications de type micro-écran où il

ouvre la voie à la conception d'écran RVB natif avec un seul matériau. Cependant, plusieurs difficultés devront être surmontées avant que cela soit possible.

### V.2.2 Croissance et hétéroépitaxie GaN

La méthode de croissance habituellement utilisée en épitaxie GaN est la Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD). Le choix du substrat de croissance est l'une des problématiques importantes de ce matériau. L'homoépitaxie (épitaxie d'un matériau sur un substrat de même nature) est la meilleure solution pour obtenir la meilleure qualité cristalline. Malheureusement, les substrats 3-N ont une taille limitée (quelques centimètres) avec un coût très élevé (**Tableau V-1**), ce qui bloque l'industrialisation d'une telle approche. L'hétéroépitaxie reste donc à ce jour la seule voie industrialisable pour l'épitaxie GaN.

Paramètre	GaN	Saphir (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Si
Désaccord de maille avec le GaN (%)	0	16,1	-17
Différence de coefficient d'expansion thermique (%)	0	-26	115
Diamètre maximal de substrat (pouces)	4	6	12

**Tableau V-1** : Quelques caractéristiques des principaux substrats utilisés en épitaxie GaN [229].

Le saphir est le substrat de croissance historique, et reste à ce jour le matériau le plus utilisé pour la croissance de GaN hexagonal, malgré un désaccord de maille élevé (16,1 %). Il présente l'avantage d'être transparent, permettant ainsi l'émission de la lumière directement à travers le substrat. De plus, sa stabilité thermique lui permet de limiter la différence de Coefficient d'Expansion Thermique (CET) après refroidissement (-26 %). Le silicium, quant à lui, présente un désaccord de maille similaire à celui du saphir (17 %), néanmoins, la différence de CET est beaucoup plus élevée que pour le cas du saphir (115 %). Les avantages du substrat silicium résident dans son coût de production bien plus bas que celui du saphir et la disponibilité en diamètre jusque 12" contre 6" pour le saphir. Son usage permet d'avoir accès à des outils de fabrication microélectronique nécessaires pour les applications à haute résolution spatiale. Ainsi, le passage au format 8" permet d'accéder à des équipements de photolithographie UV opérant à 248 nm et d'atteindre des résolutions spatiales minimales de 300 nm contre 1 µm pour les équipements disponibles pour des substrats 4 pouces opérant à 425 nm.

Le problème majeur de l'hétéroépitaxie est la formation de dislocations qui amoindrissent fortement les performances des dispositifs [10] par recombinaisons non-radiatives. Ces dislocations sont essentiellement dues à la mise sous contraintes du GaN à cause du désaccord de maille et de la différence de CET. Afin de limiter les contraintes et les dislocations dans le GaN épitaxié sur silicium, une série de couches tampons ou 'buffer' (**Figure V-2**) est déposée entre le substrat et le

GaN. La composition d'un buffer diffère d'un substrat de croissance à l'autre. Pour les croissances GaN/Si, on trouve généralement l'empilement suivant :

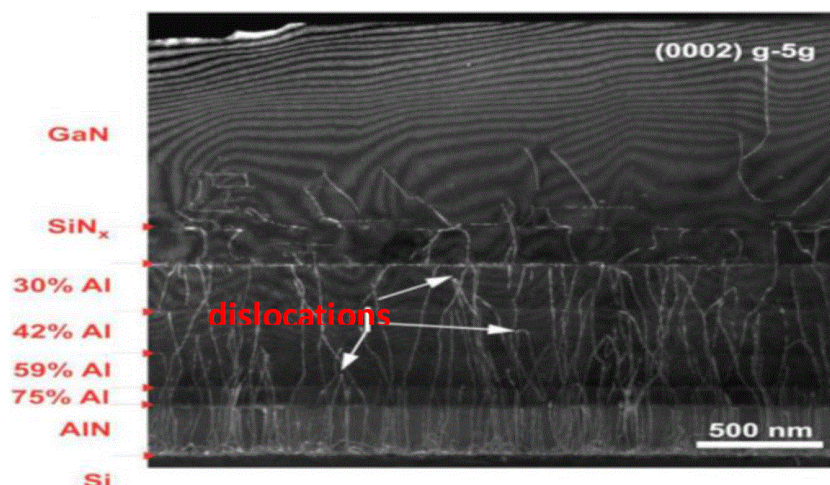


Figure V-2 : Image TEM en coupe illustrant le rôle du buffer dans la gestion des défauts de croissance [230].

Grâce à une optimisation de la couche buffer, des industriels spécialisés dans l'hétéroépitaxie GaN/Si tels que Plessey arrivent à des qualités cristallines similaires à celle du GaN sur saphir avec une densité de dislocations autour de  $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  [231]. Enfin, le GaN produit par hétéroépitaxie étant contraint, cela a pour conséquence l'apparition d'une deuxième polarisation piézoélectrique ( $P_{\text{piezo}}$ ) qui s'ajoute à la polarisation spontanée le long de l'axe  $c$  :

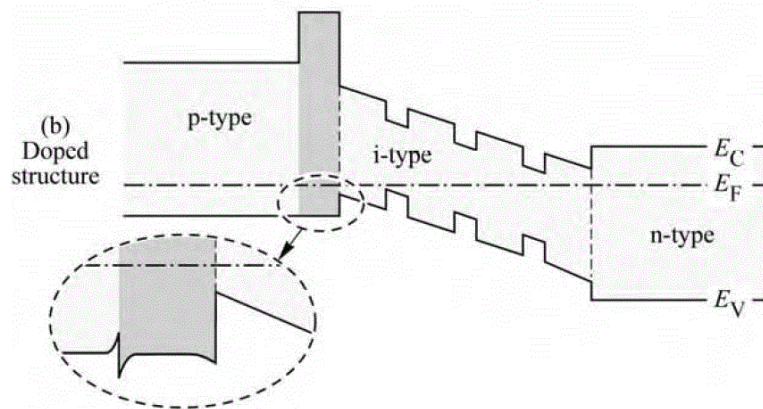
$$\vec{P}_{\text{tot}} = \vec{P}_{\text{spont}} + \vec{P}_{\text{piezo}} \quad (75)$$

Cette polarisation s'accroît avec l'augmentation de la contrainte. Nous verrons que cette dernière a des répercussions importantes sur les épitaxies LED GaN.

### V.2.3 Description et problématiques des épitaxies LED GaN/InGaN

A l'image des micro-LEDs AlGaInP, nous retrouvons une structure similaire constituée de couches de transport n et p et d'une région active à base de puits InGaN et de barrières GaN. Le dopage n du GaN par silicium atteint facilement une concentration de porteurs autour de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  grâce notamment à une faible énergie d'ionisation située à 30 meV. Cependant, comme nous l'avons indiqué dans le chapitre 3, le dopage p du GaN qui se fait par incorporation d'atomes de magnésium reste encore un défi. L'énergie d'activation du magnésium est située entre 120 meV et 200 meV, en conséquence seulement 1 % des atomes dopants sont ionisés à température ambiante, compliquant l'obtention de couches fortement dopées avec un maximum se situant autour de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . On retrouve aussi dans les épitaxies LED GaN une couche supplémentaire à base d'AlGaIn désignée par le terme EBL (Electron Blocking Layer) (Figure V-3). La fonction principale de cette couche est de bloquer les électrons s'échappant de la région active. La longueur d'onde d'émission est modulée par l'incorporation

d'atomes d'indium dans le GaN qui permet de couvrir théoriquement tout le spectre optique. Le taux d'indium pour une émission dans le bleu est autour de 15 % avec généralement un nombre de puits quantiques autour de 5.



**Figure V-3** : Diagramme de bande d'une structure LED incluant une couche EBL [73].

Pour obtenir des longueurs d'onde rouge, il est nécessaire d'atteindre des taux d'indium autour des 40 % [232]. Cependant, la miscibilité de l'indium dans le GaN est limitée à cause de la différence du rayon de covalence entre l'atome de Gallium (126 pm) et d'indium (144 pm). Et aussi par la faible énergie de liaison entre l'indium et l'atome d'azote dans l'alliage InGaN. Plusieurs études ont démontré que l'alliage InGaN est instable sur une large gamme de compositions. Un alliage d'InGaN incorporant plus de 25 % d'indium induira une séparation de phases dans ce dernier [233]–[235].

De plus, l'incorporation d'indium dans le GaN a pour conséquence d'augmenter le désaccord de maille de l'alliage InGaN cru sur structure GaN, entraînant une contrainte compressive et aggravant la miscibilité de l'indium dans le GaN. Ce phénomène est appelé en anglais le « compositional pulling effect », qui décrit l'éjection de l'atome d'indium hors de la matrice InGaN afin de réduire la contrainte compressive. Ce phénomène a été observé sur InGaN bulk et dans des puits quantiques GaN/InGaN [236], [237]. De plus, les couches d'InGaN se détériorent avec l'augmentation du taux d'indium [238] avec apparition de défauts dénommés V-pits (Inverted Hexagonal Pyramid) représentés sur la **Figure V-4**. Au sommet d'un V-pit, une dislocation est toujours présente. La densité de V-pits et leur largeur augmentent avec l'incorporation d'indium [239]. Certaines études avancent que l'apparition des V-pits est favorable pour l'épitaxie et les performances des dispositifs LEDs quand leur morphologie et leur densité est contrôlée et peuvent permettre de diminuer la contrainte dans l'épitaxie [240]–[242]. D'autres les voient comme néfastes, augmentant le taux de recombinaisons non-radiatives et le courant de fuite dans les LEDs [243]–[245].

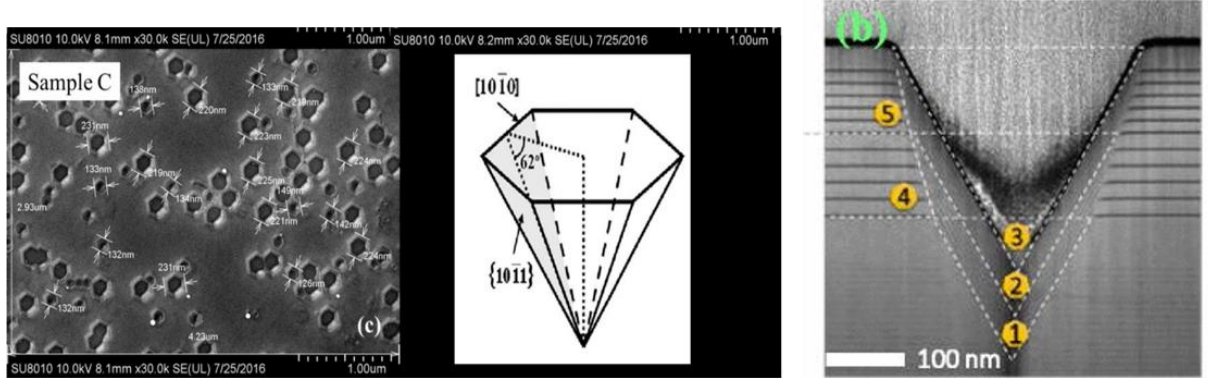


Figure V-4 : Cliché TEM en surface et en coupe de V-pit [246].

L'augmentation de la contrainte aura aussi pour effet d'accroître la polarisation à l'interface GaN/InGaN créant un champ électrique dans ces puits entraînant alors une courbure des bandes. La structure des puits est déformée et passe d'une forme carrée (sans polarisation) à une forme triangulaire (Figure V-5). Les porteurs se retrouvent séparés spatialement, leurs fonctions d'onde se décalent induisant un décalage de la longueur d'onde vers le rouge et une diminution des probabilités de recombinaison radiative. Ce phénomène est appelé effet Stark confiné quantique QCSE (Quantum Confined Stark Effect).

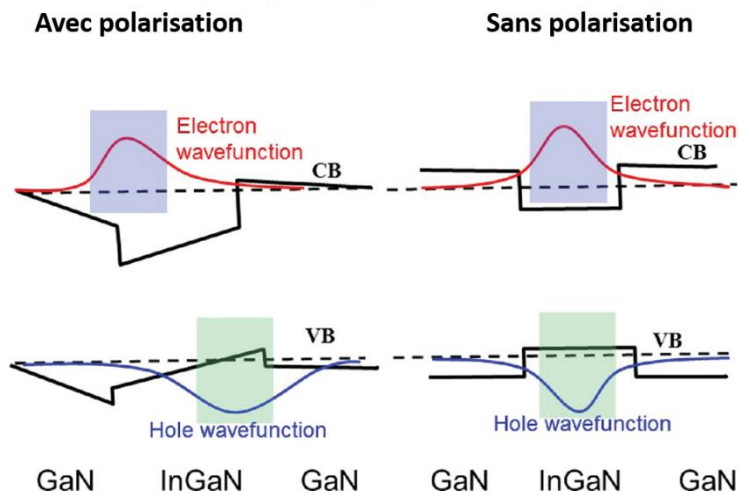


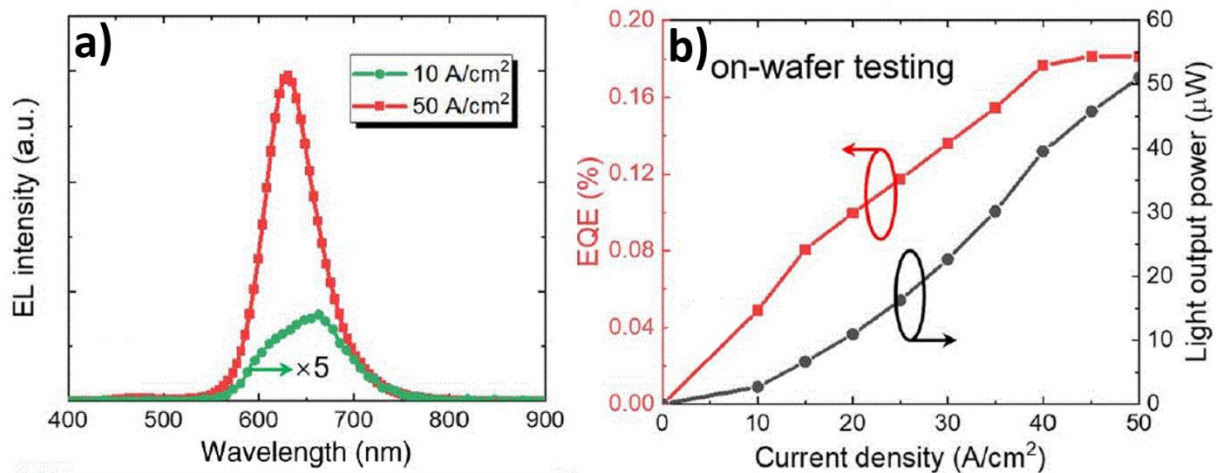
Figure V-5 : Illustration imageant l'impact de la polarisation sur la structure de bande d'un puit quantique [247].

En plus de ces problématiques, les micro-LEDs GaN/InGaN sont aussi sujettes aux mêmes problèmes de miniaturisation (spreading et défauts de bords) que les micro-LEDs à base d'AlGaInP décrites dans le chapitre précédent. Dans la partie qui suit nous allons décrire brièvement les différentes solutions développées pour arriver à produire des LEDs de longueur d'onde rouge à base de GaN.

### V.2.4 Etat de l'art des technologies GaN/InGaN rouges

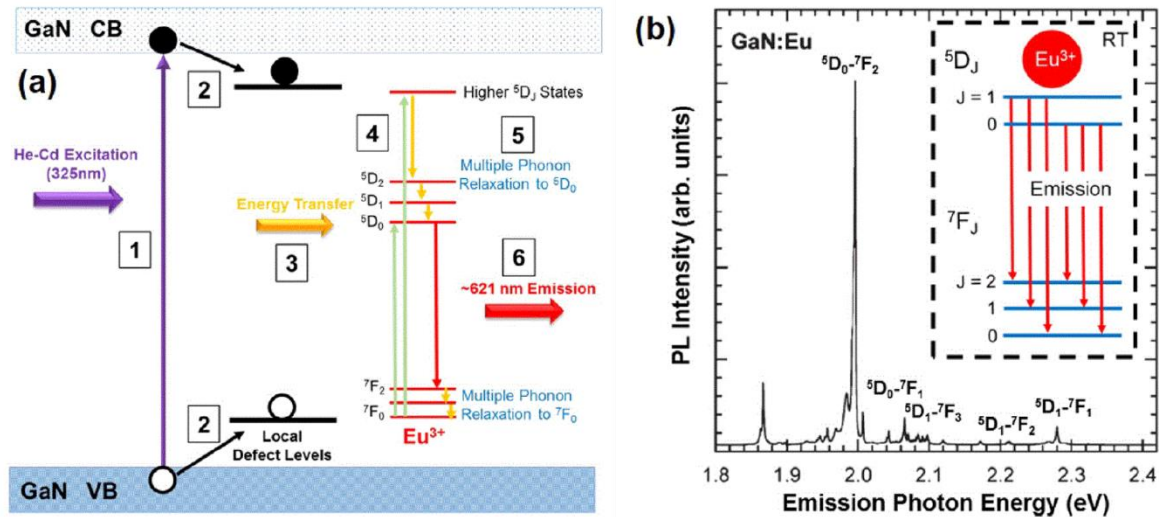
Certains industriels se sont spécialisés dans l'optimisation de l'épitaxie et de la couche buffer (strain engineering) dont nous avons parlé dans la partie précédente. Nous avons donné déjà l'exemple

de Plessey qui a récemment annoncé avoir développé des micro-LEDs GaN/InGaN de taille inférieure à 5  $\mu\text{m}$  et crues sur substrat silicium émettant à 630 nm à 10  $\text{A}/\text{cm}^2$  [248]. Cependant le détail de la technologie (épitaxie, buffer etc..) n'est pas donné. Dans la même optique, Zhuang *et al.* [249] sont parvenus à concevoir des micro-LEDs rouges grâce à l'incorporation d'une multicouche d'AlN/GaN/AlGaIn/GaN pour compenser la contrainte dans la région active constituée de puits quantiques GaN/InGaN crus sur substrat saphir. Un exemple de caractéristiques électro-optiques de micro-LEDs est montré sur la **Figure V-6**.



**Figure V-6** : Caractéristiques d'une micro-LED GaN/InGaN rouge 10x10  $\mu\text{m}^2$  issues de [249], a) pic EL, b) EQE et puissance optique émise (Light output power).

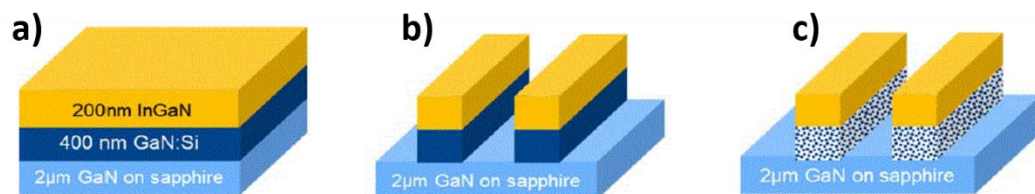
Une autre méthode consiste à utiliser directement une couche GaN pour générer des longueurs d'onde rouges et cela par l'incorporation de dopants (ou ions) de terre rare. Ces dopants tels que l'euprium disposent de l'orbite 4f partiellement remplie mais située à l'intérieur des orbitales 5s et 5p remplies qui agissent comme un bouclier pour les électrons situés sur l'orbitale 4f. En conséquence, l'atome de terre rare conserve ses propriétés atomiques dans le GaN et émet un spectre fin associé aux transitions énergétiques de l'orbite 4f qui ne dépend pas du courant injecté ou de la température. Chaque atome de terre rare est caractérisé par ses transitions énergétiques propres et ses longueurs d'onde d'émission. Donc en choisissant les bons atomes, il est possible de produire des photons de longueur d'onde rouge et verte [250], [251].



**Figure V-7 :** a) Diagramme schématisant le principe d'émission rouge par du GaN:Eu, b) Spectre PL du GaN:Eu[250].

Le principe de l'émission rouge à partir du GaN dopé à l'euporium repose donc sur l'injection de porteurs dans le GaN qui sont captés par l'atome d'euporium dans lequel ils se recombinaient via la transition  $5D_0-7F_2$  (Figure V-7-a) en émettant une raie à 621 nm avec une largeur à mi-hauteur très faible d'environ 1 nm (Figure V-7-b). Pour faciliter le transfert des porteurs vers l'ion, des niveaux pièges sont introduits grâce à des atomes donneur et accepteur (Figure V-7-a). Plusieurs groupes travaillent sur cette approche [251], [252]–[254]. Récemment Ichikawa et al. [255] ont présenté une structure RVB basée sur le GaN:Eu émettant dans le rouge intégrée de façon monolithique avec des LEDs InGaN verte et bleues.

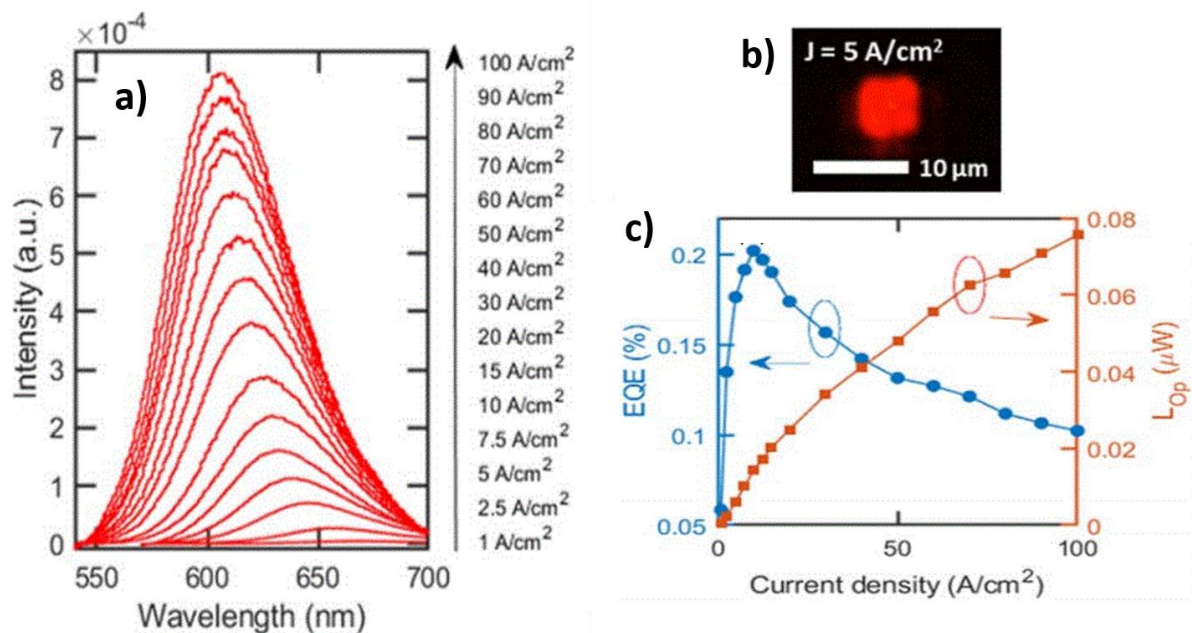
Une autre approche plus classique est d'utiliser des substrats qui permettent de réduire les contraintes et donc d'incorporer davantage d'indium. Ces substrats sont généralement appelés « pseudo-substrats » et sont généralement constitués d'une couche d'InGaN fortement ou totalement relaxée obtenue par différentes méthodes. Une des méthodes démontrées par Pasayat et al. [256] repose sur l'utilisation de GaN poreux caractérisé par une raideur réduite qui permet à l'InGaN de se relaxer. Pour arriver à cela, la couche d'InGaN est crue au préalable sur une couche de GaN dopé au silicium sur laquelle un procédé d'électrochimie (EC) est appliqué afin de la porosifier (Figure V-8). La porosification par cette technique est sélective, seule la couche dopée est porosifiée.



**Figure V-8 :** Schéma présentant l'échantillon et le procédé de porosification développé par Pasayat et al. [256]. a) Echantillon constitué d'une couche d'In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N de 200 nm d'épaisseur crue sur une couche de GaN:Si dopé à  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et une couche de GaN non-dopé sur substrat saphir, b) Gravure de l'échantillon, c) Porosification du GaN:Si par électrochimie et relaxation de la couche d'InGaN.



Suite à cela, la couche d'InGaN est relaxée et son degré de relaxation dépend du niveau de porosification du GaN. En se basant sur ce principe, Pasayat *et al.* [257] sont arrivés à concevoir des micro-LEDs  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$  émettant à 632 nm (**Figure V-9**).



**Figure V-9** : a) Spectres EL pour différentes densités de courant, b) Image de la micro-LED  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ , c) EQE et puissance optique ( $L_{Op}$ ) de la micro-LED [257].

Cette approche connaît un succès croissant et récemment une start-up (Porotech [258]) spécialisée dans la fabrication de substrats pour micro-LEDs basées sur du GaN poreux a été créée. Plusieurs autres approches existent par exemple l'utilisation de structures 3D sous forme de nanofils [259] ou de pyramides [260].

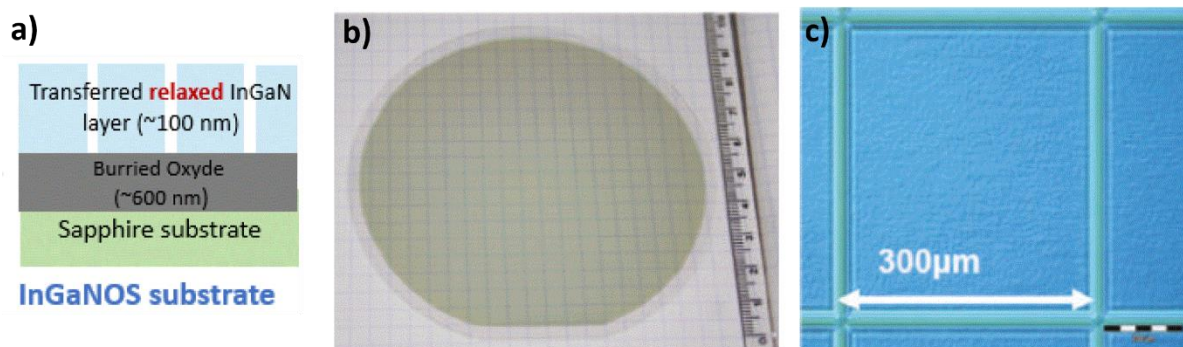
Toutes les solutions présentées dans cette partie restent en cours de développement, l'EQE/IQE de chaque technologie est encore assez bas. Avec l'augmentation de la densité de courant, ces dispositifs souffrent du décalage de leur spectre EL vers le bleu, tel que nous pouvons l'observer sur **Figure V-6-a** et **Figure V-9-a**, ainsi que d'une augmentation graduelle de la largeur à mi-hauteur des spectres. Le premier est expliqué par le remplissage des bandes et par l'écrantage de la polarisation dû à l'injection des porteurs [261], [262]. Le second est expliqué par l'énergie thermique générée par les nombreuses recombinaisons non-radiatives [261], [262].

La technologie que nous allons présenter dans la partie suivante est similaire à celle du GaN poreux mais repose sur l'utilisation d'une couche InGaN relaxée (pseudo-substrat) obtenue par report de couche. Elle a été développée via une collaboration entre le CEA-LETI et Soitec et porte le nom d'InGaNOS (InGaN On Sapphire).

### V.3 Caractérisation de micro-LED InGaNOS

#### V.3.1 Présentation du pseudo-substrat InGaNOS

Les pseudo-substrats InGaNOS sont produits par Soitec grâce à leur procédé technologique Smart Cut™ [263]. La **Figure V-10-a** représente les différentes couches qui composent le pseudo-substrat. Il est constitué d'un substrat saphir sur lequel nous avons une couche d'InGaN structurée et partiellement relaxée et une couche de diélectrique enterrée (buried oxide).



**Figure V-10** : a) Substrat InGaNOS, b) Wafer InGaNOS 4 pouces, c) Image au microscope optique des motifs carrés formés dans la couche InGaN relaxée [232].

La taille des substrats InGaNOS disponibles (**Figure V-10-b**) est de 4 pouces mais cette technologie peut être adaptée pour obtenir des substrats 6 pouces. La couche d'InGaN est structurée sous forme de plots carrés (**Figure V-10-c**) dont la taille peut être ajustée de  $1000 \times 1000 \mu\text{m}^2$  à quelque  $\mu\text{m}^2$ .

#### V.3.2 Procédé de fabrication

La **Figure V-11** représente les différentes étapes de fabrication des substrats InGaNOS. Tout d'abord, la couche d'InGaN est crue sur substrat saphir doté d'un buffer GaN, cette première structure est désignée par le terme de structure donneuse. Une implantation d'atomes d'hydrogène à une profondeur contrôlée est effectuée sur la couche d'InGaN de la structure donneuse afin d'être transférée par le procédé SmartCut™ sur le substrat receveur. Le procédé SmartCut™ consiste en un collage moléculaire des deux substrats suivi par une fracture au niveau de la zone implantée permettant de séparer la couche supérieure du substrat donneur. L'épaisseur résultante est déterminée par la profondeur d'implantation. Des motifs carrés sont ensuite gravés dans la couche d'InGaN par photolithographie et gravure sèche. La couche d'InGaN sous contrainte compressive est ensuite relaxée par plusieurs recuits successifs puis transférée une seconde fois sur un autre substrat saphir.

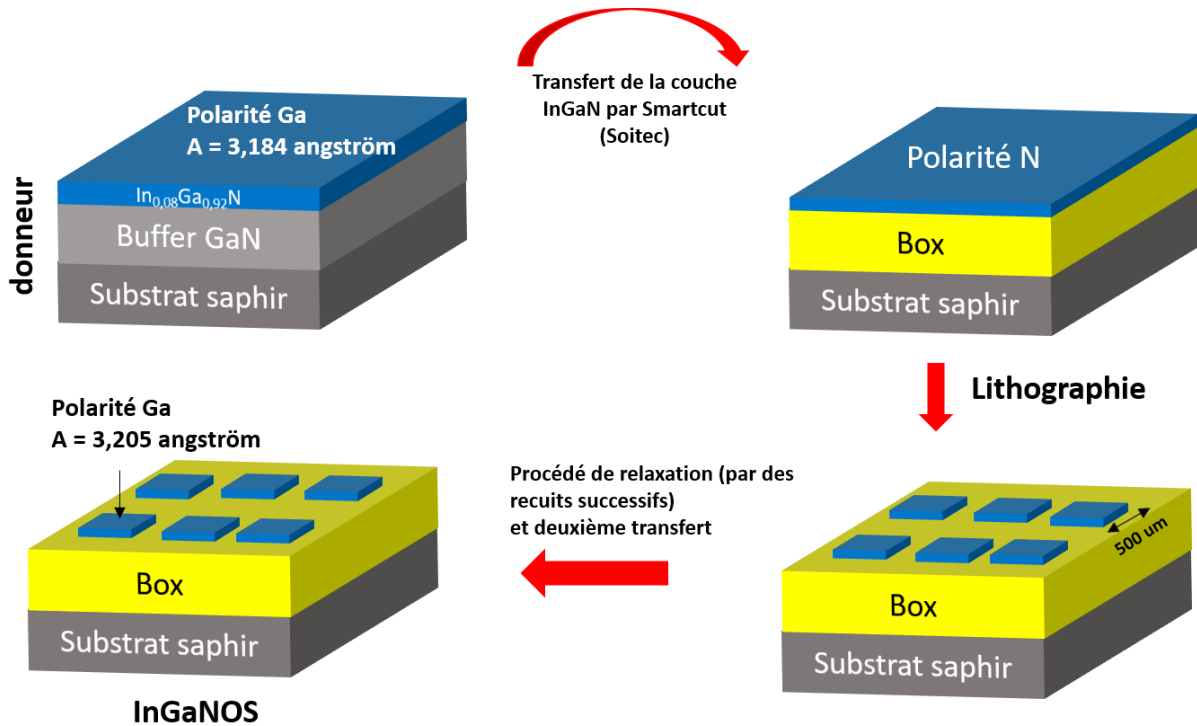


Figure V-11 : Procédé de fabrication d'un pseudo-substrat InGaNOS.

Le paramètre de maille obtenu dépend de plusieurs paramètres liés à la structure donneuse, notamment le taux d'indium de la couche d'InGaN. Il est adaptable en fonction de la longueur d'onde d'émission visée. Le paramètre de maille du pseudo-substrat peut être varié de 3,190 Å à 3,205 Å en fonction de la longueur d'onde d'émission du dispositif final **Figure V-12**.

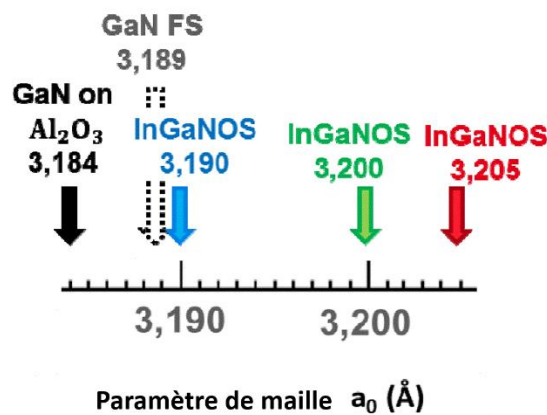
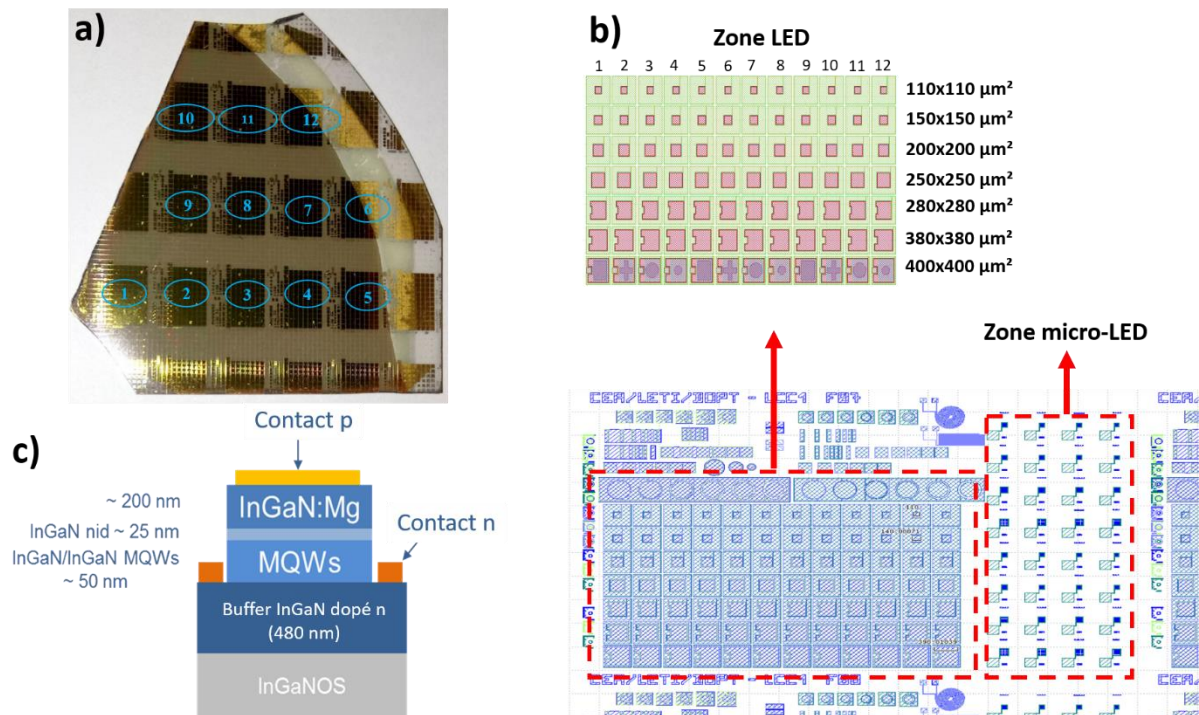


Figure V-12 : Comparaison des paramètres de maille des substrats InGaNOS et GaN.

L'obtention d'une couche d'InGaN uniformément relaxée reste un défi. Dans cette partie, nous avons résumé les étapes nécessaires pour l'obtention d'un substrat InGaNOS. Pour plus d'informations, nous orientons les lecteurs vers les références suivantes [232], [264], [265].

### V.3.3 Présentation des micro-LEDs

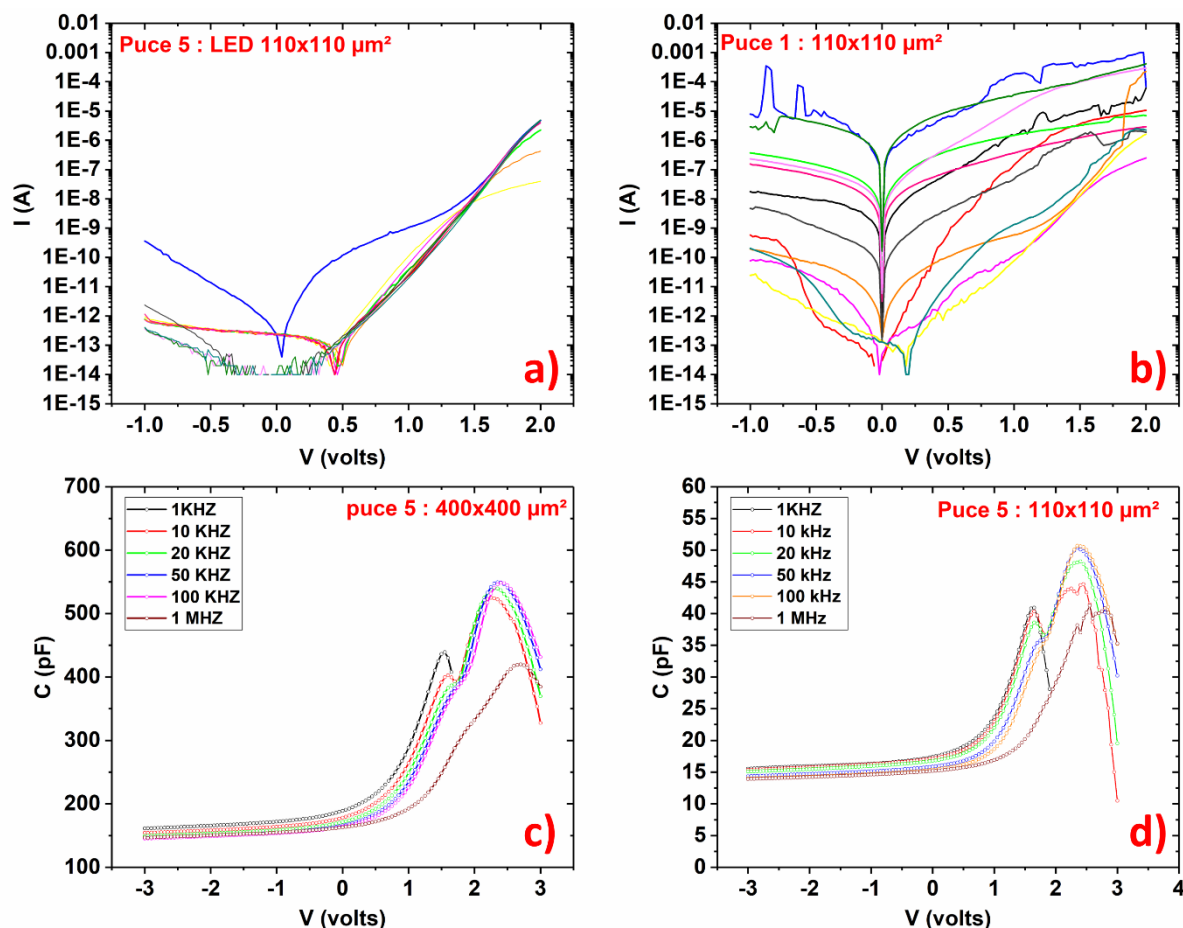
Certains détails de cette technologie ne seront pas divulgués en raison du caractère confidentiel dont ils font l'objet. La figure ci-dessous représente l'échantillon utilisé dans notre thèse. Les micro-LEDs InGaNOS caractérisées sont réparties en douze puces comportant plusieurs tailles de micro-LEDs allant de  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$  à  $4,5 \times 4,5 \mu\text{m}^2$ .



**Figure V-13 :** a) Image d'un morceau de wafer InGaNOS sur lequel se trouvent 12 puces, b) Image du masque décrivant les 12 puces constituées de deux zones (zone LED et zone micro-LED), c) Schéma décrivant la structure des LEDs/micro-LEDs.

### V.3.4 Caractéristiques électro-optiques de micro-LEDs InGaNOS

Avant d'effectuer des caractérisations poussées, nous avons suivi le même protocole que pour les micro-LEDs AlGaInP. Les dispositifs micro-LED ont été préalablement testés sous pointes afin d'identifier ceux qui présentent les meilleures caractéristiques. Pour cette partie, nous avons effectué des I-V sur plus de 1008 dispositifs en utilisant un banc automatique. La figure ci-dessous représente un échantillon représentatif des caractéristiques obtenues sur l'ensemble des dispositifs.



**Figure V-14** : a) Courbes courant-tension de LEDs  $110 \times 110 \mu\text{m}^2$  fonctionnelles, b) Courbes courant-tension de LEDs  $110 \times 110 \mu\text{m}^2$  défectueuses, c) Courbes C-V de LEDs  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ , d) Courbes C-V de LEDs  $110 \times 110 \mu\text{m}^2$ .

La majorité des LEDs testées se sont avérées fuites ou non-fonctionnelles (**Figure V-14-b**). Néanmoins nous avons pu en trouver quelques-unes fonctionnelles situées dans seulement quelques puces à l'instar de la **Figure V-14-a** représentant des LEDs de la puce 5. Des tests C-V ont également été conduits afin de vérifier si cette structure était apte à être caractérisée par DLTS (**Figure V-14-c** et **Figure V-14-d**).

Après des tests de répétabilité, il s'est avéré que ces LEDs voient leur caractéristique I-V se dégrader après une deuxième (**Figure V-15**). Ceci complique donc le packaging des LEDs pour des caractérisations en température sur le banc PL et la DLTS car il n'est pas été possible pour nous de trouver des dispositifs capables de rester fonctionnels après plusieurs cycles I-V.

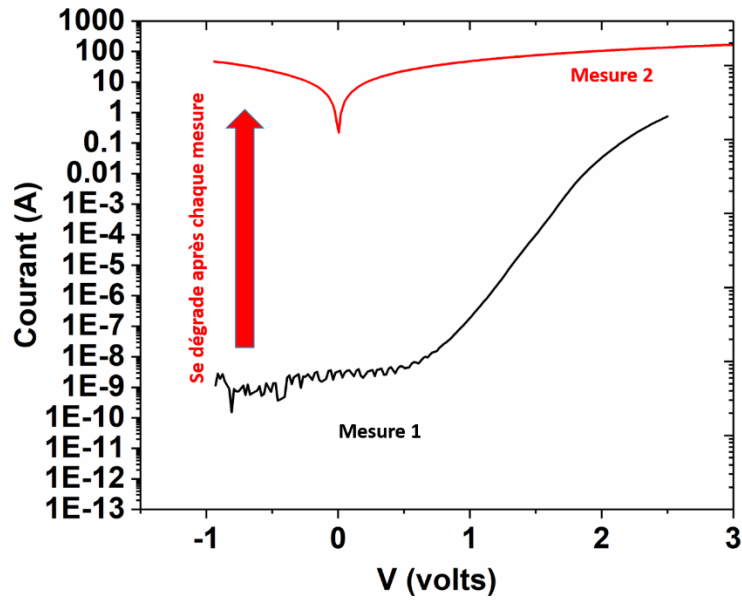


Figure V-15 : Tests I-V successifs montrant la dégradation d'un dispositif. Les fuites augmentent et la résistance parallèle devient de plus en plus petite.

Néanmoins, nous avons effectué quelques mesures I-V-L présentées sur la figure ci-dessous.

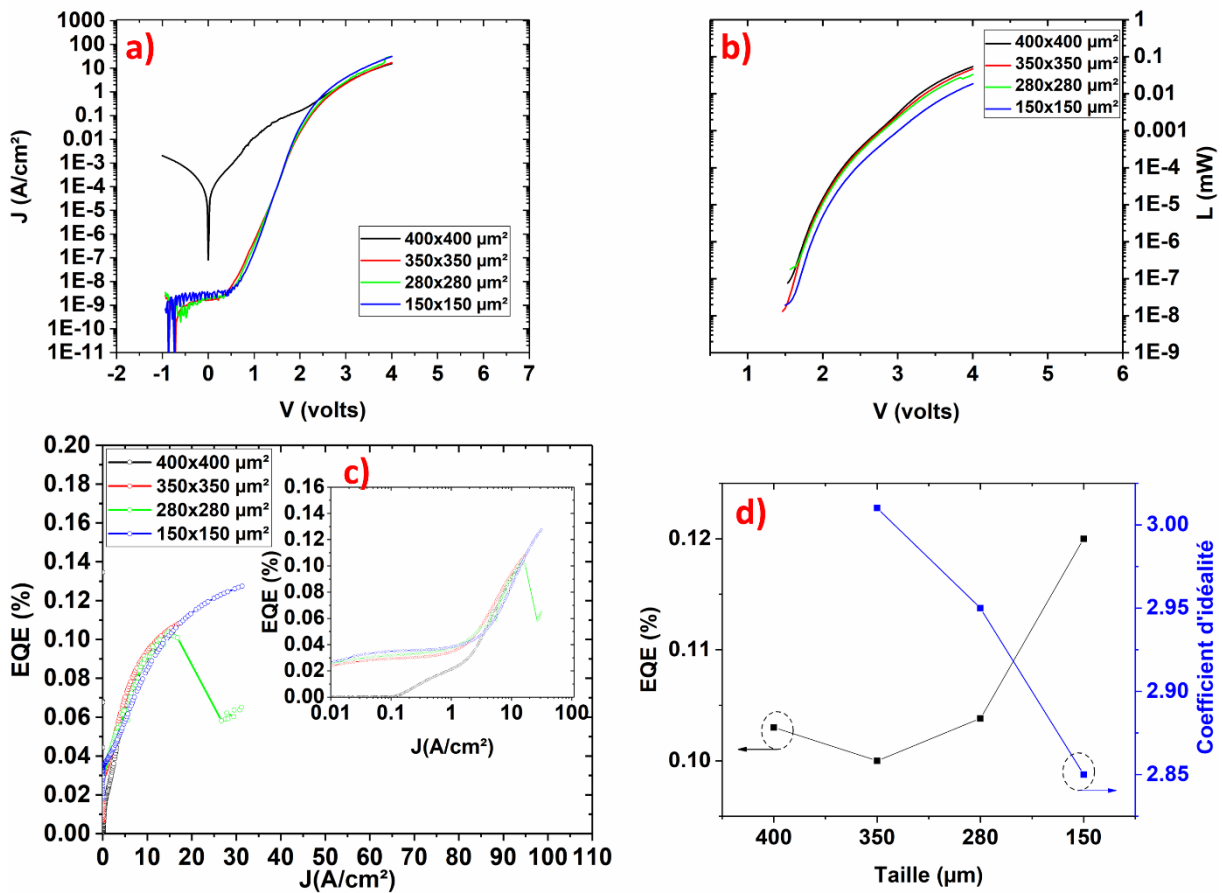


Figure V-16 : Caractéristiques électro-optiques de micro-LEDs InGaNOS de différentes tailles a) J-V ; b) L-V, c) EQE, d) évolution de l'EQE max et du coefficient d'idéalité en fonction de la taille des LEDs.

A partir des mesures I-V-L nous avons déduit l'EQE pour chaque taille de LEDs. Nous n'avons pas pu atteindre le pic EQE car cela aurait nécessité de polariser les LEDs au-delà des 4 volts, polarisation à laquelle les LEDs cessent de fonctionner. L'EQE atteint par ces LEDs est situé entre 0,1 et 0,12 % (**Figure V-16-d**). Considérant le fait que cette technologie est encore en cours de maturation, ces valeurs restent importantes. Etant donné que le pic n'est pas atteint, nous ne pouvons pas nous prononcer sur l'impact de défaut de bords avec la diminution de la taille. Le coefficient d'idéalité est situé entre 2,85 et 3, valeur typique des LEDs GaN que certaines études attribuent au courant tunnel assisté par pièges. Des spectres EL ont été acquis sur ces mêmes dispositifs et sont présentés ci-dessous.

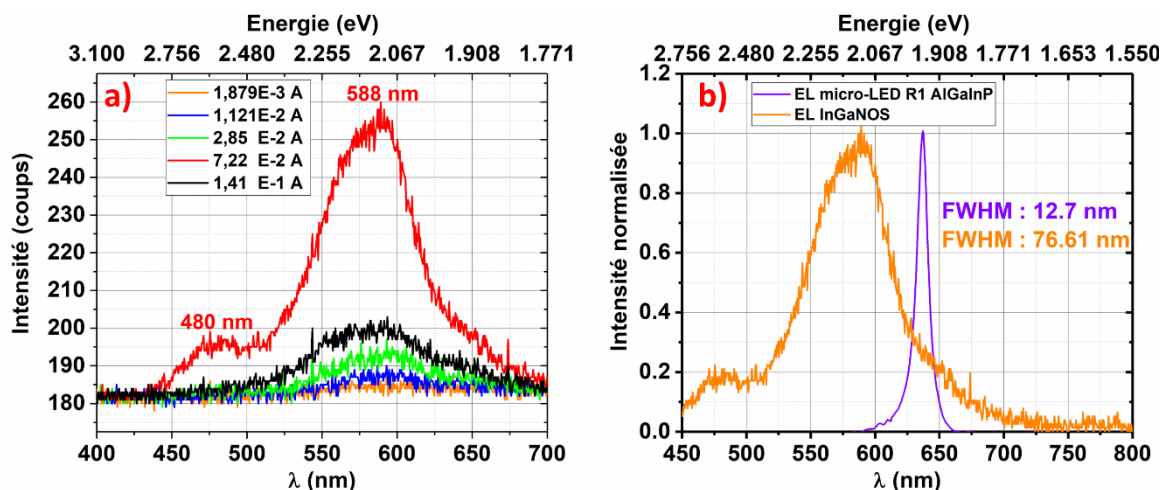


Figure V-17 : a) Spectre EL en fonction du courant, b) Comparaison de spectres EL InGaNOS et AlGaInP (micro-LED R1).

Comme nous l'avons indiqué lors dans la partie précédente, le pic EL à 600 nm obtenu à  $1,121 \times 10^{-2}$  A se décale vers 588 nm à  $7,22 \times 10^{-2}$  A à cause du remplissage des bandes et à la compensation du champ électrique issu de la polarisation piézoélectrique. La **Figure V-17-b** compare enfin un spectre EL AlGaInP de micro-LED R1 avec celui de l'InGaNOS. La pureté spectrale atteinte avec l'AlGaInP est supérieure à celle de l'InGaNOS. De plus un épaulement apparaît à 480 nm sur le spectre EL de la LED InGaNOS, qui serait lié à l'inhomogénéité en composition des puits InGaN liée aux V-pits [264].

#### V.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons énoncé les différentes problématiques liées à l'utilisation du système GaN/InGaN dans le rouge et détaillé les technologies LEDs associées. Plusieurs approches sont en cours de développement dont l'InGaNOS que nous avons pu tester. Suivant les résultats que nous avons présentés, il est clair que la technologie InGaNOS est prometteuse mais nécessite encore de nombreux développements. Malheureusement, le CEA et Soitec ont décidé de suspendre la recherche sur cette technologie et le CEA oriente désormais ses efforts vers le développement de l'approche GaN poreux qui doit aussi permettre la co-intégration de micro-LEDs rouges, vertes et bleues.





# Conclusion générale et perspectives

Dans cette thèse les principales problématiques liées aux micro-LEDs et à leur miniaturisation ont été abordées. Les approches habituelles dans l'étude des micro-LEDs ont été employées et de nouvelles approches ont été explorées en corrélant plusieurs techniques de caractérisation. Les études menées peuvent être structurées en trois parties.

Dans un premier temps, l'impact des défauts de bord sur les pixels de micro-LEDs a été étudié directement après l'étape de gravure MESA, contrairement à ce qui est généralement fait dans la littérature, où leur impact est évalué sur dispositifs complets requérant un temps de traitement plus long et un coût plus élevé. À travers les mesures de PL, CL, TRPL nous avons démontré que les pixels de micro-LEDs à base d'AlGaInP sont fortement impactés par les défauts de bord à cause de leur vitesse de recombinaison surfacique élevée et d'une longueur de diffusion des porteurs importante, évaluée à 3  $\mu\text{m}$  par la mesure TRPL. Un pixel de  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$  d'AlGaInP verra donc ses porteurs injectés au milieu du pixel perdu dans les recombinaisons non-radiatives aux bords à cause de la diffusion. Par ailleurs, des mesures TOF-SIMS conduites sur ces pixels ont révélé la présence d'oxyde natif et la présence de contaminants (bore et chlore) issus de la gravure RIE/ $\text{BCl}_3$  pouvant expliquer l'extinction du signal de luminescence observée sur les bords du pixel en CL/PL.

Une nouvelle approche a été développée durant cette thèse permettant d'évaluer l'étendue des pertes non-radiatives sur les pixels AlGaInP. L'approche est basée sur le calcul d'une cartographie d'IQE à partir des cartographies hyperspectrales CL à basse et haute température. La particularité de cette approche est sa simplicité, qui permet d'effectuer des mesures rapides pour évaluer l'impact des défauts de bord sur les pixels. A travers ces cartographies d'IQE, il a été déduit qu'un pixel  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$  voyait en moyenne 80 % de sa surface fortement impactée par les défauts SRH situés aux bords.

Une démonstration de l'applicabilité de cette approche a été faite par le biais d'une étude de passivation de pixels AlGaInP. Les recettes de passivation employées étaient structurées en trois étapes, une étape de désoxydation, une étape de sulfuration par  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  et une étape de dépôt d'une couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par ALD thermique. Afin d'évaluer l'impact des passivations, des cartographies d'IQE ont été effectuées avant et après passivation sur les mêmes pixels. Il a été conclu que l'étape de désoxydation influençait grandement le résultat final. Les recettes impliquant une désoxydation HCl ont permis une diminution de la zone dégradée évaluée à 15 % en moyenne sur les pixels de  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ . Cette diminution pourrait être plus importante avec des pixels de taille plus réduite. L'avantage des cartographies d'IQE mises en œuvre dans notre étude de passivation est de s'affranchir de l'impact du changement de l'extraction lumineuse pouvant être modifiée après un traitement chimique ou un dépôt d'une couche de passivation d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Enfin, l'approche développée durant cette thèse a également été intégrée dans une autre thèse et a notamment servi à évaluer des recettes de passivation de micro-LEDs GaN bleues.

Dans un second temps, les principales caractéristiques électro-optiques de dispositifs micro-LEDs ont été étudiées pour deux technologies différentes. La première désignée par le terme RCLED et la seconde par micro-LED R1. Les dispositifs RCLEDs contenaient plusieurs imperfections tant sur l'aspect dispositif (spreading des contacts électriques) que sur l'aspect épitaxie (forte inhomogénéité en épaisseur et en composition de la région active, oxydation de l'épitaxie), compliquant l'évaluation de l'impact des défauts de bord sur ces dispositifs.

Les micro-LEDs R1 se sont avérées bien plus performantes que les RCLEDs sur tous les plans (contacts électriques, spreading, épitaxie). Sur ces micro-LEDs, l'impact des défauts de bord a été évalué de façon classique, en extrayant le coefficient d'idéalité et en calculant l'EQE pour différentes tailles allant de  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$  à  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ . Ces mesures ont montré que les défauts de bord faisaient drastiquement décaler le pic EQE vers les hautes densités de courant accompagné d'une hausse du coefficient d'idéalité confirmant l'impact croissant des défauts de bord. Constat en adéquation avec les résultats déduits dans le chapitre 3.

Deux nouvelles approches ont été mises en œuvre avec ces dispositifs. Tout d'abord, pour la première fois, des mesures de DLTS ont été menées sur micro-LEDs. Il a été démontré qu'il est possible de déceler les défauts de bord et de les distinguer des défauts volumiques en comparant les spectres DLTS issus de matrices de micro-LEDs ( $16 \times 16 \mu\text{m}^2$  et  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ ) et de LEDs unitaires de plus grande taille (entre  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$  et  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ). Les défauts de bords décelés ont été indexés suivant leur énergie d'activation en se basant sur la littérature. Ils seraient un mélange de lacunes de phosphore créées après gravure et de niveaux profonds générés par l'oxyde natif. Le défaut volumique quant à lui serait lié à un centre DX dû au dopage silicium du côté n de la couche de transport.

Pour la première fois également, l'holographie électronique a été mise en œuvre sur une épitaxie AlGaInP. Les résultats de cette caractérisation ont montré une dissymétrie de la jonction liée à un dopage plus important de l'une des couches de transport côté p. Par la suite l'hypothèse a été confirmée par l'intermédiaire d'une simulation de la structure de bande. Cette dernière a aussi servi à déterminer la localisation spatiale du défaut centre DX. Il a été conclu que la zone sondée en DLTS était essentiellement située dans la couche AlGaInP légèrement dopée n.

Par le biais de mesures d'électroluminescence en température, l'évolution de l'EQE des micro-LEDs en fonction de la température a été observé. Par exemple, le maximum d'EQE à température ambiante d'une micro-LED  $16 \times 16 \mu\text{m}^2$  est égal à 0,85 % et est atteint pour une densité de courant de  $618 \text{ A/cm}^2$ . A température cryogénique le pic d'EQE se décale fortement vers les densités de courant plus basses et atteint son maximum à  $196 \text{ A/cm}^2$  pour une valeur valant le double de l'EQE à température ambiante (1,45%). Ceci montre une fois de plus l'étendue de l'impact des défauts de bord sur les performances des micro-LEDs AlGaInP. Par ailleurs, ces mesures ont permis d'estimer l'IQE sur cette même micro-LED à 58 %.

Enfin, la troisième partie a été consacrée à l'évaluation de la technologie InGaNOS. Cette technologie est censée faciliter la co-intégration de pixels rouges, verts et bleus. Cependant, la plupart des dispositifs testés étaient peu fonctionnels ou bien se dégradaient après un cycle de caractérisation électrique. Certains ont toutefois pu être correctement mesurés avec un EQE de l'ordre de 0,12 %.

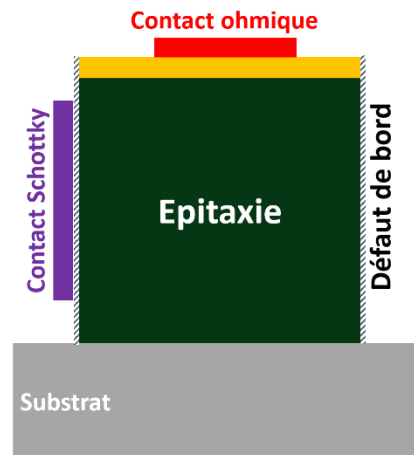
Bien que les dispositifs disponibles durant cette thèse n'aient pas tous eu le même niveau de performances, l'ensemble des travaux effectués a permis de dégager plusieurs méthodes pour étudier les performances des micro-LEDs et ainsi évaluer l'apport d'une passivation ou l'effet de la miniaturisation.

A travers ces résultats, plusieurs perspectives peuvent être explorées. Il serait intéressant d'effectuer les cartographies d'IQE par CL en fonction de différents courants d'injection. Ceci permettrait d'observer comment ces cartographies évolueraient avec différents degrés de saturation des défauts. Un échantillon dont l'épitaxie est constituée d'un seul puit quantique proche de la surface permettrait d'obtenir des cartographies d'IQE plus résolues, car il requerrait une tension d'accélération moins importante pour pouvoir l'atteindre par excitation CL. Ceci permettrait de diminuer la taille de la poire d'interaction et de gagner en résolution latérale.

Des mesures de longueur de diffusion permettraient de compléter l'interprétation des cartographies d'IQE. A basse température, le gain en luminescence sur les pixels de petites dimensions est attribué au gel des défauts non-radiatifs en volume et en bord. Néanmoins, il est possible que les porteurs aient des longueurs de diffusion moins importantes pour des températures cryogéniques. Les porteurs générés loin des bords pourraient ne plus être perdus. Des mesures de longueur de diffusion permettraient de vérifier ce point et de décorréler les deux phénomènes.

Afin de mener une étude de passivation plus approfondie à l'étape post gravure MESA, il serait utile de corréler les cartographies d'IQE avec des mesures de DLTS. Dans un premier temps les cartographies d'IQE permettraient de filtrer et de choisir les meilleures passivations. Puis une caractérisation plus poussée par DLTS en implémentant des contacts Schottky sur les bords des pixels (**Figure 1**) pourrait être employée afin de départager les passivations les plus prometteuses.

Les résultats issus des passivations ont démontré que l'étape de désoxydation est primordiale et impacte grandement le bénéfice d'une passivation par sulfuration. Mais d'autres voies peuvent être explorées comme la passivation par nitruration. L'utilisation d'un autre type de gravure moins agressive telle que l'ALE (Atomic Layer Etching) pourrait aussi être une solution. Cette gravure repose sur des ions faiblement énergétiques permettant d'éviter l'endommagement de la surface gravée. Cette gravure étant plus chronophage, elle pourrait servir pour finaliser une gravure standard afin d'éliminer les surfaces endommagées.



**Figure 1** : Représentation schématique d'un échantillon MESA destiné à une étude DLTS.

Les résultats DLTS basés sur l'approche proposée dans cette thèse ne sont que des résultats préliminaires, un approfondissement de ces résultats serait intéressant. La corrélation des mesures d'holographie électronique et de DLTS avec les simulations de la structure de bande pourrait être fiabilisée davantage grâce à l'extraction du profil réel des dopants pour obtenir une simulation plus fidèle de la zone de déplétion et de la répartition des quasi-niveaux de Fermi. Des simulations 3D en intégrant les défauts de bords permettraient d'étudier leur impact et d'obtenir un modèle plus fiable.

Les mesures d'EQE en température ont montré l'importance d'optimiser l'extraction lumineuse pour les dispositifs LED à base de AlGaInP. Même à température cryogénique où les défauts sont gelés, l'EQE sur  $16 \times 16 \mu\text{m}^2$  n'est que de 1,45 %. Des solutions telles que les cristaux photoniques pourraient être adoptées pour améliorer l'extraction lumineuse.

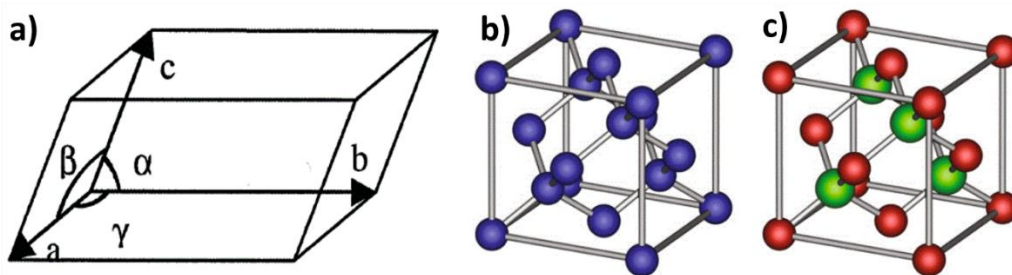
Enfin il a été démontré dans la littérature qu'il est possible d'intégrer des micro-LEDs AlGaInP avec des micro-LEDs GaN/InGaN bleues et vertes pour constituer un écran RVB. Mais développer une électronique d'adressage pour ce type d'intégration est un défi. La majorité des acteurs industriels travaillant sur les micro-écrans semblent se diriger vers le développement d'écrans RVB basés entièrement sur les nitrures et donc le développement des pixels rouges basés sur l'InGaN serait une voie intéressante à développer à l'image du pseudo substrat GaN poreux.

Au cours de cette thèse, plusieurs méthodologies de caractérisation ont été développées telles que les cartographies d'IQE ou bien la corrélation de mesures de DLTS avec l'holographie. Ces méthodologies peuvent être appliquées à d'autres domaines de la physique des semi-conducteurs destinées à d'autres applications.

# Annexe A : rappel théorique sur les semi-conducteurs

## Structure de bande

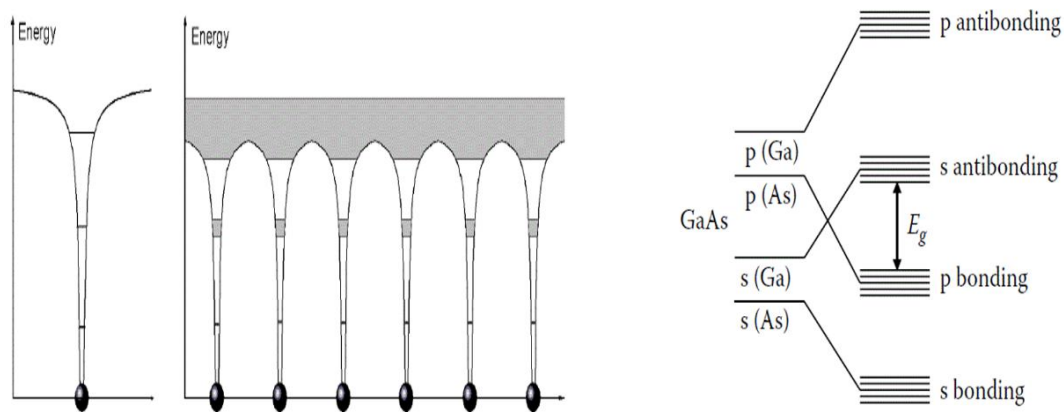
La majorité des dispositifs électroniques actuels sont composés de semi-conducteurs, en particulier dans leur forme cristalline. On parle de cristal lorsque le matériau présente un arrangement périodique tridimensionnel d'atomes. La majorité des matériaux semi-conducteurs utilisés dans l'industrie électronique forment un monocristal parfait décrit par le modèle du cristal idéal. Un cristal idéal est décrit par sa maille élémentaire définie par trois vecteurs primitifs,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et les angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  existant entre eux **Figure A-1**. La répétition périodique de cette maille dans les trois dimensions de l'espace forme le cristal parfait [266].



**Figure A-1** : a) Maille élémentaire appelée aussi maille primitive formant un parallélépipède, exemples de structures cristallines b) diamant, c) zince (blende) [267].

Les propriétés physiques du cristal dépendent de la symétrie du système cristallin. Par exemple, un cristal cubique présente des propriétés optiques et électriques isotropes [266]. La majorité des semi-conducteurs utilisés dans l'industrie cristallisent dans le système cubique (GaAs, InP, Si, Ge etc...)[266], [267]. Un exemple de structure cristalline cubique est donnée sur la **Figure A-1**. Néanmoins, d'autres semi-conducteurs courants cristallisent dans la structure wurtzite tels que le ZnO et le GaN [267].

Dans le cas d'un atome isolé, les électrons occupent des niveaux d'énergie discrets. Cependant, en raison du principe d'exclusion de Pauli, un cristal de  $N$  atomes voit ses orbitales se séparer en  $N$  niveaux d'énergie **Figure A-2**. La séparation entre deux niveaux d'énergie voisins est équivalente à  $10^{-22}$  eV[268]. Cette valeur est tellement petite que les niveaux d'énergie ne sont plus considérés discrets mais créent un continuum de niveaux d'énergie permis pour les électrons, introduisant ainsi le concept de bande d'énergie.



**Figure A-2 :** A gauche : schéma illustrant les niveaux d'énergie d'un atome isolé et d'un cristal. A droite : formation des bandes par combinaison linéaire des orbitales atomique [269].

Le diagramme de bande représente la structure de bande du matériau en question, il est obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger, dont l'Hamiltonien total du système s'écrit ainsi :

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (A - 1)$$

Où  $T_e$  et  $T_n$  représentent les énergies cinétiques des électrons et des noyaux,  $V_{ee}$ ,  $V_{en}$  et  $V_{nn}$  les énergies d'interaction électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau respectivement. Afin de pouvoir calculer les états d'énergie du système, il est obligatoire de simplifier l'Hamiltonien par des approximations. Après simplification, l'équation de Schrödinger peut être résolue par différentes méthodes pour en déduire les états électroniques du cristal. Nous pouvons citer par exemple la méthode LCAO (Linear Combinations of Atomic Orbitals) ou bien la méthode du pseudo-potentiel [269]. Nous prendrons dans ce chapitre l'exemple du semi-conducteur GaAs (Arséniure de Gallium) dont la structure de bande est donnée sur la **Figure A-3-a**. Certains niveaux d'énergie ne sont pas permis, où l'équation ne présente aucune solution, créant un vide entre chaque bande. Il existe une infinité de bandes d'énergie, la première, qui est la plus basse contient les électrons de cœur de l'atome comme l'orbitale 1s, qui sont fortement liés aux atomes. La dernière bande d'énergie remplie, appelée bande de valence, contient les électrons formant les liaisons covalentes entre les atomes du cristal. La bande d'énergie venant directement après la bande de valence est nommée bande de conduction. La différence d'énergie entre le niveau le plus bas de la bande de conduction et le niveau le plus haut de la bande de valence est appelée la bande interdite notée  $E_g$  (g pour gap en anglais). La **Figure A-3-b** est une représentation de la bande interdite dans l'espace réel.

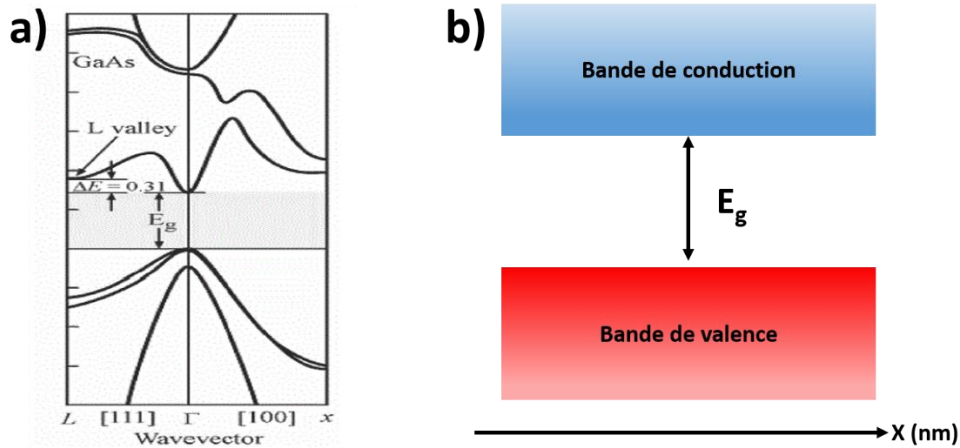


Figure A-3 : a) Diagramme de bande GaAs [270], b) Représentation dans l'espace réel.

Le sommet de la bande de valence présente deux caractéristiques, tout d'abord il est centré sur la zone de Brillouin en  $k = 0$ , nommé point  $\Gamma$ . Deuxièmement, au sommet de la bande de valence converge le maximum de deux bandes qui sont dégénérées au sommet. En ce qui concerne la bande de conduction, quand le minimum de la bande de conduction coïncide avec le point  $\Gamma$ , le semi-conducteur est qualifié de gap direct. La nature et la largeur du gap jouent un rôle important dans l'interaction du semi-conducteur avec les rayonnements électromagnétiques et aussi dans le fonctionnement des composants optoélectroniques, comme nous le verrons dans les prochains paragraphes.

A une température  $T = 0$  K, la bande conduction est vide mais à plus haute température, quelques électrons de valence acquièrent assez d'énergie thermique pour passer de la bande de valence à la bande de conduction, où ils deviennent des électrons libres. La place vacante laissée derrière eux est appelée « trou ». Elle est considérée comme une quasi-particule élémentaire et indépendante avec une masse effective, et une charge positive  $+q$  et se déplaçant dans le sens opposé des électrons. De ce fait, la densité d'états dans la bande de conduction est exprimée par la formule suivante :

$$N_C(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_C}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot (E - E_C)^{\frac{1}{2}} \quad (A - 2)$$

Et pour les trous dans la bande valence :

$$N_V(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_V}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot (E_V - E)^{\frac{1}{2}} \quad (A - 3)$$

Avec  $m_c$  et  $m_v$  représentant la masse effective de densité d'états dans la bande de conduction et de valence respectivement. La probabilité qu'un électron occupe un état d'énergie  $E$  à la température  $T$  est donnée par la fonction de distribution de Fermi :

$$f_n(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{kT}}} \quad (A - 4)$$

Avec  $k$  représentant la constante de Boltzmann et  $E_F$  l'énergie de Fermi qui représente la variation d'énergie libre du système en fonction du nombre de particules. La fonction de distribution des trous  $f_p(E)$  est définie donc par la probabilité qu'un état ne soit pas occupé par un électron  $1 - f_n(E)$  :

$$f_p(E) = 1 - f_n(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{-(E-E_F)}{kT}}} \quad (A - 5)$$

Semi-conducteur à l'équilibre

A l'équilibre thermodynamique, le nombre d'électrons et de trous d'énergie  $E$  dans le semi-conducteur est donné par le produit de la fonction de distribution et de la densité d'états. La densité totale des électrons ( $n$ ) et des trous ( $p$ ) dans leur bande respective est obtenu par les relations suivantes :

$$n = \int_{E_C}^{E_{max}} N_c(E) \cdot f_n(E) \cdot dE \quad (A - 6)$$

$$p = \int_{E_{Vmin}}^{E_V} N_v(E) \cdot f_p(E) \cdot dE \quad (A - 7)$$

Après intégration et simplification, la densité des porteurs s'écrit :

$$n = N_c \cdot e^{\frac{E_C - E_F}{kT}} \quad (A - 8)$$

$$p = N_v \cdot e^{\frac{E_V - E_F}{kT}} \quad (A - 9)$$

Ces expressions sont valables dans le cas d'un semi-conducteur non-dégénéré, ou en d'autres mots, dont le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite.  $N_c$  et  $N_v$  peuvent être simplifiés sous la forme suivante (en notant  $m_0$  la masse réelle de l'électron) :

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_c kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (A - 10)$$

$$N_c = 2,5 \cdot 10^{19} \left( \frac{m_c}{m_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{T}{300} \right)^{\frac{3}{2}} \text{ cm}^{-3} \quad (A - 11)$$

Et :

$$N_v = 2 \left( \frac{2\pi m_v kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (A - 12)$$

$$N_v = 2,5 \cdot 10^{19} \left( \frac{m_v}{m_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{T}{300} \right)^{\frac{3}{2}} \text{ cm}^{-3} \quad (A - 13)$$



Dans le cas où le semi-conducteur n'intègre pas d'impuretés capables de changer la densité de porteurs, le semi-conducteur est dit intrinsèque. Ses porteurs libres (électron et trous) viennent seulement de ses propres atomes. Si un électron dans la bande de valence reçoit assez d'énergie thermique, il pourra « sauter » de la bande de valence à la bande de conduction en laissant derrière lui un trou, De ce fait, un électron en bande de conduction équivaut à un trou dans la bande de valence, les porteurs sont générés par paires et donc on déduit que :

$$n = p = n_i \quad (A - 14)$$

Avec  $n_i$  représentant la densité des porteurs intrinsèques. À l'équilibre thermodynamique, le produit  $n.p$  nous donne :

$$np = n_i^2 \quad (A - 15)$$

$$n_i^2 = (N_c N_v)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (A - 16)$$

Dans les semi-conducteurs intrinsèques, le niveau de Fermi  $E_{Fi}$  est déduit de la formule (A-14) :

$$N_c e^{-\frac{E_c - E_{Fi}}{kT}} = N_v e^{\frac{E_v - E_{Fi}}{kT}} \quad (A - 17)$$

Et donc :

$$E_{Fi} = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \left( \frac{N_v}{N_c} \right) \quad (A - 18)$$

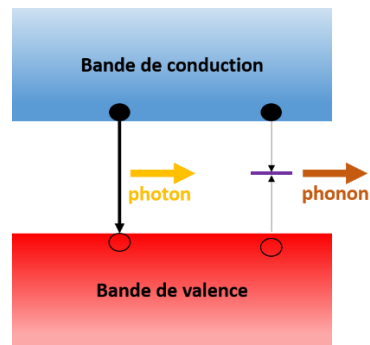
Comme le rapport des masses effectives dans les semi-conducteurs à gap direct est de l'ordre de 10, la formule peut être approximée ainsi :

$$E_{Fi} = \frac{E_c + E_v}{2} \quad (A - 19)$$

On en déduit que le niveau de Fermi dans un semi-conducteur intrinsèque est voisin du milieu de la bande interdite à la température ambiante. La densité de porteurs intrinsèques dépend de façon exponentielle du gap du semi-conducteur et elle est estimée à température ambiante à  $3 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  et  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  dans l'arséniure de gallium et le silicium respectivement.

### **Semi-conducteur hors équilibre**

A l'équilibre, la densité de porteurs est donnée par la loi d'action de masse (A-16) mais il est possible d'introduire un excès de porteurs par le biais d'une excitation lumineuse ou électrique. Les paires électrons-trous générées suite à cette excitation pourront se recombiner en libérant l'excès d'énergie sous forme de photon équivalent à la largeur de la bande interdite, ce phénomène est appelé « recombinaison spontanée ».



**Figure A-4** : Illustration de deux types de recombinaison, radiative, libérant l'excès d'énergie sous forme de photon et non-radiative libérant un phonon, assisté par un défaut  $E_i$ .

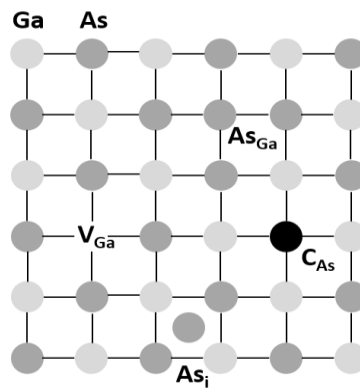
Le taux de recombinaison «  $R$  » est donc proportionnel à la densité des électrons et des trous libres dans la bande de conduction et la bande de valence respectivement.  $R$  est défini par l'équation suivante :

$$R = - \frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} = Bnp \quad (A - 20)$$

La constante de proportionnalité «  $B$  » dans l'équation ci-dessus est appelée coefficient bimoléculaire, dont la valeur pour les semi-conducteurs III-V est située entre  $10^{-11}$  et  $10^{-9}$   $\text{cm}^3/\text{s}$  [73], [266]. L'émission spontanée est le principal phénomène sur lequel repose les dispositifs optoélectroniques tels que les LEDs. Cependant, un semi-conducteur hors équilibre peut se relaxer par l'intermédiaire de recombinaisons non-radiatives (**Figure A-4**). Ces dernières sont dues à la présence de défauts dans le cristal qui introduisent des niveaux d'énergie situés dans la bande interdite et par lesquels les porteurs libres se recombinent en libérant l'excès d'énergie sous forme de phonon. Nous détaillerons dans le prochain paragraphe les différents types de défauts qui peuvent être présents dans un semi-conducteur.

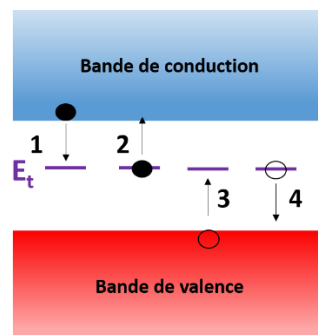
### Défauts et transitions non-radiatives

Le cristal parfait décrit dans les paragraphes précédents n'existe qu'en théorie. Dans la réalité, un semi-conducteur monocristallin contient plusieurs imperfections qui peuvent l'impacter de façon négative, ces dernières sont nommées « défauts ». Les défauts sont classés selon plusieurs critères, par leur structure atomique, par leur dimension et par le niveau d'énergie qu'ils introduisent dans la bande interdite. Les défauts intrinsèques ou natifs, concernent par exemple seulement les atomes constituant le cristal. L'exemple le plus simple d'un défaut natif est l'absence de l'atome censé occuper le site, appelé aussi « lacune ». D'autres types de défauts natifs peuvent apparaître et sont présentés sur la **Figure A-5** représentant la maille du GaAs. Le défaut extrinsèque est un atome étranger au cristal et qui peut par exemple occuper le site d'un atome de la maille : on dit qu'il est en position substitutionnelle. Il peut aussi se placer en position interstitielle.



**Figure A-5 :** Représentation des défauts ponctuels  $V_{Ga}$  : lacune (V pour vacancy)  $AS_{Ga}$  : antisite,  $As_i$  atome d'arsenic en position interstitielle,  $C_{As}$  défaut extrinsèque (atome de carbone en position substitutionnelle d'arsenic).

Les défauts que nous venons de décrire sont généralement appelés défauts ponctuels, appellation en lien avec leur dimension (0D). Les dislocations sont des défauts à une dimension appelée aussi défauts étendus et apparaissent souvent dans les hétéroépitaxies présentant un fort désaccord de maille entre l'épitaxie et le substrat. Tous ces défauts cristallographiques peuvent introduire des niveaux d'énergie parasites qui peuvent influencer de différentes façons les performances du semi-conducteur selon leur position dans la bande interdite. Ces niveaux sont souvent appelés défauts profonds, car le niveau d'énergie qu'ils introduisent se situe par rapport aux extremums des bandes de valence ou de conduction à une énergie bien supérieure à l'énergie d'activation thermique ( $kT$ ). Ils peuvent donc capturer et émettre des porteurs. La figure ci-dessous décrit un défaut profond générique de niveau  $E_t$  situé dans la bande interdite défini par une section de capture  $\sigma_n$  et  $\sigma_p$  :



**Figure A-6:** Description des processus intervenant dans un défaut profond : 1) capture d'un électron, 2) émission d'un électron, 3) capture d'un trou, 4) émission d'un trou.

Dans le cas où ce défaut est vide et est exposé à un flux d'électrons libres de concentration  $n$  avec une vitesse thermique  $v_n$ , son coefficient de capture  $c_n$  est défini par la formule suivante [271] :

$$c_n = \sigma_n v_n n \quad (A - 21)$$

Une expression similaire est déduite pour les trous. À l'équilibre thermodynamique, l'expression du coefficient d'émission ( $e_n$ ) est déduite en supposant une équivalence entre l'émission et la capture des porteurs :

$$e_n N_t f(E_t) = c_n N_t [1 - f(E_t)] \quad (A - 22)$$

Avec  $N_t$  représentant la concentration de pièges et  $f(E_t)$  la probabilité d'occupation du défaut définie par la relation suivante :

$$f(E_t) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_t - E_F}{kT}}} \quad (A - 23)$$

En substituant l'expression (8) de  $n$ , on déduit l'expression du coefficient d'émission des électrons :

$$e_n = \sigma_n v_n N_c e^{\frac{E_t - E_c}{kT}} \quad (A - 24)$$

De façon analogue, l'expression pour les trous est obtenue. À partir de ces expressions, on peut déduire le comportement du piège qui peut être résumé ainsi :

- Si  $c_n = c_p$ , le défaut profond capture les deux types de porteurs et donc agira comme un centre de recombinaison tel qu'illustré sur la **Figure A-4**
- Si  $c_n \gg c_p$ , le défaut est un piège à électron
- Si  $c_p \gg c_n$ , le défaut est un piège à trou

La statistique de ces défauts a été définie par Shockley-Read-Hall [73] et ils sont depuis désignés par le terme de défauts SRH. Le taux de recombinaison/génération SRH est défini suivant cette relation :

$$U_{SRH} = \frac{pn - n_i^2}{\tau_p \left( n + n_i e^{\left[ \frac{E_t - E_i}{kT} \right]} \right) + \tau_n \left( p + n_i e^{\left[ \frac{E_i - E_t}{kT} \right]} \right)} \quad (A - 25)$$

Avec  $\tau_n$  et  $\tau_p$  appelés la durée de vie fondamentale des électrons et des trous et leur expression est définie ainsi :

$$\tau_n = \frac{1}{\sigma_n v_n N_t} \text{ et } \tau_p = \frac{1}{\sigma_p v_p N_t} \quad (A - 26)$$

La surface du matériau représente une rupture de la périodicité cristalline, les atomes situés en surface n'ont pas les mêmes liaisons que ceux situés dans le volume. Leurs liaisons sont nommées « liaisons pendantes » car elles n'ont pas d'atomes voisins et peuvent reconstruire des liaisons de surface ou piéger des porteurs. Ainsi, ces liaisons pendantes constituent des défauts avec des niveaux d'énergie  $E_s$  dans la bande interdite agissant comme des centres de recombinaisons similaires à ceux du modèle SRH. Les défauts de surface dans cette thèse seront donc aussi désignés par le terme « défauts SRH ».

$U_{SRH}$  agit comme une force obligeant notre système à revenir à son état d'équilibre, représenté par la valeur  $n_i^2$ .  $U_{SRH}$  est directement proportionnel aux termes  $pn - n_i^2$ . La valeur de ce terme traduit donc trois scénarii :

- L'équilibre est traduit par  $pn = n_i^2$ , dans ce cas  $U = 0$
- Si on introduit un excès de porteurs, se traduisant par  $pn > n_i^2$ ,  $U > 0$ , les recombinaisons dominent
- Si nous induisons un manque de porteurs, cela se traduit par  $pn < n_i^2$ ,  $U < 0$ , un taux de recombinaisons négatif est synonyme de génération de porteurs.

Des techniques de caractérisation se basent sur ce principe pour caractériser et sonder ces défauts, comme la DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) utilisée dans notre étude. Notons aussi que le taux de recombinaison est plus haut quand le niveau d'énergie du défaut est proche du milieu du gap, où la probabilité de capturer les deux types de porteurs est équivalente (centre de recombinaison).

Certains défauts sont introduits intentionnellement, ces derniers sont désignés par le terme d'impuretés dopantes ou dopants. Dans le paragraphe suivant nous traiterons de ce cas et des conséquences sur le semi-conducteur.

### **Impuretés dopantes (semi-conducteur extrinsèque)**

Un semi-conducteur est qualifié d'extrinsèque dans le cas où l'on introduit intentionnellement des impuretés (ou atomes étrangers) afin de modifier ses propriétés électriques principalement. Cela se fait en substituant les atomes du semi-conducteur par des atomes dit « dopants » qui auront pour conséquence d'augmenter la densité d'électrons (atome donneurs, dopage n) ou la densité de trous (atomes accepteurs, dopage p). L'implantation d'atomes donneurs en position substitutionnelle introduit un niveau  $E_D$  dans la bande interdite à quelques meV de la bande de conduction (**Figure A-7**). L'impureté est liée aux atomes voisins avec un électron en plus, délocalisé. L'énergie de liaison  $E_d$  entre l'impureté et son électron excédentaire peut être modélisée par le modèle hydrogénoïde (incluant la masse effective) ci-dessous :

$$E_d = (13,6eV) \left( \frac{m^*}{m_0} \right) \left( \frac{1}{\epsilon^2} \right) \quad (A - 27)$$

«  $\epsilon$  » représente la constante diélectrique relative, «  $m^*$  » la masse effective du trou/électron,  $m_0$  la masse élémentaire de l'électron. L'énergie du dopant  $E_D$  se traduit donc par un niveau d'énergie introduit dans la bande interdite, situé de  $E_d$  en-dessous de  $E_C$  ( $E_d = E_C - E_D$ ). À température ambiante, l'énergie thermique est suffisante pour que l'électron devienne libre, et passe donc dans la bande de conduction, le donneur acquiert suite à cela une charge positive (0/+).

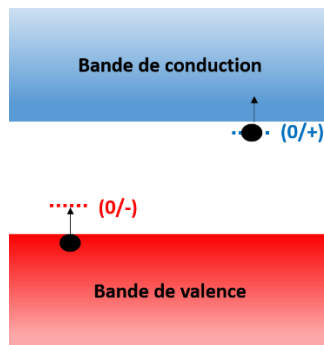


Figure A-7 : Niveaux d'énergie de dopants : (0/-) accepteur  $E_A$ , (0/+) donneur  $E_D$

Dans le cas d'un atome accepteur, l'impureté est introduite dans le réseau cristallin avec un électron déficitaire, le niveau d'énergie introduit par cette impureté est proche de la bande de valence, cas similaire à celui de l'impureté donneuse. De ce fait, un électron de la bande de valence est capturé par l'atome accepteur, ce qui aura pour conséquence la création d'un trou dans la bande de valence. Par analogie, nous pouvons traduire cela par un trou lié à l'atome accepteur, qui passe vers la bande de valence en acquérant une énergie thermique suffisante.

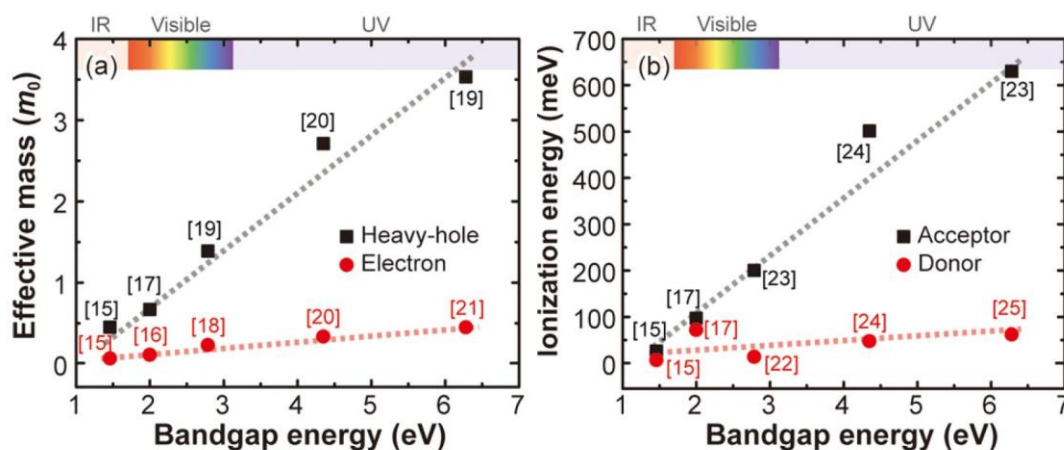


Figure A-8 : Evolution de la masse effective et de l'énergie d'ionisation des dopants en fonction de la largeur de la bande interdite [272].

Le modèle de l'atome d'hydrogène, dans lequel est mis en évidence la relation entre le gap du semi-conducteur et l'énergie d'ionisation de l'atome dopant (masse effective), montre que l'énergie d'ionisation augmente avec la largeur de la bande interdite [272], [273], tel qu'il est illustré sur la **Figure A-8**. De ce fait, les dopants introduits dans des semi-conducteurs à bande interdite réduite, tels que le GaAs, ont une énergie d'ionisation réduite, et sont considérés comme complètement ionisés à température ambiante. Tandis que pour les semi-conducteur ayant une bande interdite très large, à l'image du GaN, les dopants introduits ne sont que partiellement ionisés [272]. La concentration des porteurs dans les semi-conducteurs dopés à gap réduit peut donc être simplifiée ainsi :

$$n = N_d \text{ et } p = \frac{n_i^2}{N_d} \quad (\text{dopé n}) \quad (\text{A} - 28)$$

$$p = N_a \text{ et } n = \frac{n_i^2}{N_a} \quad (\text{dopé p}) \quad (\text{A} - 29)$$

Avec  $N_d$  et  $N_a$  représentant les concentrations en impuretés donneurs et accepteurs, respectivement.

Le niveau de Fermi d'un semi-conducteur intrinsèque est situé au milieu du gap mais se rapproche de la bande de porteurs majoritaires dans le cas d'un dopage important. Les niveaux de Fermi  $E_{Fn}$  et  $E_{Fp}$  dans les semi-conducteurs extrinsèques de type n et p sont définis par les relations suivantes :

$$E_c - E_{Fn} = kT \left( \frac{N_c}{N_d} \right) \quad (\text{A} - 30)$$

$$E_{Fp} - E_v = kT \left( \frac{N_v}{N_a} \right) \quad (\text{A} - 31)$$

La figure ci-dessous schématise l'évolution du niveau de Fermi pour les différents types de semi-conducteurs.

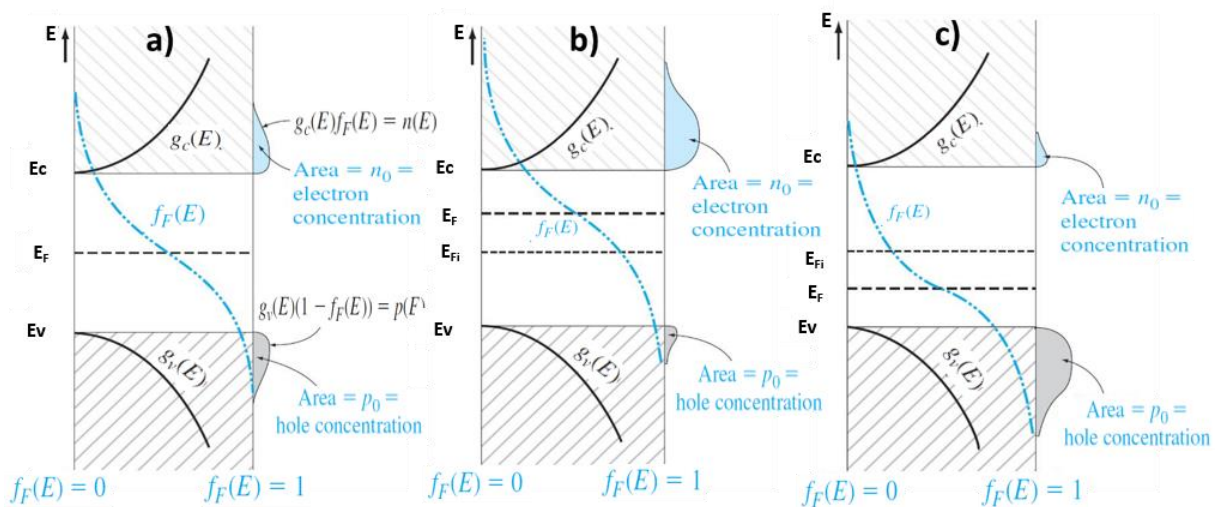


Figure A-9 : Figure issue de [274] représentant la densité d'états, la fonction de distribution de Fermi et le niveau de Fermi pour différents dopages a) semi-conducteur non-dopé, b) dopé n, c) dopé p.

Le dopage des semi-conducteurs est un aspect important dans la conception de dispositifs électroniques et optoélectroniques. Nous verrons, dans la suite, que la brique élémentaire des dispositifs électroniques qu'est la diode repose sur l'utilisation de semi-conducteurs dopés.

## Annexe B : principe de mesure de la DLTS

Les pièges profonds introduits par les défauts cristallins et atomes étrangers capturent et émettent des porteurs. Ce comportement induit un changement de la capacité totale d'une jonction PN sur lequel le principe de fonctionnement de la DLTS capacitive est basé. Développée par D. V. Lang [275], cette technique permet à partir d'un transitoire de capacité induit par les défauts, d'extraire les niveaux d'énergies des défauts ainsi que leur concentration et section efficace de capture. En effet elle est basée sur l'analyse d'un transitoire de capacité provoqué par le peuplement et le dépeuplement de niveaux profonds localisés dans une ZCE. La procédure d'analyse de défauts par DLTS est décrite sur la figure ci-dessous en prenant comme exemple une jonction p+n :

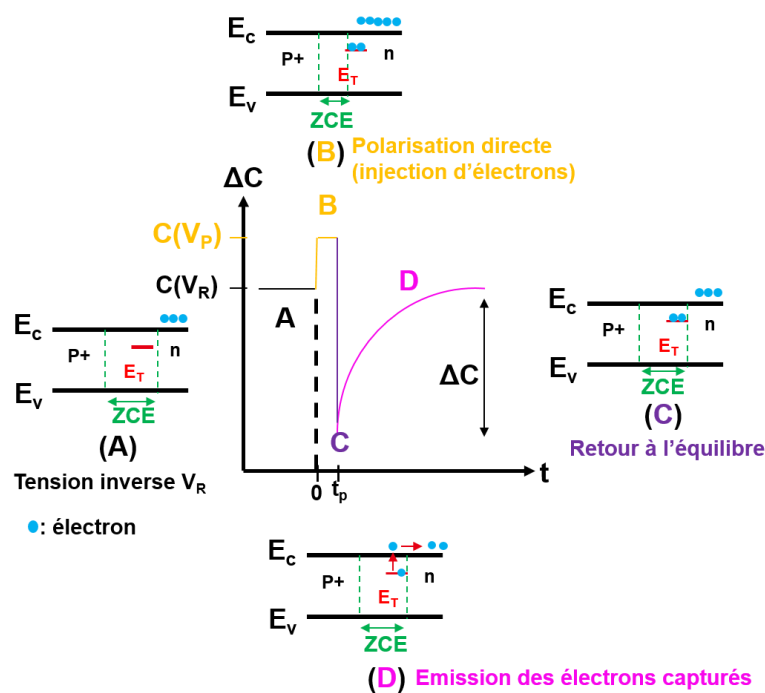


Figure B-1 : Principe de mesure de la DLTS capacitive.

Les mesures DLTS peuvent être décrites en 3 phases :

- Dans un premier temps, nous avons une jonction p+n sur laquelle une polarisation inverse  $V_R$  est appliquée. Les défauts de niveau  $E_T$  (pièges à électrons) se trouvant dans la ZCE sont donc vides (A).
- Afin d'analyser ces défauts, une impulsion  $V_P$  (tension de remplissage,  $V_P > V_R$ ) est appliquée pendant une durée d'impulsion  $t_p$ . La largeur de la ZCE est réduite et les défauts sont peuplés (B).
- A l'étape C, la jonction repasse en polarisation  $V_R$  (C), les défauts sont remis en zone de déplétion et vont réémettre les porteurs capturés (D), ce qui génère un transitoire de capacité  $C(t)$  d'amplitude  $\Delta C$ .



Le transitoire de capacité  $C(t)$  est modélisé selon l'équation suivante [276] :

$$C(t) = C_0 + \Delta C \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \quad (B - 1)$$

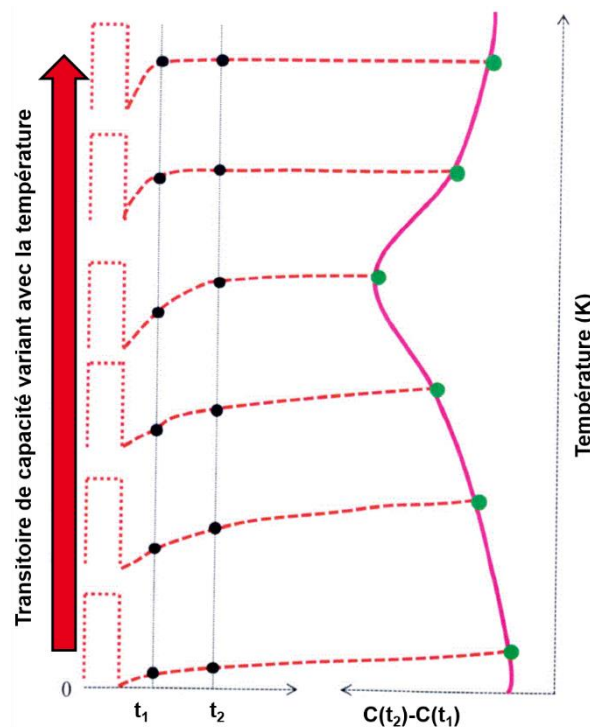
Le transitoire de capacité est traduit donc par une décroissance exponentielle caractérisée par un temps de décroissance inversement proportionnel au taux d'émission du défaut  $\tau_n = 1/e_n$ . Les porteurs sont réémis avec une constante de temps ( $\tau_n$ ) dépendante de la température, de ce fait le transitoire de capacité varie en fonction de  $T$ . Pour remonter aux paramètres du piège, l'une des méthodes utilisées consiste à mesurer la variation de la capacité pour différentes températures entre deux temps  $t_1$  et  $t_2$ , Cette dernière est définie par la relation ci-dessous [276] :

$$S(T) = C(t_2, T) - C(t_1, T) \quad (B - 2)$$

En prenant en compte l'équation (A-1), la relation (A-2) devient :

$$S(T) = \Delta C \left[ \exp\left(-\frac{t_2}{\tau_n}\right) - \exp\left(-\frac{t_1}{\tau_n}\right) \right] = \Delta C [\exp(-e_n t_2) - \exp(-e_n t_1)] \quad (B - 3)$$

$S(T)$  représente le signal DLTS, et qui, pour différentes températures nous donne un spectre DLTS (**Figure B- 2**) :



**Figure B- 2** : Construction d'un spectre DLTS en fonction de la température pour une fenêtre de temps  $t_2-t_1$ .

Pour une température  $T_M$ , le maximum d'amplitude du signal DLTS est calculé par la dérivé suivante [276] :

$$\frac{dS(T)}{dT} = \frac{dS(e_n)}{de_n} \frac{de_n}{dT} = 0 \quad (B - 4)$$

Ce qui revient à résoudre :

$$\frac{dS(e_n)}{de_n} = 0 \quad (B - 5)$$

Car le terme  $de_n/dT$  n'est jamais égal à zéro quelle que soit la température. La température ( $T_M$ ) à laquelle le signal DLTS atteint le maximum est corrélé au taux d'émission  $e_n$  (A-6) déduit de (A-5) :

$$e_{n,max} = \frac{\ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)}{t_2 - t_1} \quad (B - 6)$$

$e_{n,max}$  dépend de la fenêtre de temps  $t_2-t_1$  choisi au début de la mesure. Pour différentes fenêtres de temps, la position du maximum  $T_M$  se décale tel qu'il représenté sur la **Figure B- 3**. Les différents couples de valeur ( $e_{n,max}, T_M$ ) obtenus nous permettent de déduire les paramètres du défaut  $e_n$ , dont la relation peut s'exprimer ainsi [276] :

$$e_n = A\sigma_n T^2 \exp\left(-\frac{E_c - E_T}{kT}\right) \quad (B - 7)$$

$$\ln\left(\frac{e_n}{T^2}\right) = \ln(A\sigma_n) - \frac{E_c - E_T}{kT} \quad (B - 8)$$

Le tracé du diagramme d'Arrhenius  $\ln(e_n/T^2) = f(1000/T)$  représente donc une droite dont la pente est proportionnelle à  $E_T$  et l'ordonnée à l'origine proportionnelle à sa section de capture apparente  $\sigma_n$ . Avec « A » représentant une constante dépendante du matériau.

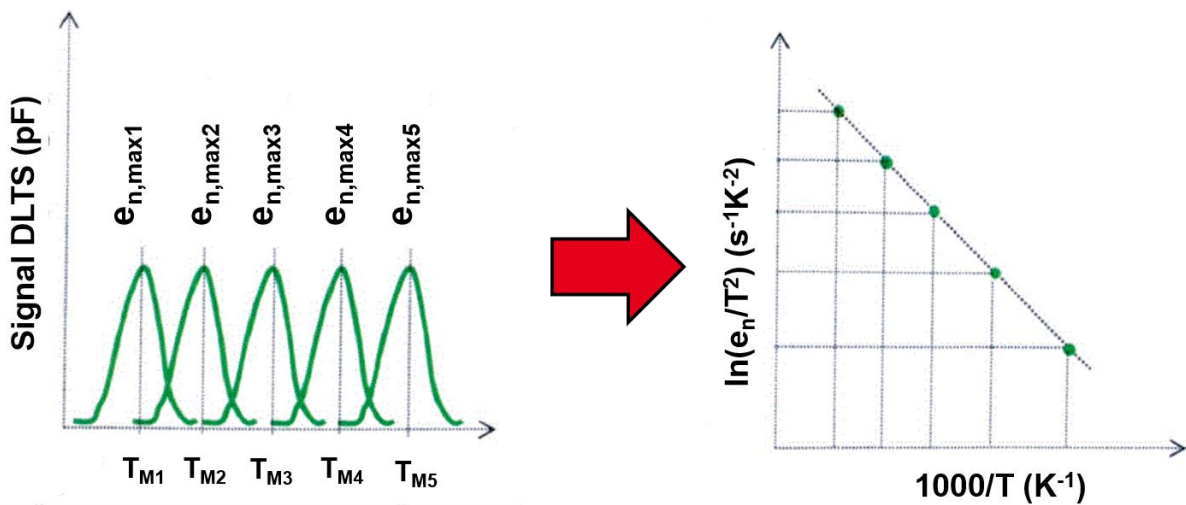


Figure B- 3 : A gauche, spectre DLTS pour différentes fenêtres de temps, à droite tracé d'Arrhenius.

D'autres variantes de DLTS existent telles que la Laplace DLTS ou bien la MCTS (Minority Carrier DLTS). Pour des lectures plus approfondies sur la DLTS et ses variantes, nous vous invitons à vous référer aux sources suivantes [276]–[278].

Ci-dessous des spectres additionnels obtenus durant notre étude DLTS pour différents paramètres d'acquisition.

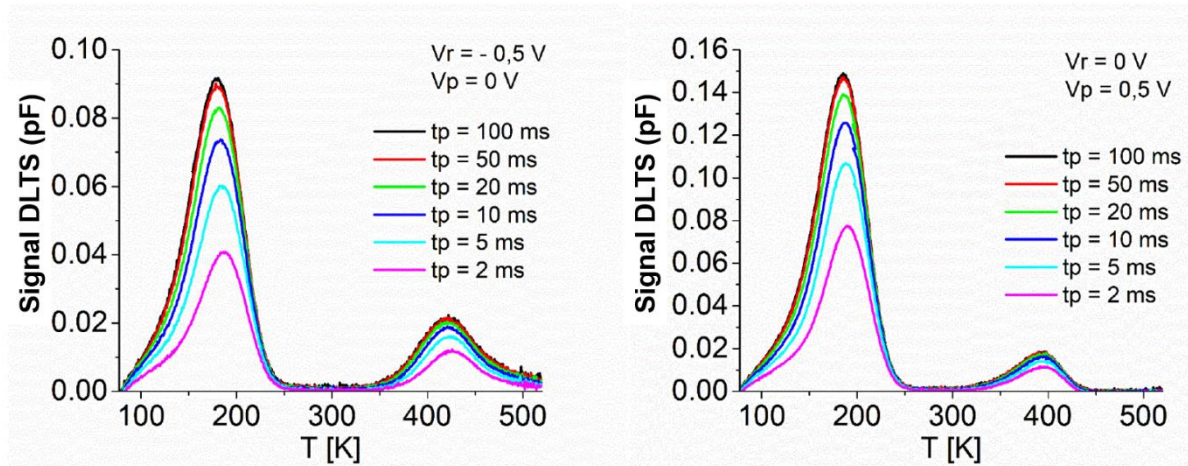


Figure B- 4 : Spectres DLTS obtenus sur matrice 100x100 composée de pixels de taille 8x8  $\mu\text{m}^2$ .

## Annexe C : spectre XPS obtenu sur la passivation 4

Des analyses XPS ont été menées pour vérifier la présence de liaisons soufre après la passivation 4 (voir chapitre 3). Après abrasion de la couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , les pics obtenus sont représentés ci-dessous :

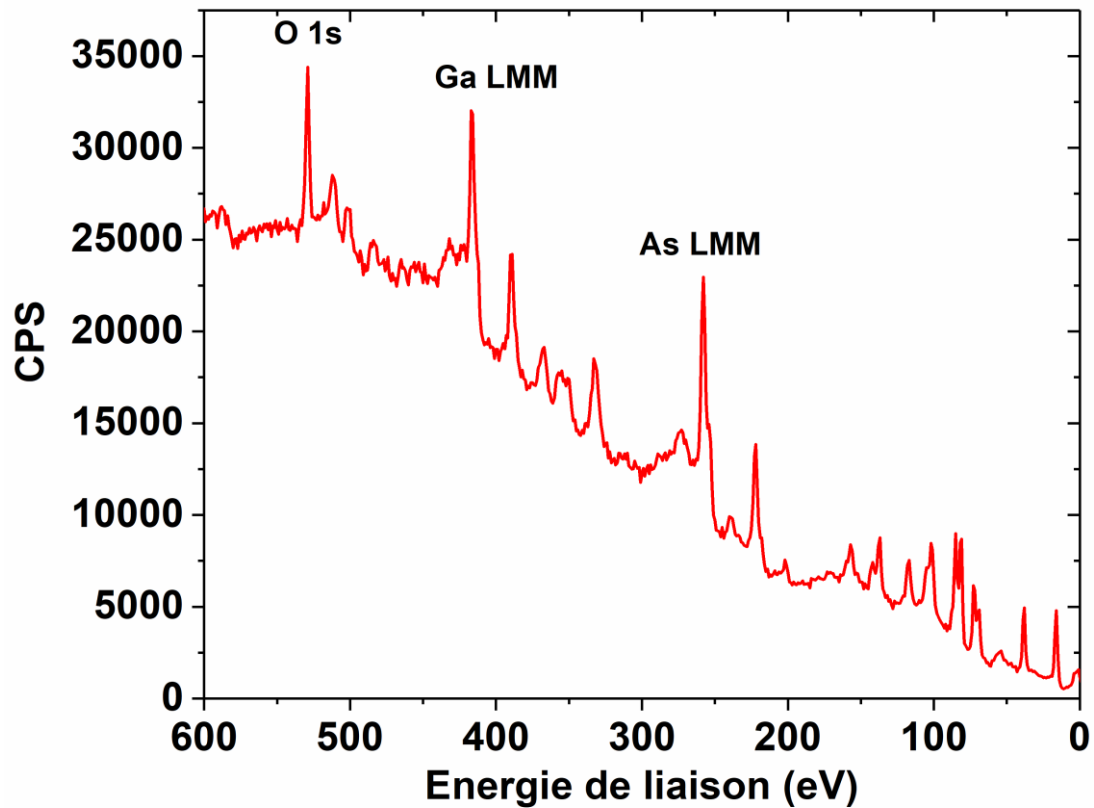
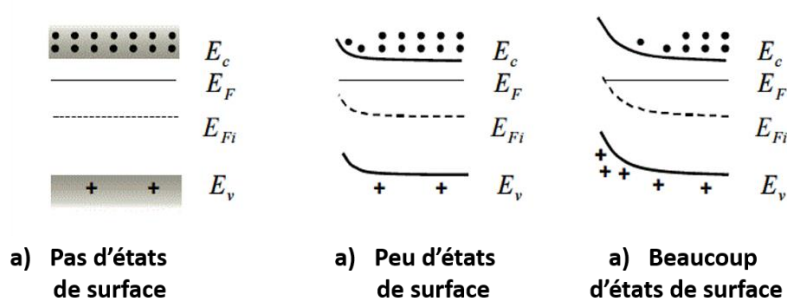


Figure C- 1 : Spectre XPS obtenu sur un pixel  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$  traité avec la passivation 4.

Aucune liaison soufre n'a été détectée par XPS, mais la présence d'un pic lié à l'oxygène montre que l'oxyde natif reste présent sur l'échantillon.

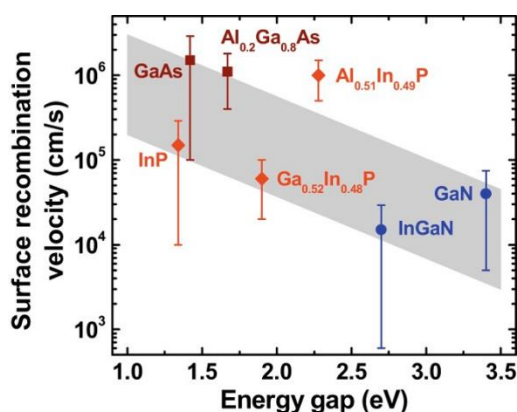
## Annexe D : recombinaison de surface

La théorie des bandes est basée sur la périodicité du cristal, cependant, en surface, cette périodicité est rompue et la structure de bande associée y est modifiée. Les atomes situés en surface ont une partie de leurs liaisons inoccupées, ces dernières sont appelées liaisons pendantes (dangling bond). Les liaisons pendantes peuvent se réarranger et créer des liaisons entre elles menant à une reconstruction de surface et donc une structure électronique différente de celle des atomes du volume. Ces liaisons peuvent être aussi occupées par des atomes étrangers, qui sont le plus souvent des atomes d'oxygène, menant à la formation d'un oxyde natif après contact avec l'atmosphère ambiante. Toutes ces modifications entraînent l'apparition d'un nombre important d'états électroniques dans la bande interdite, que l'on désigne par « états d'interface ». La présence de ces états en forte concentration piège les porteurs au niveau de la surface et induit une courbure de bande, entraînant un ancrage (ou épinglement) du niveau de Fermi (Fermi level pinning) (**Figure D- 1**).



**Figure D- 1** : Exemple d'une surface d'un semi-conducteur de type n avec une densité d'état accepteurs en surface [266].

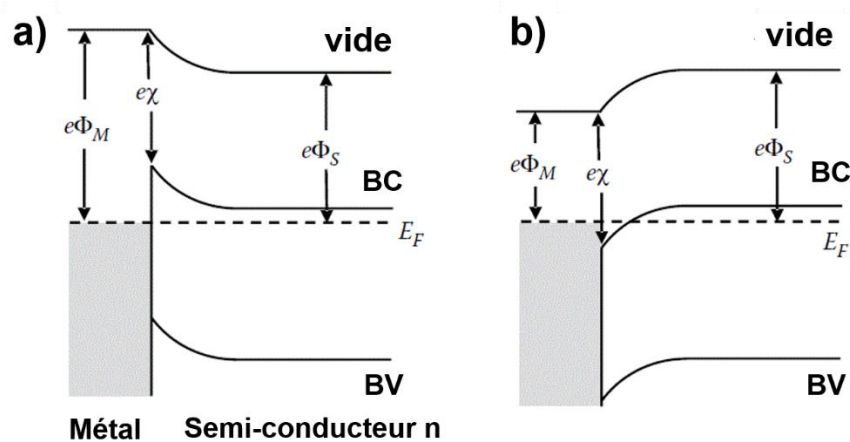
De plus, la surface est le théâtre de nombreuses recombinaisons non-radiatives suivant le même formalisme que les défauts SRH, impactant fortement les performances des dispositifs optoélectroniques tels que les LEDs. Le concept de vitesse de recombinaison de surface a été introduit et sert de référence pour évaluer l'état de surface des semi-conducteurs. Des valeurs de vitesse de recombinaison de surface pour quelques semi-conducteurs sont données sur la **Figure D- 2**.



**Figure D- 2** : Vitesses de recombinaison de surface pour quelques semi-conducteurs III-V [137].

## Annexe E : contacts électriques

A l'interface métal/semi-conducteur, le paramètre qui définit le passage des électrons d'un matériau à l'autre est le travail de sortie. Il représente l'énergie nécessaire à l'électron pour être extrait du niveau de Fermi vers le vide, défini par  $\phi_m$  pour le métal et  $\phi_s$  pour le semi-conducteur. Mais le niveau de Fermi dans un semi-conducteur n'est pas fixe et varie en fonction de différents paramètres dont le dopage. Un autre paramètre est donc défini, nommé 'affinité électronique'  $\chi$ , il représente l'énergie à fournir pour qu'un électron du bas de la bande de conduction transite vers le niveau du vide [266].



**Figure E- 1** : a)  $e\phi_m > e\phi_s$  apparition d'une zone de déplétion (contact Schottky) de barrière  $e(e\phi_m - \chi)$ , b)  $e\phi_m < e\phi_s$  pas de barrière (contact ohmique).

Afin qu'un électron passe d'un matériau à l'autre, il faut que le travail de sortie du premier soit supérieur au second. Dans le cas d'un semi-conducteur caractérisé par un travail de sortie inférieur à celui du métal servant de contact électrique, il en résulte un déficit d'électrons côté métal, créant ainsi une zone de déplétion (**Figure E- 1**). Cependant, ce modèle est utile pour introduire la notion de contact Schottky et ohmique mais il est basé sur une représentation parfaite de l'interface métal/semiconducteur en négligeant les états de surface. D'autres modèles ont été développés par la suite s'approchant plus d'un contact réel [279], [280].

# Références

- [1] R. M. Potter, J. M. Blank, et A. Addamiano, « Silicon Carbide Light-Emitting Diodes », *J. Appl. Phys.*, vol. 40, n° 5, p. 2253-2257, avr. 1969, doi: 10.1063/1.1657967.
- [2] « Haitz's law », *Nat. Photonics*, vol. 1, n° 1, p. 23-23, janv. 2007, doi: 10.1038/nphoton.2006.78.
- [3] Z. Liu, S. Liu, K. Wang, et X. Luo, « Status and prospects for phosphor-based white LED packaging », *Front. Optoelectron. China*, vol. 2, n° 2, p. 119-140, juin 2009, doi: 10.1007/s12200-009-0011-2.
- [4] J. Chen, W. Cranton, et M. Fihn, Éd., *Handbook of visual display technology*. Heidelberg ; New York: Springer, 2012.
- [5] C. E. Rash, *Helmet-Mounted Displays: Design Issues for Rotary-Wing Aircraft*. Place of publication not identified: publisher not identified, 2001.. [En ligne]. Disponible sur: <https://doi.org/10.1117/3.397108>
- [6] S. W. Lawson, J. R. G. Pretlove, A. C. Wheeler, et G. A. Parker, « Augmented Reality As a Tool to Aid the Telerobotic Exploration and Characterization of Remote Environments », *Presence Teleoperators Virtual Environ.*, vol. 11, n° 4, p. 352-367, août 2002, doi: 10.1162/105474602760204273.
- [7] S. K. Ong, M. L. Yuan, et A. Y. C. Nee, « Augmented reality applications in manufacturing: a survey », *Int. J. Prod. Res.*, vol. 46, n° 10, p. 2707-2742, mai 2008, doi: 10.1080/00207540601064773.
- [8] N. Cui, P. Kharel, et V. Gruev, « Augmented reality with Microsoft HoloLens holograms for near infrared fluorescence based image guided surgery », San Francisco, California, United States, févr. 2017, p. 100490I. doi: 10.1117/12.2251625.
- [9] W. S. Khor, B. Baker, K. Amin, A. Chan, K. Patel, et J. Wong, « Augmented and virtual reality in surgery—the digital surgical environment: applications, limitations and legal pitfalls », *Ann. Transl. Med.*, vol. 4, n° 23, p. 454-454, déc. 2016, doi: 10.21037/atm.2016.12.23.
- [10] M. E. C. Santos, A. Chen, T. Taketomi, G. Yamamoto, J. Miyazaki, et H. Kato, « Augmented Reality Learning Experiences: Survey of Prototype Design and Evaluation », *IEEE Trans. Learn. Technol.*, vol. 7, n° 1, p. 38-56, janv. 2014, doi: 10.1109/TLT.2013.37.
- [11] D.-S. Lee et J.-H. Han, « Micro-LED Technology for Display Applications », in *Advanced Display Technology: Next Generation Self-Emitting Displays*, I. B. Kang, C. W. Han, et J. K. Jeong, Éd. Singapore: Springer, 2021, p. 271-305. doi: 10.1007/978-981-33-6582-7\_12.
- [12] « Magic Leap, HoloLens, and Lumus Resolution “Shootout” (ML1 review part 3) », *KGOnTech*, 22 octobre 2018. <https://kgutttag.com/2018/10/22/magic-leap-hololens-and-lumus-resolution-shootout-ml1-review-part-3/>.
- [13] Z. Chen, S. Yan, et C. Danesh, « MicroLED technologies and applications: characteristics, fabrication, progress, and challenges », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 54, n° 12, p. 123001, janv. 2021, doi: 10.1088/1361-6463/abcfe4.
- [14] W. Y. Park, A. Phadke, et N. Shah, « Efficiency improvement opportunities for personal computer monitors: implications for market transformation programs », *Energy Effic.*, vol. 6, n° 3, p. 545-569, août 2013, doi: 10.1007/s12053-013-9191-0.
- [15] C. A. Hurni *et al.*, « Bulk GaN flip-chip violet light-emitting diodes with optimized efficiency for high-power operation », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, n° 3, p. 031101, janv. 2015, doi: 10.1063/1.4905873.
- [16] G. Tan, Y. Huang, M.-C. Li, S.-L. Lee, et S.-T. Wu, « High dynamic range liquid crystal displays with a mini-LED backlight », *Opt. Express*, vol. 26, n° 13, p. 16572, juin 2018, doi: 10.1364/OE.26.016572.
- [17] H.-W. Chen, J.-H. Lee, B.-Y. Lin, S. Chen, et S.-T. Wu, « Liquid crystal display and organic light-emitting diode display: present status and future perspectives », *Light Sci. Appl.*, vol. 7, n° 3, p. 17168-17168, mars 2018, doi: 10.1038/lsa.2017.168.
- [18] H. Chen, R. Zhu, M.-C. Li, S.-L. Lee, et S.-T. Wu, « Pixel-by-pixel local dimming for high-dynamic-range liquid crystal displays », *Opt. Express*, vol. 25, n° 3, p. 1973, févr. 2017, doi: 10.1364/OE.25.001973.

- [19] T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, et W. J. Feast, « Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly(3,4-ethylene dioxythiophene) hole injection layer », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, n° 12, p. 1679-1681, sept. 1999, doi: 10.1063/1.124789.
- [20] M. P. de Jong, L. J. van IJzendoorn, et M. J. A. de Voigt, « Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, n° 14, p. 2255-2257, oct. 2000, doi: 10.1063/1.1315344.
- [21] J.-S. Park, H. Chae, H. K. Chung, et S. I. Lee, « Thin film encapsulation for flexible AM-OLED: a review », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 26, n° 3, p. 034001, mars 2011, doi: 10.1088/0268-1242/26/3/034001.
- [22] C. F. Madigan, C. R. Hauf, L. D. Barkley, N. Harjee, E. Vronsky, et S. A. Van Slyke, « 30.2: Invited Paper : Advancements in Inkjet Printing for OLED Mass Production », *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, vol. 45, n° 1, p. 399-402, juin 2014, doi: 10.1002/j.2168-0159.2014.tb00108.x.
- [23] V. W. Lee, N. Twu, et I. Kymissis, « Micro-LED Technologies and Applications », *Inf. Disp.*, vol. 32, n° 6, p. 16-23, nov. 2016, doi: 10.1002/j.2637-496X.2016.tb00949.x.
- [24] M. S. Wong, S. Nakamura, et S. P. DenBaars, « Review—Progress in High Performance III-Nitride Micro-Light-Emitting Diodes », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 9, n° 1, p. 015012, 2020, doi: 10.1149/2.0302001JSS.
- [25] X. Zhou *et al.*, « Growth, transfer printing and colour conversion techniques towards full-colour micro-LED display », *Prog. Quantum Electron.*, vol. 71, p. 100263, mai 2020, doi: 10.1016/j.pquantelec.2020.100263.
- [26] S. K. Moore, « Microled displays expected in 2020: The last remaining hurdle is mastering mass production - [News] », *IEEE Spectr.*, vol. 56, n° 8, p. 8-9, août 2019, doi: 10.1109/MSPEC.2019.8784111.
- [27] « jb-display.com ». <https://www.jb-display.com/>
- [28] T. Jung, J. H. Choi, S. H. Jang, et S. J. Han, « 32-1: Invited Paper: Review of Micro-light-emitting-diode Technology for Micro-display Applications », *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, vol. 50, n° 1, p. 442-446, juin 2019, doi: 10.1002/sdtp.12951.
- [29] S. H. Oh *et al.*, « Semipolar III-nitride light-emitting diodes with negligible efficiency droop up to ~1 W », *Appl. Phys. Express*, vol. 9, n° 10, p. 102102, oct. 2016, doi: 10.7567/APEX.9.102102.
- [30] Y. Huang, G. Tan, F. Gou, M.-C. Li, S.-L. Lee, et S.-T. Wu, « Prospects and challenges of mini-LED and micro-LED displays », *J. Soc. Inf. Disp.*, vol. 27, n° 7, p. 387-401, juill. 2019, doi: 10.1002/jsid.760.
- [31] A. Kitai, Éd., *Materials for Solid State Lighting and Displays*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2017. doi: 10.1002/9781119140610.
- [32] « Homepage - Veeco ». <https://www.veeco.com/>.
- [33] D. M. Hansen et T. F. Kuech, « Epitaxial Technology for Integrated Circuit Manufacturing », in *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Elsevier, 2003, p. 641-652. doi: 10.1016/B0-12-227410-5/00232-5.
- [34] H. Fujikura, T. Yoshida, M. Shibata, et Y. Otoki, « Recent progress of high-quality GaN substrates by HVPE method », San Francisco, California, United States, févr. 2017, p. 1010403. doi: 10.1117/12.2257202.
- [35] R. D. Dupuis et P. D. Dapkus, « Room-temperature operation of Ga<sub>(1-x)</sub>Al<sub>x</sub>As/GaAs double-heterostructure lasers grown by metalorganic chemical vapor deposition », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 31, n° 7, p. 466-468, oct. 1977, doi: 10.1063/1.89743.
- [36] J. M. Dallesasse, N. El-Zein, N. Holonyak, K. C. Hsieh, R. D. Burnham, et R. D. Dupuis, « Environmental degradation of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As-GaAs quantum-well heterostructures », *J. Appl. Phys.*, vol. 68, n° 5, p. 2235-2238, sept. 1990, doi: 10.1063/1.346527.
- [37] M. Ikeda, Y. Mori, H. Sato, K. Kaneko, et N. Watanabe, « Room-temperature continuous-wave operation of an AlGaInP double heterostructure laser grown by atmospheric pressure metalorganic chemical vapor deposition », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, n° 10, p. 1027-1028, nov. 1985, doi: 10.1063/1.96366.



- [38] M. Ikeda, K. Nakano, Y. Mori, K. Kaneko, et N. Watanabe, « MOCVD growth of AlGaInP at atmospheric pressure using triethylmetals and phosphine », *J. Cryst. Growth*, vol. 77, n° 1-3, p. 380-385, sept. 1986, doi: 10.1016/0022-0248(86)90327-1.
- [39] S. Illek *et al.*, « Scalability of buried microreflector light-emitting diodes for high-current applications », San Jose, CA, juill. 2003, p. 18. doi: 10.1117/12.476550.
- [40] K. H. Huang *et al.*, « Twofold efficiency improvement in high performance AlGaInP light-emitting diodes in the 555–620 nm spectral region using a thick GaP window layer », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61, n° 9, p. 1045-1047, août 1992, doi: 10.1063/1.107711.
- [41] D. A. Vanderwater, I.-H. Tan, G. E. Hofler, D. C. Defever, et F. A. Kish, « High-brightness AlGaInP light emitting diodes », *Proc. IEEE*, vol. 85, n° 11, p. 1752-1764, nov. 1997, doi: 10.1109/5.649654.
- [42] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, et Y. Toyoda, « Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, n° 5, p. 353-355, févr. 1986, doi: 10.1063/1.96549.
- [43] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, et N. Iwasa, « Thermal Annealing Effects on P-Type Mg-Doped GaN Films », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31, n° Part 2, No. 2B, p. L139-L142, févr. 1992, doi: 10.1143/JJAP.31.L139.
- [44] S. D. Lester, F. A. Ponce, M. G. Craford, et D. A. Steigerwald, « High dislocation densities in high efficiency GaN-based light-emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, n° 10, p. 1249-1251, mars 1995, doi: 10.1063/1.113252.
- [45] S. F. Chichibu *et al.*, « Effective band gap inhomogeneity and piezoelectric field in InGaN/GaN multiquantum well structures », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, n° 14, p. 2006-2008, oct. 1998, doi: 10.1063/1.122350.
- [46] Abdullah. I. Alhassan *et al.*, « Development of high performance green c-plane III-nitride light-emitting diodes », *Opt. Express*, vol. 26, n° 5, p. 5591, mars 2018, doi: 10.1364/OE.26.005591.
- [47] S. Nakamura, M. Senoh, et T. Mukai, « High-power InGaN/GaN double-heterostructure violet light emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, n° 19, p. 2390-2392, mai 1993, doi: 10.1063/1.109374.
- [48] « AIXTRON – System Production with Attention to Detail. :: AIXTRON ». <https://www.aixtron.com/en>.
- [49] *Écrans micro-LED 2021-2031 : Technologie, Commercialisation, Opportunité, Marché et Joueurs*. 2021.. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.idtechex.com/fr/research-report/micro-led-displays-2021-2031-technology-commercialization-opportunity-market-and-players/808>
- [50] A. Bibl, J. A. Higginson, H. S. Law, et H.-H. Hu, « Micro led display », US20140299837A1, 9 octobre 2014. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US20140299837A1/en>
- [51] B. R. Tull *et al.*, « 26.2: Invited Paper : High Brightness, Emissive Microdisplay by Integration of III-V LEDs with Thin Film Silicon Transistors », *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, vol. 46, n° 1, p. 375-377, juin 2015, doi: 10.1002/sdtp.10256.
- [52] L. Zhang, F. Ou, W. C. Chong, Y. Chen, et Q. Li, « Wafer-scale monolithic hybrid integration of Si-based IC and III-V epi-layers-A mass manufacturable approach for active matrix micro-LED micro-displays: Active Matrix Micro-LED Micro Displays Made with Monolithic Hybrid Integration », *J. Soc. Inf. Disp.*, vol. 26, n° 3, p. 137-145, mars 2018, doi: 10.1002/jsid.649.
- [53] D.-C. Chen, Z.-G. Liu, Z.-H. Deng, C. Wang, Y.-G. Cao, et Q.-L. Liu, « Optimization of light efficacy and angular color uniformity by hybrid phosphor particle size for white light-emitting diode », *Rare Met.*, vol. 33, n° 3, p. 348-352, juin 2014, doi: 10.1007/s12598-013-0216-9.
- [54] P. Pust *et al.*, « Narrow-band red-emitting Sr[LiAl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>]:Eu<sup>2+</sup> as a next-generation LED-phosphor material », *Nat. Mater.*, vol. 13, n° 9, p. 891-896, sept. 2014, doi: 10.1038/nmat4012.
- [55] Z. Liu *et al.*, « Micro-light-emitting diodes with quantum dots in display technology », *Light Sci. Appl.*, vol. 9, n° 1, p. 83, déc. 2020, doi: 10.1038/s41377-020-0268-1.
- [56] I. B. Kang, C. W. Han, et J. K. Jeong, « Advanced Display Technology: Next Generation Self-Emitting Displays ». 2021.
- [57] J. Park *et al.*, « Soft, smart contact lenses with integrations of wireless circuits, glucose sensors, and displays », *Sci. Adv.*, vol. 4, n° 1, p. eaap9841, janv. 2018, doi: 10.1126/sciadv.aap9841.

- [58] J. He, R. G. Nuzzo, et J. A. Rogers, « Inorganic Materials and Assembly Techniques for Flexible and Stretchable Electronics », *Proc. IEEE*, vol. 103, n° 4, p. 619-632, avr. 2015, doi: 10.1109/JPROC.2015.2396991.
- [59] V. Poher *et al.*, « Micro-LED arrays: a tool for two-dimensional neuron stimulation », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 41, n° 9, p. 094014, mai 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/9/094014.
- [60] A. R. Lingley *et al.*, « A single-pixel wireless contact lens display », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 21, n° 12, p. 125014, déc. 2011, doi: 10.1088/0960-1317/21/12/125014.
- [61] A. T. Ping, A. C. Schmitz, I. Adesida, M. A. Khan, Q. Chen, et J. W. Yang, « Characterization of reactive ion etching-induced damage to n-GaN surfaces using schottky diodes », *J. Electron. Mater.*, vol. 26, n° 3, p. 266-271, mars 1997, doi: 10.1007/s11664-997-0162-0.
- [62] P. Tian *et al.*, « Size-dependent efficiency and efficiency droop of blue InGaN micro-light emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, n° 23, Art. n° 23, déc. 2012, doi: 10.1063/1.4769835.
- [63] F. Olivier, S. Tirano, L. Dupré, B. Aventurier, C. Largeton, et F. Templier, « Influence of size-reduction on the performances of GaN-based micro-LEDs for display application », *J. Lumin.*, vol. 191, p. 112-116, nov. 2017, doi: 10.1016/j.jlumin.2016.09.052.
- [64] F. Olivier, A. Daami, C. Licitra, et F. Templier, « Shockley-Read-Hall and Auger non-radiative recombination in GaN based LEDs: A size effect study », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, n° 2, Art. n° 2, juill. 2017, doi: 10.1063/1.4993741.
- [65] S. S. Konoplev, K. A. Bulashevich, et S. Yu. Karpov, « From Large-Size to Micro-LEDs: Scaling Trends Revealed by Modeling », *Phys. Status Solidi A*, vol. 215, n° 10, p. 1700508, mai 2018, doi: 10.1002/pssa.201700508.
- [66] C. Le Maoutl *et al.*, « Analysis of InGaN surfaces after chemical treatments and atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for  $\mu$ LED applications », in *Gallium Nitride Materials and Devices XV*, San Francisco, United States, févr. 2020, p. 46. doi: 10.1117/12.2544787.
- [67] P. Royo, R. P. Stanley, M. Ilegems, K. Streubel, et K. H. Gulden, « Experimental determination of the internal quantum efficiency of AlGaInP microcavity light-emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, vol. 91, n° 5, Art. n° 5, mars 2002, doi: 10.1063/1.1433938.
- [68] J.-T. Oh *et al.*, « Light output performance of red AlGaInP-based light emitting diodes with different chip geometries and structures », *Opt. Express*, vol. 26, n° 9, Art. n° 9, avr. 2018, doi: 10.1364/OE.26.011194.
- [69] M. S. Wong *et al.*, « Improved performance of AlGaInP red micro-light-emitting diodes with sidewall treatments », *Opt. Express*, vol. 28, n° 4, Art. n° 4, févr. 2020, doi: 10.1364/OE.384127.
- [70] R. T. Ley *et al.*, « Revealing the importance of light extraction efficiency in InGaN/GaN microLEDs via chemical treatment and dielectric passivation », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 116, n° 25, p. 251104, juin 2020, doi: 10.1063/5.0011651.
- [71] H. W. Choi, C. W. Jeon, M. D. Dawson, P. R. Edwards, et R. W. Martin, « Fabrication and performance of parallel-addressed InGaN micro-LED arrays », *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 15, n° 4, p. 510-512, avr. 2003, doi: 10.1109/LPT.2003.809257.
- [72] E. F. Schubert, *Light-emitting diodes*, 2nd ed. Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 2006.
- [73] E. F. Schubert, *Light-emitting diodes*, 2nd ed. Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 2006.
- [74] F. Calle *et al.*, « Analysis of the Visible and UV Electroluminescence in Homojunction GaN LED's », *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, vol. 3, p. e24, 1998, doi: 10.1557/S109257830000096X.
- [75] J. Verma, S. M. Islam, A. Verma, V. Protasenko, et D. Jena, « Nitride LEDs based on quantum wells and quantum dots », in *Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs)*, Elsevier, 2018, p. 377-413. doi: 10.1016/B978-0-08-101942-9.00011-3.
- [76] J. van de Ven, W. J. A. M. Hartmann, et L. J. Giling, « Photoluminescence studies of defects and impurities in annealed GaAs », *J. Appl. Phys.*, vol. 60, n° 10, p. 3735-3745, nov. 1986, doi: 10.1063/1.337584.
- [77] Y. Chen, C. Tsai, et Y. Chang, « Photoluminescence study of hydrogen passivation in GaAs and AlGaAs by the photochemical vapor deposition system », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, n° 1, p. 70-72, juill. 1990, doi: 10.1063/1.103581.

- [78] J. Yu *et al.*, « Investigations of Sidewall Passivation Technology on the Optical Performance for Smaller Size GaN-Based Micro-LEDs », *Crystals*, vol. 11, n° 4, p. 403, avr. 2021, doi: 10.3390/cryst11040403.
- [79] B. Lu *et al.*, « Study on Optical Properties and Internal Quantum Efficiency Measurement of GaN-based Green LEDs », *Appl. Sci.*, vol. 9, n° 3, Art. n° 3, janv. 2019, doi: 10.3390/app9030383.
- [80] T. Kohno *et al.*, « Internal Quantum Efficiency and Nonradiative Recombination Rate in InGaN-Based Near-Ultraviolet Light-Emitting Diodes », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, p. 072102, juin 2012, doi: 10.1143/JJAP.51.072102.
- [81] R. Liu, R. Schaller, C. Q. Chen, et C. Bayram, « High Internal Quantum Efficiency Ultraviolet Emission from Phase-Transition Cubic GaN Integrated on Nanopatterned Si(100) », *ACS Photonics*, vol. 5, n° 3, p. 955-963, mars 2018, doi: 10.1021/acsp Photonics.7b01231.
- [82] S. Karpov, « ABC-model for interpretation of internal quantum efficiency and its droop in III-nitride LEDs: a review », *Opt. Quantum Electron.*, vol. 47, n° 6, p. 1293-1303, juin 2015, doi: 10.1007/s11082-014-0042-9.
- [83] P. Henning, S. Sidikejiang, P. Horenburg, H. Bremers, U. Rossow, et A. Hangleiter, « Unity quantum efficiency in III-nitride quantum wells at low temperature: Experimental verification by time-resolved photoluminescence », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 119, n° 1, p. 011106, juill. 2021, doi: 10.1063/5.0055368.
- [84] S. Okur *et al.*, « Internal quantum efficiency and carrier dynamics in semipolar (20<span style="text-decoration: overline">21</span>) InGaN/GaN light-emitting diodes », *Opt. Express*, vol. 25, n° 3, p. 2178, févr. 2017, doi: 10.1364/OE.25.002178.
- [85] J.-T. Oh *et al.*, « Light output performance of red AlGaInP-based light emitting diodes with different chip geometries and structures », *Opt. Express*, vol. 26, n° 9, Art. n° 9, avr. 2018, doi: 10.1364/OE.26.011194.
- [86] T. Suzuki *et al.*, « Band-Gap Energy Anomaly and Sublattice Ordering in GaInP and AlGaInP Grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 27, n° Part 1, No. 11, p. 2098-2106, nov. 1988, doi: 10.1143/JJAP.27.2098.
- [87] D. M. Follstaedt, R. P. Schneider, et E. D. Jones, « Microstructures of (In,Ga)P alloys grown on GaAs by metalorganic vapor-phase epitaxy », *J. Appl. Phys.*, vol. 77, n° 7, p. 3077-3087, avr. 1995, doi: 10.1063/1.358659.
- [88] M. C. DeLong *et al.*, « Photoluminescence, photoluminescence excitation, and resonant Raman spectroscopy of disordered and ordered Ga<sub>0.52</sub>In<sub>0.48</sub>P », *J. Appl. Phys.*, vol. 73, n° 10, p. 5163-5172, mai 1993, doi: 10.1063/1.353792.
- [89] P. Ernst *et al.*, « Magnetoluminescence study on the effective mass anisotropy of CuPtB-ordered GaInP<sub>2</sub> alloys », *J. Appl. Phys.*, vol. 81, n° 6, p. 2814-2817, mars 1997, doi: 10.1063/1.363938.
- [90] Y. Nishikawa, M. Ishikawa, Y. Tsubura, et Y. Kokubun, « Effects of Zn Electrical Activity on Band Gap Energy in Zn-Doped InGaAlP Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition », présenté à 1989 Conference on Solid State Devices and Materials, Nippon Toshi Center, Tokyo, Japan, 1989. doi: 10.7567/SSDM.1989.C-4-2.
- [91] J.-R. Dong, X.-H. Zhang, S.-J. Chua, Y.-J. Wang, et H.-R. Yuan, « Photoluminescence of compressively strained AlGaInP/GaInP quantum well structures grown by MOCVD », *J. Cryst. Growth*, vol. 266, n° 4, Art. n° 4, juin 2004, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2004.02.109.
- [92] C. A. Hernández-Gutiérrez *et al.*, « Study of the heavily p-type doping of cubic GaN with Mg », *Sci. Rep.*, vol. 10, n° 1, p. 16858, déc. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-73872-w.
- [93] G. B. Stringfellow, « Chapter 1 Materials Issues in High-Brightness Light-Emitting Diodes », in *Semiconductors and Semimetals*, vol. 48, Elsevier, 1997, p. 1-45. doi: 10.1016/S0080-8784(08)62402-3.
- [94] C. H. Chen, S. A. Stockman, M. J. Peanasky, et C. P. Kuo, « Chapter 4 OMVPE Growth of AlGaInP for High-Efficiency Visible Light-Emitting Diodes », in *Semiconductors and Semimetals*, vol. 48, Elsevier, 1997, p. 97-148. doi: 10.1016/S0080-8784(08)62405-9.
- [95] X. H. Zhang, S. J. Chua, et W. J. Fan, « Band offsets at GaInP/AlGaInP(001) heterostructures lattice matched to GaAs », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, n° 8, p. 1098-1100, août 1998, doi: 10.1063/1.122096.

- [96] X. H. Zhang, S. J. Chua, et W. J. Fan, « Band offsets at GaInP/AlGaInP(001) heterostructures lattice matched to GaAs », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, n° 8, p. 1098-1100, août 1998, doi: 10.1063/1.122096.
- [97] N. Xiang, A. Tukiainen, J. Dekker, J. Likonen, et M. Pessa, « Oxygen-related deep level defects in solid-source MBE grown GaInP », *J. Cryst. Growth*, vol. 227-228, p. 244-248, juill. 2001, doi: 10.1016/S0022-0248(01)00691-1.
- [98] M. Kondo, N. Okada, K. Domen, K. Sugiura, C. Anayama, et T. Tanahashi, « Origin of nonradiative recombination centers in AlGaInP grown by metalorganic vapor phase epitaxy », *J. Electron. Mater.*, vol. 23, n° 3, p. 355-358, mars 1994, doi: 10.1007/BF03296064.
- [99] R. Diehl, Éd., *High-Power Diode Lasers: Fundamentals, Technology, Applications: With Contributions by Numerous Experts*, vol. 78. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000. doi: 10.1007/3-540-47852-3.
- [100] I. Yoshida, T. Katsuyama, et H. Hayashi, « Improvement of photoluminescence characteristics of AlGaInP double hetero-structures grown by OMVPE », *J. Cryst. Growth*, vol. 115, n° 1-4, p. 533-537, déc. 1991, doi: 10.1016/0022-0248(91)90800-K.
- [101] C.-H. Han et E.-S. Kim, « Study of Self-Limiting Etching Behavior in Wet Isotropic Etching of Silicon », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, n° Part 1, No. 12B, p. 6939-6941, déc. 1998, doi: 10.1143/JJAP.37.6939.
- [102] J. W. Coburn et H. F. Winters, « Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry—An important effect in plasma etching », *J. Appl. Phys.*, vol. 50, n° 5, p. 3189-3196, mai 1979, doi: 10.1063/1.326355.
- [103] D. G. Yu, « Role of defect diffusion in the InP damage profile », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 15, n° 6, p. 2672, nov. 1997, doi: 10.1116/1.589706.
- [104] K. F. Schuegraf et C. Hu, « Reliability of thin SiO<sub>2</sub> », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 9, n° 5, p. 989-1004, mai 1994, doi: 10.1088/0268-1242/9/5/002.
- [105] J. H. Choi, J.-H. Yang, J.-E. Pi, C.-Y. Hwang, H.-O. Kim, et C.-S. Hwang, « Origin of the dry etch damage in the short-channel oxide thin-film transistors for high resolution display application », *Thin Solid Films*, vol. 674, p. 71-75, mars 2019, doi: 10.1016/j.tsf.2019.02.008.
- [106] L. Zhou, B. Bo, X. Yan, C. Wang, Y. Chi, et X. Yang, « Brief Review of Surface Passivation on III-V Semiconductor », *Crystals*, vol. 8, n° 5, Art. n° 5, mai 2018, doi: 10.3390/cryst8050226.
- [107] F. H. Pollak, « Contactless electromodulation investigations of surface/interface electric fields in semiconductor microstructures », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 11, n° 4, p. 1710, juill. 1993, doi: 10.1116/1.586510.
- [108] B. O. Jung *et al.*, « Enhancement in external quantum efficiency of AlGaInP red  $\mu$ -LED using chemical solution treatment process », *Sci. Rep.*, vol. 11, n° 1, p. 4535, déc. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-83933-3.
- [109] J. Hommel, « Investigations of dry etching in AlGaInP/GaInP using CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/Ar reactive ion etching and Ar ion beam etching », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 9, n° 6, p. 3526, nov. 1991, doi: 10.1116/1.585837.
- [110] K. K. Ko, « Evaluation of surface damage on GaAs etched with an electron cyclotron resonance source », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 12, n° 6, Art. n° 6, nov. 1994, doi: 10.1116/1.587517.
- [111] E. M. Clausen, « Nonradiative damage measured by cathodoluminescence in etched multiple quantum well GaAs/AlGaAs quantum dots », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 7, n° 6, p. 2011, nov. 1989, doi: 10.1116/1.584668.
- [112] M. Rahman, « Channeling and diffusion in dry-etch damage », *J. Appl. Phys.*, vol. 82, n° 5, p. 2215-2224, sept. 1997, doi: 10.1063/1.366028.
- [113] R. Cheung *et al.*, « Reactive ion etching induced damage in GaAs and Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As using SiCl<sub>4</sub> », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 7, n° 9, p. 1189-1198, sept. 1992, doi: 10.1088/0268-1242/7/9/008.
- [114] M. Rahman, N. P. Johnson, M. A. Foad, A. R. Long, M. C. Holland, et C. D. W. Wilkinson, « Model for conductance in dry-etch damaged *n*-GaAs structures », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61, n° 19, p. 2335-2337, nov. 1992, doi: 10.1063/1.108235.

- [115] D. L. Green, « Characterization of low energy ion-induced damage using the multiple quantum well probe technique with an intervening superlattice », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 11, n° 6, p. 2249, nov. 1993, doi: 10.1116/1.586466.
- [116] J.-P. Landesman *et al.*, « Mechanical stress in InP and GaAs ridges formed by reactive ion etching », *J. Appl. Phys.*, vol. 128, n° 22, p. 225705, déc. 2020, doi: 10.1063/5.0032838.
- [117] R. J. Davis, « Steady-state damage profiles due to reactive ion etching and ion-assisted etching », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 13, n° 2, p. 242, mars 1995, doi: 10.1116/1.588358.
- [118] E. L. Hu, « Low-energy ion damage in semiconductors: A progress report », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 14, n° 6, p. 3632, nov. 1996, doi: 10.1116/1.588739.
- [119] J. C. Bourgoin, H. J. von Bardeleben, et D. Stiévenard, « Native defects in gallium arsenide », *J. Appl. Phys.*, vol. 64, n° 9, p. R65-R92, nov. 1988, doi: 10.1063/1.341206.
- [120] C. Y. Liu, S. Yuan, J. R. Dong, et S. J. Chua, « Temperature dependence of photoluminescence intensity from AlGaInP/GaInP multi-quantum well laser structures », *J. Cryst. Growth*, vol. 268, n° 3-4, Art. n° 3-4, août 2004, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2004.04.067.
- [121] B. Sun *et al.*, « Shape designing for light extraction enhancement bulk-GaN light-emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, vol. 113, n° 24, p. 243104, juin 2013, doi: 10.1063/1.4812464.
- [122] C. Z. Kim, J. H. Choi, K.-M. Song, C. S. Shin, C. G. Ko, et H. Kim, « Optical investigation of GaInP-AlGaInP quantum-well layers for high-power red laser diodes », *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 62, n° 9, p. 1301-1306, mai 2013, doi: 10.3938/jkps.62.1301.
- [123] A. P. Morrison *et al.*, « Photoluminescence investigation of the carrier confining properties of multiquantum barriers », *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 33, n° 8, Art. n° 8, août 1997, doi: 10.1109/3.605556.
- [124] E. M. Daly, T. J. Glynn, J. D. Lambkin, L. Considine, et S. Walsh, « Behavior of In<sub>0.48</sub>Ga<sub>0.52</sub>P/(Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>)<sub>0.52</sub>In<sub>0.48</sub>P quantum-well luminescence as a function of temperature », *Phys. Rev. B*, vol. 52, n° 7, p. 4696-4699, août 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.52.4696.
- [125] Y. Fang *et al.*, « Investigation of temperature-dependent photoluminescence in multi-quantum wells », *Sci. Rep.*, vol. 5, n° 1, Art. n° 1, oct. 2015, doi: 10.1038/srep12718.
- [126] P. Michler, A. Hangleiter, M. Moser, M. Geiger, et F. Scholz, « Influence of barrier height on carrier lifetime in Ga<sub>1-y</sub>In<sub>y</sub>P/(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>1-y</sub>In<sub>y</sub>P single quantum wells », *Phys. Rev. B*, vol. 46, n° 11, p. 7280-7283, sept. 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.46.7280.
- [127] C. Y. Liu, S. F. Yoon, J. H. Teng, J. R. Dong, et S. J. Chua, « Temperature and injection current dependent electroluminescence study of GaInP/AlGaInP quantum well laser diode grown using tertiarybutylarsine and tertiarybutylphosphine », *Appl. Phys. A*, vol. 91, n° 3, p. 435-439, juin 2008, doi: 10.1007/s00339-008-4419-0.
- [128] C. Y. Liu, S. F. Yoon, J. H. Teng, J. R. Dong, et S. J. Chua, « Temperature and injection current dependent electroluminescence study of GaInP/AlGaInP quantum well laser diode grown using tertiarybutylarsine and tertiarybutylphosphine », *Appl. Phys. A*, vol. 91, n° 3, Art. n° 3, juin 2008, doi: 10.1007/s00339-008-4419-0.
- [129] J. Dekker *et al.*, « Annealing of the deep recombination center in GaInP/AlGaInP quantum wells grown by solid-source molecular beam epitaxy », *J. Appl. Phys.*, vol. 86, n° 7, Art. n° 7, oct. 1999, doi: 10.1063/1.371283.
- [130] T. Onishi *et al.*, « Doping level and type of GaInP saturable absorbing layers for realizing pulsating 650-nm-band AlGaInP laser diodes », *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 10, n° 10, Art. n° 10, oct. 1998, doi: 10.1109/68.720263.
- [131] S. Yu *et al.*, « Influence of GaInP ordering on the performance of GaInP solar cells », *J. Semicond.*, vol. 37, n° 7, Art. n° 7, juill. 2016, doi: 10.1088/1674-4926/37/7/073001.
- [132] L. Gagliano *et al.*, « Efficient Green Emission from Wurtzite Al<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P Nanowires », *Nano Lett.*, vol. 18, n° 6, Art. n° 6, juin 2018, doi: 10.1021/acs.nanolett.8b00621.
- [133] D. Drouin, A. R. Couture, et R. Gauvin, « "Casino V2.0: An Advance Simulation Tool for Scanning Electron Microscope Users" », *Microsc. Microanal.*, vol. 7, n° S2, p. 684-685, août 2001, doi: 10.1017/S1431927600029494.
- [134] J. S. Cheong, A. N. A. P. Baharuddin, J. S. Ng, A. B. Krysa, et J. P. R. David, « Absorption coefficients in AlGaInP lattice-matched to GaAs », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 164, p. 28-31, mai 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2017.01.042.

- [135] S. Dadgostar, C. Belloso Casuso, O. Martínez, M. Hinojosa, I. García, et J. Jiménez, « A Cathodoluminescence Study on the Diffusion Length in AlGaInP/InGaP/AlInP Solar Cell Heterostructures », *J. Electron. Mater.*, vol. 49, n° 9, p. 5184-5189, sept. 2020, doi: 10.1007/s11664-020-08176-w.
- [136] « Electrical properties of Gallium Arsenide (GaAs) ». <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaAs/electric.html>.
- [137] M. Boroditsky *et al.*, « Surface recombination measurements on III–V candidate materials for nanostructure light-emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, vol. 87, n° 7, Art. n° 7, avr. 2000, doi: 10.1063/1.372372.
- [138] E. M. Daly, T. J. Glynn, J. D. Lambkin, L. Considine, et S. Walsh, « Behavior of In<sub>0.48</sub>Ga<sub>0.52</sub>P/(Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>)<sub>0.52</sub>In<sub>0.48</sub>P quantum-well luminescence as a function of temperature », *Phys. Rev. B*, vol. 52, n° 7, Art. n° 7, août 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.52.4696.
- [139] W. Bao, Z. Su, C. Zheng, J. Ning, et S. Xu, « Carrier Localization Effects in InGaN/GaN Multiple-Quantum-Wells LED Nanowires: Luminescence Quantum Efficiency Improvement and “Negative” Thermal Activation Energy », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, p. 34545, oct. 2016, doi: 10.1038/srep34545.
- [140] A. Yadav *et al.*, « AlGaInP red-emitting light emitting diode under extremely high pulsed pumping », San Francisco, California, United States, mars 2016, p. 97681K. doi: 10.1117/12.2213344.
- [141] G. Liu, B. R. Tuttle, et S. Dhar, « Silicon carbide: A unique platform for metal-oxide-semiconductor physics », *Appl. Phys. Rev.*, vol. 2, n° 2, p. 021307, juin 2015, doi: 10.1063/1.4922748.
- [142] Y. Boussadi *et al.*, « Characterization of micro-pixelated InGaP/AlGaInP quantum well structures », in *Light-Emitting Devices, Materials, and Applications XXIV*, San Francisco, United States, févr. 2020, p. 70. doi: 10.1117/12.2544350.
- [143] Y. Boussadi *et al.*, « Investigation of sidewall damage induced by reactive ion etching on AlGaInP MESA for micro-LED application », *J. Lumin.*, vol. 234, p. 117937, juin 2021, doi: 10.1016/j.jlumin.2021.117937.
- [144] T. J. Collins, « ImageJ for microscopy », *BioTechniques*, vol. 43, n° 1S, p. S25-S30, juill. 2007, doi: 10.2144/000112517.
- [145] Jae-Hyun Ryou *et al.*, « Control of Quantum-Confined Stark Effect in InGaN-Based Quantum Wells », *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 15, n° 4, p. 1080-1091, juill. 2009, doi: 10.1109/JSTQE.2009.2014170.
- [146] A. Henkel, S. L. Delage, M. A. di Forte-Poisson, H. Blanck, et H. L. Hartnagel, « Boron Implantation into  $GaAs / Ga_{0.5}In_{0.5}P$  Heterostructures », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, n° Part 1, No. 1A, Art. n° Part 1, No. 1A, janv. 1997, doi: 10.1143/JJAP.36.175.
- [147] J. P. Landesman *et al.*, « Evidence of chlorine ion penetration in InP/InAsP quantum well structures during dry etching processes and effects of induced-defects on the electronic and structural behaviour », *Microelectron. Reliab.*, vol. 55, n° 9-10, Art. n° 9-10, août 2015, doi: 10.1016/j.microrel.2015.07.029.
- [148] A. Tukiainen, J. Likonen, L. Toikkanen, et T. Leinonen, « Unintentional boron contamination of MBE-grown GaInP/AlGaInP quantum wells », *J. Cryst. Growth*, vol. 425, p. 60-63, sept. 2015, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2015.02.048.
- [149] M. S. Wong *et al.*, « Size-independent peak efficiency of III-nitride micro-light-emitting-diodes using chemical treatment and sidewall passivation », *Appl. Phys. Express*, vol. 12, n° 9, Art. n° 9, sept. 2019, doi: 10.7567/1882-0786/ab3949.
- [150] J. K. Kim et J.-L. Lee, « Effect of Surface Treatment on Schottky Barrier Height of p-Type GaN », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, n° 3, p. G209, 2003, doi: 10.1149/1.1544637.
- [151] E. Yablonovitch, C. J. Sandroff, R. Bhat, et T. Gmitter, « Nearly ideal electronic properties of sulfide coated GaAs surfaces », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, n° 6, p. 439-441, août 1987, doi: 10.1063/1.98415.
- [152] C. J. Sandroff, M. S. Hegde, L. A. Farrow, C. C. Chang, et J. P. Harbison, « Electronic passivation of GaAs surfaces through the formation of arsenic—sulfur bonds », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 54, n° 4, p. 362-364, janv. 1989, doi: 10.1063/1.101451.

- [153] C.-D. Tsai et C.-T. Lee, « Passivation mechanism analysis of sulfur-passivated InGaP surfaces using x-ray photoelectron spectroscopy », *J. Appl. Phys.*, vol. 87, n° 9, Art. n° 9, mai 2000, doi: 10.1063/1.373057.
- [154] C.-T. Lee, M.-H. Lan, et C.-D. Tsai, « Improved performances of InGaP Schottky contact with Ti/Pt/Au metals and MSM photodetectors by (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> treatment », *Solid-State Electron.*, vol. 41, n° 11, p. 1715-1719, nov. 1997, doi: 10.1016/S0038-1101(97)00159-7.
- [155] Y. K. Su, H. C. Wang, C. L. Lin, W. B. Chen, et S. M. Chen, « Improvement of AlGaInP light emitting diode by sulfide passivation », *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 15, n° 10, Art. n° 10, oct. 2003, doi: 10.1109/LPT.2003.818064.
- [156] M.-J. Jeng, Y.-H. Chang, L.-B. Chang, M.-J. Huang, et J.-C. Lin, « Effective Suppression of Surface Recombination of AlGaInP Light-Emitting Diodes by Sulfur Passivation », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, n° No. 4, Art. n° No. 4, mars 2007, doi: 10.1143/JJAP.46.L291.
- [157] D.-M. Geum *et al.*, « Strategy toward the fabrication of ultrahigh-resolution micro-LED displays by bonding-interface-engineered vertical stacking and surface passivation », *Nanoscale*, p. 10.1039/C9NR04423J, 2019, doi: 10.1039/C9NR04423J.
- [158] Y.-C. Leem *et al.*, « Enhancement of Optical Output Power of Light-Emitting Diodes with Photonic Crystals in InGaN/GaN Multiple Quantum Wells by Sulfide Passivation », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 3, n° 8, p. Q153-Q156, 2014, doi: 10.1149/2.0021408jss.
- [159] S. Han *et al.*, « AlGaInP-based Micro-LED array with enhanced optoelectrical properties », *Opt. Mater.*, vol. 114, p. 110860, avr. 2021, doi: 10.1016/j.optmat.2021.110860.
- [160] M.-G. Kang et H.-H. Park, « Surface preparation and effective contact formation for GaAs surface », *Vacuum*, vol. 67, n° 1, p. 91-100, sept. 2002, doi: 10.1016/S0042-207X(02)00202-6.
- [161] K. Li, K. W. Ng, T.-T. D. Tran, H. Sun, F. Lu, et C. J. Chang-Hasnain, « Wurtzite-Phased InP Micropillars Grown on Silicon with Low Surface Recombination Velocity », *Nano Lett.*, vol. 15, n° 11, p. 7189-7198, nov. 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b02869.
- [162] X. Li *et al.*, « Impact of active layer design on InGaN radiative recombination coefficient and LED performance », *J. Appl. Phys.*, vol. 111, n° 6, p. 063112, mars 2012, doi: 10.1063/1.3699199.
- [163] Y. Narukawa, S. Saijou, Y. Kawakami, S. Fujita, T. Mukai, et S. Nakamura, « Radiative and nonradiative recombination processes in ultraviolet light-emitting diode composed of an In<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N active layer », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, n° 4, p. 558-560, janv. 1999, doi: 10.1063/1.123144.
- [164] C. L. maoult, « Etude et optimisation de l'étape de passivation des  $\mu$ LED bleues GaN-InGaN », <http://www.theses.fr>, 5 novembre 2021. <http://www.theses.fr/s202465>.
- [165] C. P. Kuo, R. M. Fletcher, T. D. Osentowski, M. C. Lardizabal, M. G. Craford, et V. M. Robbins, « High performance AlGaInP visible light-emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, n° 27, p. 2937-2939, déc. 1990, doi: 10.1063/1.103736.
- [166] Y.-X. Chen, G.-D. Shen, Y.-X. Zhu, W.-L. Guo, et J.-J. Li, « Efficiency-enhanced AlGaInP Light-Emitting Diodes with Thin Window Layers and Coupled Distributed Bragg Reflectors », *Chin. Phys. Lett.*, vol. 28, n° 6, p. 067806, juin 2011, doi: 10.1088/0256-307X/28/6/067806.
- [167] M. R. Krames *et al.*, « High-power truncated-inverted-pyramid (Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P/GaP light-emitting diodes exhibiting >50% external quantum efficiency », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, n° 16, p. 2365-2367, oct. 1999, doi: 10.1063/1.125016.
- [168] M.-C. Tseng *et al.*, « P-side-up thin-film AlGaInP-based light emitting diodes with direct ohmic contact of an ITO layer with a GaP window layer », *Opt. Express*, vol. 22, n° S7, p. A1862, déc. 2014, doi: 10.1364/OE.22.0A1862.
- [169] Y. J. Lee *et al.*, « Increasing the extraction efficiency of AlGaInP LEDs via n-side surface roughening », *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 17, n° 11, p. 2289-2291, nov. 2005, doi: 10.1109/LPT.2005.858153.
- [170] X. Tang *et al.*, « Enhanced light extraction from AlGaInP-based red light-emitting diodes with photonic crystals », *Opt. Express*, vol. 29, n° 4, p. 5993, févr. 2021, doi: 10.1364/OE.418944.
- [171] A. Ndiaye *et al.*, « Enhanced light-extraction efficiency and emission directivity in compact photonic-crystal based AlGaInP thin-films for color conversion applications », *Opt. Express*, vol. 29, n° 22, p. 35965-35979, oct. 2021, doi: 10.1364/OE.441116.
- [172] A. Ndiaye *et al.*, « Enhanced conversion efficiency and tailored radiation patterns assisted by photonic-crystal light-extractors in compact MQW based color-converters for  $\mu$ LED

- applications », in *Light-Emitting Devices, Materials, and Applications XXVI*, San Francisco, United States, mars 2022, p. 37. doi: 10.1117/12.2608502.
- [173] O. Kwon, J. Boeckl, M. L. Lee, A. J. Pitera, E. A. Fitzgerald, et S. A. Ringel, « Growth and properties of AlGaInP resonant cavity light emitting diodes on GeSiGeSi substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 97, n° 3, p. 034504, févr. 2005, doi: 10.1063/1.1835539.
- [174] S. X. Jin, J. Li, J. Z. Li, J. Y. Lin, et H. X. Jiang, « GaN microdisk light emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, n° 5, p. 631-633, janv. 2000, doi: 10.1063/1.125841.
- [175] Z. Gong *et al.*, « Size-dependent light output, spectral shift, and self-heating of 400 nm InGaN light-emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, vol. 107, n° 1, p. 013103, janv. 2010, doi: 10.1063/1.3276156.
- [176] R. Vaxenburg, E. Lifshitz, et A. L. Efros, « Suppression of Auger-stimulated efficiency droop in nitride-based light emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n° 3, p. 031120, janv. 2013, doi: 10.1063/1.4789364.
- [177] H.-Y. Ryu et J.-I. Shim, « Effect of current spreading on the efficiency droop of InGaN light-emitting diodes », *Opt. Express*, vol. 19, n° 4, p. 2886, févr. 2011, doi: 10.1364/OE.19.002886.
- [178] J. Piprek, F. Römer, et B. Witzigmann, « On the uncertainty of the Auger recombination coefficient extracted from InGaN/GaN light-emitting diode efficiency droop measurements », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, n° 10, p. 101101, mars 2015, doi: 10.1063/1.4914833.
- [179] J. Kou *et al.*, « Impact of the surface recombination on InGaN/GaN-based blue micro-light emitting diodes », *Opt. Express*, vol. 27, n° 12, Art. n° 12, juin 2019, doi: 10.1364/OE.27.00A643.
- [180] S. Han *et al.*, « AlGaInP-based Micro-LED array with enhanced optoelectrical properties », *Opt. Mater.*, vol. 114, p. 110860, avr. 2021, doi: 10.1016/j.optmat.2021.110860.
- [181] H.-H. Huang *et al.*, « Investigation on reliability of red micro-light emitting diodes with atomic layer deposition passivation layers », *Opt. Express*, vol. 28, n° 25, p. 38184, déc. 2020, doi: 10.1364/OE.411591.
- [182] D.-H. Lee, T.-Y. Seong, et H. Amano, « Stable electrical performance of AlGaInP-based red micro-light emitting diode by controlling interfacial morphologies of metal contacts », *J. Alloys Compd.*, vol. 872, p. 159629, août 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159629.
- [183] D.-H. Lee, S.-Y. Lee, J.-I. Shim, T.-Y. Seong, et H. Amano, « Effects of Current, Temperature, and Chip Size on the Performance of AlGaInP-Based Red Micro-Light-Emitting Diodes with Different Contact Schemes », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 10, n° 9, p. 095001, sept. 2021, doi: 10.1149/2162-8777/ac2029.
- [184] Y. Zhao *et al.*, « 2000 PPI silicon-based AlGaInP red micro-LED arrays fabricated via wafer bonding and epilayer lift-off », *Opt. Express*, vol. 29, n° 13, p. 20217, juin 2021, doi: 10.1364/OE.428482.
- [185] J. Rarity et C. Weisbuch, *Microcavities and Photonic Bandgaps: Physics and Applications*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1996.. [En ligne]. Disponible sur: <https://doi.org/10.1007/978-94-009-0313-5>
- [186] E. F. Schubert *et al.*, « Highly Efficient Light-Emitting Diodes with Microcavities », *Science*, vol. 265, n° 5174, p. 943-945, août 1994, doi: 10.1126/science.265.5174.943.
- [187] E. F. Schubert, Y. -H. Wang, A. Y. Cho, L. -W. Tu, et G. J. Zydzik, « Resonant cavity light-emitting diode », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, n° 8, p. 921-923, févr. 1992, doi: 10.1063/1.106489.
- [188] P. Royo, R. P. Stanley, et M. Ilegems, « Planar dielectric microcavity light-emitting diodes: Analytical analysis of the extraction efficiency », *J. Appl. Phys.*, vol. 90, n° 1, p. 283-293, juill. 2001, doi: 10.1063/1.1372366.
- [189] Y. D. Sibirnovsky *et al.*, « Temperature dependence of photoluminescence of GaAs/AlGaAs quantum rings », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 643, p. 012073, nov. 2015, doi: 10.1088/1742-6596/643/1/012073.
- [190] P. A. Alvi, S. Gupta, M. J. Siddiqui, G. Sharma, et S. Dalela, « Modeling and simulation of GaN/Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>N new multilayer nano-heterostructure », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, n° 10, p. 2431-2435, mai 2010, doi: 10.1016/j.physb.2010.03.002.
- [191] R. J. Shul *et al.*, « Inductively coupled plasma-induced etch damage of GaN p-n junctions », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 18, n° 4, p. 1139-1143, juill. 2000, doi: 10.1116/1.582313.





- [211] K. Cherkaoui *et al.*, « Defect study of GaInP/GaAs based heterojunction bipolar transistor emitter layer », *J. Appl. Phys.*, vol. 92, n° 5, Art. n° 5, sept. 2002, doi: 10.1063/1.1500417.
- [212] K. Domen, M. Kondo, et T. Tanahashi, « Influence of strain on interfacial recombination in AlGaInP/GaInP double heterostructures », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, n° 26, Art. n° 26, juin 1994, doi: 10.1063/1.111226.
- [213] A. Y. Polyakov *et al.*, « Conduction band offsets in InGaAlP/InGaP heterojunctions as measured by DLTS », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 39, n° 2, p. 79-81, juin 1996, doi: 10.1016/0921-5107(95)01443-8.
- [214] S. F. Yoon, P. Y. Lui, et H. Q. Zheng, « Characterization of Ga<sub>0.52</sub>In<sub>0.48</sub>P/GaAs single quantum well structures grown by solid source molecular beam epitaxy using deep level transient spectroscopy », *J. Cryst. Growth*, vol. 212, n° 1, p. 49-55, janv. 2000, doi: 10.1016/S0022-0248(00)00020-8.
- [215] D. S. Kim *et al.*, « Defect engineering for 650nm high-power AlGaInP laser diodes », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 376-377, p. 610-613, avr. 2006, doi: 10.1016/j.physb.2005.12.154.
- [216] S. D. Kwon, H. K. Kwon, B. Choe, H. Lim, et J. Y. Lee, « Investigation of electrical properties and stability of Schottky contacts on (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Sx-treated n- and p-type In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>P », *J. Appl. Phys.*, vol. 78, n° 4, p. 2482-2488, août 1995, doi: 10.1063/1.360102.
- [217] V. Boureau et D. Cooper, « Highly spatially resolved mapping of the piezoelectric potentials in InGaN quantum well structures by off-axis electron holography », *J. Appl. Phys.*, vol. 128, n° 15, p. 155704, oct. 2020, doi: 10.1063/5.0020717.
- [218] D. Cooper *et al.*, « Mapping of the electrostatic potentials in MOCVD and hybrid GaN tunnel junctions for InGaN/GaN blue emitting light emitting diodes by off-axis electron holography correlated with structural, chemical, and optoelectronic characterization », *J. Appl. Phys.*, vol. 130, n° 2, p. 025704, juill. 2021, doi: 10.1063/5.0054810.
- [219] M. Lehmann et H. Lichte, « Tutorial on Off-Axis Electron Holography », *Microsc. Microanal.*, vol. 8, n° 6, p. 447-466, déc. 2002, doi: 10.1017/S1431927602020147.
- [220] J.-R. Dong *et al.*, « High quality AlGaInP epilayers grown by MOCVD using TBP for red lasers », *J. Cryst. Growth*, vol. 253, n° 1-4, p. 161-166, juin 2003, doi: 10.1016/S0022-0248(03)01080-7.
- [221] J.-I. Shim *et al.*, « Efficiency droop in AlGaInP and GaInN light-emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 11, p. 111106, mars 2012, doi: 10.1063/1.3694044.
- [222] J. H. Park *et al.*, « Variation of the external quantum efficiency with temperature and current density in red, blue, and deep ultraviolet light-emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, vol. 119, n° 2, p. 023101, janv. 2016, doi: 10.1063/1.4939504.
- [223] Y. Xi et E. F. Schubert, « Junction-temperature measurement in GaN ultraviolet light-emitting diodes using diode forward voltage method », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, n° 12, p. 2163-2165, sept. 2004, doi: 10.1063/1.1795351.
- [224] D. S. Meyaard, J. Cho, E. Fred Schubert, S.-H. Han, M.-H. Kim, et C. Sone, « Analysis of the temperature dependence of the forward voltage characteristics of GaInN light-emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, n° 12, p. 121103, sept. 2013, doi: 10.1063/1.4821538.
- [225] J.-I. Shim et D.-S. Shin, « Measuring the internal quantum efficiency of light-emitting diodes: towards accurate and reliable room-temperature characterization », *Nanophotonics*, vol. 7, n° 10, p. 1601-1615, sept. 2018, doi: 10.1515/nanoph-2018-0094.
- [226] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, et L. R. Ram-Mohan, « Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys », *J. Appl. Phys.*, vol. 89, n° 11, p. 5815-5875, juin 2001, doi: 10.1063/1.1368156.
- [227] H. Masui, S. Nakamura, S. P. DenBaars, et U. K. Mishra, « Nonpolar and Semipolar III-Nitride Light-Emitting Diodes: Achievements and Challenges », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 57, n° 1, p. 88-100, janv. 2010, doi: 10.1109/TED.2009.2033773.
- [228] O. Ambacher et V. Cimalla, « Polarization Induced Effects in GaN-based Heterostructures and Novel Sensors », in *Polarization Effects in Semiconductors*, C. Wood et D. Jena, Éd. Boston, MA: Springer US, 2008, p. 27-109. doi: 10.1007/978-0-387-68319-5\_2.
- [229] L. Liu et J. H. Edgar, « Substrates for gallium nitride epitaxy », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 37, n° 3, p. 61-127, avr. 2002, doi: 10.1016/S0927-796X(02)00008-6.
- [230] D. Zhu, D. J. Wallis, et C. J. Humphreys, « Prospects of III-nitride optoelectronics grown on Si », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 76, n° 10, p. 106501, oct. 2013, doi: 10.1088/0034-4885/76/10/106501.

- [231] L. Zhang *et al.*, « High Brightness GaN-on-Si Based Blue LEDs Grown on 150 mm Si Substrates Using Thin Buffer Layer Technology », *IEEE J. Electron Devices Soc.*, vol. 3, n° 6, p. 457-462, nov. 2015, doi: 10.1109/JEDS.2015.2463738.
- [232] A. Dussaigne et D. Sotta, « Bridging the green gap with a new foundation », *Compl. Semicond. July 2017*, 2017.
- [233] T. Saito et Y. Arakawa, « Atomic structure and phase stability of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  random alloys calculated using a valence-force-field method », *Phys. Rev. B*, vol. 60, n° 3, p. 1701-1706, juill. 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.60.1701.
- [234] I. Ho et G. B. Stringfellow, « Solid phase immiscibility in GaInN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, n° 18, p. 2701-2703, oct. 1996, doi: 10.1063/1.117683.
- [235] N. A. El-Masry, E. L. Piner, S. X. Liu, et S. M. Bedair, « Phase separation in InGaN grown by metalorganic chemical vapor deposition », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, n° 1, p. 40-42, janv. 1998, doi: 10.1063/1.120639.
- [236] K. Hiramatsu *et al.*, « The Composition Pulling Effect in MOVPE Grown InGaN on GaN and AlGaIn and its TEM Characterization », *Mater. Res. Soc. Internet J. Nitride Semicond. Res.*, vol. 2, ed 1997, doi: 10.1557/S1092578300001320.
- [237] G. Schmidt *et al.*, « Nano-scale luminescence characterization of individual InGaN/GaN quantum wells stacked in a microcavity using scanning transmission electron microscope cathodoluminescence », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, n° 3, p. 032101, juill. 2014, doi: 10.1063/1.4890670.
- [238] M.-S. Oh *et al.*, « Improvement of green LED by growing p-GaN on In<sub>0.25</sub>GaN/GaN MQWs at low temperature », *J. Cryst. Growth*, vol. 289, n° 1, p. 107-112, mars 2006, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2005.10.129.
- [239] X. H. Wu *et al.*, « Structural origin of V-defects and correlation with localized excitonic centers in InGaN/GaN multiple quantum wells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, n° 6, p. 692-694, févr. 1998, doi: 10.1063/1.120844.
- [240] N. Okada, H. Kashihara, K. Sugimoto, Y. Yamada, et K. Tadatomo, « Controlling potential barrier height by changing V-shaped pit size and the effect on optical and electrical properties for InGaN/GaN based light-emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, vol. 117, n° 2, p. 025708, janv. 2015, doi: 10.1063/1.4905914.
- [241] X. Wu, J. Liu, et F. Jiang, « Hole injection from the sidewall of V-shaped pits into c-plane multiple quantum wells in InGaN light emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, vol. 118, n° 16, p. 164504, oct. 2015, doi: 10.1063/1.4934503.
- [242] A. Hangleiter *et al.*, « Suppression of Nonradiative Recombination by V-Shaped Pits in  $\text{GaInN}/\text{GaN}$  Quantum Wells Produces a Large Increase in the Light Emission Efficiency », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, n° 12, p. 127402, sept. 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.95.127402.
- [243] T. Sugahara *et al.*, « Direct Evidence that Dislocations are Non-Radiative Recombination Centers in GaN », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, n° 4A, p. L398, avr. 1998, doi: 10.1143/JJAP.37.L398.
- [244] J. Kim, J. Kim, Y. Tak, S. Chae, J.-Y. Kim, et Y. Park, « Effect of V-Shaped Pit Size on the Reverse Leakage Current of InGaN/GaN Light-Emitting Diodes », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 34, n° 11, p. 1409-1411, nov. 2013, doi: 10.1109/LED.2013.2280017.
- [245] S. Kurai *et al.*, « Potential Barrier Formed Around Dislocations in InGaN Quantum Well Structures by Spot Cathodoluminescence Measurements », *Phys. Status Solidi B*, vol. 255, n° 5, p. 1700358, 2018, doi: 10.1002/pssb.201700358.
- [246] C.-Y. Chang, H. Li, Y.-T. Shih, et T.-C. Lu, « Manipulation of nanoscale V-pits to optimize internal quantum efficiency of InGaN multiple quantum wells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, n° 9, p. 091104, mars 2015, doi: 10.1063/1.4914116.
- [247] H. Fu, Z. Lu, et Y. Zhao, « Analysis of low efficiency droop of semipolar InGaN quantum well light-emitting diodes by modified rate equation with weak phase-space filling effect », *AIP Adv.*, vol. 6, n° 6, p. 065013, juin 2016, doi: 10.1063/1.4954296.
- [248] « Plessey Achieves Native Red InGaN LEDs on Silicon for Full Color Micro LED Displays ». [https://www.ledinside.com/news/2019/12/plessey\\_ingan\\_red\\_led\\_microled](https://www.ledinside.com/news/2019/12/plessey_ingan_red_led_microled).

- [249] Z. Zhuang, D. Iida, M. Velazquez-Rizo, et K. Ohkawa, « 630-nm red InGaN micro-light-emitting diodes (<math>20 \times 20 \times 0.3 \mu\text{m}^2</math>) exceeding  $1 \text{ mW/mm}^2$  for full-color micro-displays », *Photonics Res.*, vol. 9, n° 9, p. 1796-1802, sept. 2021, doi: 10.1364/PRJ.428168.
- [250] B. Mitchell, V. Dierolf, T. Gregorkiewicz, et Y. Fujiwara, « Perspective: Toward efficient GaN-based red light emitting diodes using europium doping », *J. Appl. Phys.*, vol. 123, n° 16, Art. n° 16, avr. 2018, doi: 10.1063/1.5010762.
- [251] B. Mitchell *et al.*, « Color-Tunability in GaN LEDs Based on Atomic Emission Manipulation under Current Injection », *ACS Photonics*, vol. 6, n° 5, p. 1153-1161, mai 2019, doi: 10.1021/acsp Photonics.8b01461.
- [252] A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai, et Y. Fujiwara, « Room-Temperature Red Emission from a p-Type/Europium-Doped/n-Type Gallium Nitride Light-Emitting Diode under Current Injection », *Appl. Phys. Express*, vol. 2, n° 7, p. 071004, juin 2009, doi: 10.1143/APEX.2.071004.
- [253] A. Sukegawa *et al.*, « Self-Organized Eu-Doped GaN Nanocolumn Light-Emitting Diode Grown by RF-Molecular-Beam Epitaxy », *Phys. Status Solidi A*, vol. 216, n° 1, p. 1800501, 2019, doi: 10.1002/pssa.201800501.
- [254] W. Zhu, B. Mitchell, D. Timmerman, A. Uedono, A. Koizumi, et Y. Fujiwara, « Enhanced photo/electroluminescence properties of Eu-doped GaN through optimization of the growth temperature and Eu related defect environment », *APL Mater.*, vol. 4, n° 5, p. 056103, mai 2016, doi: 10.1063/1.4950826.
- [255] S. Ichikawa *et al.*, « Eu-doped GaN and InGaN monolithically stacked full-color LEDs with a wide color gamut », *Appl. Phys. Express*, vol. 14, n° 3, p. 031008, févr. 2021, doi: 10.35848/1882-0786/abe603.
- [256] S. S. Pasayat *et al.*, « Fabrication of relaxed InGaN pseudo-substrates composed of micron-sized pattern arrays with high fill factors using porous GaN », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 34, n° 11, p. 115020, oct. 2019, doi: 10.1088/1361-6641/ab4372.
- [257] S. S. Pasayat *et al.*, « Demonstration of ultra-small (<math><10 \mu\text{m}</math>) 632 nm red InGaN micro-LEDs with useful on-wafer external quantum efficiency (>0.2%) for mini-displays », *Appl. Phys. Express*, vol. 14, n° 1, p. 011004, déc. 2020, doi: 10.35848/1882-0786/abd06f.
- [258] « Porotech creates world's first native red InGaN microdisplay | Porotech », *Porotech | Unleash the potential of Gallium Nitride*, 19 octobre 2021. <https://www.porotech.co.uk/2021/10/19/porotech-creates-worlds-first-native-red-ingan-microdisplay/>.
- [259] R. Vadivelu, Y. Igawa, et K. Kishino, « 633 nm Red Emissions from InGaN Nanocolumn Light-Emitting Diode by Radio Frequency Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 52, n° 8S, p. 08JE18, mai 2013, doi: 10.7567/JJAP.52.08JE18.
- [260] Y.-H. Ko, J.-H. Kim, S.-H. Gong, J. Kim, T. Kim, et Y.-H. Cho, « Red Emission of InGaN/GaN Double Heterostructures on GaN Nanopyramid Structures », *ACS Photonics*, vol. 2, n° 4, p. 515-520, avr. 2015, doi: 10.1021/ph500415c.
- [261] J.-I. Hwang, R. Hashimoto, S. Saito, et S. Nunoue, « Development of InGaN-based red LED grown on (0001) polar surface », *Appl. Phys. Express*, vol. 7, n° 7, p. 071003, juin 2014, doi: 10.7567/APEX.7.071003.
- [262] D. Iida, Z. Zhuang, P. Kirilenko, M. Velazquez-Rizo, M. A. Najmi, et K. Ohkawa, « 633-nm InGaN-based red LEDs grown on thick underlying GaN layers with reduced in-plane residual stress », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 116, n° 16, p. 162101, avr. 2020, doi: 10.1063/1.5142538.
- [263] A. Tauzin *et al.*, « Transfers of 2-inch GaN films onto sapphire substrates using Smart Cut™ technology », *Electron. Lett.*, vol. 41, n° 11, p. 668, 2005, doi: 10.1049/el:20051038.
- [264] A. Dussaigne *et al.*, « Full InGaN red (625 nm) micro-LED ( $10 \mu\text{m}^2$ ) demonstration on a relaxed pseudo-substrate », *Appl. Phys. Express*, vol. 14, n° 9, p. 092011, sept. 2021, doi: 10.35848/1882-0786/ac1b3e.
- [265] A. Even, « Amélioration de l'incorporation d'indium dans zone active à base d'InGaN grâce à la croissance sur pseudo-substrat InGaN pour l'application à la DEL blanche monolithique », These

- de doctorat, Université Grenoble Alpes (ComUE), 2018. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2018GREAY008>
- [266] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, 5e éd. Paris: Dunod, 2001.
- [267] M. Grundmann, *The physics of semiconductors: an introduction including nanophysics and applications*, 2nd ed. Berlin ; New York: Springer-Verlag, 2010.
- [268] J.-P. Colinge et F. Van de Wiele, *Physique des dispositifs semi-conducteurs*. Paris Bruxelles: De Boeck université, 1996.
- [269] P. Y. Yu et M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. doi: 10.1007/b137661.
- [270] « Compound Semiconductors: Physics, Technology, and Device Concepts by Ferdinand Scholz », *MRS Bull.*, vol. 43, n° 8, p. 638-639, août 2018, doi: 10.1557/mrs.2018.197.
- [271] J. W. Orton et P. Blood, *The electrical characterization of semiconductors: measurement of minority carrier properties*. London: Acad. Pr, 1990.
- [272] J. H. Park, D. Y. Kim, E. F. Schubert, J. Cho, et J. K. Kim, « Fundamental Limitations of Wide-Bandgap Semiconductors for Light-Emitting Diodes », *ACS Energy Lett.*, vol. 3, n° 3, p. 655-662, mars 2018, doi: 10.1021/acsenergylett.8b00002.
- [273] E. F. Schubert, *Doping in III-V semiconductors*. Cambridge [England] ; New York, NY, USA: Cambridge University Press, 1993.
- [274] D. A. Neamen, *Semiconductor physics and devices: basic principles*, 4th ed. New York, NY: McGraw-Hill, 2012.
- [275] D. V. Lang, « Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors », *J. Appl. Phys.*, vol. 45, n° 7, p. 3023-3032, juill. 1974, doi: 10.1063/1.1663719.
- [276] A. Khan et Y. Masafumi, « Deep Level Transient Spectroscopy: A Powerful Experimental Technique for Understanding the Physics and Engineering of Photo-Carrier Generation, Escape, Loss and Collection Processes in Photovoltaic Materials », in *Solar Cells - New Approaches and Reviews*, L. A. Kosyachenko, Éd. InTech, 2015. doi: 10.5772/59419.
- [277] J. V. Li et G. Ferrari, Éd., *Capacitance spectroscopy of semiconductors*. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2018.
- [278] A. R. Peaker, V. P. Markevich, et J. Coutinho, « Tutorial: Junction spectroscopy techniques and deep-level defects in semiconductors », *J. Appl. Phys.*, vol. 123, n° 16, p. 161559, avr. 2018, doi: 10.1063/1.5011327.
- [279] J. Bardeen, « Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact », *Phys. Rev.*, vol. 71, n° 10, p. 717-727, mai 1947, doi: 10.1103/PhysRev.71.717.
- [280] S. G. Louie et M. L. Cohen, « Electronic structure of a metal-semiconductor interface », *Phys. Rev. B*, vol. 13, n° 6, p. 2461-2469, mars 1976, doi: 10.1103/PhysRevB.13.2461.

# Résumé

Les micro-écrans contrairement aux écrans traditionnels ne font que quelques millimètres de diagonale et sont généralement munis d'un système d'agrandissement pour projeter leur image. Afin d'atteindre une qualité d'image égale à celle des écrans traditionnels, une certaine densité de pixels doit être atteinte, mais la surface réduite des micro-écrans impose une miniaturisation des pixels à une échelle micrométrique. De plus, l'utilisation des micro-écrans dans des technologies dites « portables » telles que les lunettes de réalité augmentée, impose d'autres contraintes comme la nécessité d'une faible consommation énergétique et un flux lumineux conséquent. Les technologies déjà présentes (LCD, OLED) ne remplissent que partiellement les caractéristiques nécessaires pour subvenir aux spécificités d'applications micro-écran. Pour adresser ces besoins, une nouvelle technologie est en cours de développement, les micro-LEDs. Ces dernières sont simplement des LEDs de taille micrométrique, adaptées à la surface réduite des micro-écrans. Les micro-LEDs jouissent théoriquement des avantages des LEDs (faible consommation énergétique, forte brillance) les plaçant comme la technologie la plus adaptée pour des applications micro-écran en réalité augmentée. Cependant, la miniaturisation des LEDs en micro-LEDs ajoute une nouvelle problématique, les micro-LEDs voient leur rendement fortement baisser avec la miniaturisation. De plus, à cette problématique, s'ajoute la complexité des épitaxies micro-LED (multicouches, puits quantiques) et un procédé de fabrication compliqué.

Dans ce contexte, cette thèse s'est attachée à étudier les micro-LEDs en corrélant plusieurs techniques de caractérisation en vue de comprendre et proposer des solutions à ces problématiques. Une attention particulière a été portée sur les micro-LEDs à base d'AlGaInP émettant dans le rouge. Dans un premier temps, l'impact de la gravure a été étudié à l'étape de pixellisation (MESA) par caractérisations optiques et chimiques. Dans cette partie, une nouvelle approche a été explorée afin d'estimer le rendement des pixels par cartographie hyperspectrale de cathodoluminescence. La particularité de l'approche développée est sa simplicité, qui permet d'effectuer des mesures rapides pour évaluer le rendement en chaque point (x,y) du pixel. Cette approche a été ensuite mise en application pour comparer différentes variantes de passivation chimique, destinées à réduire les recombinaisons de surface. En deuxième partie, une étude sur dispositifs micro-LEDs a été conduite. Tout d'abord de façon classique où des mesures I-V-L (Courant-Tension-Luminance) ont été utilisées pour évaluer l'EQE en fonction de la taille. L'épithaxie a été ensuite évaluée par différentes caractérisations TEM, dont l'holographie qui a démontré une dissymétrie de la jonction, confirmée par des simulations de structure de bande. Enfin, le comportement des défauts profonds en volume et en surface dans les micro-LEDs a été étudié par des caractérisations électriques en température qui ont permis de les discerner et de les identifier.

# Summary

Micro-displays, unlike traditional displays, are only a few millimeters in diagonal. They are generally equipped with a magnification system to project their image. In order to achieve an image quality equal to that of traditional displays, a certain pixel density must be attained, but the small surface of the micro-displays requires pixel miniaturization to a micrometric scale. In addition, the use of micro-displays in the so-called “portable technologies” such as augmented reality glasses imposes other constraints such as the need for low energy consumption and a consequent luminous flux. The display technologies that are already available in the market (LCD, OLED) partially meet the specifications of micro-display applications. To address these needs, a new technology is being developed, micro-LEDs. Micro-LEDs are simply micrometric-sized LEDs, adapted to the small surface of micro-displays. Micro-LEDs theoretically benefit from the advantages of LEDs (low energy consumption, high brightness) placing them as the most suitable technology for micro-display applications in augmented reality. However, the miniaturization of LEDs adds a new challenge; micro-LEDs see their efficiency drop sharply with miniaturization. In addition to this problem, the complexity of micro-LEDs epitaxies (multilayers, quantum wells) and a complicated manufacturing process must be taken into account.

In this context, this thesis is focused on studying micro-LEDs by correlating several characterization techniques in order to understand and propose solutions to these issues. Particular attention was paid to micro-LEDs based on AlGaInP emitting red wavelength. To begin with, the impact of the etching process was studied at the pixel formation step (MESA) by optical and chemical characterization methods. In this part, a new approach was explored in order to estimate the efficiency of the pixels by hyperspectral cathodoluminescence mapping. The particularity of the developed approach is its simplicity, which allows to perform fast measurements to evaluate the efficiency at each point (x,y) of the pixel. This approach was then applied to compare different variants of chemical passivation, intended to reduce surface recombinations. In a second part, a study on micro-LED devices was carried out. First, classical I-V-L (Current-Tension-Luminance) measurements were conducted to evaluate the EQE as a function of the devices size. The epitaxy was then evaluated by different TEM characterizations including holography, which revealed a junction asymmetry, confirmed by band structure simulations. Finally, the behaviour of deep defects in volume and surface was studied by electrical temperature-dependent characterizations, which allowed to discern and to identify them.