



HAL
open science

Microfils GaN à hétérostructures GaN/AlGaN coeurs-coquilles : de la croissance aux dispositifs UV à fil unique

Vincent Grenier

► To cite this version:

Vincent Grenier. Microfils GaN à hétérostructures GaN/AlGaN coeurs-coquilles : de la croissance aux dispositifs UV à fil unique. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALY010 . tel-03824004

HAL Id: tel-03824004

<https://theses.hal.science/tel-03824004>

Submitted on 21 Oct 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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : NANOPHYSIQUE

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Vincent GRENIER

Thèse dirigée par **Joël EYMERY**, Docteur Ingénieur, Université Grenoble Alpes
et co-encadrée par **Christophe DURAND**, Enseignant chercheur, Université Grenoble Alpes

préparée au sein du **Laboratoire PHotonique, ELectronique et Ingénierie Quantiques**
dans l'**École Doctorale Physique**

**Microfils GaN à hétérostructures GaN/AlGaIn
coeurs-coquilles : de la croissance aux
dispositifs UV à fil unique**

**GaN microwires with GaN/AlGaIn core-shell
heterostructures : from growth to single wire
UV devices**

Thèse soutenue publiquement le **17 février 2022**,
devant le jury composé de :

Monsieur Gilles PATRIARCHE

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS, Rapporteur

Monsieur Pierre LEFEBVRE

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS, Rapporteur

Monsieur Julien PERNOT

PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, UGA, Président

Madame Amélie DUSSAIGNE

INGÉNIEUR DOCTEUR, CEA, Examinatrice

Monsieur Julien BRAULT

CHARGE DE RECHERCHE, CNRS, Examineur

Monsieur Benoît AMSTATT

MANAGER TECHNIQUE, ALEDIA, Invité



Remerciements

Je tiens premièrement à exprimer ma gratitude à mon directeur de thèse, le Dr Joël Eymery. Sa disponibilité, ses vastes connaissances et ses conseils personnels ont été d'un très grand soutien pendant ma thèse. Je suis très reconnaissant envers mon encadrant, le Dr. Christophe Durand. Qui a su répondre si patiemment à mes questions et également pour ses conseils et encouragements tout au long de la thèse. Je ne pouvais espérer un meilleur encadrement. Merci d'avoir passé tant de temps à réviser mes écrits et à préparer ensemble diverses présentations et plans d'expériences. J'apprécie vraiment tous vos efforts et vos précieux conseils. Cette thèse n'aurait jamais pu être réalisée sans vous.

Je tiens particulièrement à remercier Jean Dussaud pour tout le travail qu'il accomplit afin que la MOCVD soit opérationnelle, ainsi que sa bonne humeur quotidienne.

Je remercie Régis André et Bruno Gayral, directeurs de NPSC, d'avoir fait de ce laboratoire un lieu chaleureux, convivial et propice à un niveau de recherche remarquable.

Je souhaite également remercier mes collaborateurs sans qui cette étude serait bien moins complète. Nos collaborateurs de l'institut Néel : Gwénolé Jacopin et Sylvain Finot qui ont effectué les mesures de cathodoluminescence, d'électroluminescence, et avec qui les discussions ont toujours été prolifiques. Les collaborateurs de la plateforme PFNC : Hanako Okuno pour les mesures TEM. Eric Robin qui a effectué des mesures EDX avec une analyse poussée permettant d'être quantitatif. Nicolas Mollard, qui a été un excellent formateur sur l'équipement FIB, ce qui a permis d'obtenir de nombreuses informations sur les échantillons. Et bien sûr les chercheurs du laboratoire NPSC : Catherine Bougerol qui a effectué les mesures STEM/TEM avec qui j'ai souvent interagi, permettant une bien meilleure compréhension des structures étudiées. Bruno Gayral et Eva Monroy qui m'ont respectivement formé sur la photoluminescence et les modélisations Nextnano³, leurs impressionnantes expertises m'ont souvent permis de comprendre des phénomènes physiques avec plus de discernement.

Je souhaite aussi dire merci aux collaborateurs des différents projets réalisés pendant cette thèse. Peter J. Parbrook, Vitaly Zubialevich et Pietro Pampili du projet Ulysse (institut Tyndall, Irlande). Erwine Pargon, Camille Petit-Etienne et Laurene Youssef du projet Nano-UV (CEA/LTM, France).

Merci aux membres du jury : Gilles Patriarche, Pierre Lefebvre, Julien Pernot, Amélie Dussaigne, Julien Brault et Benoît Amstatt. Je suis très reconnaissant qu'ils aient accepté d'évaluer mes travaux, de leur présence à ma soutenance de thèse et des bons conseils qu'ils m'ont apportés.

Je suis également très heureux d'avoir été accueilli au sein de cette équipe NPSC débordante bonne humeur et de camaraderie. Merci à tous les jeunes scientifiques avec qui j'ai passé de si bons moments : Madalina, Marion, Maria, Saptarshi, Akhil, Alberto, Houssaine, Nathaniel, Saranath, Saransh, Akanksha, Guillerme, Anjali, Romain, Ioanna, Alexandre, Camille, Tan,

Farsane, Remy, Jane, Sergi, Ali, Raouia, Lucie, Mattheo, Thibaut, Rana, Anh, Fabien, Sylvain et Julien.

Enfin, je tiens à remercier du fond du cœur ma maman Isabelle et mon papa Dominique qui ont toujours été d'un grand soutien tout comme ma fratrie Gwennaël, Chloé et Hugo ainsi que le reste de ma famille : tata Christine, tonton Khelifa, papi Pierre et mamie Claudette.

Vincent

Table des matières

ACRONYMES	10
INTRODUCTION.....	13
CHAPITRE I. SEMICONDUCTEURS III-N POUR L'EMISSION UV : PROPRIETES ET APPLICATIONS.....	17
1. PROPRIETES STRUCTURALES ET OPTIQUES.....	18
1.1. <i>Propriétés structurales</i>	18
1.1.1. Propriétés cristallographiques des semiconducteurs III-N.....	18
1.1.2. Désaccord de maille des composés GaN et AlN.....	20
1.1.3. Champs de polarisation internes	21
1.2. <i>Propriétés optiques</i>	23
1.2.1. Structure de bande des composés GaN et AlN	23
2. ETAT DE L'ART ET APPLICATIONS DES LED UV.....	26
2.1. <i>Les différentes émissions UV et leurs applications</i>	26
2.2. <i>Efficacité des différents UV</i>	27
2.3. <i>Description de la structure LED planaire optimisée pour l'UV profond</i>	29
3. ETAT DE L'ART LED UV A BASE DE FILS.....	31
3.1. <i>Fils MBE en géométrie axiale pour l'UV</i>	32
3.2. <i>Fils en géométrie cœur-coquille pour l'UV fait par MOVPE</i>	34
3.2.1. Structures cœurs-coquilles sur fils d'AlN	35
3.2.2. Structures cœurs-coquilles sur fils de GaN	36
4. OBJECTIFS DE LA THESE.....	38
CHAPITRE II. SYNTHÈSE MOVPE DE FILS CŒURS-COQUILLES GAN/ALGAN	41
1. EPITAXIE DES FILS DE GAN SOUS FLUX DE SILANE	42
1.1. <i>Principe de fonctionnement de la MOVPE</i>	42
1.2. <i>Méthode de croissance des fils de GaN</i>	43
1.2.1. Croissance assistée sous flux de silane	43
1.2.2. Etude de l'influence de la température de nucléation/croissance des fils	46
2. PREPARATION FIB POUR L'ETUDE DE LA COQUILLE	48
3. EFFETS DU SILANE SUR LES MICROFILS DE GAN.....	51
3.1. <i>Saturation en longueur de la partie u-GaN</i>	52
3.2. <i>Présence d'une couche résiduelle de SiGaN sur les plans-m</i>	54
3.3. <i>Effets du silane sur l'émission du GaN</i>	56
4. CROISSANCE D'UNE COQUILLE A BASE D'ALGAN	57
4.1. <i>Paramètres de croissance de l'hétérostructure radiale GaN/AlGaN</i>	57
4.2. <i>Première démonstration d'une croissance cœur-coquille de puits quantiques GaN/AlGaN</i>	59
4.3. <i>Sélectivité des matériaux GaN et AlN sur le SiN</i>	61
<i>Conclusion</i>	63
CHAPITRE III. PROPRIETES OPTIQUES ET STRUCTURALES DE L'HETEROSTRUCTURE GAN/ALGAN PLAN-M	65
1. ETUDE STRUCTURALE	66
1.1. <i>Détermination des vitesses de croissance, des compositions et de la qualité cristalline</i>	66
1.2. <i>Variations d'alliage et d'épaisseur de l'hétérostructure GaN/AlGaN et effets sur le confinement quantique</i>	69
2. PROPRIETES OPTIQUES DE L'HETEROSTRUCTURE EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR DES PUIITS DE GAN	71
2.1. <i>Mesures de cathodoluminescence à basse température</i>	71
2.2. <i>Contrôle de la longueur d'onde d'émission des puits de GaN dans l'UV-A et l'UV-B</i>	73
3. ETUDE DE L'EFFICACITE D'EMISSION EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR DES PUIITS DE GAN	75
3.1. <i>Energie d'émission et FWHM des puits quantiques de GaN en fonction de la température</i>	75
3.2. <i>Intensité d'émission des puits en fonction de la température</i>	79
3.2.1. Première estimation de l'efficacité quantique interne	79
3.2.2. Graphique d'Arrhenius : étude des chemins non radiatifs	81
4. FAIBLES TEMPS DE CROISSANCE : REGIME DE QUASI-BOITES QUANTIQUES	84
4.1. <i>Caractérisations optiques des puits fins</i>	84

4.2. Caractérisation structurale des puits ultrafins	85
Conclusion	87
CHAPITRE IV. ENJEUX DE LA RELAXATION ELASTIQUE POUR VISER L'EMISSION UV-C	89
1. ETAT DE L'ART DES SOLUTIONS EMPLOYEES POUR PREVENIR DES FISSURES ET DISLOCATIONS	90
1.1. Solutions employées pour prévenir des défauts étendus dans les structures planaires riches en aluminium.....	90
1.2. Calculs élastiques d'une croissance cohérente d'AlGa _n sur GaN plan-m.....	91
1.2.1. Calculs élastiques d'une couche AlGa _n en fonction de sa composition et de son épaisseur	91
1.2.2. Évolution de la déformation du cristal en fonction de la température.....	93
1.3. Première observation de fissures sur les fils à hétérostructure cœur-coquille AlGa _n /AlGa _n riche en aluminium.....	95
2. STRATEGIES POUR OBTENIR UNE STRUCTURE CŒUR-COQUILLE GAN/ALGAN SANS FISSURE	96
2.1. Études préliminaires de formation des fissures	97
2.1.1. Analyse structurale par SEM et TEM des fissures	97
2.1.2. Effet de la température de croissance des fils	100
2.1.3. Impact du diamètre et de la longueur des fils	101
2.2. Étude de la densité linéaire des fissures en fonction de l'épaisseur des puits quantiques GaN	104
2.2.1. Description des différentes structures.....	104
2.2.2. Analyse statistique de l'apparition de fissures en fonction de l'épaisseur des puits quantiques	105
2.3. Etudes des fissures en considérant l'énergie élastique.....	108
2.3.1. Croissances planaires Al _x Ga _{1-x} N : seuil d'énergie élastique de formation des fissures	108
2.3.2. Modèle d'une couche AlGa _n unique	109
2.3.3. Réduction de l'épaisseur des barrières	111
3. INFLUENCE DES FISSURES SUR LES PROPRIETES OPTIQUES DE L'HETEROSTRUCTURE GAN/ALGAN	112
3.1. Cathodoluminescence à basse température	113
3.2. Photoluminescence à basse température.....	114
3.3. Discussion	114
Conclusion	116
CHAPITRE V. ELECTROLUMINESCENCE DES STRUCTURES CŒURS-COQUILLES POUR L'EMISSION UV	119
1. L'ÉLECTROLUMINESCENCE DANS L'UV A PARTIR DE STRUCTURES CŒURS-COQUILLES.....	120
2. CONTACT ELECTRIQUE PAR FIB POUR REALISER UN DISPOSITIF DE LED ELECTROLUMINESCENTE A FIL UNIQUE	122
2.1. Mesures de résistance des contacts EBID et IBID	122
2.2. Mise en contact d'un fil unique par EBID.....	124
2.3. Etude des jonctions cœurs-coquilles p-n GaN et p-n GaN/AlGa _n	126
3. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES DU DISPOSITIF UV-A.....	129
3.1. Mesures I(V).....	129
3.2. Mesures d'électroluminescence et d'EBIC d'une structure cœur-coquille pour l'émission UV-A.....	131
4. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES DE DISPOSITIFS POUR L'UV-B	133
4.1. Mesures I(V).....	133
4.2. Mesures d'électroluminescence et d'EBIC d'une structure cœur-coquille pour l'émission UV-B.....	135
4.3. Limites des contacts EBID et de l'injection des trous sur le fonctionnement des dispositifs.....	137
4.4. Dernière stratégie pour favoriser l'injection des trous et réduire la formation de fissure.....	139
Conclusion	141
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	145
ANNEXES.....	150
COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES	151
PUBLICATIONS.....	151
CONFÉRENCES.....	152
RÉFÉRENCES	153
RÉSUMÉ	168
ABSTRACT	168

Acronymes

CB : Conduction Band

CL : Cathodoluminescence

EBIC : Electron Beam Induced Current

EBID : Electron Beam Induced Deposition

EBL : Electron Blocking Layer

EDX : Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

EL : Electroluminescence

EQE : External Quantum Efficiency

FIB : Focused Ion Beam

HAADF : High-Angle Annular Dark-Field

IBID : Ion Beam Induced Deposition

IDB : Inversion Domain Boundary

IQE : Internal Quantum Efficiency

IV : Current versus voltage

LED : Light Emitting Diode

LEE : Light Extraction Efficiency

MBE : Molecular Beam Epitaxy

SEM : Scanning Electron Microscopy

MOCVD : Metal-Organic Chemical Vapour Deposition

MOVPE : Metal-Organic Vapour-Phase Epitaxy

NBE : Near Band Edge

NW : Nanowire

QCSE : Quantum Confined Stark Effect

RHEED : Reflection High Energy Electron Diffraction

TE : Transverse Electric

TEM : Transmission Electron Microscopy

TM : Transverse Magnetic

UV : Ultraviolet

VB : Valence Band

XRD : X-Ray Diffraction

Introduction

Aujourd'hui, les besoins en lumière ultraviolette (UV) sont de plus en plus importants. La lumière UV étant plus énergétique que la lumière visible a un potentiel applicatif très varié, comme l'activation des colles, le durcissement des résines, le traitement de certaines maladies de peau et elle peut même être employée pour la croissance de plantes. Une autre application importante est l'élimination des bactéries/virus par des UV-C ($\lambda < 280$ nm) pour la purification de l'eau ou le nettoyage des surfaces. Les sources UV-C qui sont actuellement utilisées dans l'industrie pour le traitement des eaux sont des lampes à mercure qui, en plus d'être toxiques et difficilement recyclables, ont une efficacité de seulement 30 %. Elles requièrent des tensions de fonctionnement élevées allant de 100 à 400 V et ont une durée de vie limitée allant de 2 000 à 10 000 heures. Par conséquent, la demande de sources UV efficaces et respectueuses de l'environnement pour remplacer cette technologie devient de plus en plus importante. A ce titre, les LED UV réalisées à partir de semiconducteurs III-N et plus particulièrement les composés AlN, GaN et AlGaIn sont une excellente alternative. Les travaux de recherche réalisés depuis plus de 20 ans sur les LED UV en géométrie planaire ont mené à de nombreuses optimisations qui malgré les difficultés technologiques ont permis de démontrer la pertinence de l'approche LED pour l'UV. Comparées aux LED visibles avec des rendements supérieurs à 80%, les LED UV présentent cependant des valeurs d'efficacité relativement faibles (<20%) et souvent insuffisantes, notamment pour remplacer les sources à mercure. Les efforts engagés dans l'étude des structures planaires pour l'UV ont conduit à l'identification des principales limitations de ces dispositifs. Cela a permis de faire émerger de nouvelles alternatives pour surmonter certaines difficultés intrinsèques à la stratégie planaire. L'utilisation de nanostructures comme les nano/microfils semble être une alternative prometteuse, car cette approche permet une meilleure extraction de la lumière UV et une réduction significative de la densité de défauts dans les composants. Cependant, même si plusieurs études ont montré le fort potentiel de la géométrie fil pour des LED UV plus efficaces, l'état de l'art de ces structures est loin de rivaliser avec la technologie planaire qui est vraiment plus mature et qui bénéficie de moyens bien plus importants.

Cela s'explique en partie par le fait qu'un savoir-faire de la croissance des fils nitrures est indispensable pour mener à bien ce type d'étude et ce qui est le cas de seulement quelques groupes de recherche. Ainsi, le laboratoire PHELIQS/NPSC du CEA Grenoble qui a acquis une expertise sur les fils nitrures depuis 15 ans, est un environnement très favorable pour le développement d'études des LED UV à base de fils. Des résultats notables ont été obtenus en particulier avec des LED à base de fils cœur-coquilles faits par MOVPE pour l'émission dans le visible. A partir de ces connaissances, l'étude de nouvelles sources UV en structure cœur-coquille semblait intéressante à explorer, d'autant plus que la

marge d'amélioration des rendements est plus importante dans l'UV que dans le visible. Ce type de structure originale est très peu présente dans la littérature UV avec une première et unique démonstration de dispositif LED faite en 2018, date qui correspond aux lancements de ces travaux de thèse. Ainsi, ce travail correspond aux premières recherches de notre équipe sur les microfils cœurs-coquilles avec une zone active à base d'AlGaN pour l'émission UV.

Les différentes étapes de ce travail de thèse sont présentées selon l'organisation suivante :

Le **chapitre 1** introduira les propriétés élémentaires des matériaux nitrures, les applications et les enjeux des dispositifs LED UV. Les propriétés de base des semiconducteurs nitrures seront brièvement résumées, suivies par une présentation des différentes gammes d'UV et des problématiques qui y sont associées. Ensuite, les avancées majeures de la structure planaire pour l'UV profond seront présentées avec une discussion des problèmes de rendements et des enjeux qui restent à surmonter dans ce domaine. Une approche alternative basée sur l'utilisation de nano/microfils sera discutée en faisant la distinction entre les fils MBE avec des hétérostructures axiales et les fils MOVPE avec des hétérostructures radiales, tout en expliquant leurs avantages par rapport aux structures planaires. En se positionnant par rapport aux avancées récentes, le chapitre se terminera par les objectifs de la thèse.

Le **chapitre 2** se focalisera sur la croissance des fils de GaN et des hétérostructures cœurs-coquilles AlGaN/GaN par MOCVD. La méthode de croissance des fils de GaN sous flux de silane, propre à notre laboratoire, sera détaillée et plusieurs conséquences liées à l'utilisation du silane seront mises en évidence. L'influence de la température de nucléation/croissance du GaN sur la densité et les dimensions des fils sera également discutée. Les étapes de préparation de lames minces sur des microfils de GaN grâce au FIB pour les caractérisations structurales seront expliquées en détail. La dernière partie de ce chapitre montrera les études préliminaires de la croissance d'hétérostructures pour l'UV sur les microfils de GaN et aboutira sur la démonstration d'une première croissance maîtrisée de puits quantiques GaN/AlGaN en cœur-coquille.

Le **chapitre 3** présentera les premières caractérisations des propriétés structurales et optiques de puits quantiques GaN/AlGaN sur plan-*m* et étudiera plusieurs effets résultant de la variation d'épaisseur des puits de GaN. En premier lieu, ce chapitre présentera les caractérisations structurales, primordiales pour maîtriser la croissance des hétérostructures GaN/AlGaN, telles que la détermination des vitesses de croissance, les compositions et les variations d'épaisseur/d'alliage. Ensuite, il sera démontré que les puits de GaN cœurs-coquilles ont une émission dans l'UV, et que cette émission peut être contrôlée dans une gamme importante de longueur d'onde en variant simplement l'épaisseur des puits. Le comportement des propriétés optiques en fonction de la température sera analysé pour des structures

avec différentes épaisseurs des puits de GaN. En fin de chapitre, il sera montré qu'il y a une transition de régime de croissance de puits à un régime de quasi-boîtes quantiques se manifestant pour les plus faibles temps de croissance des couches de GaN sur l'AlGaN.

Le **chapitre 4** sera dédié à l'étude des phénomènes de relaxation des contraintes élastiques dans les structures GaN/AlGaN en géométrie cœur-coquille. Les prérequis théoriques pour l'étude de la relaxation élastique d'une couche cohérente d'AlGaN épitaxiée sur du GaN en plan-*m* seront tout d'abord présentés avant de déterminer les paramètres-clés induisant l'apparition de fissures, un des mécanismes de relaxation le plus pénalisant dans ces matériaux. Ce chapitre montrera ensuite l'incidence des fissures sur les propriétés optiques des émetteurs UV cœurs-coquilles et les améliorations possibles en maîtrisant l'état de contrainte des hétérostructures GaN/AlGaN.

Le **chapitre 5** se focalisera sur les premiers essais de caractérisations électriques et d'électroluminescence dans l'UV avec les hétérostructures GaN/AlGaN cœurs-coquilles. Nous commencerons par présenter la méthodologie employée pour la fabrication de dispositifs LED à fils uniques, ainsi que les caractérisations préliminaires de jonctions p-n en configuration cœur-coquille sans région active. Finalement, seront exposées les premières mesures d'électroluminescence faites sur des dispositifs à base de microfils pour l'UV-A et l'UV-B.

Chapitre I. Semiconducteurs III-N pour l'émission UV : propriétés et applications

Ce chapitre introduit les propriétés élémentaires des matériaux nitrures, les applications et les enjeux des dispositifs de LED UV, ainsi que les avancées majeures réalisées dans ce domaine pour les structures standard planaires et également pour des structures plus originales du type nano/microfils. La section I.1 présente les propriétés optiques et structurales des semiconducteurs III-N qui font de ces matériaux de très bons candidats pour la fabrication de dispositifs LED UV. Dans un premier temps, la section I.2 aborde les trois types d'UV, leurs principales applications et les problématiques qui y sont associées. Dans un second temps, cette section présente les différents défis actuels en technologie planaire standard pour l'optimisation des LED UV, ainsi que les enjeux qui restent à surmonter dans ce domaine. Dans un troisième temps, la section I-3 présente l'état de l'art des nano/microfils pour l'émission UV, qui est une alternative prometteuse pour surmonter certaines limitations rencontrées en géométrie planaire. Enfin, la section I-IV donne les motivations et les différents objectifs de ce travail de thèse en se positionnant par rapport aux avancées récentes sur les LED UV à base de nano/microfils.

1. Propriétés structurales et optiques

Les semiconducteurs nitrures sont des composés formés d'un élément de la colonne III (Ga, Al, In) associé à l'azote (N) de la colonne V du tableau périodique. Dans cette section, nous nous focalisons sur les propriétés des matériaux AlN, GaN ainsi que leur alliage d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ qui sont les éléments de base des LED UV. Les propriétés structurales et optiques de ces matériaux du groupe III-N seront présentées ici à partir de leurs paramètres intrinsèques.

1.1. Propriétés structurales

1.1.1. Propriétés cristallographiques des semiconducteurs III-N

Il existe deux structures cristallines principales pour les semiconducteurs III-N (GaN, InN, AlN) : la structure wurtzite (phase α) et la structure zinc-blende (phase β). Ces deux phases peuvent être obtenues par épitaxie, mais la structure wurtzite est la plus courante car plus stable thermodynamiquement à température et pression ambiante. L'ionicté des semiconducteurs III-N étant importante, les interactions électrostatiques dans la structure wurtzite rendent les matériaux AlN et GaN plus stables que dans la structure zinc-blende.[1] La Figure I-1 montre la structure wurtzite dans laquelle les paires de cations (métal) et d'anions (azote) sont reliées par des lignes pointillées le long de la direction [0001] (définis comme l'axe \vec{c}).

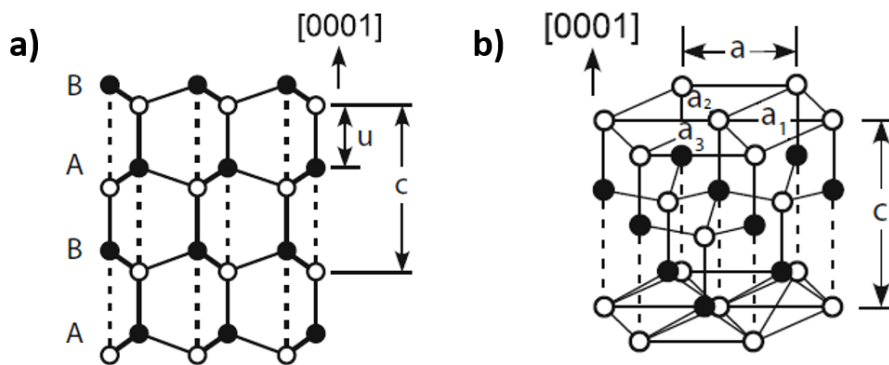


Figure I-1 : a) Empilement des plans cristallins dans la structure wurzite. b) Structure cristalline des matériaux III-N dans la phase wurzite hexagonale.[1] Les atomes d'azote sont représentés en noir et les atomes de métal en blanc.

Ainsi, la structure wurzite, qui est étudiée dans ce manuscrit se caractérise par un empilement hexagonal de couches atomiques suivant un ordre ABAB, où A et B représentent les différentes positions des atomes III-N dans le plan, comme le montre la [Figure I-1\(a\)](#). La maille wurzite montrée dans la [Figure I-1\(b\)](#) est composée de deux sous réseaux hexagonaux, formés par deux atomes d'azote et de métal. Les deux sous-réseaux sont empilés le long de la direction $[0001]$ et décalés de $5/8$ du paramètre de réseau c l'un par rapport à l'autre. La maille élémentaire wurzite est décrite par deux grandeurs du réseau hexagonal, la longueur de la base a et la hauteur c qui sont données dans le [Tableau 1](#) pour les différents matériaux III-N. Dans le cas d'un alliage ternaire comme l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, le paramètre ($p = a, c$) du réseau peut être approximé par la loi de Vegard :

$$p_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = p_{\text{GaN}} \cdot x + p_{\text{AlN}} \cdot (1 - x) \quad (1)$$

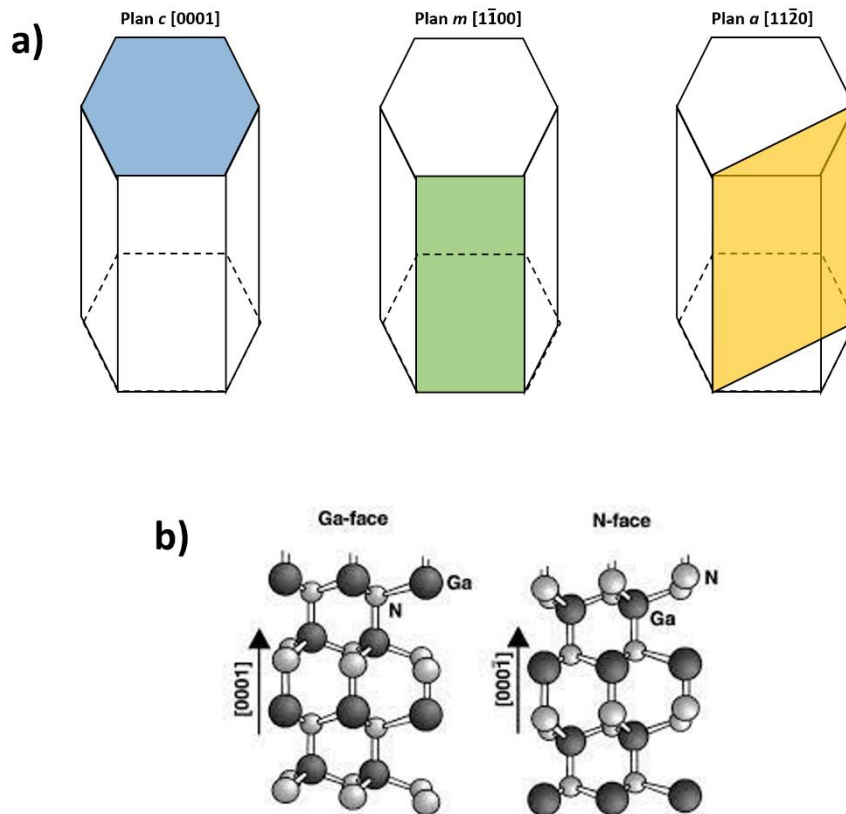


Figure I-2 : a) Plans cristallins c , m et a dans la structure hexagonale wurzite. b) Les deux types de polarité du GaN : Ga-polaire le long de $[0001]$ et N-polaire le long de $[000\bar{1}]$.

Les principaux plans cristallographiques du réseau hexagonal wurzite représentés dans la [Figure I-2\(a\)](#), sont identifiés à l'aide d'une notation à quatre indices $(h\ k\ i\ l)$, spécifique à la structure hexagonale, où les indices h, k et l sont les indices de Miller-Bravais et le paramètre i est défini comme $i = -(h+k)$. Cette

notation permet d'identifier facilement les plans équivalents grâce aux permutations d'indices. Comme nous le verrons par la suite, le plan c est un plan polaire, les plans perpendiculaires à cet axe sont appelés plans non polaires, tels que les plans m comme $(1\bar{1}00)$ et les plans a comme $(11\bar{2}0)$, enfin les plans avec une inclinaison intermédiaire par rapport à l'axe c sont appelés plans semi-polaires. Une particularité du cristal wurtzite vient du fait qu'il n'est pas centro-symétrique (groupe d'espace $P6_3mc$ dans la notation Hermann–Mauguin) et donc que les directions $[0001]$ et $[000\bar{1}]$ ne sont pas équivalentes. Comme le montre la [Figure I-2\(b\)](#), la direction est déterminée par le sens du vecteur liant le métal à l'azote le long de l'axe c : par convention, on a la direction $[0001]$ quand le vecteur pointe de l'atome de métal vers l'atome d'azote et la direction $[000\bar{1}]$ dans le sens inverse. On dit que le cristal est de polarité métal ou azote si la croissance évolue dans la direction $[0001]$ ou $[000\bar{1}]$. La polarité du matériau peut être contrôlée par le choix du substrat et par les conditions de croissance.[2] Dans le cas de la croissance de GaN sur du saphir par MOVPE, la polarité Ga est généralement obtenue. Cependant, la préparation du substrat avec une étape de nitruration du saphir à haute température, permet de favoriser la croissance d'un cristal de GaN de polarité N.[3]

Paramètres de maille	GaN	AlN	InN
a (Å)	3.189	3.112	3.545
c (Å)	5.185	4.982	5.703

Tableau 1 : Paramètres de maille des composés GaN, AlN et InN à température ambiante et pression atmosphérique.[4]

1.1.2. Désaccord de maille des composés GaN et AlN

Les matériaux nitrures ont des paramètres de maille différents ([Tableau 1](#)). Ainsi, pendant la croissance d'une hétérostructure à base de plusieurs III-N, le réseau cristallin de la couche épitaxiée doit s'aligner avec celui du substrat, créant une contrainte mécanique dans cette couche. Comme le montre la [Figure I-3](#) avec les matériaux GaN et AlGa_N, en fonction du signe du désaccord de maille, la couche épitaxiée peut subir une déformation bi-axiale le long du plan en traction (cas de l'AlGa_N sur GaN), soit en compression (cas du GaN sur AlGa_N). Les déformations du cristal (ϵ) le long des axes cristallographiques a et c de la couche d'AlGa_N sur GaN seront définies par :

$$\epsilon_a(x) = \frac{a_{AlGaN} - a_{GaN}}{a_{GaN}} \quad \epsilon_c(x) = \frac{c_{AlGaN} - c_{GaN}}{c_{GaN}} \quad (2)$$

avec a et c , les paramètres de réseau du GaN et de l'AlGa_N. La couche contrainte peut alors conserver cette déformation élastique sans créer de défaut jusqu'à une certaine épaisseur, appelé épaisseur

critique h_c . Dans ce cas, la croissance est dite cohérente ou pseudomorphique. Au contraire, quand l'épaisseur de la couche contrainte dépasse l'épaisseur critique h_c , il y a une relaxation des contraintes, on parle alors de croissance métamorphique. La relaxation des contraintes peut se faire de différentes façons :

- la relaxation élastique conduisant à la formation de nanostructures en 3D comme des boîtes quantiques à la surface de la couche épitaxiée.
- la relaxation plastique conduisant à la formation de défauts cristallins à l'interface couche/substrat, ces défauts peuvent engendrer la propagation de dislocations ou de fissures.

Il est donc important d'utiliser un substrat de croissance approprié avec un désaccord de maille minimale pour réduire la formation de défauts.[5]

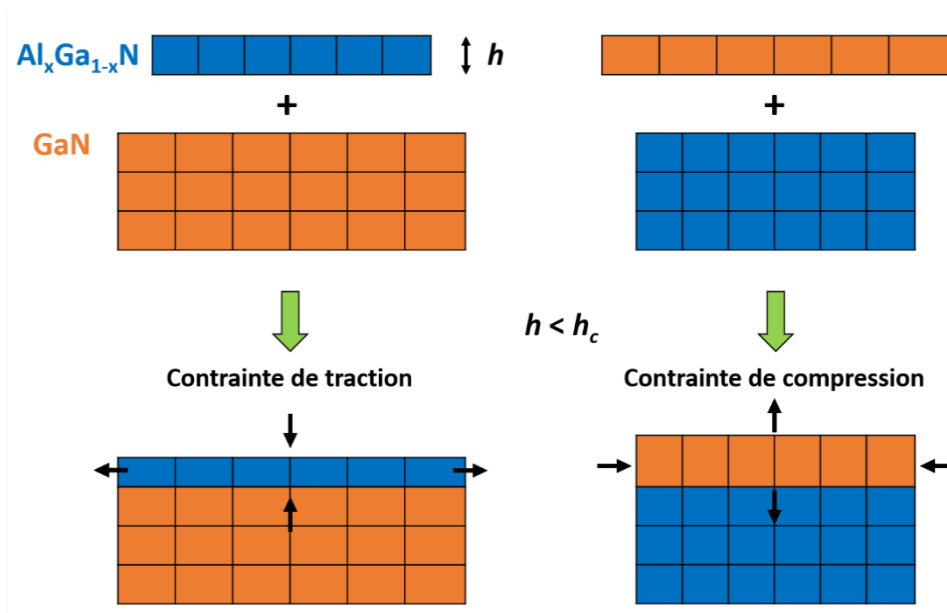


Figure I-3 : Schéma d'une hétérojonction GaN/AlGaN et AlGaN/GaN. Cas de contrainte de traction/compressive pour une couche d'AlGaN/GaN sur GaN/AlGaN d'épaisseur h en deçà de l'épaisseur critique (h_c).

1.1.3. Champs de polarisation internes

La structure wurtzite étant non centro-symétrique, les semiconducteurs III-N sont soumis aux polarisations spontanées et piezoélectriques pouvant influencer leurs propriétés optiques et électriques. En effet, les liaisons entre les atomes d'azote et de métal ne sont pas électriquement neutres, induisant un dipôle électrostatique avec des charges négatives du côté N et des charges positives du côté du métal. La disposition des charges dans le réseau forme un champ de polarisation

spontané au matériau, orienté selon la direction $[000\bar{1}]$, que l'on nomme \vec{P}_{sp} . Un autre type de polarisation, appelé polarisation piézoélectrique \vec{P}_{pz} , peut être généré dans la structure cristalline si une contrainte externe est appliquée sur le réseau. Dans le cas de contrainte de compression, l'orientation de \vec{P}_{pz} est selon de la direction $[0001]$, tandis qu'elle est le long de $[000\bar{1}]$ si le cristal subit une contrainte de traction. Ainsi, la polarisation totale (\vec{P}) dans les semiconducteurs III-N, est la somme vectorielle de \vec{P}_{sp} et \vec{P}_{pz} . Dans les nitrures, la valeur de ce champ de polarisation dépend du matériau, car la longueur de la liaison entre cations (métal) et anions (azote) est différente. Par exemple, le GaN possède un champ de polarisation spontané plus de deux fois plus faible que celui de l'AlN[4] et par conséquent, dans un système GaN/AlN, montré dans la Figure I-4, c'est la polarisation spontanée qui est dominante.

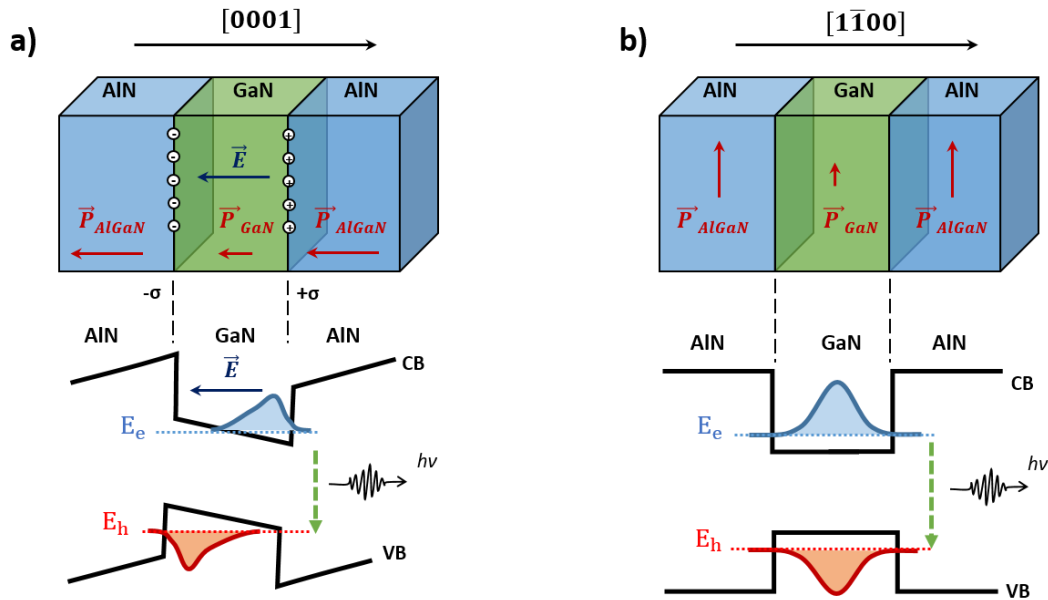


Figure I-4 : Schémas d'un super réseau AlN/GaN et sa structure de bande le long de (a) la direction polaire $[0001]$ avec un effet Stark confiné quantique (QCSE) et (b) la direction non-polaire $[1\bar{1}00]$.

Le long de la direction c , la différence entre les champs de polarisation des deux matériaux, ici GaN et AlN, induit une accumulation de charges au niveau des interfaces créant un champ électrique \vec{E} . Comme le montre la Figure I-4(a), le champ électrique a une influence sur la structure de bande, ce qui a pour conséquence de réduire le recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous limitant la probabilité de recombinaison radiative.¹ Une autre conséquence est la diminution de l'énergie de recombinaison électrons-trous, qui est d'autant plus grande que la couche où ont lieu ces

¹ La réduction du recouvrement des fonctions d'onde (électrons et trous) induite par le champ électrique interne augmente le temps de recombinaison radiative. Cela a pour effet d'accroître la probabilité de recombinaison des porteurs dans des centres non radiatifs.

recombinaisons est épaisse. Ce phénomène, connu sous le nom d'effet Stark confiné quantique (QCSE),[6] n'est pas présent sur les plans cristallins perpendiculaires à l'axe c et donc aux champs de polarisation spontanés et piézoélectriques. Cela est le cas du plan m schématisé sur la Figure I-4(b).

1.2. Propriétés optiques

1.2.1. Structure de bande des composés GaN et AlN

Les propriétés optoélectroniques des semiconducteurs nitrures sont liées à leur structure de bandes de différentes natures : les bandes de valence à basse énergie où se situent les électrons contribuant à la cohésion du cristal et les bandes de conduction où les états d'énergie supérieure sont délocalisés. Les électrons occupant cette bande sont appelés électrons de conduction ou électrons libres. En raison du potentiel périodique du réseau cristallin, les deux types de bandes sont séparées par une bande interdite appelé "gap", où aucun état électronique ne peut exister. Les structures de bandes du GaN et de l'AlN en structure wurtzite sont complexes et ont été étudiées par plusieurs groupes et calculées avec des méthodes numériques. Comme le présente la Figure I-5(a,b) pour le GaN et l'AlN, les bandes de conduction et de valence sont multiples et bien séparées.[7]

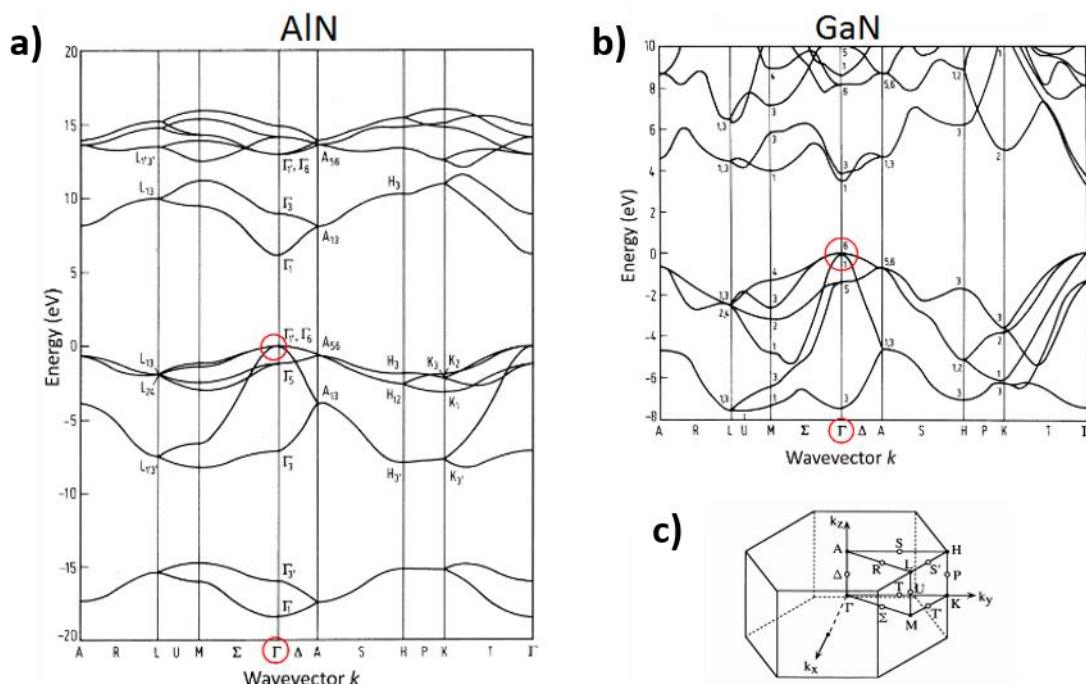


Figure I-5 : Structures de bande wurtzite des composés (a) AlN[8] et (b) GaN[9]. c) Première zone de Brillouin d'un cristal wurtzite.[10]

Étant des semiconducteurs à bande interdite directe, les propriétés des matériaux III-N sont déterminées par la structure de bande près du centre de la zone de Brillouin (Figure I-5(c)), i.e. au

niveau du vecteur d'onde $\vec{k} = \vec{0}$ (représenté par le point Γ). L'occupation des différents états d'énergie par les électrons suit la distribution de Fermi-Dirac. A 0 K, le niveau de Fermi est le plus haut niveau énergétique pouvant être occupé et se trouve généralement dans la bande interdite si le semiconducteur n'est pas dopé. Ainsi, la dernière bande entièrement occupée est la bande de valence, et la première bande non occupée est la bande de conduction. La [Figure I-6](#) montre les valeurs de bandes interdites des semiconducteurs nitrures qui recouvrent une large gamme d'énergie allant de 0.7 eV pour l'InN à 6.25 eV pour l'AlN. Ainsi, les alliages de ces matériaux, peuvent permettre une émission/absorption allant de l'UV profond à l'infra rouge (IR), ce qui explique leur fort potentiel applicatif. Dans les alliages, comme l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, la dépendance de la bande interdite avec la composition de l'alliage est donnée par la relation :

$$E_{g_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}}} = x \cdot E_{g_{\text{AlN}}} + (1 - x) \cdot E_{g_{\text{GaN}}} + x(1 - x) \cdot b \quad (3)$$

où b est le paramètre de courbure, généralement compris entre 0.6 et 1.3 eV pour l'AlGa_xN, et qui dépend de plusieurs facteurs comme l'état de contrainte de la couche ou le niveau d'impureté.[\[11\]](#) L'énergie de la bande interdite est directement reliée à la longueur d'onde d'émission/absorption (λ) des matériaux par la relation suivante :

$$\lambda(\mu\text{m}) = \frac{hc}{E_g(\text{eV})} \approx \frac{1.24}{E_g(\text{eV})} \quad (4)$$

où c est la vitesse de la lumière et $h \approx 6.62 \times 10^{-34}$ J.s la constante de Planck.

De par leur valeur de bande interdite, l'AlN, le GaN et leurs alliages sont utilisés pour la réalisation de dispositifs LED/photodétecteurs fonctionnant à haute énergie (3.51-6.25 eV), ce qui correspond à des longueurs d'onde courtes dans la gamme 210-360 nm correspondant au UV.

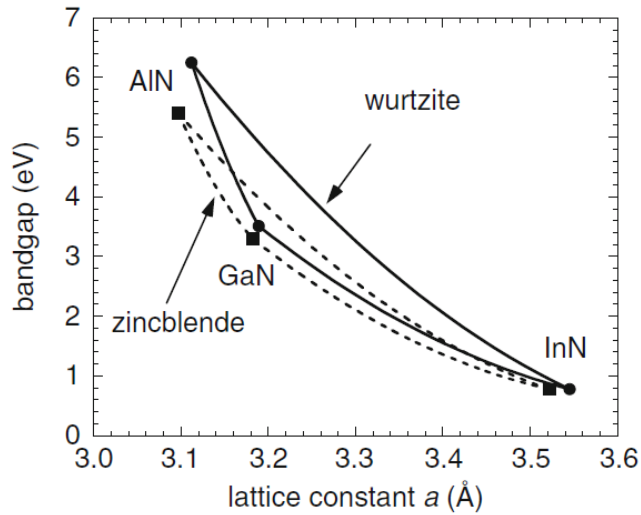


Figure I-6 : Relation entre l'énergie de la bande interdite et le paramètre de maille a du réseau wurtzite de l'AlN, du GaN, de l'InN et leurs alliages.[4]

En raison de la dilatation thermique du réseau et de l'interaction électron-phonon, l'énergie de bande interdite des semiconducteurs est également dépendante de la température. Cette dépendance peut être décrite habituellement par l'équation de Varshni :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha \cdot T^2}{T + \beta} \quad (5)$$

où $E_g(T)$ est l'évolution empirique de l'énergie de bande interdite en fonction de la température, qui dépend de la valeurs de bande interdite à 0 K, ainsi que de deux constantes empiriques α et β dont les valeurs moyennes, basées sur des valeurs rapportées dans la littérature sont données dans le [Tableau 2](#).

Bande interdite (T = 0 K)	GaN	AlN
$E_g(T = 0 \text{ K})$ (eV)	3.51	6.25
α (meV.K ⁻¹)	0.59	1.799
β (K)	600	1462

Tableau 2 : Énergie de bande interdite à $T = 0 \text{ K}$, paramètres empiriques de Varshni (α) et Debye (β) du GaN[12] et de l'AlN[4].

2. Etat de l'art et applications des LED UV

Cette section présente les différentes gammes de l'UV et les applications qui sont accessibles en fonction de la longueur d'onde d'émission. Nous verrons de plus que l'efficacité des LED UV est faible et dépend fortement des gammes d'émission UV. Enfin, nous passerons rapidement en revue les optimisations technologiques des LED planaires pour surmonter la problématique de l'efficacité qui est aujourd'hui rétrograde pour certaines applications LED, notamment dans l'UV profond.

2.1. Les différentes émissions UV et leurs applications

La lumière UV peut être divisée en 4 domaines spectraux en fonction de la longueur d'onde : l'UV-violet de 10 à 200 nm, l'UV-C de 200 à 280 nm, l'UV-B de 280 à 315 nm et l'UV-A de 315 à 400 nm. La gamme spectrale comprise entre 200 et 300 nm est généralement appelée UV profond. La [Figure I-7](#) montre différents usages accessibles en fonction de la longueur d'onde d'émission UV.[\[13\]](#) Par exemple, les UV-A sont suffisamment énergétiques pour déclencher des réactions chimiques, comme des processus de polymérisation à température ambiante qui sont utilisés dans un grand nombre de domaines.[\[14\]](#), [\[15\]](#) Également, cette gamme de longueur d'onde a un potentiel applicatif dans les analyses médicales, la sécurité ou encore certains types de lithographie. Pour les UV avec une longueur d'onde inférieure à 350 nm, il existe des applications importantes comme le traitement de certaines maladies de peau, notamment le psoriasis, le vitiligo et le lymphome cutané.[\[16\]](#) De plus, la lumière UV-B peut être utilisée pour solliciter des réactions photochimiques pouvant être potentiellement employées pour la croissance de plantes.[\[17\]](#) D'autres applications avec des enjeux sociétaux forts nécessitent des émissions dans l'UV-C ($\lambda < 280$ nm). Par exemples, les UV-C ont la capacité de détruire l'ADN et peuvent être utilisés pour des applications bactéricides/virucides, comme la stérilisation de l'eau, de l'air et des surfaces.[\[18\]](#), [\[19\]](#) Par ailleurs, certaines longueurs d'onde UV-C peuvent être utilisées pour le traitement médical[\[20\]](#) ou la détection des gaz.[\[21\]](#) Cependant, comme nous allons le voir par la suite, la problématique de l'efficacité de ces émetteurs UV est majeure et dépend de la longueur d'onde d'émission.

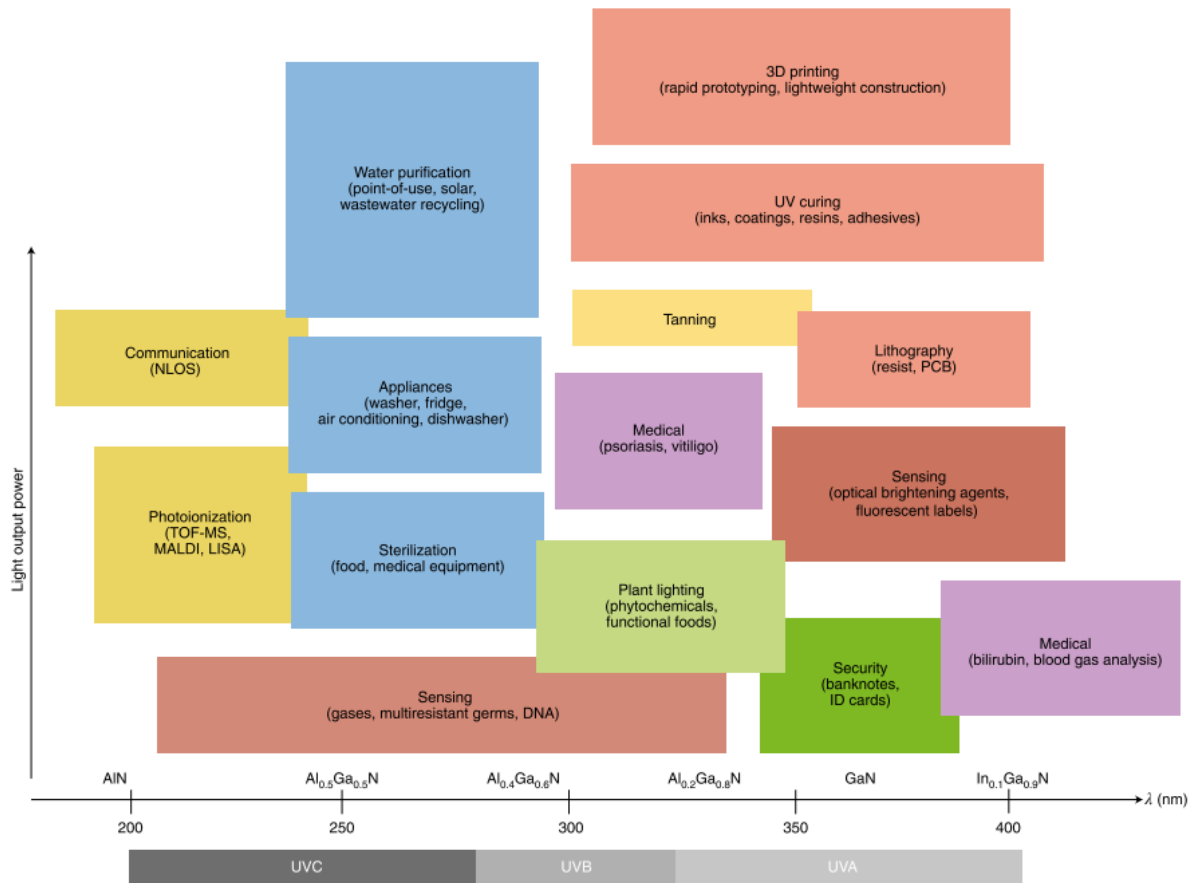


Figure I-7 : Applications accessibles avec des LED UV à base d'AlGaN en fonction de leur puissance et longueur d'onde d'émission.[13]

2.2. Efficacité des différents UV

Par rapport aux LED bleues standard à base d'InGaN, qui ont une efficacité quantique externe² extrêmement élevée (EQE > 80 %) essentiellement liée à la localisation des porteurs,[22] les LED UV à base d'aluminium disponibles dans le commerce présentent des valeurs d'EQE relativement faibles. En effet, comme le montre la Figure I-8, une chute de presque un ordre de grandeur de l'EQE est observée au niveau des longueurs d'onde ≈ 365 nm, qui correspond à la transition entre les technologies LED à base d'InGaN et celles à base d'AlGaN. Comme pour les applications, les performances des LED UV à base d'AlGaN dépendent fortement de leur longueur d'onde d'émission. Cela est illustré sur la Figure I-8 qui compile des valeurs d'efficacité quantique externe (EQE) de LED UV provenant de différents groupes de recherche. Ainsi, un EQE ≤ 20 % est obtenu pour les LED à base d'AlGaN dans les gammes UV-A et UV- B et des EQE encore plus faible (≤ 7 %) sont rapportés pour des longueurs d'onde

² L'efficacité quantique externe ou EQE est le rapport du nombre de charges électroniques injectées dans la structure LED sur le nombre de photons extraits de cette même structure.

inférieures à 270 nm.[13] Dans des études récentes, l'extraction de la lumière UV a été améliorée en utilisant des substrats de saphir dotés de motifs, ce qui a permis l'augmenter de l'EQE dans l'UV-A[23] et dans l'UV-C pour atteindre un maximum à 20 % pour une émission à 275 nm.[24] Les origines de la faible efficacité des LED UV utilisant de l'AlGaIn sont basées sur les différentes composantes de l'EQE :

- L'efficacité quantique interne (IQE)³ : Les puits quantiques d'AlGaIn présentent un mauvais taux de recombinaison radiative qui est principalement due à la présence accrue de dislocations et de défauts ponctuels (impuretés, lacunes, etc.) dans l'AlN par rapport aux autres nitrures.
- L'efficacité d'extraction des photons : La différence d'indice optique est plus importante entre l'AlN et l'air que pour les autres nitrures ce qui augmente les réflexions internes et donc limite l'extraction de la lumière. De plus, dans les couches d'AlGaIn avec une composition en Al > 80%, la lumière UV devient fortement polarisée TM (transverse magnétique)⁴, ce qui a pour conséquence de propager les photons dans le plan des puits quantiques limitant encore plus leur extraction des dispositifs planaires.
- L'efficacité d'injection des porteurs : le dopage p des couches d'AlGaIn est d'autant plus difficile que la composition en Al est élevée. Cela est principalement dû à l'énergie d'activation⁵ des atomes accepteurs comme le magnésium (Mg) qui est bien plus élevée dans l'AlN (≈ 510 meV) que dans le GaN (≈ 170 meV).[25]

Par conséquent, les LED UV-C basées sur des hétérostructures riche en Al sont les plus affectées par les chutes de rendements. Bien qu'elles aient démontré leur capacité à détruire l'ADN des bactéries/virus,[19] elles sont encore trop peu attractives en raison de leurs très faibles efficacités d'émission pour remplacer la technologie actuelle des lampes UV utilisant des tubes à vapeur de mercure.

³ L'efficacité quantique interne ou IQE est la proportion de recombinaison radiative des paires électron/trou par rapport à la somme de toutes les recombinaisons (radiatives et non radiatives).

⁴ Transverse magnétique, ou mode TM est un mode de propagation d'une onde électromagnétique tel que le champ magnétique est orthogonal à la direction de propagation. Dans ce mode de propagation, il existe un angle critique à partir duquel la lumière réfléchi se propage parallèlement à la surface.

⁵ L'énergie d'activation d'un dopant correspond à la différence d'énergies entre la bande de conduction ou de valence (selon la nature du dopage) et le niveau d'énergie de ce dopant.

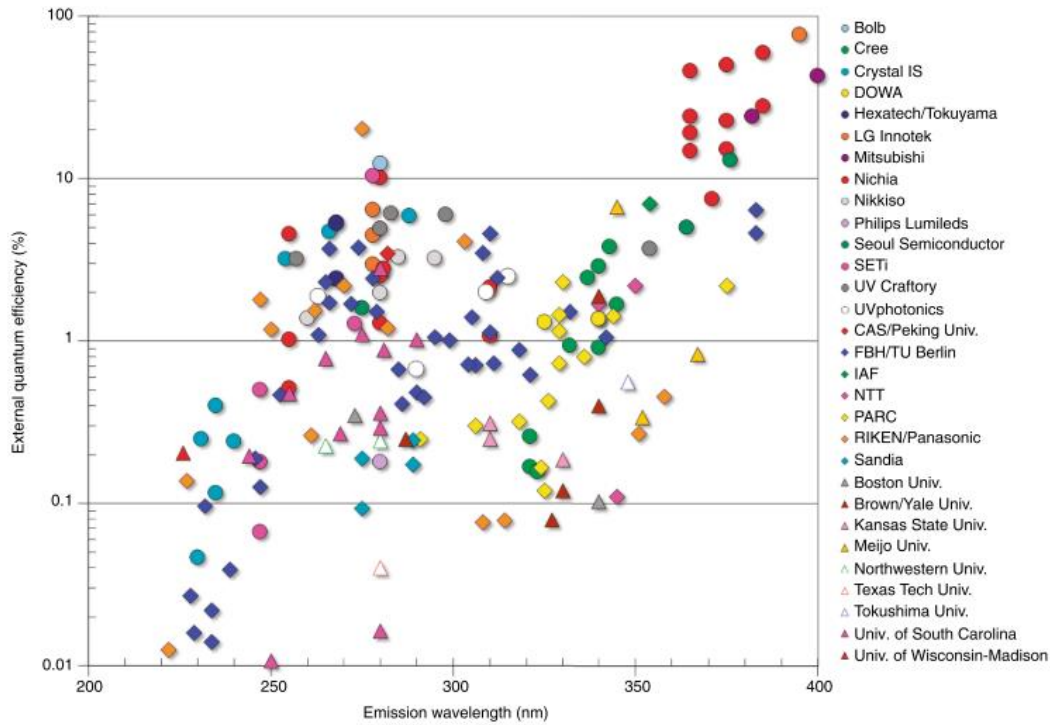


Figure I-8 : Rendement quantique externe (EQE) des LED UV à base d'AlGaIn ($\lambda < 365 \text{ nm}$) en fonction de la longueur d'onde d'émission, obtenu par différents groupes de recherche.[13]

2.3. Description de la structure LED planaire optimisée pour l'UV profond

Les LED conventionnelles sont réalisées en structure planaire et sont généralement développées dans la direction c . La Figure I-9 illustre la structure UV-C planaire actuelle avec les différentes couches ajoutées pour l'optimisation de son rendement.[13] Les LED UV faites à base de puits quantiques d'AlGaIn sont principalement réalisées sur des substrats de saphir car les substrats Al(Ga)N, de moins bonne qualité structurale, sont difficiles à produire et sont par conséquent onéreux. Cependant, le grand désaccord de maille entre le saphir et l'Al(Ga)N nécessite des couches intermédiaires/tampons pour limiter la formation des défauts. Des couches épaisses en GaN, AlGaIn ou AlN sont couramment utilisées comme couches intermédiaires dans les architectures de LED UV planaires suivant l'axe c . Le matériau utilisé pour la couche tampon est choisi en fonction des longueurs d'onde ciblées. Par exemple, les couches tampons en GaN sont généralement utilisées pour les structures destinées à l'émission UV-A, tandis que des couches d'AlGaIn et d'AlN sont employées pour l'émission UV-B/C.[26], [27] Les principales limites des couches tampons en GaN pour l'émission dans l'UV profond sont la réabsorption des photons UV[28] et l'accumulation des contraintes dans les hétérostructures AlGaIn,

riche en Al. Ces contraintes sont causées par l'important désaccord de maille du réseau cristallin entre AlN et GaN (3.5 % le long de l'axe c et 2.5 % le long de l'axe a) (voir [section 1.1.2](#)). Dans les systèmes GaN/Al(Ga)N, la relaxation de ces contraintes peut conduire à la formation de dislocations ou de fissures qui ont un impact négatif le fonctionnement des dispositifs.

Étant donné que les substrats de saphir et les couches d'AlN sont des isolants, il est nécessaire d'ajouter une couche conductrice pour injecter de manière efficace le courant dans les LED planaires. L'injection des porteurs est réalisée *via* l'ajout d'une couche d'AlGaN dopé n avec du silicium optimisée pour être hautement conductrice (résistivités $\approx 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) même pour les couches de n-AlGaN ayant une composition en Al aussi haute que 80%.[\[29\]](#)

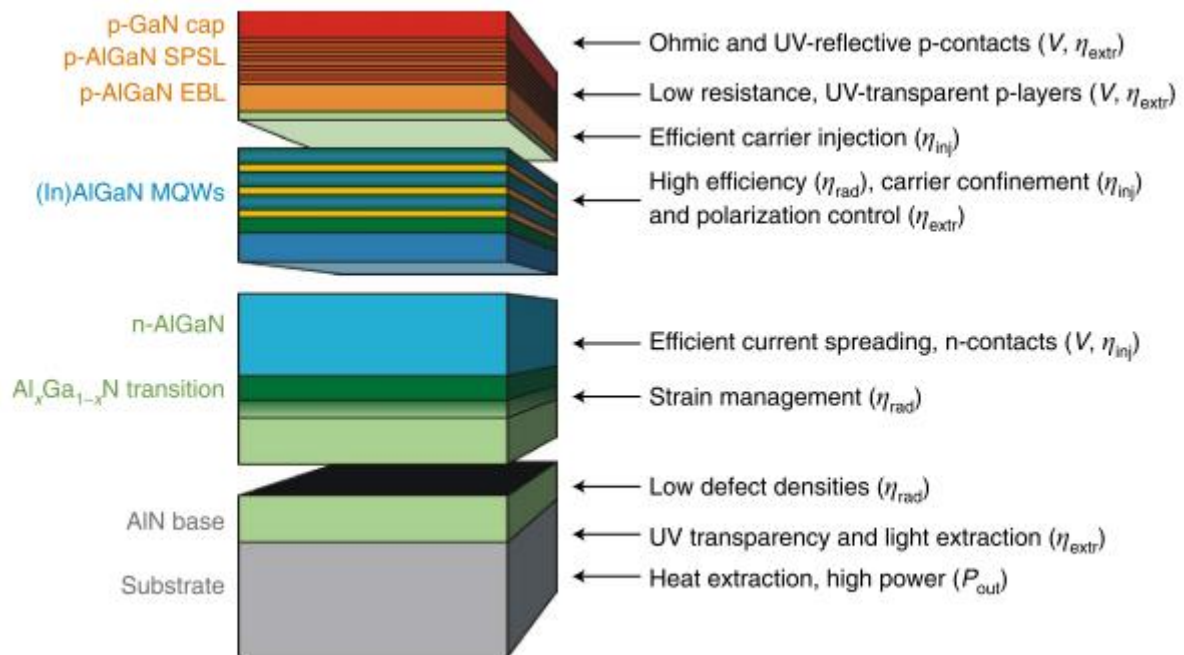


Figure I-9 : Schéma d'une structure planaire qui montre les principales optimisations pour l'obtention de hauts rendements. Les flèches noires montrent les effets des différentes couches sur les principaux paramètres de l'efficacité des dispositifs UV, en particulier les rendements d'injection, radiatif, d'extraction et électrique.[\[13\]](#)

D'autre part, on observe que la partie active (faite de puits quantiques) de la structure LED UV présentée dans la [Figure I-9](#), est située entre la couche de n-AlGaN déjà décrite et une partie p-AlGaN. La partie p-AlGaN contient une EBL « *Electron Blocking Layer* » pour augmenter l'injection des électrons dans les puits quantiques. À cause de la très faible mobilité des trous dans les semiconducteurs nitrures ($3\text{-}170 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le GaN),[\[30\]](#) une limitation de l'efficacité des LED UV provient de la faible injection des trous dans la partie active, ce qui favorise le passage direct des électrons vers le côté p de la structure. En effet, une chute de rendement est très souvent observée dans des conditions d'injection élevée, car des électrons peuvent traverser la zone active et se recombiner du côté de la zone dopée p de la structure plutôt que dans les puits, d'où la nécessité d'optimiser la structure en

intégrant une EBL faisant acte de barrière pour les électrons.[31] Une autre optimisation de la partie p des LED UV est l'ajout d'un super-réseau à courte période (SPSL) qui serait favorable à réduire l'ionisation des dopants et à augmenter la solubilité des dopants p dans l'AlGa_N permettant une meilleure injection des trous dans la partie active.[32] Finalement, la faible concentration de porteurs dans la partie p-AlGa_N entraîne une augmentation de la résistance de contact,[33] ainsi pour obtenir un bon contact p-AlGa_N/métal, la structure nécessite d'être terminée par une couche très bien dopée de p-GaN, bien que cette couche absorbe une partie des émissions UV aux longueurs d'ondes inférieures à 365 nm.

Les LED UV-C sont une technologie particulièrement prometteuse pour remplacer les lampes à vapeur de mercure. Cependant, les LED UV-C actuellement disponibles émettant dans la gamme de longueurs d'onde germicide conventionnelle (254-280 nm) ont des rendements inférieurs à 5 % et ont un coût environ 100 fois plus grand (par watt) que les lampes à vapeur de mercure.[19] Pour autant, les dispositifs LED UV germicides offrent des avantages clés par rapport aux lampes à vapeur, notamment la commutation instantanée, un contrôle de la longueur d'onde d'émission, la miniaturisation, la non-toxicité et la durabilité. De plus, la marge de progression de l'efficacité est encore importante et les optimisations présentées dans cette partie ont déjà permis de l'augmenter de manière significative en optimisant un à un chaque élément de la structure UV. Contrairement aux lampes à vapeur, les LED ont des limites d'efficacité théorique proches de 100 %, ainsi les défis à relever pour améliorer l'efficacité des LED UV ne sont pas fondamentaux, mais technologiques. On s'attend donc à ce que les LED UV aient une bien meilleure attractivité dans les prochaines années, de manière assez similaire aux LED visibles.

Pour ce faire, il reste plusieurs défis importants à surmonter comme la faible concentration de trous dans l'AlGa_N dopé p, l'absorption de la lumière par la couche de contact supérieure en p-GaN, les problèmes d'extractions de la lumière et le nombre encore trop important de dislocations traversantes (centres non radiatifs) qui diminuent l'efficacité quantique interne (IQE) des dispositifs.

3. Etat de l'art LED UV à base de fils

Malgré l'ensemble des efforts qui ont été déployés dans les structures planaires pour optimiser l'efficacité des LED UV, il reste d'autres pistes à explorer, notamment pour les dispositifs LED UV-C, où les rendements sont encore très faibles. Une voie prometteuse pour aller plus loin dans l'optimisation des dispositifs UV est l'utilisation de nanostructures, comme les nanofils. En effet, cette alternative est encore assez peu étudiée dans les recherches sur les sources UV, pourtant les fils possèdent des

propriétés avantageuses qui pourraient mener à une augmentation significative du rendement des LED UV, par exemple :

- La réduction des défauts cristallins : les nanofils présentent des structures cristallines avec une très faible densité de défauts, de par la relaxation élastique au niveau des surfaces libres. Même pour des fils de taille micrométrique, les dislocations générées à l'interface avec le substrat se courbent et permettent d'obtenir un cristal avec une excellente structure cristalline.[34], [35]
- L'efficacité d'extraction des photons : l'extraction de la lumière est facilitée dans toutes les directions grâce aux effets de diffusion de la lumière dans un réseau de fils.[36]

De plus, la géométrie fil peut permettre dans certains cas d'effectuer un transfert des fils sur des substrats hôtes pour favoriser le transfert thermique ou pour la réalisation de LED flexibles.[37], [38] Dans cette section, nous distinguerons, d'une part, les fils élaborés *via* épitaxie par jets moléculaires (MBE) qui permettent la croissance de nanofils riches en Al avec des hétérostructures axiales, et d'autre part, les fils réalisés par épitaxie en phase vapeur d'organométalliques (MOVPE) avec des hétérostructures radiales.

3.1. Fils MBE en géométrie axiale pour l'UV

Aujourd'hui, la majorité des travaux de recherche sur les nanofils pour l'émission UV sont réalisés par MBE[39] avec des réseaux de fils très denses. Cette méthode est privilégiée car elle permet une croissance directe de nanofils d'AlN ou d'AlGaIn à partir de germes GaN sur substrats de Si (visible sur le bas de la [Figure I-10\(a\)](#)). De plus, cette technique d'épitaxie s'effectuant sous ultra-vide (pressions inférieures à 10^{-8} Pa) permet un dépôt physique des atomes par un flux très directionnel grâce, auquel il est possible de réaliser des hétérostructures axiales complexes de manière très bien contrôlées.[40], [41] Le principal avantage est ainsi le contrôle de l'épaisseur des couches déposées grâce aux faibles vitesses de croissance et aux mesures *in situ* par diffraction d'électrons de haute énergie (appelée RHEED).⁶ Ainsi, comme on peut le voir sur la [Figure I-10\(b\)](#), la croissance par MBE permet de réaliser, des hétérostructures axiales de quelques nanomètres de GaN à l'intérieur de nanofils d'AlN ayant un diamètre de seulement quelques dizaines de nanomètres. Ces structures ont démontré une émission

⁶ Notons que ces avantages (faible vitesse et nécessité de l'ultra-vide) deviennent des inconvénients pour une production à grande échelle et à faible coût de ces structures.

dans l'UV-A à 340 nm avec une IQE de 63 %, bien supérieure à l'IQE (< 0.05 %) de la structure planaire équivalente.[42]

Dans le domaine des LED UV basées sur les nanofils à structure axiale, de nombreux progrès ont été réalisés par l'équipe du Professeur Z. Mi avec des nanofils d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ contenant une structure n-i-p axiale en AlGaN avec des compositions annoncées en Al allant de 20 à 75 %. Ces structures ont permis la réalisation de dispositifs électroluminescents à température ambiante dans une gamme d'émissions comprise entre 280 et 236 nm.[43] Sur ce type de système également, l'incorporation d'une jonction tunnel $\text{n}^{++}\text{-GaN}/\text{Al}/\text{p}^{++}\text{-AlGaN}$ a permis de réduire la résistance du dispositif et ainsi augmenter l'EQE de deux ordres de grandeurs, tout en restant à des valeurs relativement faibles (0.4 %) pour une émission à 275 nm.[44]

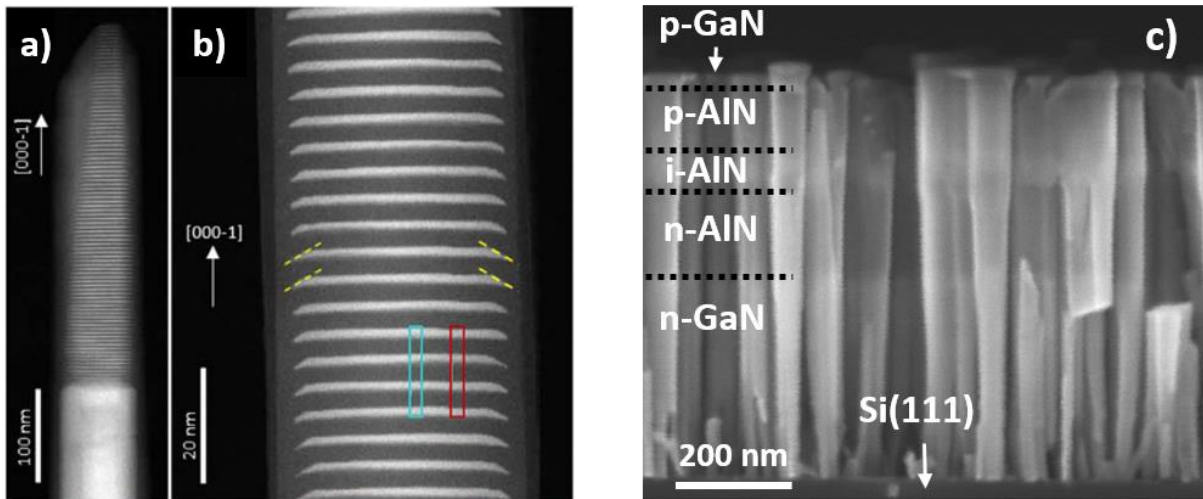


Figure I-10 : Image HAADF-STEM d'un nanofil entier (a) et zoom au centre de l'hétérostructure axiale GaN/AlN (b). le contraste clair correspond au GaN et le contraste foncé correspond à l'AlN.[42](c) Image SEM d'une assemblée de fils MBE crus sur Si(111) et intégrant une Jonction axiale p-i-n en AlN, bordée par une jonction en GaN (croissance réalisée par Rémy Vermeersch, laboratoire NPSC, CEA Grenoble).

Même si la valeur de cet EQE reste faible au regard des dispositifs LED sans aluminium, la valeur d'IQE mesurée pour cette structure est supérieure à 70%, ce qui pour cette longueur d'onde est un très bon résultat. Cette optimisation par l'ajout d'une jonction tunnel a également fait ses preuves dans un système de fils d'AlN avec des puits d'AlGaN, permettant d'obtenir plus de 100 μW d'émission à 310 nm avec ce dispositif d'EQE de seulement $4\text{-}6 \times 10^{-3}$ %.[45] Le groupe de Mi a aussi réalisé une LED à nanofils d'AlN avec une jonction n-i-p axiale avec des propriétés d'électroluminescence à seulement 210 nm avec un IQE de 80 %, pour laquelle la tension de seuil est réduite à seulement 6 V,[36], [46] ce qui représente une importante avancée par rapport au seuil à 20-40 V généralement observé pour les structures planaires.[47] Les avancées majeures, obtenues par le groupe de Z. Mi, sont attribuées aux progrès d'incorporation des dopants p dans l'AlN lorsqu'il est sous forme de nanofils. De plus, l'équipe de B. Daudin de notre laboratoire (CEA-PHELIQS-NPSC) a démontré qu'il était possible d'augmenter la

limite de solubilité du Mg dans les nanofils d'AlN grâce au co-dopage Mg/In et ainsi d'élever la concentration d'atomes de Mg jusqu'à $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. [48] La Figure I-10(c) montre un exemple de fils MBE, développés par l'équipe de B. Daudin, les fils à structures axiales sont réalisés sur Si(111) et intègre une Jonction p-i-n en AlN bordée par une jonction en GaN. Ainsi les LED UV faites à partir de nanofils MBE en géométrie axiale ont démontré des résultats encourageants, cependant les EQE rapportés pour ces dispositifs à nanofils dans l'UV profond sont encore très faibles. De plus, ces structures sont souvent réalisées sur substrat GaN/Si avec un contact p métallique au sommet des fils, ce qui entraîne des difficultés d'extraction de la lumière. De plus, la partie active est soumise au champ électrique interne qui peut limiter le processus de recombinaison radiative des porteurs. Une alternative à ces limitations est l'utilisation d'hétérostructures en géométrie cœur-coquille, basées sur la recroissance latérale par MOVPE.

3.2. Fils en géométrie cœur-coquille pour l'UV fait par MOVPE

La géométrie de croissance radiale de puits quantiques cœur-coquille est accessible avec la méthode MOVPE dont les dépôts se font par voie chimique. Ces structures ont déjà démontré des résultats particulièrement encourageants pour la réalisation d'émetteur UV profond, allant jusqu'à des rendements internes semblables à une structure planaire équivalente. [49] Cependant, bien que la MOVPE soit la méthode de référence employée pour la fabrication de LED, très peu d'études relatives à l'émission UV allant jusqu'au dispositif ont été démontrés pour des fils cœurs-coquilles. Pourtant cette approche présente de nombreux avantages comme :

- La croissance latérale MOVPE permet de réaliser des hétérostructures directement sur les plans m non-polaires des facettes verticales des fils. Comme vu dans la section 1.1.3, cela permet de s'affranchir du champ électrique interne qui est selon l'axe c et donc de prémunir la partie active de l'effet Stark sur le confinement quantique (QCSE). L'absence d'effet Stark réduit la durée de vie des porteurs grâce au meilleur recouvrement des fonctions d'onde, et empêche le décalage vers le rouge de l'émission des puits quantiques pour des épaisseurs supérieures à 2 nm où le confinement ne joue pas de rôle prépondérant. [50]
- La surface accessible sur les flancs des fils peut donner lieu à une nette augmentation de la surface émissive par rapport aux fils à structure axiale ou aux dispositifs plans.

- En plus de l'avantage des fils pour diffuser la lumière, l'orientation des hétérostructures radiales pourrait clairement favoriser l'extraction de la lumière UV-C polarisé TM (lumière se propageant dans les plans des puits) dans le cas des puits AlGa_N riche en Al.
- La position de la partie active sur le flanc des fils et en partie supérieure permet de ne pas être sensible aux dislocations traversantes qui sont générées à l'interface entre le substrat/fil et qui sont courbées à la base du fil.

Dans les structures cœurs-coquilles développées par MOVPE, deux types de fils peuvent servir de pseudo-substrat et correspondent à un cœur de fil soit en AlN, soit en GaN. Comme pour les structures planaires, les fils de GaN sont généralement utilisés pour cibler l'émission UV-A, et les fils d'AlN pour les émissions UV-B et -C.

3.2.1. Structures cœurs-coquilles sur fils d'AlN

Contrairement aux croissances MBE, la faisabilité de fils en AlN par MOVPE n'a pas été démontrée. Par conséquent, les structures en cœur-coquille sur AlN sont principalement réalisées sur des réseaux denses de nanofils d'AlN obtenus par lithographie, comme ceux présentés dans la [Figure I-11\(a\)](#).[\[51\]](#), [\[52\]](#) Il est également possible d'obtenir des plots d'AlN par gravure humide sélective[\[49\]](#) suivie d'une reprise de croissance pour augmenter la longueur des nanofils AlN.[\[53\]](#) Avec des conditions de croissance bien choisies, il est possible par MOVPE de former des facettes verticales en plans-*m* sur les plots d'AlN gravés,[\[51\]](#), [\[54\]](#) comme on peut le voir sur la [Figure I-11\(b\)](#). Cette étape est primordiale pour effectuer des croissances radiales d'hétérostructures comme des puits AlGa_N/AlN en géométrie cœur-coquille de bonne qualité cristalline. En utilisant ce type de structure cœur-coquille, une équipe coréenne a obtenu une émission dans l'UV-C à 260 nm et démontré un IQE du même ordre de grandeur et même légèrement supérieur par rapport à une structure planaire équivalente (73% versus 59%).[\[49\]](#) La [Figure I-11\(c\)](#) montre un exemple de structure de puits unique AlGa_N/AlN en cœur-coquille, développée par P-M. Coulon *et al.* à l'Université de Bath (Royaume-Uni), qui ont obtenu une émission dans l'UV-C qui a pu être modulée de 265 nm jusqu'à 230 nm.[\[55\]](#) Par rapport aux structures cœurs-coquilles sur fils de GaN, les principaux avantages des structures sur des fils d'AlN sont :

- La réalisation d'hétérostructures riches en Al pouvant émettre dans l'UV profond tout en contournant les problématiques des contraintes qui peuvent mener à la génération de défauts supplémentaires

- Une très faible réabsorption des photons UV-C émis par les puits, ce qui participe à l'augmentation de l'extraction de la lumière
- La croissance sur plan-*m* non-polaire qui est facile d'accès en configuration microfils

Cependant, bien que l'émission UV-C avec un IQE équivalent, voire supérieur aux structures planaires ait été démontrée en utilisant des puits en cœur-coquille AlGaIn/AlIn sur des fils d'AlIn, la problématique de l'injection électrique dans l'AlIn, liée notamment à la difficulté du dopage p, est très limitante pour le développement de dispositifs électroluminescents.

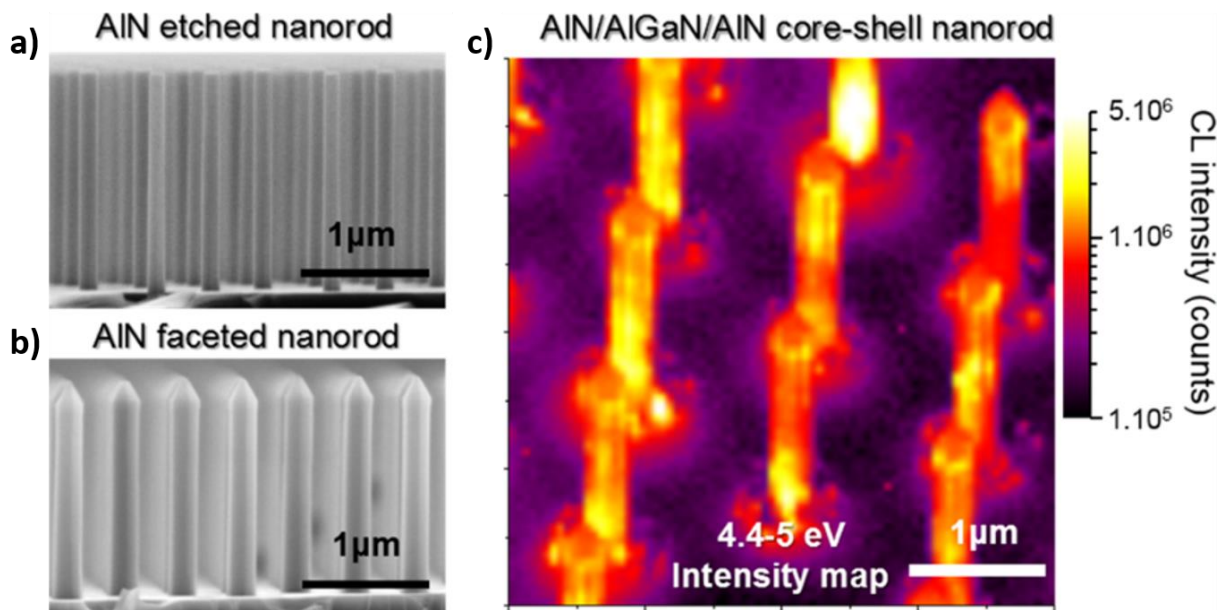


Figure I-11 : Images SEM en vue latérale de (a) réseaux de fils d'AlN après gravure sèche et humide et (b) réseaux de fils d'AlN après recroissance latérale d'AlN par MOVPE pour l'obtention de facettes plan *m*. (c) Cartographie de l'intensité CL dans la gamme d'émission 4.4-5 eV qui correspond à l'émission d'un puits d'AlGaIn unique sur les facettes verticales des fils d'AlN. [55]

3.2.2. Structures cœurs-coquilles sur fils de GaN

Les structures en géométrie cœur-coquille sur fils de GaN sont très peu présentes dans la littérature des LED UV, pourtant ces structures peuvent bénéficier d'un fort niveau de dopage n, ce qui facilite la réalisation de dispositifs LED en cœur-coquille par rapport aux fils d'AlIn. Aujourd'hui, les études de ces structures se limitent à une émission dans l'UV-A. Les principales raisons à cela sont :

- la présence de GaN au cœur de la structure peut absorber une partie de la lumière UV émise par les puits quantiques réduisant ainsi l'efficacité des dispositifs
- la relaxation des contraintes imposées par le cœur du fil en GaN sur la coquille riche en Al, peut induire la présence de défauts structuraux comme des dislocations ou des fissures.

La première structure UV cœur-coquille GaN/AlN a été réalisée en 2012, sur des fils de GaN obtenue à l'aide d'une croissance catalysée⁷. Ces premiers fils cœurs-coquilles à section triangulaire ont démontré une émission UV-A à 350 nm.[56] Une étude menée en 2014 par notre équipe en collaboration avec l'équipe du Pr. Grandjean (EPFL, Suisse) a permis de réaliser la première croissance cœur-coquille UV sur des fils de GaN sans catalyseur. Ces structures à puits quantiques de GaN avec barrières d'InAlN ont permis d'obtenir une émission dans l'UV-A à 330 nm avec un IQE estimé à $\approx 2\%$.[57] Les observations longitudinales STEM sur la [Figure I-12\(a\)](#) montrent des croissances cœurs-coquilles de puits GaN/InAlN sans fissures, alors que les mêmes puits en croissance planaire sur des substrats *m*-GaN n'émettent pas de lumière et présentent des fissures. Une autre structure, basée sur une jonction p-i-n cœur-coquille GaN/AlGaIn, développée par Matt D. Brubaker *et al.* a permis de mesurer une électroluminescence à 365 nm avec une intensité EL ≈ 5 fois supérieure une structure p-i-n équivalente uniquement faite de GaN.[58] A noter que cette structure cœur-coquille est réalisée par MBE grâce à la faible densité des nanofils obtenus par croissance sélective. Cette étude a prouvé la faisabilité d'une jonction p-i-n à base d'AlGaIn en géométrie cœur-coquille ce qui est une avancée majeure pour la réalisation de dispositifs à partir de ces structures. Un autre exemple est montré sur la [Figure I-12\(b\)](#) avec une structure cœur-coquille comprenant des puits quantiques AlGaIn/AlGaIn dans une jonction p-n sur des fils de GaN.[59] Cette étude, publiée par Yong-Ho Ra *et al.* est pour l'instant l'unique démonstration d'électroluminescence de structure cœur-coquille à la limite entre UV-A et UV-B, avec une émission centrée à 318 nm. Cependant, bien que l'IQE de ce dispositif cœur-coquille soit mesuré à 70%, un EQE maximal de seulement 3% est obtenu. Cette étude montre également que la chute d'efficacité avec la densité de courant est plus faible que ce qui est mesuré pour une LED à structure axiale équivalente.

Finalement, ces études montrent la faisabilité et le potentiel des fils cœurs-coquilles pour la réalisation de dispositifs de LED UV avec une meilleure efficacité. Cependant, l'état de l'art de ces structures est loin de rivaliser avec la technologie planaire. Ainsi, des recherches plus poussées sont nécessaires sur les hétérostructures UV en configuration cœur-coquille sur fils de GaN pour étudier leur potentiel, notamment pour des émissions dans l'UV-C. En conséquence, l'étude des puits GaN/AlGaIn en géométrie cœur-coquille sur fil de GaN avec une émission dans les gammes UV-B et -C reste ouverte pour essayer d'améliorer les LED UV.

⁷ La catalyse se réfère à l'accélération ou la réorientation de la cinétique d'une réaction chimique à l'aide d'une substance (catalyseur) pouvant être liquide ou solide.

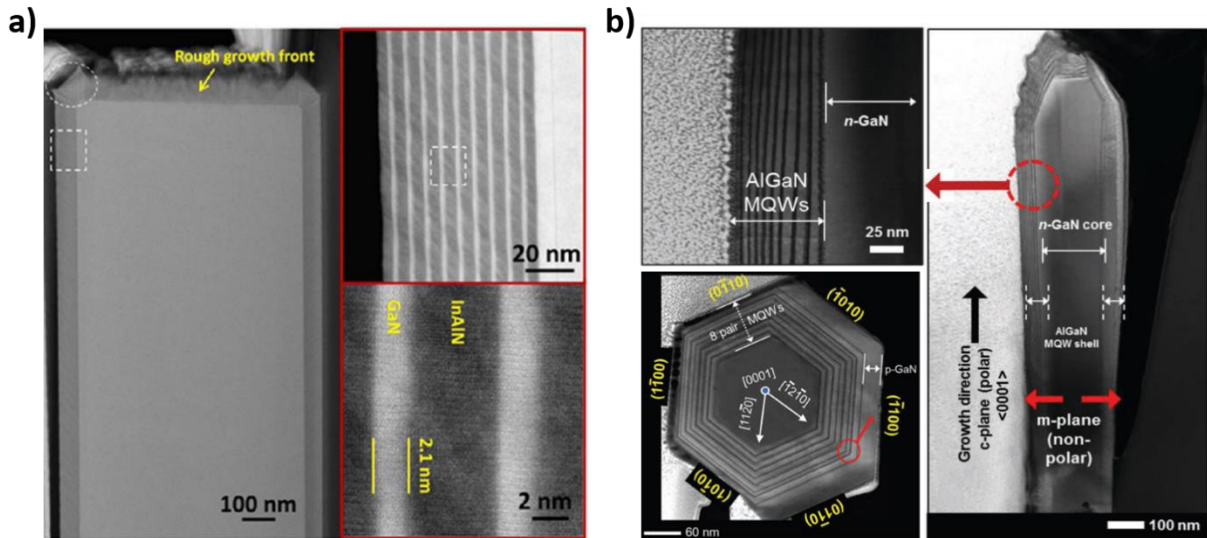


Figure I-12 : (a) Images STEM prises le long de l'axe de la zone $[11\bar{2}0]$ sur une coupe longitudinale préparée par FIB, d'un fil de GaN avec des puits en GaN/InAlN en cœur-coquille. [57] b) Images STEM-HAADF de fils de GaN avec des puits cœur-coquilles AlGaN/AlGaN, préparés par FIB : En coupe longitudinale (image en haut à gauche et à droite), prise le long de l'axe de la zone $[2\bar{1}\bar{1}0]$. En coupe transversale prise selon l'axe de la zone $[0001]$ (image en bas à gauche). [59]

4. Objectifs de la thèse

Les études sur les LED UV réalisées en technologie planaire ont permis d'importantes avancées ces 10 dernières années. Cependant, les efficacités obtenues restent loin de celles attendues pour pouvoir atteindre le marché actuellement dominé par les lampes à vapeur de mercure. L'alternative des nanostructures sous forme de fils a démontré être une stratégie à fort potentiel. Notamment, les fils cœur-coquilles pour l'UV qui présentent des avantages sont encore trop peu étudiés, en partie à cause d'un nombre très réduit d'équipes ayant le savoir-faire pour travailler avec cette géométrie. Néanmoins, les résultats pionniers dans cette thématique ont prouvé les faisabilités de dispositif électroluminescent jusqu'à 318 nm avec un EQE de 3%. Ces avancées ont motivé le démarrage d'un nouvel axe dans notre équipe de recherche MOCVD, visant à étudier le potentiel des structures GaN/AlGaN en cœur-coquille pour l'émission UV. C'est tout l'objet de mon travail de thèse.

A partir du savoir-faire de notre équipe sur la croissance cœur-coquille de puits quantiques InGaN/GaN sur des microfils de GaN pour l'émission dans le visible, le tout premier objectif de la thèse est de pouvoir maîtriser la recroissance latérale d'hétérostructure GaN/AlGaN. Pour ce faire, plusieurs étapes sont nécessaires :

- Mieux comprendre les mécanismes de croissance des fils de GaN par la méthode sous flux de silane

- Étudier et comprendre l'influence des paramètres MOVPE (pression, température, flux, ratio V/III) afin de maîtriser la croissance de puits cœur-coquille GaN/AlGaN
- Procéder à des caractérisations structurales avancées pour déterminer la composition de l'alliage AlGaN et les vitesses de croissance des différentes couches de l'hétérostructure.

Une fois la croissance d'hétérostructure GaN/AlGaN sur les plans m des microfils de GaN maîtrisée, le second objectif sera de déterminer la capacité des puits quantiques de GaN cœur-coquille à émettre de la lumière UV. Pour ce faire, il sera nécessaire de combiner la photoluminescence et la cathodoluminescence pour valider que de la lumière UV provient bien de la structure cœur-coquille et pour voir si cette émission est contrôlable en changeant l'épaisseur des puits quantiques. De plus, la possibilité de faire ces mesures en fonction de la température devrait permettre d'estimer l'efficacité quantique interne de ces structures cœurs-coquilles pour l'UV. Des simulations complémentaires devront être effectuées et comparées aux données expérimentales pour confirmer certains phénomènes physiques comme l'absence d'effet Stark sur le confinement quantique des hétérostructures développées sur une surface cristallographique non polaire.

Le troisième objectif de la thèse sera de diminuer la longueur d'onde d'émission des structures GaN/AlGaN en cœur-coquille. Pour cela, deux stratégies sont envisageables :

- Un enrichissement en aluminium dans les hétérostructures, par exemple en passant sur un système de puits quantiques AlGaN/AlGaN
- La réduction de l'épaisseur des puits, nécessitant un contrôle de la croissance latérale à l'échelle du nanomètre, voire de la monocouche de GaN

Il est à prévoir que les contraintes du microfil de GaN et de la coquille seront plus importantes. Dans ce cas, il faudra faire une étude de la relaxation élastique dans la géométrie cœur-coquille et trouver des alternatives pour éviter la génération de défauts structuraux dans les hétérostructures.

Si la croissance d'hétérostructures cœurs-coquilles pour l'UV est bien maîtrisée, le quatrième et dernier objectif de la thèse serait la réalisation de dispositifs LED UV à partir de ces structures originales. Ainsi, la croissance d'une jonction p-n à base de GaN et d'AlGaN, nécessaire au fonctionnement d'une LED UV et une méthode pour contacter les microfils vont être étudiés.

Chapitre II. Synthèse MOVPE de fils cœurs-coquilles GaN/AlGaN

Ce chapitre va préciser les différentes étapes de croissance des fils de GaN avec une structure cœur-coquille GaN/AlGaN. Dans la section II.1, après avoir présenté le principe de fonctionnement de la MOCVD, ainsi que la méthode de croissance utilisée pour la synthèse des fils de GaN, nous montrerons comment la température de nucléation/croissance du GaN influence la densité et les dimensions des fils. Ensuite, la section II.2 explique en détail la préparation des lames minces sur fil unique grâce au FIB, qui a été une technique-clé de ce travail de thèse permettant de réaliser la préparation des échantillons pour des caractérisations structurales en microscopie électronique à transmission. Les effets et limitations de la méthode de croissance assistée sous flux de silane sur la longueur des fils sont étudiés dans la section II.3. Enfin, en se basant sur des observations morphologiques et structurales, la section II.4 présente une analyse de la croissance sélective de la coquille ainsi que les études paramétriques qui ont abouties à la démonstration d'une croissance d'hétérostructure GaN/AlGaN radiale en plan m .

1. Epitaxie des fils de GaN sous flux de silane

1.1. Principe de fonctionnement de la MOVPE

La MOVPE est une technique de croissance cristalline dans laquelle les éléments à déposer sont sous la forme de précurseurs organométalliques ou de gaz d'hydrures qui sont acheminés vers un substrat cristallin par un flux de gaz vecteur (généralement H_2 , N_2 ou un mélange des deux). Les précurseurs gazeux communément utilisés pour la croissance de matériaux III-N sont les triméthyl (TM) et triéthyl (TE) pour l'apport des atomes métalliques de la colonne III (voir la [Figure II-1\(a\)](#)), ainsi que l'ammoniac (NH_3) pour l'apport d'azote. Quand ces molécules entrent en contact avec un substrat chauffé à haute température (700-1100 °C), elles se décomposent en favorisant l'absorption des atomes (adatoms) de métal (Ga, Al, In) et d'azote à la surface du substrat, on parle alors de pyrolyse de ces éléments. Par exemple, des flux de TMGa et NH_3 vont libérer du gallium (Ga) et de l'azote (N) qui vont se lier pour former une nouvelle couche cristalline en l'occurrence du GaN tout en libérant des composés volatils, comme typiquement du CH_4 .

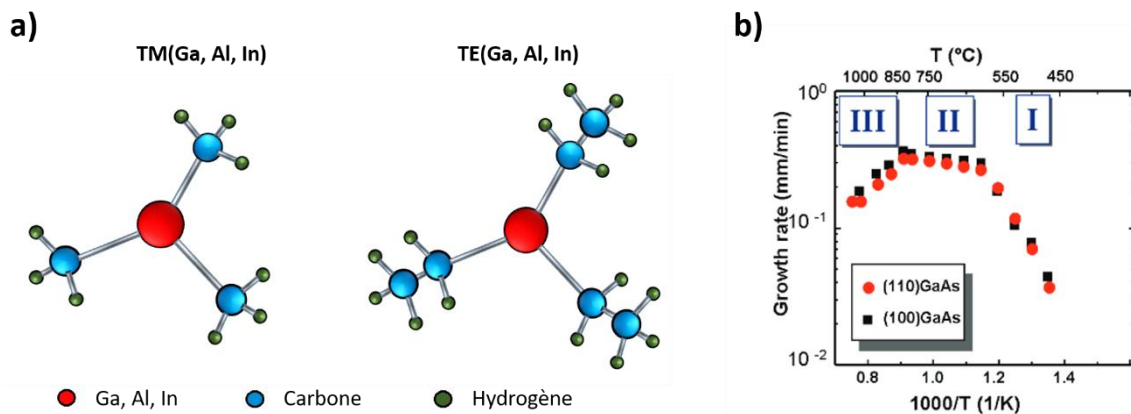


Figure II-1: a) Schéma des précurseurs organométalliques TM et TE (Ga, Al, In), utilisés pour la croissance MOVPE des semiconducteurs III-N. b) Taux de croissance du GaAs sur substrat (110) et (100) de GaAs en fonction de la température dans un réacteur MOVPE. [60]

La MOVPE est particulièrement prisée dans l'industrie des semiconducteurs III-V en raison de sa bonne reproductibilité sur de très grandes surfaces et des vitesses de croissances importantes qui permettent d'atteindre des productions de très gros volume. En effet, cette technique de croissance permet la formation de matériaux de bonne qualité cristalline en épitaxie sur des substrats de grande taille et offre un contrôle précis des épaisseurs, du dopage et de la composition permettant une maîtrise des propriétés structurales et optiques des couches épitaxiées. Cependant, la croissance MOVPE met en

jeu des processus chimiques et rhéologiques très complexes qui nécessitent de nombreuses études expérimentales pour explorer les mécanismes de croissance afin d'améliorer constamment la qualité des couches cristallines. La dépendance des grandeurs macroscopiques, telles que la vitesse de croissance, à des facteurs externes, tels que la température du substrat, ont fourni les premiers fondements de l'explication des mécanismes de croissance par MOVPE. A titre d'exemple, D. H. Reep *et al.*[60] ont étudié la variation du taux de croissance du GaAs en fonction de la température, permettant de catégoriser la croissance MOVPE en trois régimes principaux mis en évidence sur la [Figure II-1\(b\)](#).

- (1) Régime contrôlé par la cinétique : à basse température, la cinétique des réactions de surface est plus lente que le transport de masse, le taux de croissance est gouverné par les taux de réaction et désorption des sous-produits, qui augmentent avec la température.
- (2) Régime limité par le transport de masse : à des températures intermédiaires, la cinétique des composés chimiques devient plus rapide, le taux de croissance est alors gouverné par le flux de précurseurs en phase gazeuse et devient indépendant de la température.
- (3) Régime dégradé à haute température : à plus haute température, d'autres réactions s'activent thermodynamiquement (taux de désorption accru, réactions en phase gazeuse, appauvrissement des réactifs dans le réacteur et phénomènes de gravure), qui vont limiter le taux de croissance à mesure que la température augmente.

Une température autour de 1040 °C est typiquement utilisée pour la synthèse des fils de GaN dans notre réacteur MOCVD. Cette température correspond au régime de transport de masse, tout en étant en limite du régime de haute température.

1.2. Méthode de croissance des fils de GaN

1.2.1. Croissance assistée sous flux de silane

Les travaux des anciens doctorants (X. Chen[61], R. Koester[62] et D. Salomon[63]) ont permis de déterminer et d'optimiser la croissance par MOCVD des fils de GaN en utilisant la méthode assistée sous flux de silane. La compréhension des mécanismes ainsi que l'influence des différents paramètres sur la croissance des fils de GaN sont bien documentées dans leur thèse. La croissance des microfils de GaN auto-assemblés est réalisée dans un réacteur du type douchette sur des substrats de saphir de 2'' orientés suivant l'axe *c*. Avant toute croissance, la surface du substrat de saphir est nettoyée pendant 20 minutes à l'aide d'un recuit à 1040 °C en présence d'hydrogène (H₂). Le processus de croissance commence par une étape de nitruration par un recuit du substrat à 1050 °C sous flux de NH₃ (88.2

mmol.min⁻¹) pendant 30 s afin de préparer la surface du saphir avec des terminaisons Al-N, ce qui favorise la croissance du GaN avec une polarité azote. Ensuite, une fine couche de passivation de SiN_x (~2 nm) est formée en 100 s, en injectant simultanément du silane (SiH₄) et du NH₃ avec des flux molaires qui sont respectivement de 200 nmol.min⁻¹ et de 178 mmol.min⁻¹.

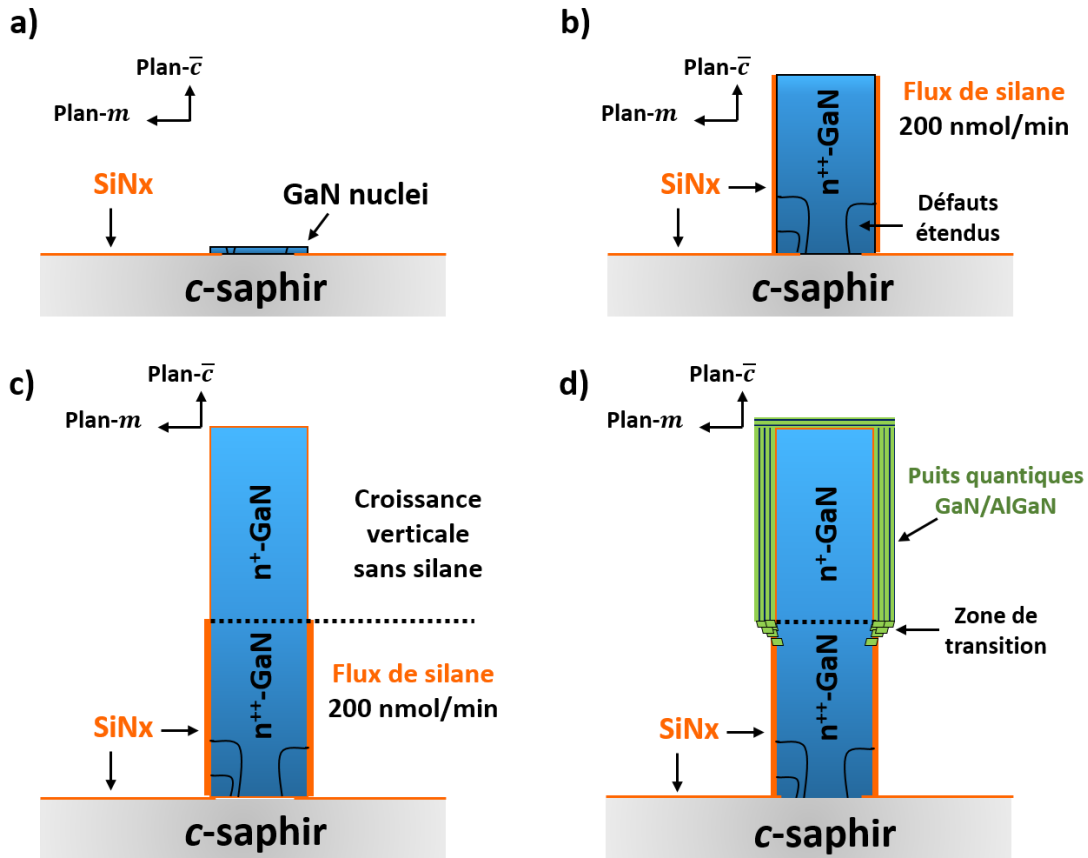


Figure II-2 : Schéma des différentes étapes de croissance : a) Passivation partielle du substrat avec du SiN_x et nucléation du GaN. b) Croissance de la partie n⁺⁺ des fils de GaN sous flux de silane. c) Croissance de la partie n⁺ des fils de GaN sans flux de silane. d) Croissance sélective sur la partie supérieure d'un fil d'une coquille comportant des puits quantiques, ici GaN/AlGaN.

La formation de cette couche de rugosité ≈ 0.3 nm n'est probablement pas homogène sur le c-saphir et présente peut-être aussi quelques fluctuations de composition.[64] Ces hétérogénéités peuvent former après recuit des petites zones sans SiN_x pouvant servir de site de nucléation pour le GaN. Le flux de silane est coupé et du triméthylgallium (TMGa) (135 $\mu\text{mol.min}^{-1}$) ainsi que du NH₃ (44.64 mmol.min⁻¹) sont injectés *via* un flux de gaz porteur (8000 sccm de N₂) à 1040 °C et 800 mbar sous flux de H₂ (40 sccm). Dans ces conditions, le faible rapport V/ III (~ 50) permet la nucléation de germes plats de GaN de polarité N, comme le montre la Figure II-2(a). Après 10 s, un flux élevé de silane (~ 200 nmol.min⁻¹) est ajouté. La Figure II-2(b) montre que ces conditions permettent la formation spontanée d'une fine couche de SiN_x préférentiellement sur les parois latérales des germes de nucléation de GaN,

ce qui stoppe toute croissance latérale et induit donc la croissance verticale pour former *in-fine* des fils.[64]–[66] D'autre part, un flux aussi élevé de silane donne du GaN fortement dopé n^{++} ($N_d \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), ce qui est un vrai avantage pour l'injection de courant dans les structures.[67] Après un certain temps, le flux de silane est arrêté tout en conservant la croissance du fil de GaN pendant une certaine durée, comme le montre la Figure II-2(c). Au cours de cette étape, la concentration de silane résiduel dans le réacteur donne lieu à des fils de GaN dopés n^+ ($N_d \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).[68] Les deux différentes régions dopées (n^{++} et n^+ -GaN) seront appelées respectivement parties u-GaN (non intentionnellement dopé) et n-GaN du fil. Les facettes verticales de la partie supérieure n'étant pas passivées par le SiN_x (où alors très partiellement comme on le verra par la suite), il est alors possible d'effectuer une croissance sélective sur la partie u-GaN correspondant à la croissance d'une coquille radiale comportant une hétérostructure schématisée sur la Figure II-2(d).

Il est important de préciser que la valeur du flux de silane utilisé ($200 \text{ nmol}\cdot\text{min}^{-1}$) a été amplement étudiée et optimisée dans la thèse de X. Chen.[61] La maîtrise de ce flux est d'une importance cruciale pour la mise en œuvre de cette technique de croissance de fils. En effet, la Figure II-3(a) montre une image SEM d'une croissance avec un flux de silane de $100 \text{ nmol}\cdot\text{min}^{-1}$, qui est insuffisant pour favoriser la croissance verticale et donne lieu à la formation de micro-domaines plats de GaN dont la surface dominante est la facette supérieure (\bar{c}). Avec un flux de silane optimal ($200 \text{ nmol}\cdot\text{min}^{-1}$), les fils obtenus pour des temps de croissance 300/400 s pour les parties n/u-GaN atteignent une longueur nominale entre 15 et 25 μm comme on peut le voir sur la Figure II-3(b).

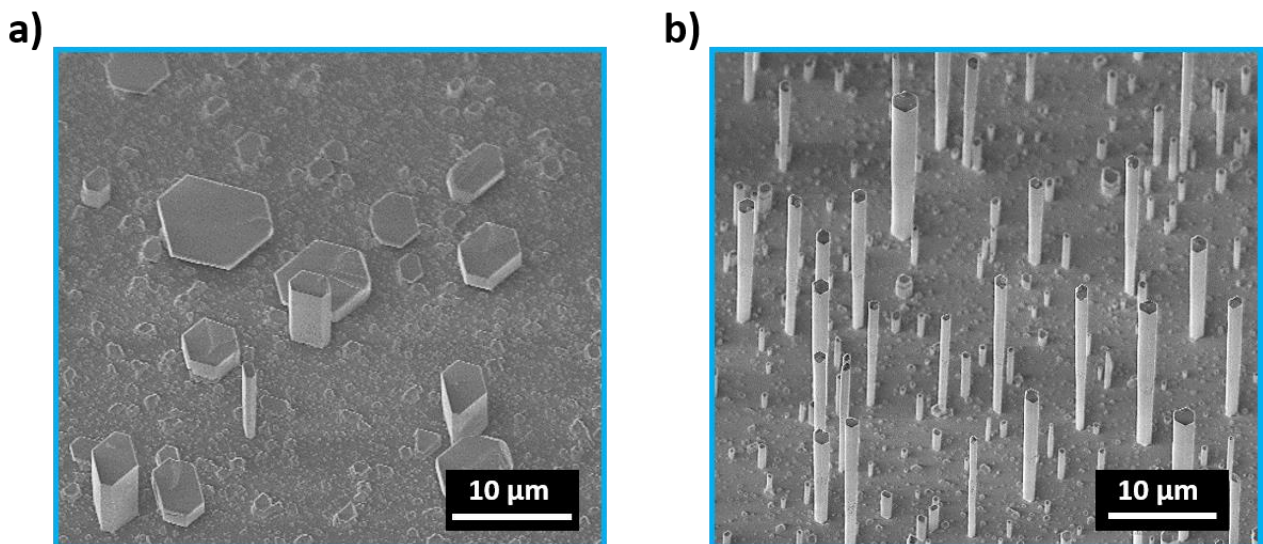


Figure II-3 : Image SEM inclinée à 30° d'une croissance de fils de GaN sur substrat de saphir avec : (a) un flux de silane de $100 \text{ nmol}\cdot\text{min}^{-1}$, insuffisant pour favoriser la croissance verticale et (b) un flux de silane de $200 \text{ nmol}\cdot\text{min}^{-1}$, suffisant pour la formation de microfils.

Avec cette méthode de croissance, il est possible d'imposer un temps de croissance long pour la partie n-GaN et ainsi atteindre des longueurs de fils très importantes, de l'ordre de plusieurs centaines de micromètres.[69], [70] Un avantage de fils suffisamment longs (i.e. au moins 3 fois leur diamètre) est montré dans la [Figure II-2](#) : les défauts étendus générés à l'interface GaN/saphir ne se propagent pas sur toute la longueur des fils, mais se courbent pour atteindre les surfaces les plus proches,[34], [35] permettant ainsi des croissances radiales sur un fil de GaN de grande qualité cristalline, sans dislocation émergente sur les surfaces même pour des fils ayant des diamètres micrométriques (1-3 μm).

1.2.2. Etude de l'influence de la température de nucléation/croissance des fils

La température de nucléation et croissance des fils est initialement estimée à 1040°C correspondant à une température de consigne du bobinage du four (à 3 zones) du réacteur de 1230°C. La différence entre température de consigne et température réelle vient de l'état du réacteur (la nature des parois joue sur l'équilibre thermique rayonnement/conduction-convection en surface de l'échantillon) et de la distance entre le suscepteur (sur lequel est posé le substrat) et le thermocouple qui régule la consigne. La [Figure II-4\(a\)](#) présente quatre images SEM de croissances de fils sous silane sur saphir (méthode décrite dans la section précédente) dont les temps de croissance des parties n- et u-GaN sont respectivement de 700 et 400 s. Pour ces quatre échantillons, seule la température de nucléation/croissance des fils est changée : respectivement 1280, 1230, 1180 et 1150 °C. Il apparaît que la densité ainsi que les dimensions des fils sont grandement impactées par la température de nucléation/croissance. En effet, comme le présente la [Figure II-4\(b\)](#), il est possible de contrôler la densité, la longueur et le diamètre des fils grâce à la température de nucléation et de croissance. Cependant, la densité et les dimensions des fils ne sont pas indépendantes, ainsi, dans la plage de température considérée, il est possible d'avoir une forte densité (7.10^6 cm^{-2} à 1150 °C) au détriment de la longueur et du diamètre moyen des fils. Au contraire, il est possible d'obtenir des fils longs (90 μm à 1280 °C) avec une température de nucléation et de croissance plus élevée, mais la densité de fils sera fortement réduite. Cela avait déjà été étudié par X. Chen dans ses travaux de thèse, dans la gamme de température 850-1050°C.[61] Notons néanmoins que la longueur des fils dépend directement du temps de croissance avec une très faible variation de leurs diamètres et donc en pratique, il nous importe de contrôler la densité. L'évolution de la densité des fils s'explique par le fait que les températures élevées vont d'une part augmenter la longueur de diffusion des adatoms et d'autre part affecter la cohésion/taille des petits nuclei ce qui va favoriser la formation de plus gros sites de nucléation de GaN. Comme mentionné dans la [section 1.1](#), la plage de température de consigne (1150

à 1280 °C) correspond au régime de croissance limité par le transport de masse. Cela signifie que la quantité totale de matière déposée ne dépend pas de la température. Ainsi, la dépendance des dimensions (longueur et diamètre) des fils avec la température peut s'expliquer par la densité des sites de nucléations. En effet, pour un même apport en adatoms, plus le nombre de sites de nucléation est élevé, moins il y aura de matière captée par chaque fil, ce qui implique un plus faible taux de croissance des fils.

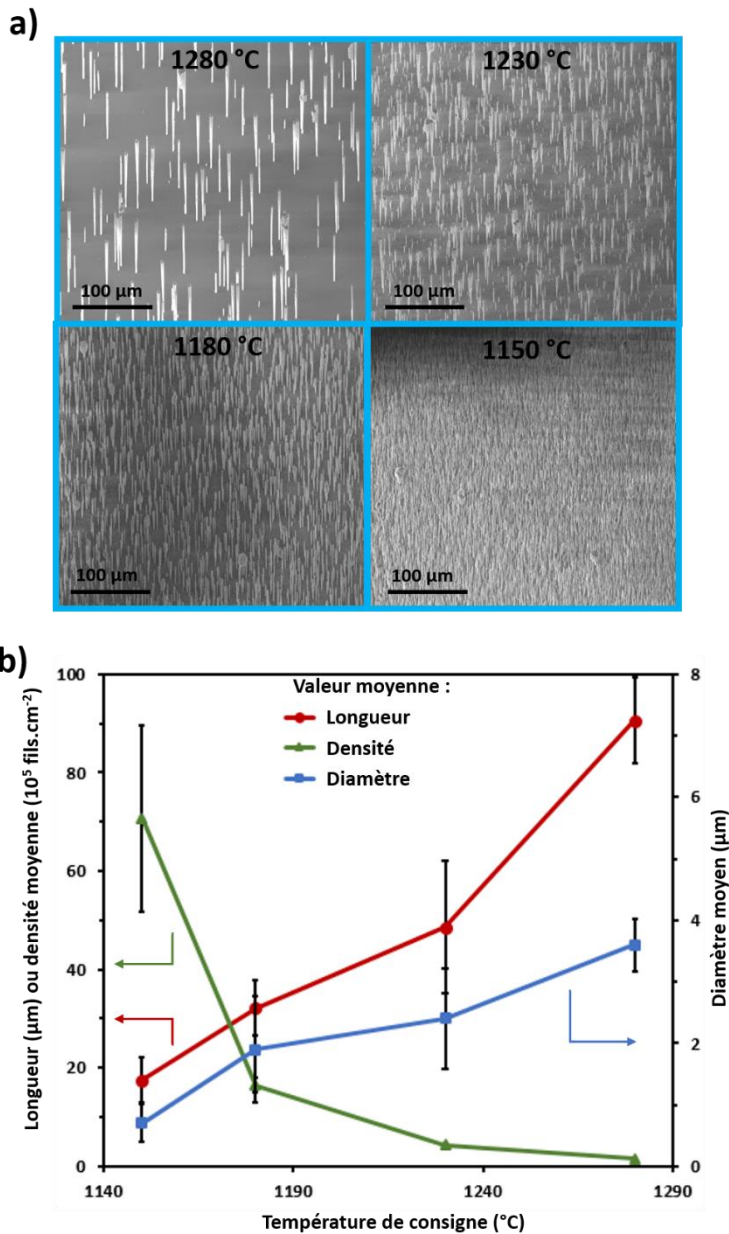


Figure II-4 : a) Images SEM de fils de GaN inclinés à 30° de même grossissement, croissance sur un substrat de saphir (orientation c) pendant 700 et 400 s pour les parties n- et u-GaN (#T2552). Pour les quatre échantillons, seule la température de croissance et nucléation des fils est changée (1280, 1230, 1180, 1150 °C). b) Courbe d'étalonnage des densités, longueurs et diamètres moyens en fonction de la température de croissance et nucléation des fils.

Par conséquent, si la quantité de matière est conservée, dans le régime de haute température, les sites de nucléation plus gros et moins denses capteront plus de matière impliquant de plus fortes vitesses de croissance verticale comme observée dans le régime de haute température sur la [Figure II-4\(b\)](#).

Après chaque maintenance, la distance entre le porte échantillon et le thermocouple est susceptible d'avoir changé, mais surtout le contact entre le thermocouple et le suscepteur peut changer, lui aussi, et cela a un impact sur la différence entre la température de consigne et la température réelle du substrat. Les courbes présentées dans la [Figure II-4\(b\)](#) peuvent donc être utilisées comme un moyen de calibration de la température et permettent de retrouver les points de fonctionnement après chaque maintenance.

2. Préparation FIB pour l'étude de la coquille

Dans la première partie de ce chapitre, il est montré que les fils de GaN synthétisés dans notre réacteur sous flux de silane possèdent des diamètres de l'ordre du micromètre (1-4 μm). Ces diamètres sont trop importants pour effectuer des caractérisations par microscopie en transmission TEM/STEM, qui nécessite une épaisseur d'échantillon de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres pour des observations à haute résolution. Pour mener ces caractérisations structurales sur les structures cœurs-coquilles, il est donc indispensable d'avoir recours à une méthode d'amincissement des fils. Il existe différentes techniques qui permettent ce type d'amincissement, telles que le FIB, l'ultra-microtomie ou bien le polissage. Parmi ces techniques, le FIB est particulièrement bien adaptée pour la préparation de nos microfils et a donc été choisi pour réaliser des lames minces sur des fils uniques, en coupes transversales ou longitudinales. Le FIB permet un amincissement à l'échelle sub-100 nm en utilisant un faisceau d'ions focalisés, généralement à base d'ion gallium. Le FIB utilisé pour la préparation de nos échantillons est le STRATA 400S de la PFNC fonctionnant avec des ions Ga. La génération d'un champ électrique intense, induit une ionisation et une émission par effet de champ des atomes de gallium. Les ions d'intensité variable (1 pA- 21 nA) sont extraits puis accélérés à une énergie comprise entre 1 et 30 keV, et sont ensuite focalisés par des lentilles électrostatiques. Comme le SEM, le FIB peut être utilisé pour l'observation, mais il est surtout utilisé pour la micro-fabrication et la préparation d'échantillon à petite échelle en exploitant le côté « destructif » des ions Ga accélérés à hautes énergies.

La préparation d'échantillons par FIB présentée dans cette section a permis de réaliser l'ensemble des caractérisations TEM/STEM sur les structures cœurs-coquilles de cette étude. Au cours de la thèse, il y a eu plusieurs optimisations des différentes étapes de fabrication des lames minces, notamment des conditions de gravure/dépôts plus adaptées au matériau et à la géométrie fil. Catherine Bougerol

(CNRS-Néel) s'est investie dans les observations TEM/STEM sur l'ensemble des lames préparées. En raison de la longueur des fils comprise entre 15 et 25 μm (pour un temps de croissance 300/400 s) il est difficile de réaliser une lame mince directement sur le substrat de saphir. Les fils sont alors dispersés mécaniquement sur un substrat de silicium pour ensuite être préparés par FIB, comme le montre la [Figure II-5\(a\)](#). La [Figure II-5\(b\)](#) montre les étapes pour protéger la zone à étudier, qui sont nécessaires compte tenu du caractère destructif du FIB. D'abord, un fil contenant une hétérostructure cœur/coquille GaN/AlGaN est sélectionné pour faire une lame mince. Après avoir identifié la partie u-GaN du fil qui contient l'hétérostructure, la protection de cette zone est effectuée grâce à un dépôt métallique de tungstène (W). Pour réaliser le dépôt, un injecteur est inséré à proximité de l'échantillon pour introduire des précurseurs organométalliques $\text{W}(\text{CO})_6$ qui se décomposent localement par interaction avec les faisceaux d'électrons ou d'ions ayant une énergie suffisamment élevée.

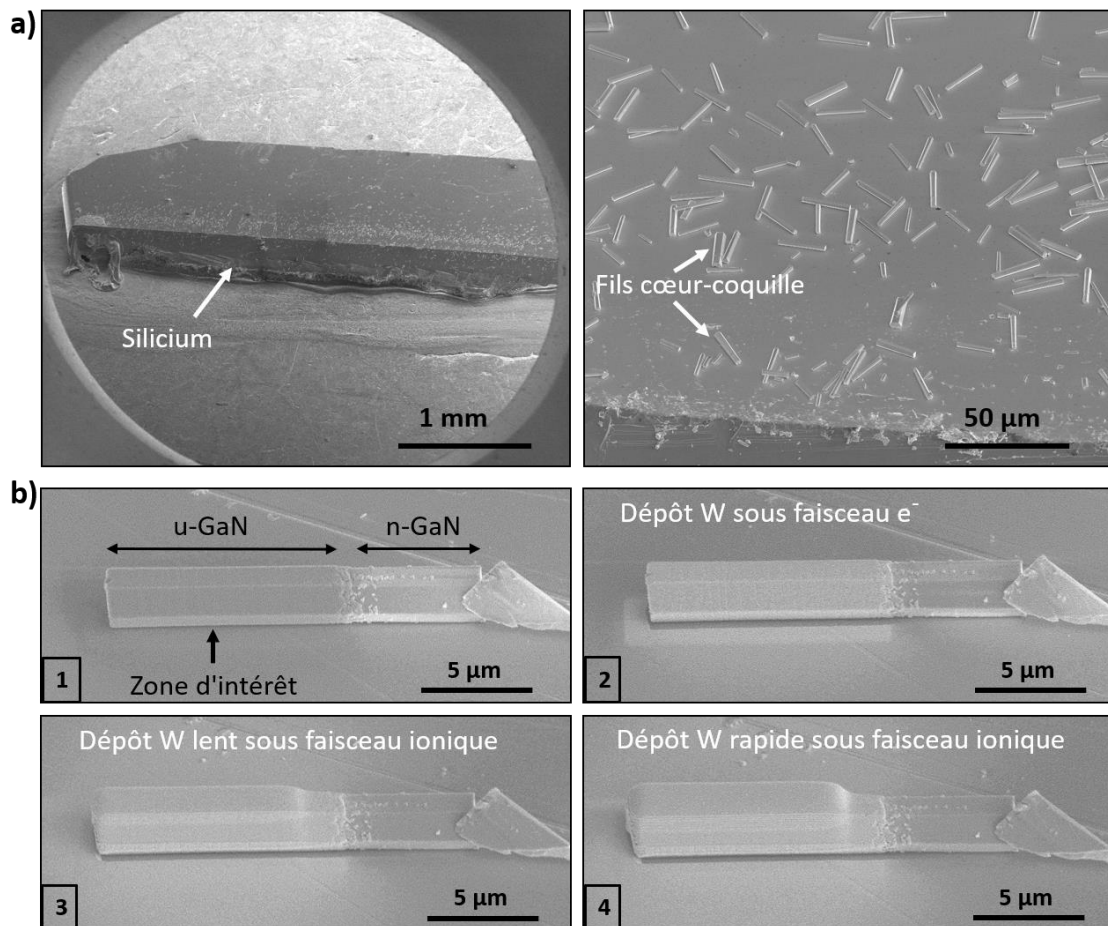


Figure II-5: Images SEM dans les conditions normales d'utilisation (5 kV ; 0.4 nA) : a) D'un morceau de silicium sur lequel les fils de GaN avec une structure cœur-coquille sont dispersés et zoom sur une assemblée de fils. b) Des étapes de dépôt de la couche métallique de W qui va servir de couche de protection de la zone d'intérêt : la partie u-GaN d'un fil avec hétérostructure cœur-coquille GaN/AlGaN. L'ordre des étapes de dépôts du tungstène est indiqué par la numérotation 1-4.

Comme le montre la [Figure II-5\(b\)](#), dans un premier temps, l'utilisation du faisceau électronique dans les conditions 3 kV; 17 nA permet de réaliser un pré-dépôt de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur de W en quelques minutes sans risquer de graver la zone d'intérêt. Dans un deuxième temps, un dépôt lent de W est réalisé à partir du faisceau ionique sous faible courant FIB (16 kV ; 50 pA) pour ne pas affecter la zone d'intérêt. Une fois que ce dépôt atteint une épaisseur suffisante ($\approx 1 \mu\text{m}$), le courant FIB est augmenté (16 kV ; 0.44 nA) pour réaliser un dépôt rapide d'une épaisseur de 2-3 μm qui finalise l'étape de protection. Le fil protégé par du W doit ensuite être extrait du morceau de silicium pour être fixé sur un support spécifique adapté à l'observation TEM. La [Figure II-6\(a\)](#) présente les différentes actions de l'étape d'extraction. Dans un premier temps, le FIB est utilisé dans les conditions de gravure rapide (30 kV ; 21 nA) de part et d'autre du fil avec un angle de 27° pour que les deux gravures se rejoignent sous le fil. Un micromanipulateur (bleu sur la figure) est ensuite inséré et fixé sur la partie à extraire grâce à un dépôt de tungstène. À l'aide du FIB, les derniers liens avec le morceau de silicium sont gravés et le fil est transporté *via* le micromanipulateur jusqu'au support TEM. L'injecteur (vert sur la figure) est ensuite inséré afin de réaliser un dépôt métallique de W pour souder la partie extraite sur le support en cuivre.

Pour terminer cette étape d'extraction, une gravure de quelques secondes est utilisée pour libérer le micromanipulateur.

La dernière étape de fabrication d'une lame mince consiste à amincir progressivement le morceau soudé sur le support. Pour ce faire, un motif est dessiné au-dessus de la zone d'intérêt et le FIB qui est en condition de gravure parcourt le motif ligne par ligne. Les conditions FIB sont choisies pour une gravure plus ou moins rapide selon l'avancement de l'amincissement :

- 1) Gravure rapide (16 kV ; 0.92 nA) jusqu'à apparition du fil.
- 2) Condition de gravure intermédiaire (16 kV ; 0.46 nA) jusqu'à atteindre la facette (plan *m*) supérieure du fil.
- 3) Gravure lente (16 kV ; 0.13 nA) pour la finition.

Toute la procédure est répétée sur l'autre face en changeant la taille du motif à chaque changement de courant FIB. À la fin de l'amincissement, quand la lame atteint l'épaisseur souhaitée ($\sim 100 \text{ nm}$), on observe un changement de contraste du fil qui devient plus clair. Dans le but d'enlever le plus possible les dépôts liés à la gravure, une dernière étape de nettoyage est réalisée sur chaque face pendant quelques dizaines de secondes avec les conditions FIB faiblement énergétiques (2 kV ; 0.25 nA).

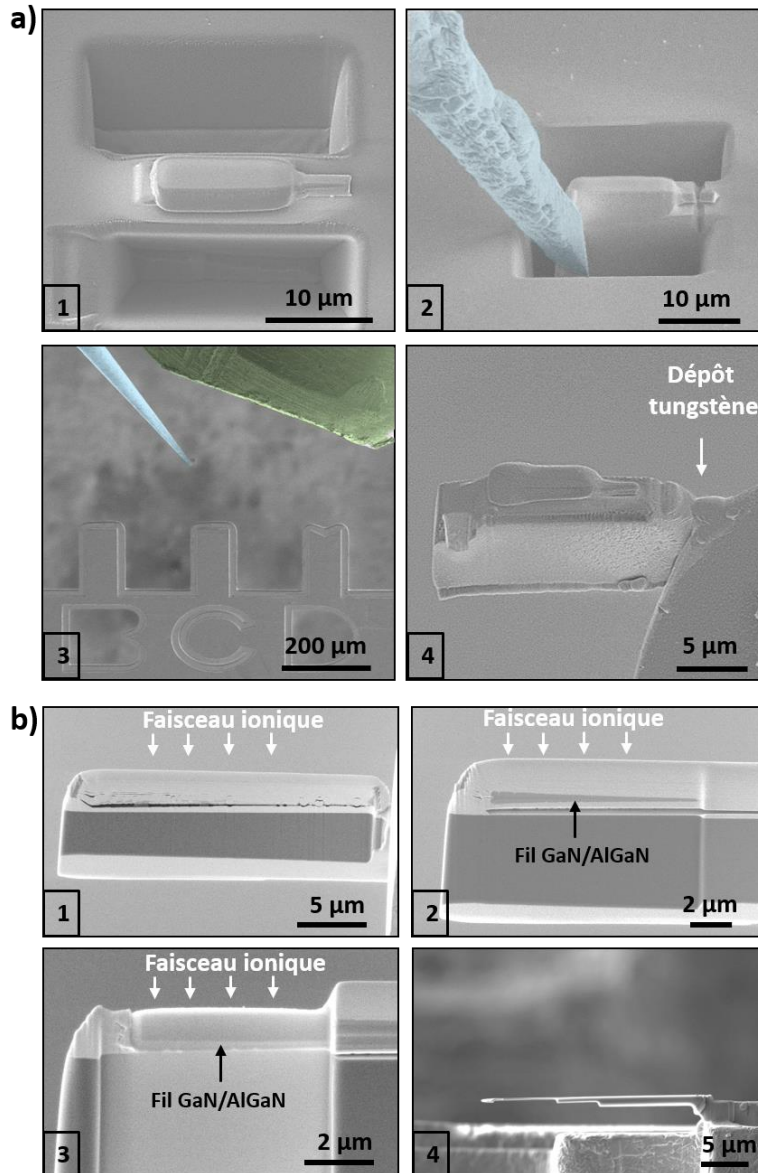


Figure II-6: Images SEM dans les conditions normales d'utilisation (5 kV ; 0.4 nA) : a) Des différentes étapes d'extraction du fil jusqu'à sa fixation sur un support TEM. b) Des différentes étapes d'amincissement de la zone d'intérêt vue de côté, jusqu'à l'obtention d'une lame mince (vue du dessus). L'ordre des étapes d'extraction et d'amincissement est indiqué par la numérotation 1-4.

3. Effets du silane sur les microfils de GaN

Après avoir présenté la méthode de croissance des fils et la préparation FIB nécessaire aux caractérisations TEM, nous avons choisi d'analyser l'impact du silane sur les microfils de GaN, en nous focalisant notamment sur la partie supérieure u-GaN. En effet, dans des études antérieures, l'influence du silane sur la partie n-GaN a été longuement étudiée à travers les travaux de thèse de X. Chen et de D. Salomon.[61], [63] Par contre, les mécanismes de croissance de la partie u-GaN restent encore mal compris. Nous verrons donc dans cette section différents effets que peut avoir le silane sur les

propriétés structurales et optiques des fils de GaN. Bien que la partie u-GaN des fils soit synthétisée sans flux de silane (détaillé dans la [section 1.2.1](#) de ce chapitre), plusieurs points abordés dans cette section tendent à montrer que le silane continue de jouer un rôle important dans la croissance de la partie supérieure des fils.

3.1. Saturation en longueur de la partie u-GaN

La [Figure II-7](#) présente une étude sur la longueur de la partie u-GaN des fils en fonction de son temps de croissance. Pour cette étude, l'identification de la partie u-GaN est réalisée en faisant la croissance d'une coquille de GaN d'épaisseur ~ 150 nm qui se dépose de manière sélective, uniquement sur la partie supérieure u-GaN des fils. Comme pour le fil de la [Figure II-5\(b\)](#), les parties n- et u-GaN sont alors identifiables grâce à la coquille. Dans cette étude, le temps de croissance de la partie n-GaN est fixé à 1000 s, donnant une longueur moyenne de 63 ± 4 μm . Pour la partie u-GaN, cinq échantillons sont synthétisés avec des temps de 400, 1000, 1600, 2100 et 2400 s à une température de consigne de 1230 °C. La [Figure II-7\(a\)](#) présente la longueur totale de chaque fil en fonction de la longueur de la partie u-GaN du fil correspondant en se basant sur une statistique de 50 fils par échantillon. On observe que l'augmentation du temps de croissance de la partie u-GaN induit une forte dispersion en longueur de cette partie des fils. Dans sa thèse, X. Chen a mené une étude similaire avec 300 s de temps de croissance pour la partie n-GaN et des temps allant de 0 à 400 s pour la partie u-GaN.[\[61\]](#) La plage de temps de croissance étudié par X. Chen a montré une relation linéaire entre le temps de croissance et la longueur de la partie u-GaN. La saturation de cette longueur avait été observée dès la découverte de cette nouvelle méthode de croissance (elle en constitue d'ailleurs une limitation), mais n'avait pas été spécifiquement étudiée, ni les étapes ultérieures qui en découlent. Les expériences présentées sur la [Figure II-7\(b\)](#) quantifient la saturation en longueur de la partie u-GaN des fils (environ 20 μm) pour un temps de croissance supérieur à 1000 s. Ainsi, en prolongeant la croissance de la partie u-GaN après la saturation ($t \geq 2400$ s), un autre régime de croissance est constaté et présenté dans la [Figure II-7\(c\)](#). Pour un temps de croissance plus important, il n'y a aucune évolution de la longueur totale des fils. Pour autant, il devient impossible de faire la distinction entre les parties n- et u-GaN. Il est alors envisagé que la croissance du GaN se produise au niveau de la zone de transition entre les parties n- et u-GaN, et qu'elle recouvre progressivement la partie n-GaN des fils par croissance latérale. En raison de cette croissance latérale non contrôlée du GaN, la couche de SiN_x est enterrée, ce qui supprime la croissance sélective de la coquille de GaN et donc l'identification des deux parties des fils. Cette croissance d'une coquille non volontaire se développant vers le bas à partir de la partie supérieure des fils de GaN a déjà été observée par microscopie électronique sur des fils de GaN développés avec la même technique de croissance.[\[71\]](#)

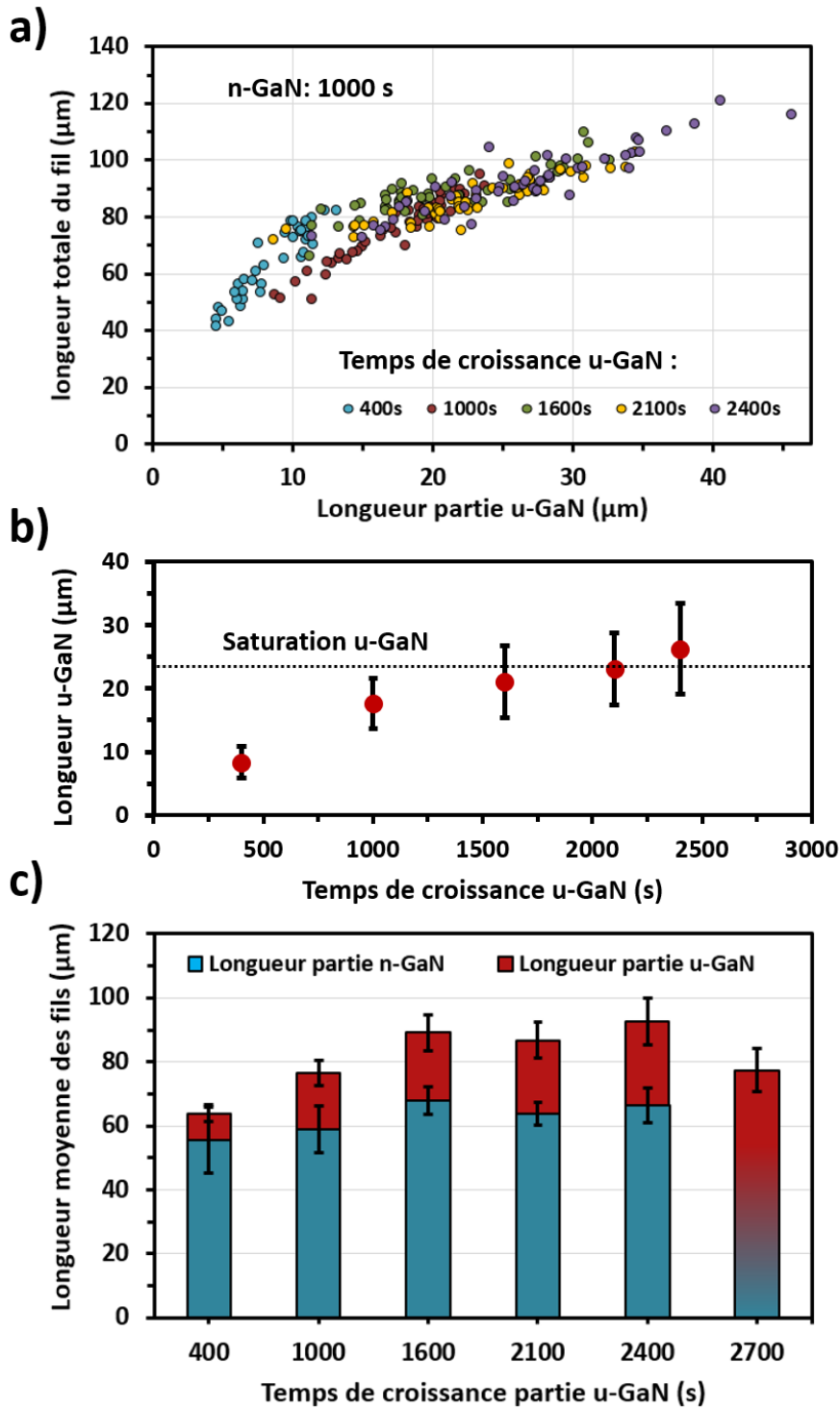


Figure II-7 : a) Longueur totale de fils de 5 échantillons en fonction la longueur de leur partie u-GaN avec des temps de croissance de 400, 1000, 1600, 2100 et 2400 s (#T2721, #T2723, #T2725, #T2727 et #T2730) et une partie n-GaN crue en 1000 s (statistique de 50 fils/échantillon). b) Longueur moyenne de la partie u-GaN de chaque échantillon en fonction du temps de croissance, la longueur de saturation est indiquée par des pointillés. c) Histogramme de l'évolution moyenne de la longueur des partie n- et u-GaN des 5 échantillons plus un sixième avec une partie u-GaN crue en 2700 s (#T2728).

Pour résumer, après un régime linéaire entre le temps de croissance et la longueur de la partie u-GaN (observé par X. Chen), un régime de saturation en longueur de la partie supérieure des fils s'opère pour des temps de croissance supérieur à 1000s pour finalement laisser place à une croissance latérale qui

fait descendre la zone de transition le long des fils. Dans la suite de ce manuscrit, le temps de croissance de la partie u-GaN sera choisi de manière à éviter un régime de croissance latérale et sera donc inférieur au temps de saturation.

3.2. Présence d'une couche résiduelle de SiGaIn sur les plans-*m*

En maîtrisant la préparation de lames minces au FIB, des études TEM ont pu être menées sur la partie u-GaN, afin d'expliquer le phénomène de croissance verticale des fils sans apport de silane. Ces caractérisations ont été effectuées sur des hétérostructures cœurs-coquilles InGaIn/GaN sur des microfils de GaN, également synthétisés par MOVPE, dans le cadre des travaux de thèse de A. Kapoor.[37] Les caractérisations structurales de l'hétérostructure présentées en [Figure II-8](#) ont été réalisées avec un microscope électronique à transmission FEI TECNAI fonctionnant à 200 kV, en mode « high-angle annular dark-field » (HAADF-STEM). Ce mode permet d'améliorer le contraste chimique (contraste Z) et possède une longueur de caméra assez grande pour être sensible aux défauts structuraux. En mode STEM-HAADF, les couches de GaN apparaissent avec un contraste sombre par rapport aux puits InGaIn, qui apparaissent en clair en raison du plus grand numéro atomique de l'In par rapport au Ga. La [Figure II-8\(a\)](#) révèle des lignes claires perpendiculaires aux puits d'InGaIn correspondant à des défauts étendus qui prennent naissance au niveau du 1^{er} puits quantique quand l'hétérostructure est réalisée directement sur les facettes verticales du fil. Au contraire, aucun défaut étendu n'est visible sur la [Figure II-8\(b\)](#) qui montre une image STEM-HAADF d'une structure similaire avec une couche de GaN intermédiaire appelée espaceur qui a été introduite entre le cœur du fil et l'hétérostructure InGaIn/GaN.[65] Dans la [Figure II-8\(b,d\)](#), les images HAADF-STEM sont complétées par des cartographies EDX qui révèlent la présence d'une couche très fine d'environ 1 nm de SiGa_xN_y. Nous pouvons supposer que la couche de SiGa_xN_y est à l'origine de la formation de ces défauts étendus. Ceux-ci sont connus pour favoriser les recombinaisons non radiatives et dégrader l'efficacité d'émission des puits.[72] La croissance de l'espaceur de GaN permet ainsi d'enterrer cette couche résiduelle de SiGa_xN_y et prévient la formation de défauts étendus correspondant à des fautes d'empilements. Cette observation est cohérente avec des caractérisations optiques qui confirment que la croissance d'un espaceur de GaN permet d'améliorer nettement les performances d'émission des puits quantiques en plan *m*. [65] Cela permet notamment d'avoir la luminescence d'un seul puit quantique placé juste après le buffer.

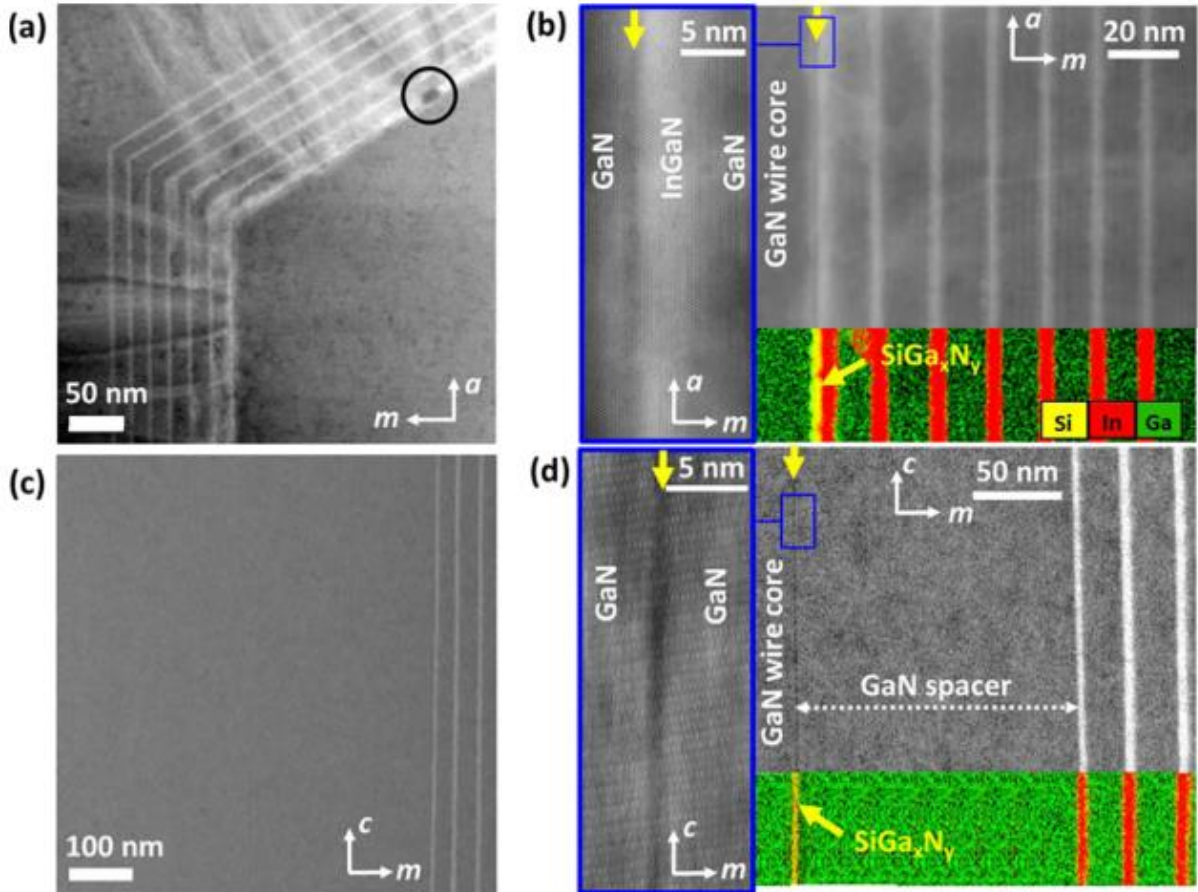


Figure II-8 : Images STEM-HAADF à faible (a,c) et fort grossissement (b,d) pour des échantillons avec une hétérostructure cœur coquille InGaN/GaN crûe : (a,b) directement sur les facettes verticales fil de GaN et (c,d) après la croissance d'un espaceur de GaN (150 nm d'épaisseur). Des cartographies EDX complètent l'observation à fort grossissement. (a,b) Images STEM-HAADF le long de l'axe de zone [0001] d'une coupe transversale. (c,d) Images STEM- HAADF le long de l'axe de zone [11 $\bar{2}$ 0] d'une coupe longitudinale.[72]

Il est important de noter que cette couche de SiGa_xN_y se forme pendant la croissance de la partie supérieure des fils et résulte de la présence de silane résiduel dans le réacteur, provenant de la croissance de la partie n-GaN. Connaissant l'effet passivant du SiN_x sur le GaN qui permet la croissance sous forme de fils, on peut naturellement penser que la couche de SiGa_xN_y sur les plans m des fils, soit à l'origine de la conservation de la croissance verticale de la partie u-GaN en régime linéaire avec le temps de croissance. En suivant cette hypothèse, il est alors probable qu'il y ait une corrélation entre le régime de saturation en longueur de la partie u-GaN (observé sur la Figure II-7) et la consommation de la totalité du silane résiduel présent dans le réacteur. Cette étude a donc apporté une meilleure compréhension de la croissance verticale lorsque l'apport de silane est arrêté et nous avons montré qu'un espaceur de GaN est nécessaire pour prévenir la formation de défauts étendus induit par la couche résiduelle de SiGa_xN_y .

3.3. Effets du silane sur l'émission du GaN

La [Figure II-9](#) montre un spectre de PL à basse température (5 K), obtenu sur une assemblée de fils de GaN dont les temps de croissance des parties n- et u-GaN sont respectivement de 300 et 400 s. Le spectre montre deux contributions principales, à savoir un pic autour de 3.50 eV et une émission plus intense à une énergie de 3.48 eV. Dans des travaux antérieurs, des mesures de cathodoluminescence à basses températures ont pu attribuer ces deux contributions aux émissions de bord de bande (NBE) des parties n- et u-GaN des fils, respectivement dopées n^{++} ($N_d \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) et n^+ ($N_d \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).[\[64\]](#)[\[68\]](#) A cause de l'effet Moss-Burstein⁸, l'émission du GaN fortement dopé au Si,[\[73\]](#) est décalée vers le bleu par rapport au GaN massif non intentionnellement dopé, censé émettre dans la gamme 3.472-3.475 eV.[\[74\]](#), [\[75\]](#) Les énergies d'émission NBE des n^{++} -GaN et n^+ -GaN mesurées proche de 3.5 et 3.48 eV sont cohérentes avec un niveau de dopage dans la plage de 10^{19} - 10^{20} cm^{-3} .[\[76\]](#) La mesure précise de la position du pic de GaN en fonction du dopage n à l'échelle du fil unique doit aussi prendre en compte la polarité des fils comme démontré dans une étude synchrotron, où la luminescence est stimulée par un petit faisceau de rayons X : les différentes polarités incorporent différemment le Si pour une même quantité de silane dans le réacteur ce qui donne lieu aussi à des déplacements de pics.[\[77\]](#)

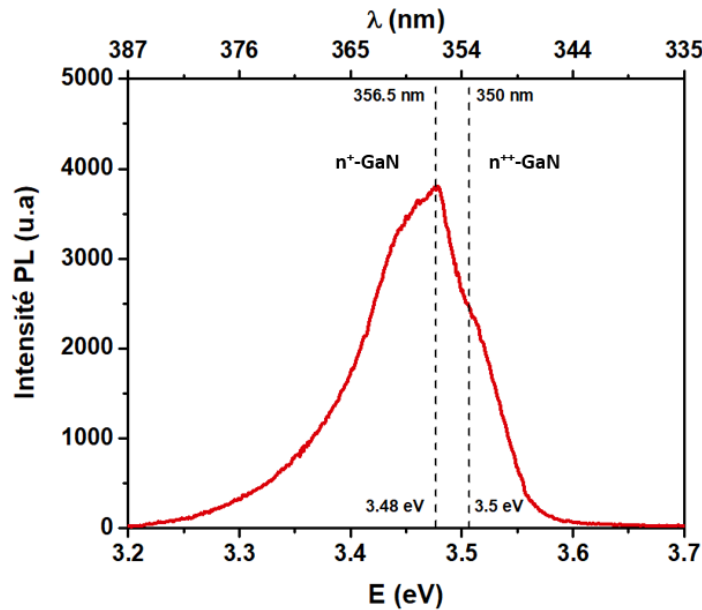


Figure II-9 : Spectre PL à 5 K d'une assemblée de fils de GaN avec des parties n-GaN et u-GaN respectivement crûes en 300 et 400 s. Sur le spectre, les contributions provenant des parties n- et u-GaN sont respectivement appelées n^{++} -GaN et n^+ -GaN.

⁸ L'effet Moss-Burstein est un phénomène entraînant une augmentation de la bande interdite apparente d'un semi-conducteur. Cet effet se produit lorsque la concentration d'électrons dépasse la densité d'états du bord de la bande de conduction, le niveau de Fermi est alors situé dans la bande de conduction.

4. Croissance d'une coquille à base d'AlGaN

Maintenant que les mécanismes de croissance des fils de GaN sous flux du silane ont été étudiés notamment pour les deux parties n-GaN et u-GaN, nous allons décrire les premiers tests de croissance des hétérostructures cœur/coquille GaN/AlGaN. Nous discuterons aussi dans cette section de la sélectivité de la croissance radiale de l'hétérostructure GaN/AlGaN. Cette section se conclut par la première démonstration dans l'équipe d'une structure cœur-coquille GaN/AlGaN pour l'émission UV.

4.1. Paramètres de croissance de l'hétérostructure radiale GaN/AlGaN

Pour enterrer la couche résiduelle de SiGaN de la partie u-GaN, l'épitaxie commence par la croissance radiale de l'espaceur GaN. Par rapport aux conditions de croissance des fils, les consignes de pression et de température sont diminuées pour favoriser une croissance latérale homogène sur les flancs des fils[63] et une température de 900 °C et une pression de 150 mbar sont choisies. Les flux de NH₃ et TMGa, utilisés sont respectivement de 66.9 mmol.min⁻¹ et 24.8 μmol.min⁻¹, donnant un ratio V/III ~ 2700. Dans ces conditions, un temps de croissance de 90 s permet d'obtenir un espaceur GaN d'environ ~50 nm. La croissance d'une hétérostructure radiale GaN/AlGaN, qui n'avait jamais été réalisée auparavant dans l'équipe, a nécessité d'adapter les différents paramètres MOVPE (flux, température, pression et ratio III/V). D'abord, la source de gallium est remplacée par du triéthylgallium (TEGa), afin de réduire considérablement la vitesse de croissance, ce qui permet d'avoir un meilleur contrôle des épaisseurs des puits quantiques. La [Figure II-10\(a\)](#) montre l'évolution des flux d'organométalliques (TMGa, TEGa et TMAI) pour la croissance d'une coquille contenant dix puits quantiques GaN (200 s)/AlGaN (76 s). Un flux constant de TEGa de 3.6 μmol.min⁻¹ est utilisé pendant toute la croissance de l'hétérostructure et un flux de TMAI de 7.3 μmol.min⁻¹ est ajouté pour la croissance des barrières. Ensuite, le flux de NH₃ étant fixé à 66.9 mmol.min⁻¹, les ratios V/III sont très élevés pendant la croissance de l'hétérostructure, 18000 pour les puits quantiques et 6000 pour les barrières.

La [Figure II-10\(b\)](#) présente l'image SEM d'un fil unique provenant d'un premier échantillon dont la température de substrat (900 °C) et le flux de NH₃ sont conservés pendant toute la croissance de la coquille, mais avec une pression réduite à 30 mbar pendant la croissance de l'hétérostructure. Il est connu qu'une pression haute favorise les pré-réactions en phase gazeuse du précurseur TMAI qui se consomme avant d'atteindre le substrat et donc diminue fortement l'apport en aluminium.[78] Cependant, l'observation SEM de la [Figure II-10\(b\)](#) montre que les fils obtenus dans ces conditions,

présentent des défauts morphologiques s'apparentant à des fissures (indiqués par des flèches blanches). Ces fissures, perpendiculaires à l'axe \vec{c} , ne sont pas souhaitées et seront étudiées en détail dans le [Chapitre IV](#). Un autre échantillon, présenté en [Figure II-10\(c\)](#) est réalisé en augmentant la pression à 100 mbar ainsi que la température à 1040 °C.

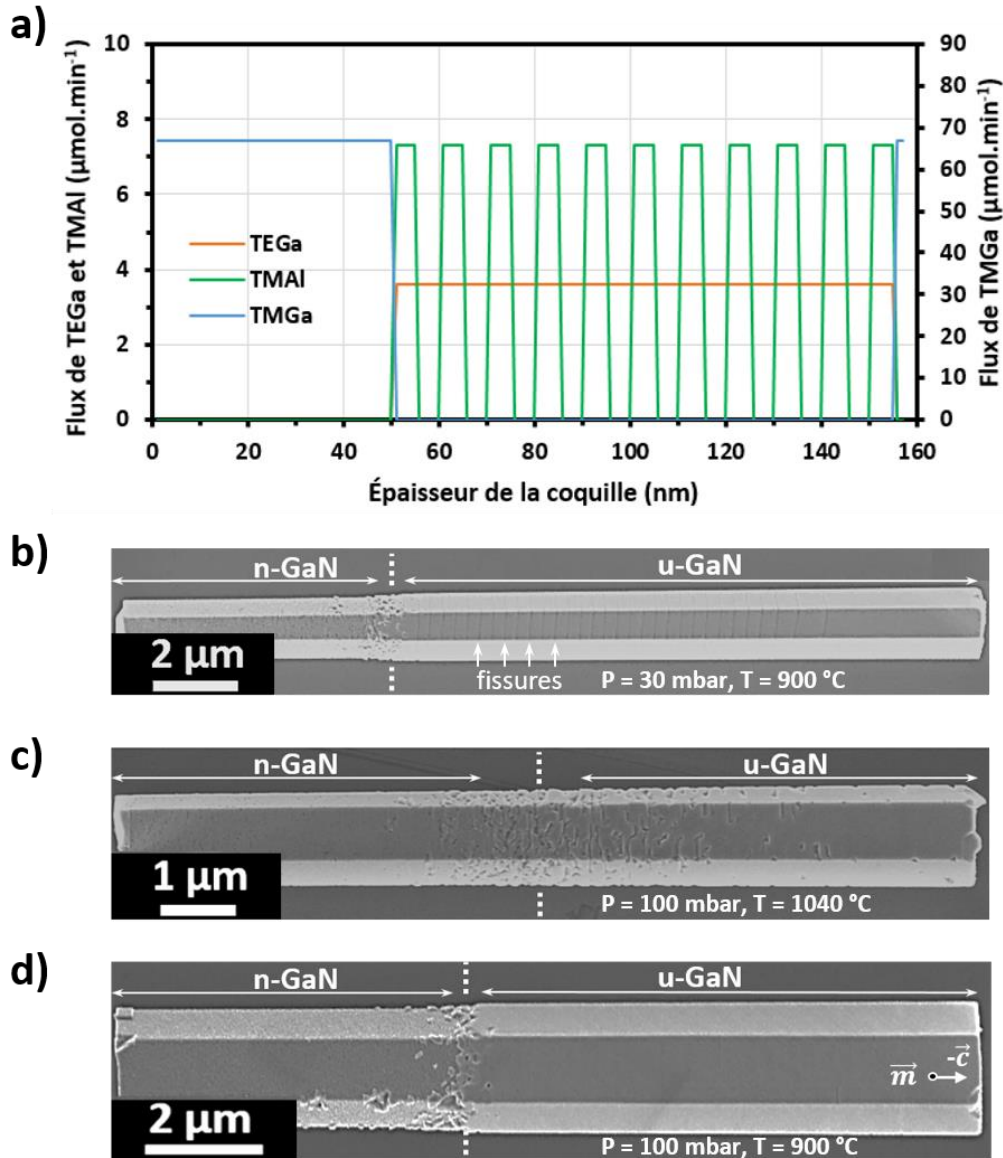


Figure II-10 : (a) Schéma de l'évolution des flux organométalliques TEGa, TMAI et TMGa, utilisés pendant la croissance d'une coquille qui contient un espaceur de GaN, une hétérostructure GaN (200 s)/AlGaN (76 s) avec 10 périodes ainsi qu'un revêtement de quelques nanomètres de GaN déposé en fin de croissance. (a,b,c) Image SEM de fils de GaN crûs en 300 s (n-GaN) plus 400 s (u-GaN) avec une coquille réalisée dans des conditions : (b) pression de 30 mbar et température de 900 °C (#T2553). (c) pression de 100 mbar et température de 1040 °C (#T2559). (d) pression de 100 mbar et température de 900 °C (#T2551). Les parties n- et u-GaN des fils sont indiquées par des flèches et la zone de transition par des pointillés.

Une hausse de la température est censée améliorer la qualité cristalline des couches à base d'AlGaN. Cependant, on constate avec cet échantillon qu'une température trop élevée n'est pas bénéfique pour la croissance latérale avec une apparition de défauts morphologiques sous la forme de trous sur les plans m de la coquille. Par contre, comme le montre la [Figure II-10\(d\)](#), c'est en gardant à la fois la

même température de substrat (900 °C) pendant toute la croissance latérale et une pression de 100 mbar qu'une croissance radiale GaN/AlGaN de bonne qualité morphologique est obtenue. Par conséquent, les paramètres MOVPE présentés dans le

Tableau 3 semblent être les mieux adaptés pour la croissance de l'hétérostructure cœur-coquille GaN/AlGaN.

Température (°C)	Pression (mbar)	Flux de TEGa ($\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$)	Flux de TMAI ($\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$)	Flux de NH_3 ($\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}$)
900	100	3.6	7.3	66.9

Tableau 3 : Paramètres de croissance optimisés pour la croissance d'une hétérostructure GaN/AlGaN cœur-coquille.

Comme observé par Coulon *et al.* [51] un très haut ratio V/III associé à une faible pression (< 100 mbar) semble clairement favoriser la croissance d'une coquille à base d'AlGaN avec un bon recouvrement sur l'ensemble des facettes latérales des fils.

4.2. Première démonstration d'une croissance cœur-coquille de puits quantiques GaN/AlGaN

Dans la partie précédente, les paramètres de croissance de la coquille ont été optimisés en se basant sur la morphologie des fils. Néanmoins, il est nécessaire de mener des observations TEM de la coquille pour valider la croissance d'hétérostructures cœur/coquille GaN/AlGaN. La **Figure II-11** montre des images STEM-HAADF prises le long de l'axe de la zone $[11\bar{2}0]$ sur des coupes longitudinales de deux échantillons dont les conditions de croissance sont celles indiquées dans le

Tableau 3. Le 1^{er} échantillon correspond aux premières tentatives, où une trentaine de puits quantiques fortement dopés-n ont été réalisés avec l'objectif d'obtenir de l'absorption inter-sous-bande (flux de silane de $\approx 63 \text{ nmol}\cdot\text{min}^{-1}$). Contrairement aux images STEM présentées dans la **section 0** de ce chapitre, ici, le cœur du fil, l'espaceur et les puits de GaN apparaissent avec un contraste clair alors que les barrières d'AlGaN apparaissent en sombre en raison du plus grand numéro atomique du Ga par rapport à l'Al. La **Figure II-11(a)** montre une image STEM-HAADF prise sur le sommet d'un fil et permet de voir la coquille crûe sur les plans \bar{c} et m , dont les hétérostructures présentent des différences notables. En effet, le fort dopage des puits de GaN semble avoir principalement affecté la croissance des couches GaN de l'hétérostructure sur le plan m .

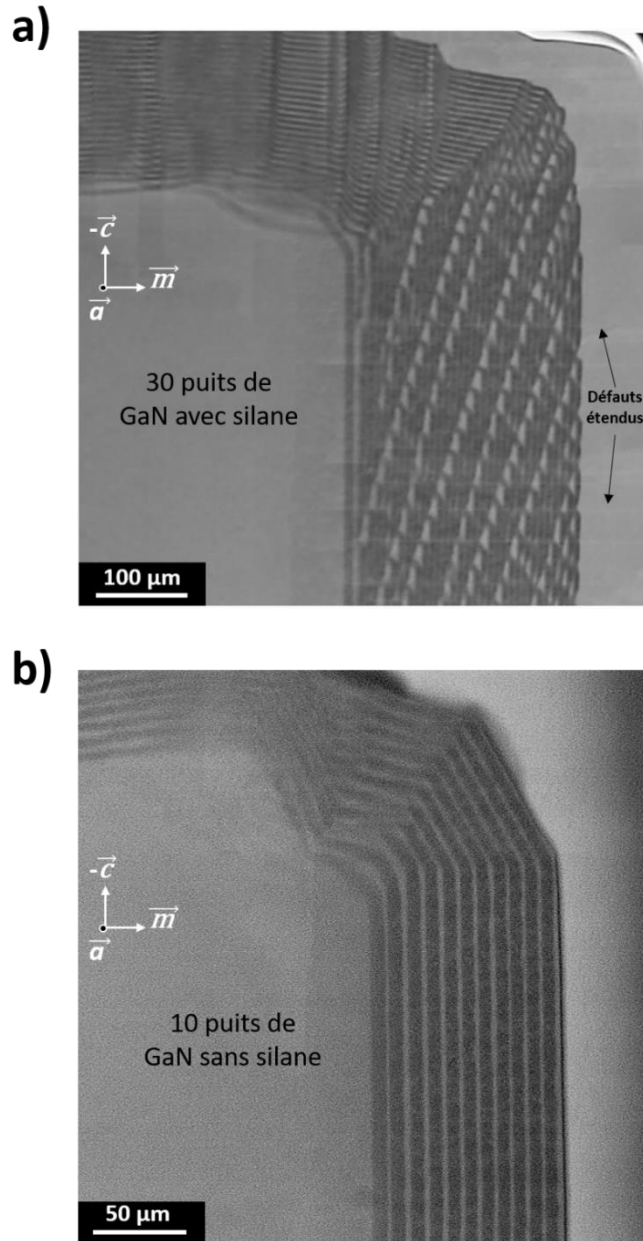


Figure II-11 : Images STEM-HAADF en axe de zone $[11\bar{2}0]$, d'une coupe FIB longitudinale faite sur le sommet d'un fil de GaN avec une structure cœur-coquille contenant : (a) 30 puits GaN/AlGaN avec ajout de $\approx 63 \text{ nmol}\cdot\text{min}^{-1}$ de silane pendant la croissance des puits (#T2502). (b) 10 puits GaN/AlGaN crûs sans ajout de silane (#T2551).

Sur le plan \bar{c} de ce fil, il est possible d'observer l'alternance des 30 puits et barrières, ce qui n'est pas le cas du plan m qui présente des micro-domaines de GaN de forme triangulaire plutôt que des couches. Il est intéressant de constater que ces micro-domaines se sont tous auto-alignés pendant la croissance. Il est fort probable que cette formation originale soit due aux propriétés de passivation préférentielles du silane sur les facettes latérales des fils : une passivation partielle des plans m pendant la croissance de l'hétérostructure GaN/AlGaN conduirait à la formation de ces micro-domaines. De plus, de multiples fautes d'empilement (indiquées sur la figure) sont présentes et démontrent une croissance de mauvaise qualité. Suite à ces observations, il a été décidé de ne pas donner suite à ces études, de supprimer le dopage au silane des puits de GaN et de viser une

application d'émission UV. Ainsi, le 2^e échantillon correspond à une croissance sans silane et avec un nombre réduit de périodes. La [Figure II-11\(b\)](#) montre une image STEM-HAADF du sommet d'un fil avec une structure cœur-coquille contenant 10 puits GaN/AlGaN. On remarque ici une structure cœur-coquille avec des puits non polaires bien définis et continus tout le long de la partie u-GaN avec des interfaces planes, qui contrastent avec le 1^{er} échantillon. De plus, ce 2^e échantillon est observé dans les mêmes conditions que le précédent et aucun défaut étendu n'est visible. Cette dernière observation justifie que le choix des paramètres présentés dans le

[Tableau 3](#) est effectivement adapté pour les croissances cœurs-coquilles de puits GaN/AlGaN. L'ajout d'un fort flux de silane dans les puits n'est pas indiqué pour la croissance de couches cœurs-coquilles sur plan *m*. Dans la suite de ce manuscrit, les paramètres du

[Tableau 3](#) seront systématiquement utilisés et sans ajout de silane.

4.3. Sélectivité des matériaux GaN et AlN sur le SiN

D'une façon générale, pour les hétérostructures radiales InGaN/GaN, [\[65\]](#), [\[79\]](#), [\[80\]](#) on observe une croissance sélective uniquement sur la partie u-GaN, ce comportement est à vérifier en présence d'aluminium pour le cas des hétérostructures radiales AlGaN/GaN. La [Figure II-12](#) montre des images HAADF-STEM prises le long de l'axe de la zone [0001] sur des coupes transversales (axiales) de deux fils provenant de la même croissance, possédant une hétérostructure GaN/AlGaN cœur-coquille avec dix puits de GaN. La [Figure II-12\(a\)](#) montre une partie de la lame FIB qui contient une section des deux fils, préparés simultanément. Les coupes ont été réalisées respectivement sur la partie n-GaN des fils (fil situé en bas de l'image) et sur la partie u-GaN (fil situé en haut de l'image). On observe des caractéristiques très différentes entre les surfaces des parties inférieure ([Figure II-12\(b\)](#)) et supérieure ([Figure II-12\(c\)](#)) des fils. En raison de la méthode de croissance sous flux de silane, les facettes latérales situées dans la partie inférieure du fil (partie n-GaN) montrées en [Figure II-12\(b\)](#), présentent une couche de passivation de SiN_x entre le cœur et la coquille qui se forme spontanément grâce au fort flux de silane. Cette couche est rugueuse et a un contraste gris foncé. On constate que la croissance de l'espaceur de GaN n'a pas lieu dans cette zone en raison du SiN_x qui joue pleinement le rôle de masque sélectif. Cependant, l'effet de sélectivité n'est plus présent en présence d'aluminium. En effet, dans cette région on observe localement des puits GaN/AlGaN de mauvaise qualité et non continus.

Dans la partie supérieure du fil (partie u-GaN) synthétisé sans silane, la couche de SiGaN_x (fine ligne sombre) due à la présence de silane résiduel dans le réacteur se forme. Cette couche peut être utilisée

comme un marqueur pour visualiser et mesurer l'espaceur de GaN qui a été réalisé entre le cœur du fil et l'hétérostructure GaN/AlGaN. Ici, on remarque que l'hétérostructure de la Figure II-12(c) est continue et semble être de bonne qualité. Notez que l'épaisseur totale de la coquille (espaceur de GaN + hétérostructure) est environ trois fois plus importante dans la partie supérieure que dans la partie inférieure en raison de la croissance (latérale) sélective du GaN sur la partie n-GaN.

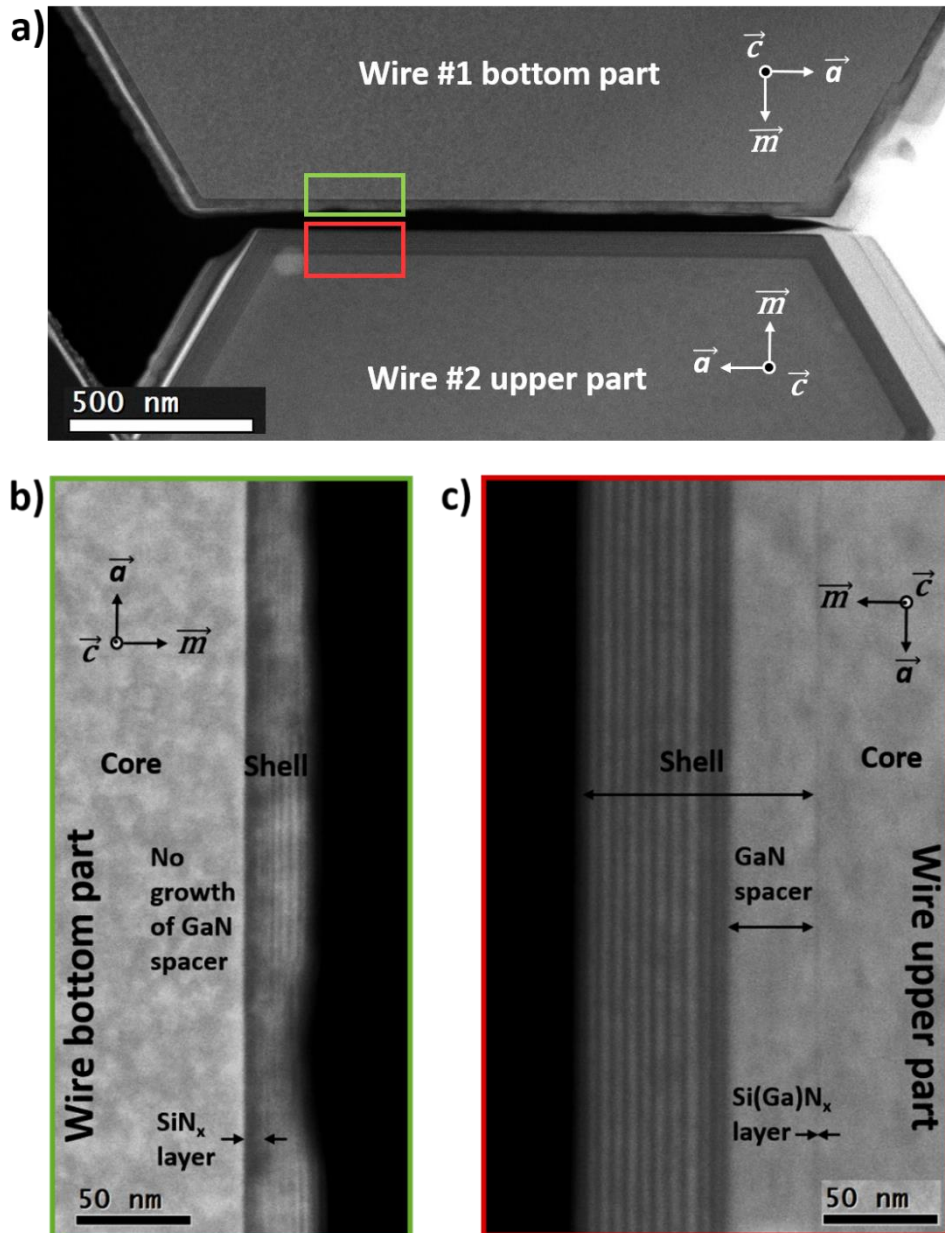


Figure II-12 : (a) Observations STEM-HAADF le long de l'axe de zone [0001] de deux sections axiales de fils une coquille intégrant un espaceur de GaN et une hétérostructure GaN (200 s)/AlGaN (76 s) avec 10 périodes. Les deux sections sont préparées simultanément sur la même lame FIB, à des hauteurs différentes : (b) partie inférieure d'un fil. (c) partie supérieure d'un autre fil.[81]

Ces images démontrent que l'effet de passivation du SiN_x ne fonctionne plus (ou très mal) en présence d'AlGaN. Ceci est dû au coefficient d'adhérence élevé de l'AlN ayant ainsi un faible coefficient de

diffusion, qui de fait, peut croître de manière désordonnée sur le SiN_x et initier la croissance d'une hétérostructure GaN/AlGaN non continue et de mauvaise qualité. Il est donc attendu que des croissances parasites aient également lieu sur le saphir (entre les fils) à cause de la non-sélectivité de l'aluminium. Sachant cela, les caractérisations optiques présentées dans les chapitres suivants, seront réalisées sur des fils dispersés afin de se prémunir de toute contribution ne provenant pas des fils.

Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre des conditions de croissance MOVPE très particulières pour permettre la croissance de microfils GaN de polarité N: faible rapport V/III combiné à un flux de silane important (environ $200 \text{ nmol.min}^{-1}$). Dans ces conditions, une couche de passivation (SiN_x) se forme spontanément sur les flancs des fils qui empêche toute croissance latérale et donne des fils GaN ayant un très fort dopage n.

Après avoir fait croître la partie inférieure (n-GaN) des fils sous flux de silane, il est possible de conserver la croissance verticale sans flux de silane pour la croissance de la partie supérieure (u-GaN). Pour la synthèse de la partie u-GaN, trois régimes de croissance sont identifiés : un régime avec une vitesse de croissance linéaire, un phénomène de saturation en longueur des fils et une croissance latérale recouvrant la totalité des fils. Il est montré que du silane résiduel restant dans le réacteur après la croissance de la partie n-GaN participe à la formation d'une couche ultrafine de SiGa_xN_y sur les facettes latérales de la partie u-GaN des fils. Cette couche fine engendre des défauts étendus, observés lors de la croissance de puits quantiques InGaN, qui sont nuisibles aux propriétés optiques d'une structure LED. Une simple re-croissance latérale de GaN appelée espaceur permet alors d'enterrer cette couche de SiGa_xN_y pour se prémunir de ces effets négatifs. Il est également envisagé que la formation de cette couche de SiGa_xN_y soit responsable du maintien de la croissance verticale de la partie u-GaN, en consommant peu à peu le silane résiduel, jusqu'au phénomène de saturation observé pour cette partie des fils.

Par ailleurs, ce chapitre présente des conditions de croissance d'une hétérostructure cœur/coquille GaN/AlGaN pour l'émission UV. En se basant sur la morphologie de la coquille, une température de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ et une pression de 100 mbar semble favoriser une croissance latérale de bonne qualité cristalline. De plus, le TEGa est choisi comme précurseur du Ga, ce qui permet de réduire considérablement la vitesse de croissance des puits quantiques, et donc d'avoir un meilleur contrôle de leur épaisseur. Une première démonstration d'hétérostructure GaN/AlGaN en géométrie cœur-coquille est présentée. Finalement, une caractérisation STEM-HAADF ont permis d'observer la

croissance d'une coquille d'AlGaN de mauvaise qualité cristalline même sur la partie n-GaN, recouverte de SiN_x. Avec ces observations, nous avons pu constater le manque de sélectivité de l'aluminium sur le SiN_x. Afin de mieux connaître les propriétés de ces hétérostructures GaN/AlGaN développées sur plan *m*, des caractérisations optiques et structurales plus poussées doivent maintenant être réalisées.

Chapitre III. Propriétés optiques et structurales de l'hétérostructure GaN/AlGaN plan-*m*

Ce chapitre présente les caractérisations des propriétés structurales et optiques de l'hétérostructure GaN/AlGaN sur plan-*m* en portant une attention particulière sur l'effet de l'épaisseur des puits de GaN. Pour cette étude, plusieurs échantillons avec différents temps de croissance des puits ont été réalisés (200, 150, 120, 100, 80, 65, 50 et 30 s), tandis que les autres conditions de croissance sont gardées à l'identique. La section III.1 concerne la caractérisation des lames minces réalisées par FIB ([Chapitre II.2](#)) et apporte des informations structurales primordiales sur le contrôle de l'épitaxie des hétérostructures GaN/AlGaN, telles que la détermination des vitesses de croissance, des compositions et des fluctuations d'épaisseur/d'alliage. En combinant des mesures de CL et macro-PL à basses températures, la section III.2 démontre l'émission UV provenant des puits quantiques de GaN, qui peut être contrôlée de la gamme UV-A jusqu'à l'UV-B en variant simplement l'épaisseur des puits. De plus, l'évolution de l'énergie d'émission en fonction de l'épaisseur des puits GaN est comparée à des calculs théoriques s'appuyant sur la méthode $k \cdot p$ ⁹ de la résolution de l'équation de Schrödinger-Poisson. Par ailleurs, la section III.3 décrit les mesures de macro-PL en fonction de la température afin de caractériser de manière approfondie les propriétés optiques. Cette section est principalement axée sur l'évolution des chemins radiatifs et non radiatifs en fonction de l'épaisseur des puits de GaN. Enfin, la section III.4 reprend les différentes études menées dans ce chapitre, en se focalisant sur le régime de quasi-boîte quantique qui se manifeste pour les faibles temps de croissance des puits de GaN.

⁹ La méthode $k \cdot p$ est basée sur la théorie des perturbations de la mécanique quantique. Il s'agit d'une méthode empirique utilisée pour calculer la structure de bande et les propriétés optiques des solides cristallins.[\[152\]](#)

1. Etude structurale

1.1. Détermination des vitesses de croissance, des compositions et de la qualité cristalline

Les observations TEM/STEM présentées dans cette section ont permis de déterminer les vitesses de croissance radiales des puits de GaN et des barrières d'AlGaIn. Ces mesures sont complétées par des analyses EDX quantitatives afin de déterminer la teneur en Al dans les hétérostructures. Les mesures EDX sont obtenues avec un microscope FEI Titan Themis fonctionnant à 200 kV et équipé de quatre détecteurs en silicium dans le cadre d'une collaboration avec Eric Robin du CEA/IRIG/LEMMA.

Deux coupes FIB longitudinales ont été réalisées et observées : une première structure contenant des puits épais (temps de croissance de 200 s), présentée dans la [Figure III-1\(a-d\)](#) et une seconde structure avec une épaisseur de puits intermédiaire (temps de croissance de 120 s), présentée dans la [Figure III-1\(e-h\)](#). Les images STEM à faible grossissement de la [Figure III-1\(a,e\)](#) montrent la grande uniformité des hétérostructures GaN/AlGaIn le long des facettes latérales des fils, du niveau de l'état de l'art pour des puits quantiques à base d'AlGaIn développés sur les facettes verticales de fils de GaN. La [Figure III-1\(b,f\)](#) présente un zoom sur les parties supérieures des fils permettant l'observation des puits de GaN sur les plans non polaires (m), semi-polaires ainsi que sur le plan \bar{c} au sommet. Enfin, la [Figure III-1\(c,g\)](#) montre des images TEM haute résolution (HR-TEM) obtenues avec une inclinaison de 10° le long de la direction $[10\bar{1}0]$ par rapport à l'axe de zone $[11\bar{2}0]$. D'après ces images, l'épaisseur des barrières mesurées est de 5.5 ± 1.5 nm pour un temps de croissance de 76 s, et les épaisseurs des puits de 2.5 ± 0.5 et 4.4 ± 2.4 nm correspondant respectivement à 120 et 200 s de temps de croissance. Par conséquent, les vitesses de croissance estimées pour les puits et les barrières sont respectivement égales à $V_{\text{puits}} = 1.3 \pm 0.5$ nm.min⁻¹ et $V_{\text{barrière}} = 4.3 \pm 1.2$ nm.min⁻¹. Il est à noter que les interfaces des puits/barrières sont plus abruptes et symétriques comparées aux hétérostructures cœurs-coquilles InGaIn/GaN obtenues par MOVPE sur ce même bâti.[79], [82] Une interpolation linéaire est utilisée pour déterminer les épaisseurs des puits de GaN de la série d'échantillons en considérant la vitesse de croissance latérale des puits déterminée précédemment. On obtient ainsi les épaisseurs : 4.3, 3.3, 2.6, 2.2, 1.7, 1.4, 1.1 et 0.7 nm pour les temps de croissance 200, 150, 120, 100, 80, 65, 50 et 30 s.

Les observations STEM sont complétées par une analyse EDX réalisée sur les deux mêmes échantillons contenant des puits d'épaisseur 4.3 et 2.6 nm. La conversion de l'intensité des rayons X en concentration, c'est-à-dire la quantification, a été effectuée à l'aide de la méthode du facteur ζ , qui permet de déterminer simultanément les concentrations et l'épaisseur de la lame.[83] Le facteur ζ pour les raies K et L du Ga ainsi que pour les raies K de l'Al et du N a été mesuré sur le même

équipement, dans les mêmes conditions de fonctionnement, en utilisant des échantillons de référence dont la composition et l'épaisseur de lame sont connues.[84] La Figure III-1(d,h) montre les profils de teneur d'Al obtenus à partir de la méthode du facteur ζ (points bleus), ainsi que les images HAADF-STEM et les cartographie EDX. Cependant, ces profils sont biaisés à cause de l'élargissement du faisceau résultant de la diffusion des électrons dans l'échantillon.

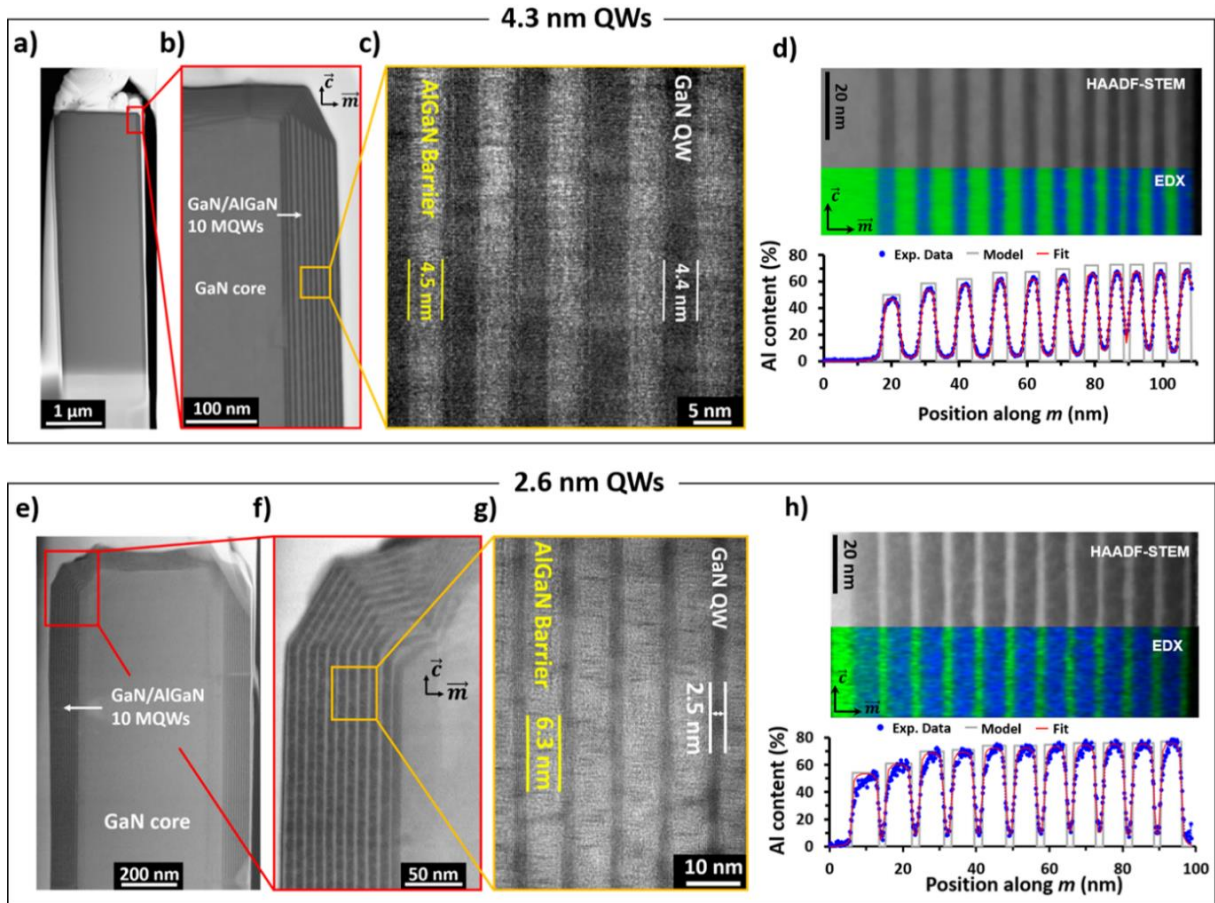


Figure III-1 : Images de sections longitudinales de fils cœurs-coquilles GaN/AlGaN avec 10 puits de GaN de 4.3 nm (a-d; #T2578) et 2.6 nm (e-h; #T2551) d'épaisseur : Images HAADF-STEM (a, b, e, f) à différents grossissements et images HRTEM (c, g) avec une inclinaison de 10° suivant la direction $[10\bar{1}0]$ par rapport à l'axe de zone $[11\bar{2}0]$. Les images HAADF-STEM combinent cartographies EDX et profils de composition en Al, les données expérimentales (points bleus) sont ajustées (ligne rouge) pour obtenir le profil d'Al corrigé (ligne grise) (d, h).[81]

Les profils de composition en Al sont donc corrigés en tenant compte de l'angle de convergence du faisceau, de la composition locale et de l'épaisseur de la lame déterminées par la méthode du facteur ζ . Sur la Figure III-1(d,h), le meilleur ajustement des données (lignes rouges) est obtenu avec un profil d'Al corrigé (lignes grises) considérant des interfaces puits/barrières abruptes et des puits purs en GaN. A partir de ces profils corrigés, les teneurs moyennes en Al dans les barrières sont mesurées à 62 et 66 % pour les puits de 4.3 et 2.6 nm, respectivement. Les barres d'erreurs sur les mesures locales de

l'ordre du pourcent, cependant des variations allant de 12 % sont obtenues pour les valeurs moyennes à cause de l'augmentation de la teneur en Al dans les premières barrières. La composition des barrières devenant peu à peu uniforme pendant la croissance, nous attribuons cet effet à du Ga résiduel, présent dans le réacteur après la croissance de l'espaceur de GaN. Dans les chapitres suivants, une étape de croissance de 600 s est ajoutée à la fin de l'espaceur de GaN avec du TEGa à faible flux ($3.6 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$) pour limiter la quantité de Ga résiduel. Également, on observe à ces échelles que les cartographies EDX ne présentent pas d'inhomogénéités d'alliage dans les barrières le long de la direction c. Par ailleurs, ces mesures semblent indiquer une absence totale d'aluminium dans les puits, contrairement à ce que faisait croire les mesures initiales qui ne tenait pas compte de la diffusion du faisceau.

Une seconde caractérisation structurale est réalisée sur une coupe FIB radiale d'un fil cœur-coquille contenant des puits épais de GaN (temps de croissance de 200 s). La Figure III-2 présente une image HR-TEM obtenue le long de l'axe de zone [0001] de l'hétérostructure GaN/AlGaN qui révèle une structure cristalline de bonne qualité avec des interfaces abruptes. Aucune trace de défauts étendus tels que des fautes d'empilement ou des dislocations n'a été observée.

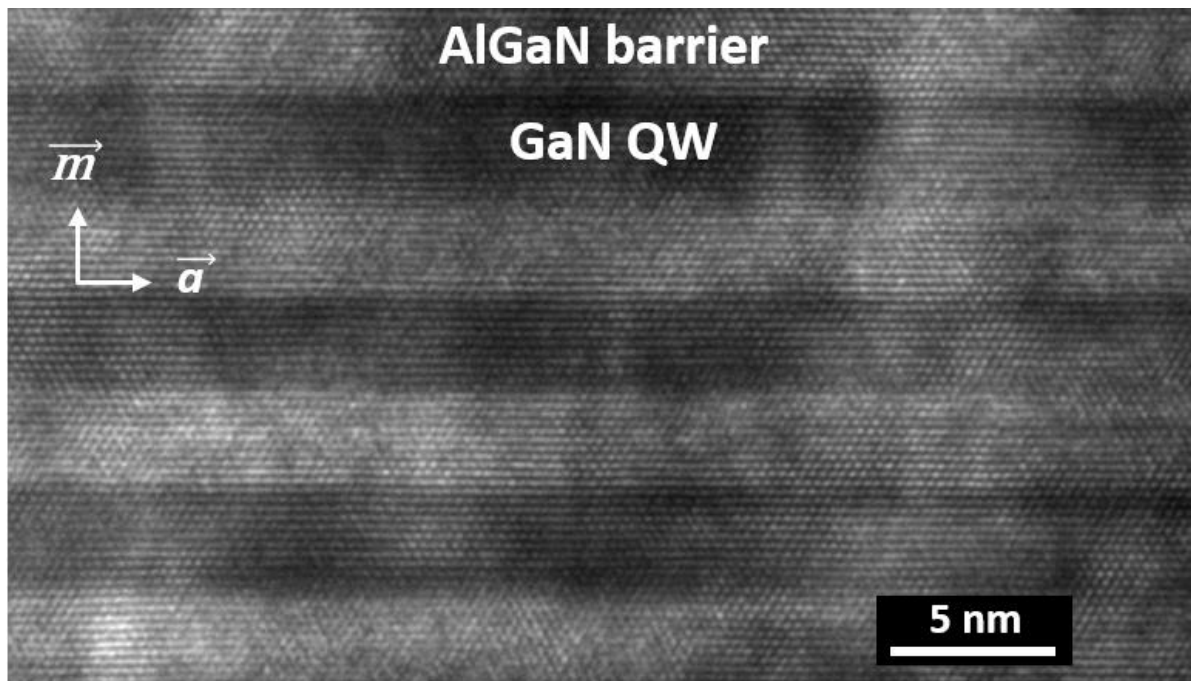


Figure III-2 : Image avec résolution atomique HR-TEM le long de l'axe de zone [0001] sur une section radiale de la partie supérieure d'un fil cœur-coquille GaN (4.3 nm)/Al_{0.6}Ga_{0.4}N (5.5 nm) avec 10 périodes (temps de croissance des puits, 200 s) (#T2578).[81]

1.2. Variations d'alliage et d'épaisseur de l'hétérostructure GaN/AlGaN et effets sur le confinement quantique

Les caractérisations TEM et EDX ont révélé des inhomogénéités diverses dans la croissance de la coquille, telles que des variations d'épaisseur des puits et d'alliage dans les barrières.

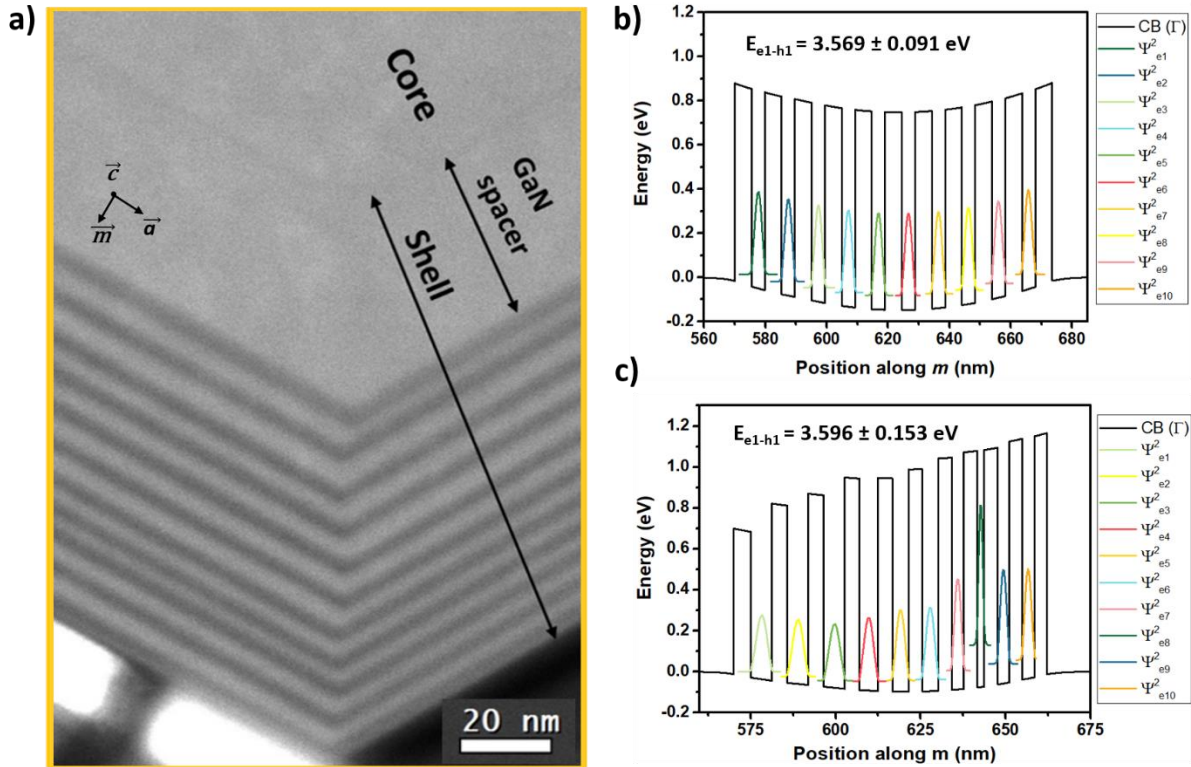


Figure III-3 : a) Observations STEM-HAADF le long de l'axe de zone [0001] d'une section axiale préparée au FIB sur la partie supérieure d'un fil cœur-coquille GaN (4.3 nm)/Al_{0.6}Ga_{0.4}N (5.5 nm) avec 10 périodes (#T2578).[81] Simulations nextnano3 de la structure de bande et des fonctions d'ondes électroniques (b) en considérant une structure homogène en épaisseur et composition ou (c) en prenant en compte les variations d'épaisseur et de composition provenant des mesures EDX.

La Figure III-3(a) montre une image HAADF-STEM obtenue le long de l'axe de la zone [0001] de la section axiale d'un fil cœur-coquille GaN/AlGaN avec des puits de 4.3 nm d'épaisseur et une teneur en Al de ~60% dans les barrières. Cette image indique que les barrières (contraste sombre) possèdent une épaisseur constante, tandis qu'une variation d'épaisseur de puits à puits (contraste clair) d'environ 50% est mesurée sur chaque facette. Bien que l'épaisseur de chaque puits puisse changer d'une facette à l'autre, l'épaisseur totale de l'hétérostructure est la même pour les deux facettes. En effet, l'épaisseur totale des dix puits reste similaire, démontrant une corrélation partielle entre la croissance de l'hétérostructure sur les deux facettes. Ainsi la barre d'erreur de 50 % sur l'épaisseur des puits provient principalement de la variation puits à puits. Ces disparités d'épaisseur entre facettes n'ont jamais été observées avec les systèmes cœur/coquille InGaN/GaN ou GaN/InAlN. Par contre, ces irrégularités d'épaisseurs de GaN ont été précédemment observées sur des structures LED en cœur/coquille

intégrant des EBL (*Electron Blocking Barrier*) en AlGaN.[85] Ainsi, la croissance de GaN sur AlGaN riche en Al dans un système cœur/coquille peut présenter des variations d'épaisseur significatives.

En plus de la variation d'épaisseur des puits, des variations d'alliage de barrière à barrière sont observées dans les mesures EDX présentées précédemment. Les données de la [Figure III-1\(d,h\)](#) montrent que les trois premières barrières présentent une teneur en Al plus faible.

Pour rendre compte de l'impact de ces variations sur l'énergie d'émission des puits quantiques, deux simulations de l'hétérostructure GaN/AlGaN avec des puits d'épaisseur 4.3 nm ont été réalisées avec le logiciel Nextnano³ (méthode *k-p* à huit bandes pour résoudre l'équation de Schrödinger-Poisson[86]) en utilisant les paramètres du GaN et de l'AlN présent dans la référence [87] et donnés en Annexes. Il est important de préciser ici que tous les calculs que nous avons effectués avec nextnano sont utilisés pour voir des tendances et ne prennent pas en compte l'énergie de liaison de l'exciton. La [Figure III-3\(b\)](#) présente la simulation de la structure sans variation avec GaN (4.3 nm)/Al_{0.6}Ga_{0.4}N (5.5 nm), donnant une énergie de transition inter-bande moyenne : $E_{e1-h1} = 3.569 \pm 0.091$ eV. À partir des données EDX de la [Figure III-1\(d\)](#) la structure mesurée localement est simulée et présentée en [Figure III-3\(c\)](#).

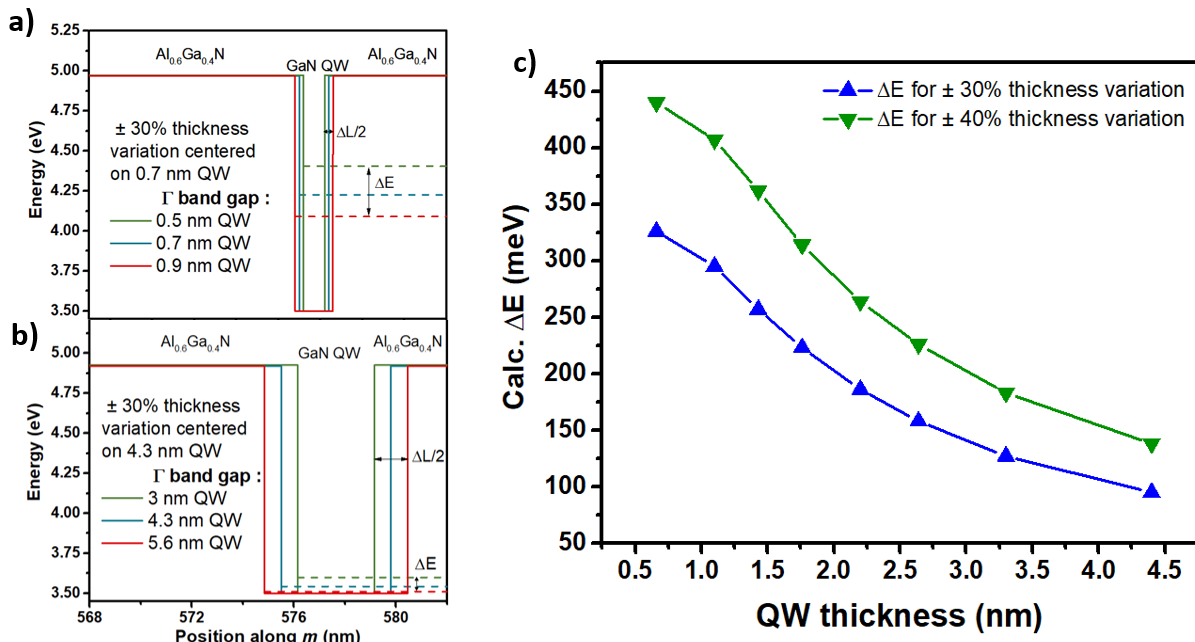


Figure III-4 : Calculs nextnano3 de la bande interdite (Γ) pour 5 puits de GaN de 0.7 (a) et 4.3 nm (b) d'épaisseur (lignes bleues) avec une variation d'épaisseur de $\pm 30\%$ par rapport à la valeur nominale (lignes rouges et vertes). Les calculs sont faits pour des barrières d'AlGaN de 5.5 nm d'épaisseur et 60% de teneur en Al. L'énergie de transition inter-bande $e1-h1$ est calculée pour chaque épaisseur. La différence d'énergie de transition inter-bande (ΔE) est extraite pour chaque variation d'épaisseur (ΔL). (c) Différence d'énergie (ΔE) causée par une variation d'épaisseur de $\pm 30\%$ (ligne bleue) et $\pm 40\%$ (ligne verte) en fonction de l'épaisseur des puits GaN.[81]

On peut voir sur cette figure les effets des variations d'épaisseur et de composition en Al sur le confinement quantique des électrons. Néanmoins, l'énergie de transition moyenne pour les dix puits

dans ce cas est : $E_{e_1-h_1} = 3.596 \pm 0.091$ eV, ce qui représente un décalage de l'émission inférieur à trois nanomètres par rapport au cas sans fluctuation. Concernant l'énergie d'émission des puits, les variations d'épaisseur et de composition en Al ont donc un impact mineur dans le cas qui vient d'être étudié. Cependant, nous allons voir que l'effet des variations sur le confinement quantique dépend fortement du temps de croissance des puits. La [Figure III-4\(a,b\)](#) présente des calculs unidimensionnels (méthode $k.p$ de résolution de l'équation de Schrödinger-Poisson à 8 bandes) de la bande interdite (au point Γ)¹⁰ pour des puits de GaN de 0.7 et 4.3 nm avec une variation d'épaisseur de ± 30 % des puits par rapport aux valeurs nominales. Les calculs sont faits pour des barrières d'AlGaN de 5.5 nm d'épaisseur et 60 % de teneur en Al. L'énergie de transition inter-bande e_1-h_1 est calculée pour chaque variation d'épaisseur de puits à l'aide de la modélisation nextnano3. Le décalage d'énergie (ΔE) est extrait de la différence des deux transitions inter-bande de basse énergie. La [Figure III-4\(c\)](#) montre les calculs de la différence d'énergie ΔE entre deux transitions inter-bande calculées en faisant varier l'épaisseur des puits de GaN de ± 30 % (ligne bleue) et de ± 40 % (ligne verte) par rapport à la valeur nominale. L'évolution suggère qu'une variation d'épaisseur de puits de l'ordre de 30-40 % pourrait induire une variabilité de l'émission des puits amplifiée d'un facteur quatre entre les puits fins (0.7 nm) et les puits les plus épais (4.3 nm). Ainsi, cette variabilité d'épaisseur impacte d'autant plus fortement l'énergie d'émission que l'épaisseur des puits est faible.

2. Propriétés optiques de l'hétérostructure en fonction de l'épaisseur des puits de GaN

2.1. Mesures de cathodoluminescence à basse température

Pour étudier les propriétés optiques des hétérostructures GaN/AlGaN à l'échelle d'un fil unique, des mesures de CL sont effectuées à l'Institut Néel en collaboration avec G. Jacopin et S. Finot. Les expériences de CL sont réalisées dans un SEM équipé d'un cryostat à hélium et le signal CL est collecté grâce à un miroir parabolique puis analysé par un détecteur CCD couplé à un monochromateur. Sachant qu'une croissance résiduelle planaire est présente entre les fils et peut induire des émissions parasites, les caractérisations optiques sont systématiquement réalisées sur des fils dispersés mécaniquement sur substrat de silicium. Les mesures de CL sont effectuées à basse température (5 K) avec une tension accélération de 5 kV et un courant de 1 nA.

¹⁰ Le point Γ désigne les états électroniques vacants de la bande de conduction qui sont de plus basse énergie. Ainsi, ces états seront les premiers occupés par des électrons présents dans la bande de conduction. [\[152\]](#)

La Figure III-5(a,c,e) présente les images SEM de fils typiques provenant des échantillons avec des puits de GaN de 4.3, 2.6 et 0.7 nm d'épaisseur avec des barrières d'AlGaIn de 5.5 nm d'épaisseur et 60 % de teneur en Al. Pour ces trois fils, la Figure III-5(b,d,f) montre l'évolution du signal CL le long du fil (image de gauche), ainsi qu'une cartographie de l'intensité CL (image de droite). En observant l'émission CL des fils, on constate qu'ils présentent deux contributions distinctes, l'une autour de 3.5 eV qui est attribuée au GaN du cœur des fils, et l'autre à une énergie plus élevée. Cette émission UV de plus haute énergie provient de l'hétérostructure GaN/AlGaIn car elle n'est détectée que dans la partie supérieure des fils. Ce résultat est cohérent avec l'observation d'une coquille de bien meilleure qualité structurale sur la partie supérieure des fils par rapport à la partie inférieure (Chapitre II.4.3). De plus, la lumière UV provient principalement de la coquille latérale, c'est-à-dire des facettes (plan-m) et non des plans polaires et semi-polaires observés au sommet des fils au Chapitre III.1.1. Les cartographies d'intensité CL le long des fils (image de droite) sont intégrées sur la largeur à mi-hauteur (FWHM) de l'émission des puits quantiques.

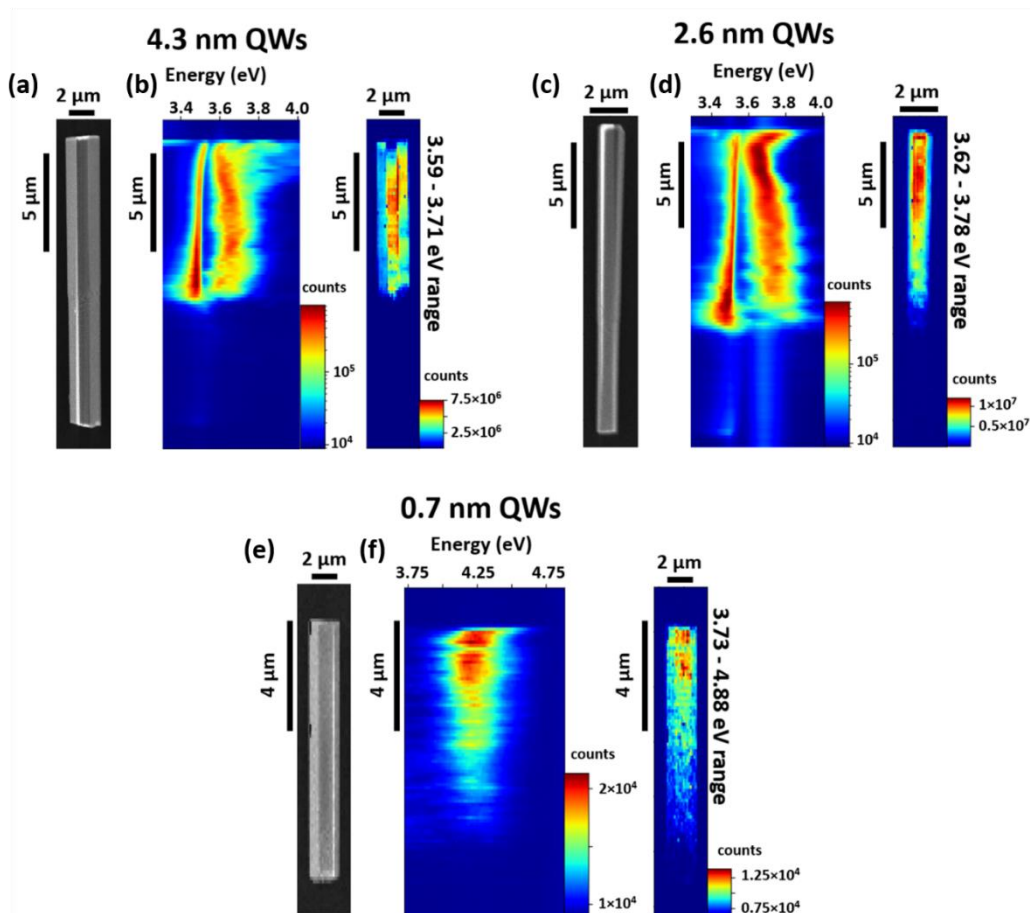


Figure III-5 : a, c, e) Images SEM d'un fil unique représentatif des échantillons avec des barrières d'AlGaIn de 5.5 nm d'épaisseur et 60 % de teneur en Al et des puits de GaN de 4.3 (#T2578), 2.6 nm (#T2551) et 0.7 nm (#T2575) ainsi que (b, d, f) les cartographies CL correspondantes réalisées à 5 K. b, d, e) Gauche : cartographie hyper spectrale du signal CL le long du fil. Droite : cartographie CL de l'intensité d'émission intégrée sur la FWHM du signal des puits (plage indiquée sur la figure).[81]

Ces images montrent que l'émission UV pour l'échantillon avec des puits de 2.6 nm est décalée vers le bleu de ~ 100 meV par rapport à celle avec des puits de 4.3 nm. Un décalage de l'émission encore plus prononcé (650 meV) est mesuré pour les puits de 0.7 nm d'épaisseur, avec un pic centré autour de 4.25 eV. Ce point prouve que l'émission UV provient bien des puits de GaN, car ce décalage est la signature d'une augmentation du confinement quantique induit par la réduction d'épaisseur des puits.

2.2. Contrôle de la longueur d'onde d'émission des puits de GaN dans l'UV-A et l'UV-B

En complément des expériences de CL, des mesures de photoluminescence (PL) à 10 K sont menées sur des ensembles de fils dispersés. Ces expériences sont réalisées à l'aide d'un laser continu dont la fréquence est doublée (longueur d'onde de 244 nm, puissance d'excitation de 200 μ W et diamètre de spot de ~ 50 μ m). La Figure III-6(a) présente les spectres de PL normalisés des puits de GaN dont les épaisseurs vont de 4.3 à 0.7 nm. La réduction de l'épaisseur des puits induit un décalage significatif de l'émission vers l'UV qui résulte de l'augmentation du confinement quantique. Une émission UV jusqu'à 292 nm est ainsi obtenue pour les puits les plus fins (0.7 nm).

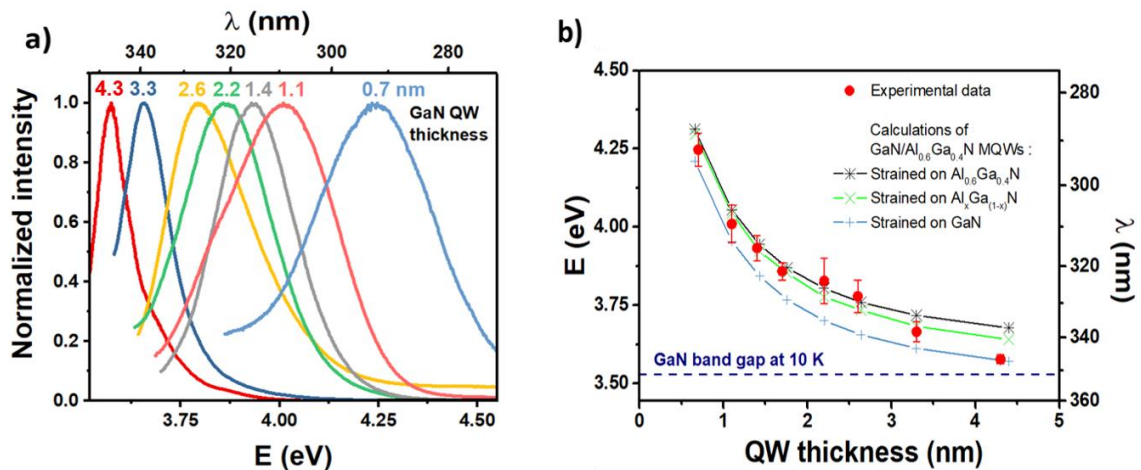


Figure III-6 : (a) Spectres PL normalisés de puits GaN/Al_{0.6}Ga_{0.4}N (5.5 nm) cœur-coquille sur fils de GaN. L'épaisseur des puits varie de 4.3 (#T2578) à 0.7 nm (#T2575). Les mesures à 10 K sont réalisées sur un ensemble de fils dispersés sur du silicium, excités par un laser à 244 nm de longueur d'onde avec une puissance d'excitation ~ 10 W.cm⁻². (b) Les points rouges représentent l'énergie d'émission des échantillons présentés en (a), en fonction de l'épaisseur des puits. Les barres d'erreur indiquent la dispersion d'émission obtenues avec 3 à 5 mesures faites à différentes positions de l'échantillon dans les mêmes conditions d'excitation. Les données expérimentales sont comparées à des simulations nextnano3 unidimensionnelles de l'énergie de transition inter-bande (e_1-h_1) pour l'hétérostructure $5 \times (\text{GaN}/\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}(5.5 \text{ nm}))$. Les calculs de l'hétérostructure GaN/AlGaN sont faits pour trois cas d'état de contrainte pseudomorphique: sur GaN (ligne et symboles bleus), sur Al_{0.6}Ga_{0.4}N (ligne et symboles noirs), et sur Al_xGa_(1-x)N, \bar{x} étant la fraction molaire moyenne en Al de l'hétérostructure (ligne et symboles verts).[81]

Un autre résultat de la réduction de l'épaisseur des puits est l'augmentation de la FWHM de 90 ± 20 meV pour les puits de 4.3 nm jusqu'à 393 ± 54 meV pour les puits de 0.7 nm. Cet élargissement d'un facteur quatre du pic d'émission peut être probablement attribué aux fluctuations d'épaisseur de puits à puits d'après les calculs présentés dans la [Figure III-4\(c\)](#). D'autres phénomènes pourraient jouer un rôle dans cet élargissement, notamment pour les puits les plus fins, comme la rugosité des interfaces ainsi que des inhomogénéités d'alliage à petite échelle dans les barrières qui peuvent induire des variations de confinement.

La [Figure III-6\(b\)](#) montre l'évolution de l'énergie d'émission PL à 10 K en fonction de l'épaisseur des puits de GaN (extraite des données PL de la [Figure III-6\(a\)](#)), où les barres d'erreur correspondent à la distribution de trois à cinq mesures faites à différentes positions. Cette évolution est cohérente avec l'absence d'effet Stark confiné quantique (appelé QCSE pour *Quantum Confined Stark Effect*) qui est la signature des hétérostructures non polaires, puisque sans champ électrique, l'augmentation de l'épaisseur des puits entraîne une diminution monotone de l'énergie qui atteint la valeur asymptotique correspondant à l'énergie de la bande interdite du GaN massif à 10 K (3.53 eV). Ce comportement est typique des puits quantiques non polaires et a notamment été observé précédemment dans les hétérostructures cœurs-coquilles GaN/AlGaN[88] et GaN/InAlN.[57] Dans cette figure, les données expérimentales (points rouges) sont comparées à des valeurs théoriques calculées à partir du logiciel nextnano3 (lignes colorées avec symboles). Les paramètres de maille et les coefficients élastiques des alliages ternaires sont déterminés par interpolation linéaire à partir des paramètres des composés binaires issus de la référence [87]. D'après les calculs présentés en [Figure III-3\(b,c\)](#), les fluctuations d'épaisseur et d'alliage ne sont pas prises en compte dans les simulations. Ainsi, la structure choisie pour le modèle est basée sur 5 puits quantiques GaN/Al_{0.6}Ga_{0.4}N en plan *m* avec des barrières d'épaisseur 5.5 nm et une composition en Al égale à 60% en accord avec les mesures EDX de la [Figure III-1\(d,h\)](#). En termes d'état de contrainte, trois cas sont considérés pour les calculs nextnano3 :

- Cas d'une croissance pseudomorphique sur GaN (c.-à-d. que l'Al_{0.6}Ga_{0.4}N est totalement contraint, ligne bleue)
- Cas d'une croissance pseudomorphique sur Al_{0.6}Ga_{0.4}N (c.-à-d. que le GaN est totalement contraint, ligne noire)
- Cas où l'hétérostructure présente les paramètres de mailles d'un alliage moyen d'Al _{\bar{x}} Ga_(1- \bar{x})N avec \bar{x} la composition moyenne en Al sur une période, correspondant à une configuration où les contraintes sont partagées (ligne verte). Notons que l'augmentation de l'épaisseur des puits de 0.7 à 4.3 nm diminue la valeur de \bar{x} de 0.53 à 0.33 et donc la contrainte associée.

Ces différents calculs suivent bien les tendances générales des données expérimentales et suggèrent un état de relaxation différent du GaN pour les puits les plus épais. Comme le montre la [Figure III-6\(b\)](#), le GaN des puits d'épaisseur inférieur à 3 nm semble être contraint ou en contraintes partagées avec l'AlGaIn, ce qui suggère au moins la relaxation partielle des barrières d'AlGaIn. De plus, on observe que les émissions des puits de plus de 3 nm se rapprochent des valeurs calculées pour du GaN relaxé. Ainsi, les puits de GaN, d'abord partiellement contraints, relaxeraient les contraintes en dépassant une épaisseur critique qui semble être autour de 3 nm. Si tel est le cas, la relaxation des puits de GaN épais peut engendrer des défauts structuraux affectant les propriétés optiques de l'hétérostructure.

3. Etude de l'efficacité d'émission en fonction de l'épaisseur des puits de GaN

Dans cette partie, nous discuterons l'évolution de l'intensité PL en fonction de la température, l'efficacité de l'émission UV ainsi que l'impact des phénomènes non radiatifs sur les propriétés optiques des puits. Pour ces mesures, nous utilisons le même laser continu et montage optique que précédemment.

3.1. Energie d'émission et FWHM des puits quantiques de GaN en fonction de la température

La [Figure III-7\(a,b,c\)](#) montre les spectres d'émissions de macro-PL en fonction de la température pour trois échantillons avec des hétérostructures cœurs-coquilles GaN/Al_{0.6}Ga_{0.4}N (5.5 nm) pour 3 épaisseurs de puits différentes. Pour les basses températures, les maximums d'intensité sont centrés autour de 3.55, 3.75 et 4.0 eV pour les puits GaN de respectivement 4.3, 2.6 et 1.1 nm d'épaisseur. Cette hausse de l'énergie d'émission traduit une augmentation du confinement quantique, comme observée sur la [Figure III-6](#). À partir des spectres de la [Figure III-7\(a,b,c\)](#), la [Figure III-7\(d\)](#) présente la variation d'énergie du maximum d'intensité PL des puits en fonction de la température. Cette évolution présente une forme en S qui est généralement attribuée à la localisation des porteurs.[\[89\]–\[91\]](#) En effet, comme le montre la [Figure III-8\(a\)](#), le potentiel de confinement dans un puits quantique soumis à des fluctuations (épaisseur, alliage ou autre), présente des minimums locaux qui peuvent localiser les porteurs à différents niveaux d'énergie. La variation en S s'explique alors par le remplissage de minimums de potentiel locaux à basse température (flèches noires sur la [Figure III-8\(a\)](#)) induisant un décalage vers le rouge (non visible pour les puits de 4.3 et 2.6 nm). Ensuite un décalage vers le bleu est provoqué par la délocalisation des porteurs par thermalisation (flèches rouges sur la [Figure](#)

III-8(a)).[92] En d'autres termes, l'augmentation de la température permet de vider des minimums de potentiel locaux, des moins profonds aux plus profonds, entraînant un décalage de l'émission vers le bleu (non visible pour les puits de 1.1 nm).

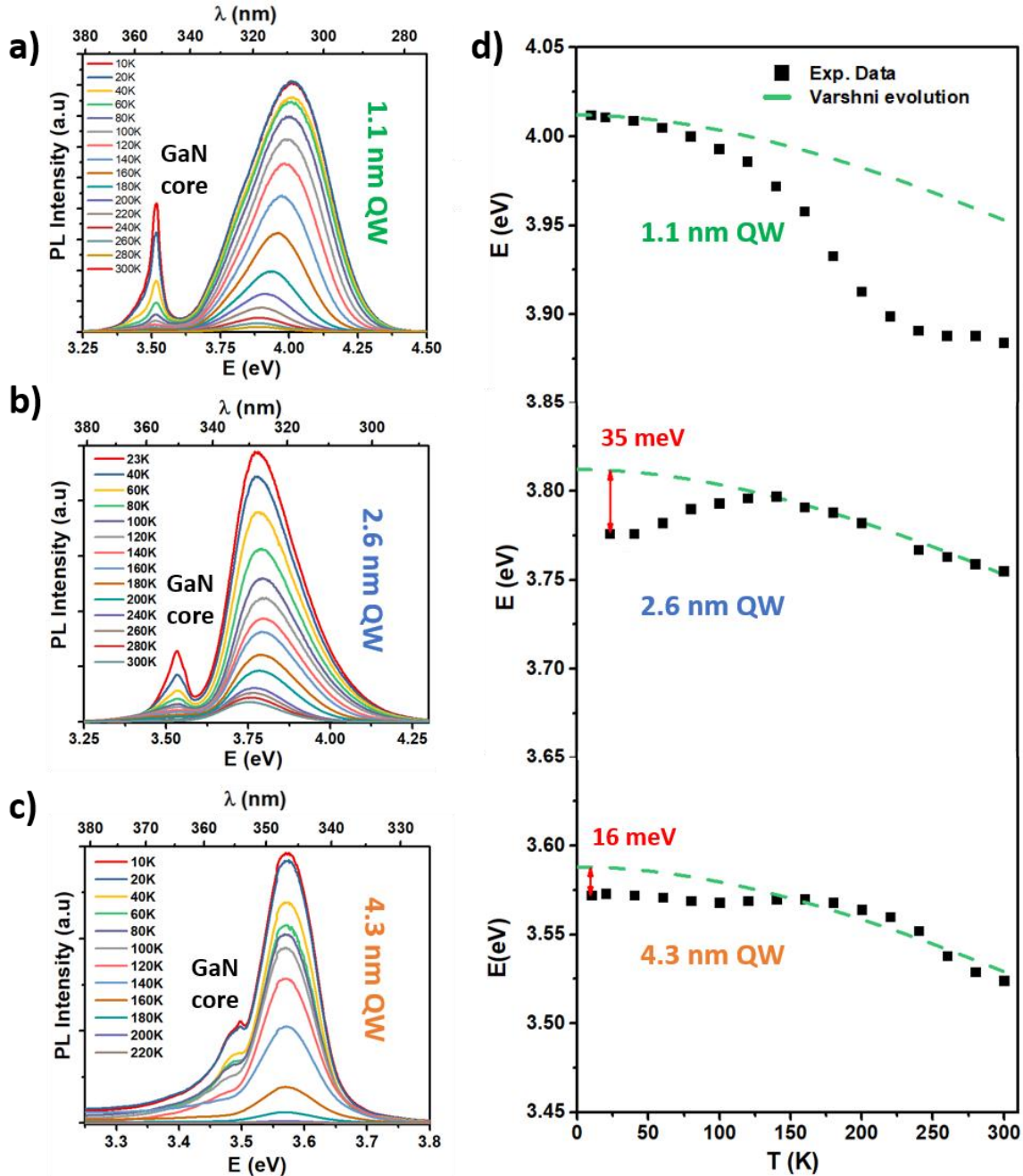


Figure III-7 : a, b, c) Spectres PL en fonction de la température d'une assemblée de fils cœurs-coquilles GaN/Al_{0.6}Ga_{0.4}N (5.5 nm) avec des puits de GaN de 1.1, 2.6 et 4.3 nm respectivement (#T2563, #T2551 et #T2578). d) Evolution de l'énergie d'émission du maximum d'intensité en fonction de la température extraite des spectres PL (a, b, et c). Les données expérimentales sont comparées à une évolution de type Varshni (courbe verte) en utilisant les paramètres $\alpha = 0.59 \text{ meV.K}^{-1}$ et $\beta = 600 \text{ K}$. [12] Quand cela est possible, l'énergie de localisation moyenne est extraite de la différence entre les données expérimentales et l'ajustement à basse température. [81]

Une fois que l'énergie thermique est suffisante pour vider tous les minimums locaux, l'énergie du pic d'émission suit l'évolution du matériau massif en température, décrite par l'équation de Varshni

$(E(T) = E(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T})$ où $E(T)$ est l'évolution de l'énergie de transition en fonction de la température, qui dépend de $\alpha = 0.59 \text{ meV.K}^{-1}$ et $\beta = 600 \text{ K}$, deux constantes empiriques.[12] Une estimation de l'énergie de localisation moyenne peut être déduite de la différence d'énergie à basse température $E(T = 0 \text{ K})$ entre les données expérimentales et celle prédite par la loi de Varshni. À partir des données de la Figure III-7(d), les énergies de localisation moyennes sont estimées avec l'écart par rapport au modèle de Varshni à $T = 0 \text{ K}$. Pour les puits de GaN de 4.3 et 2.6 nm d'épaisseur, celle-ci sont respectivement égales à 16 ± 5 et $34 \pm 2 \text{ meV}$.

L'énergie de localisation plus importante obtenue pour les puits de 2.6 nm d'épaisseur est probablement due au fait que pour une même variation d'épaisseur/d'alliage, les fluctuations de potentiel induites par cette variation sont plus importantes dans le cas des puits fins où le confinement quantique est plus conséquent. Pour des puits d'épaisseur $< 2.6 \text{ nm}$, une énergie de localisation plus importante est donc attendue. Cependant, dans notre étude, la valeur de l'énergie de localisation est plus difficile à extraire, comme le montre la Figure III-7(d) pour les puits de 1.1 nm.

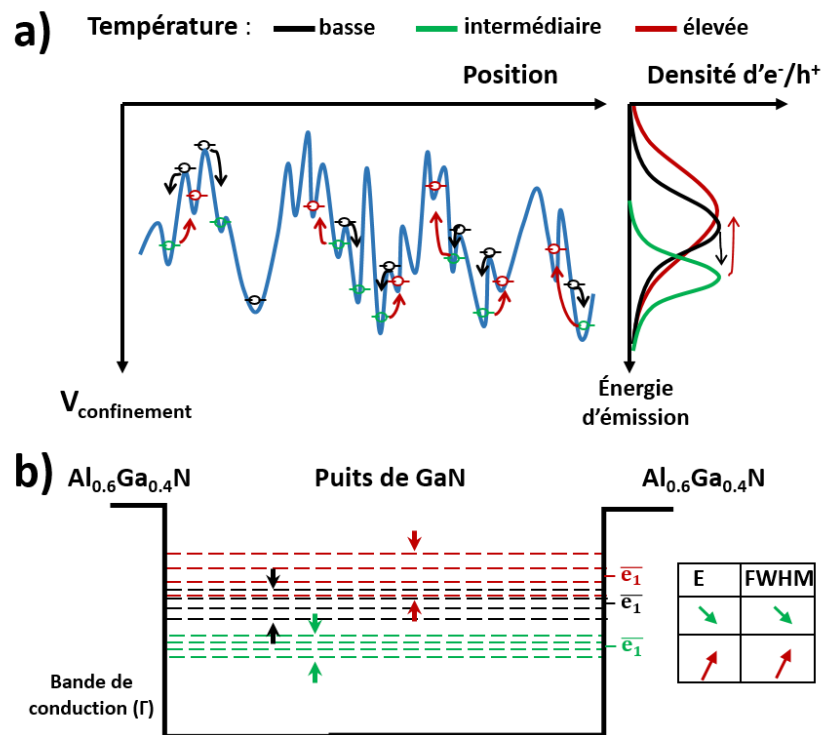


Figure III-8 : a) Représentation schématique des fluctuations du potentiel de confinement ($V_{\text{confinement}}$). Les flèches noires marquent le processus de relaxation des porteurs vers les minimums de potentiel locaux et les flèches rouges la délocalisation des porteurs par thermalisation. Les cercles noirs représentent les excitons délocalisés à basse température, les cercles verts représentent les excitons localisés aux minimums de potentiel et les cercles rouges représentent les excitons délocalisés par thermalisation. b) Profil de la bande de conduction d'un puits GaN/Al_{0.6}Ga_{0.4}N où les \bar{e}_1 et \bar{e}_1 sont les niveaux d'énergie électronique moyen aux différentes températures. Les sous-niveaux électroniques associés aux fluctuations de potentiel sont également représentés par des traits pointillés (noirs à basse température, verts à température intermédiaire et rouges à haute température).

En effet, la déviation des données expérimentales par rapport au modèle de Varshni est bien plus importante. Dans cette configuration à puits fins, l'évolution d'énergie PL ne permet plus d'employer la méthode utilisée pour les puits épais, car la localisation des porteurs est trop importante. Il existe d'autres méthodes d'ajustements comme le modèle « band-tail », mais celui-ci nécessite plus de données à haute température.[93], [94] Néanmoins, pour cette série d'échantillon, le phénomène de localisation semble fortement augmenter quand l'épaisseur des puits de GaN diminue. En utilisant Les données de la Figure III-7(a,b,c), la Figure III-9 montre la dépendance en température de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de l'émission des puits de GaN. On constate de fortes différences selon les échantillons. Dans le cas des puits épais (4.3 nm), une très faible augmentation de la FWHM allant de 102 à 112 meV est mesurée dans la gamme 10-300 K. Cet élargissement homogène du pic avec la température provient probablement de la thermalisation des porteurs qui augmente quasi-linéairement.[95] Au contraire, dans le cas des puits fins de 1.1 nm, une forte diminution de la FWHM allant de 363 à 236 meV est mise en évidence pour la même gamme de température. Nous savons par ailleurs avec les mesures présentées en Figure III-7(d) que la localisation est importante dans les puits fins, ainsi, une légère augmentation de température peut entraîner le transfert des excitons des vallées de potentiels les moins profondes vers les plus profondes comme le montre la Figure III-8(a).

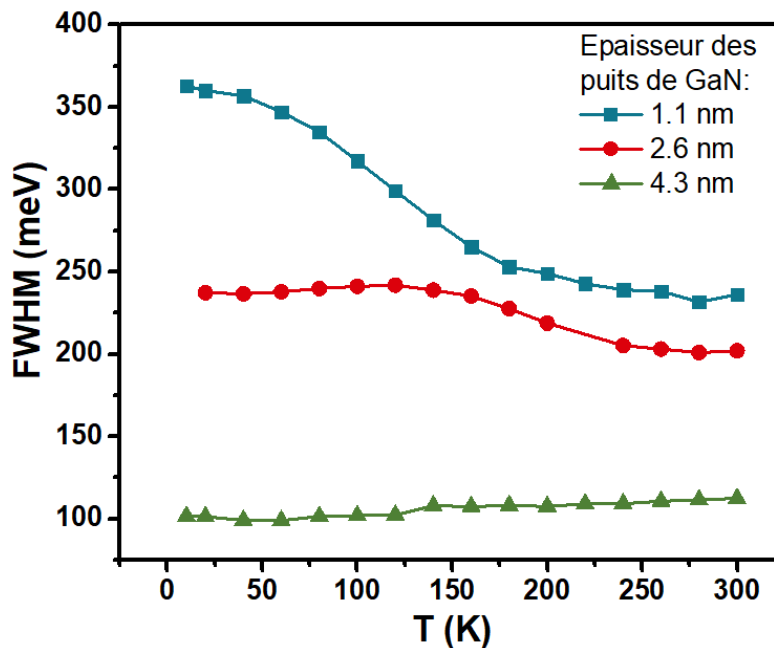


Figure III-9 : Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic d'émission des puits de GaN en fonction de la température pour des hétérostructures cœurs-coquilles GaN/Al_{0.6}Ga_{0.4}N (5.5 nm) avec des puits de 1.1, 2.6 et 4.3 nm (#T2563, #T2551 et #T2578). Les données sont extraites des spectres PL présentés en Figure III-7(a, b, et c).

Ce phénomène, peut expliquer à la fois la forme en S de l'énergie d'émission en température, mais aussi la diminution de la FWHM, comme schématisée sur la Figure III-8(b).[96] Ainsi, la réduction de la FWHM peut être induite par la redistribution des porteurs dans les minimums locaux, impliquant aussi

la contribution de multiples chemins de recombinaison radiative. Finalement, la combinaison de la redistribution des porteurs et de l'élargissement homogène par thermalisation conduit à une évolution intermédiaire de la FWHM en fonction de la température, observée dans le cas des puits de 2.6 nm d'épaisseur. Ainsi, par rapport aux puits épais où la variation d'épaisseur de puits à puits était suffisante pour expliquer la FWHM observée en [Figure III-6\(a\)](#), dans le cas des puits fins comme ceux de 1.1 nm, elle semble être dominée par des fluctuations latérales du confinement à l'échelle du puits dont la signature est la localisation des porteurs.

3.2. Intensité d'émission des puits en fonction de la température

Comme illustré pour trois échantillons dans la [Figure III-7\(a,b,c\)](#), la variation de l'intensité PL en fonction de la température a été étudiée pour l'ensemble de la série d'échantillons avec des puits de différentes épaisseurs. L'évolution des différents paramètres (énergie, intensité et FWHM) du pic d'émission des puits en fonction de la température est étudiée dans cette section et fournira des éléments clefs de compréhension des processus d'émission, comme la localisation des porteurs ou la présence de chemins non radiatifs.

3.2.1. Première estimation de l'efficacité quantique interne

La performance des émetteurs UV peut être définie par leur efficacité quantique externe (EQE), correspondant au rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons ou d'électrons injectés, l'EQE est définie par :[\[97\]](#)

$$EQE = IE * RAD * LEE = IQE * LEE \quad (6)$$

où IE est le rendement d'injection, RAD le rendement de recombinaison radiative et LEE le rendement d'extraction de la lumière. L'efficacité quantique interne (IQE) est alors définie comme le nombre de photons émis par paire électron-trou injectée dans la structure. L'IQE est généralement extraite des mesures de PL en fonction de la température pour lesquelles le terme d'injection est souvent considéré comme égal à 1 car chaque photon absorbé dans la structure active, crée une paire électron trou (dans ce cas IQE = RAD). Il est souvent supposé que l'IQE à une certaine température (T) peut être approximée par :

$$IQE(T) = \frac{I_{PL}(T)}{I_{PL}(T = 0)} \quad (7)$$

où $I_{PL}(T)$ est l'intensité PL maximale ou intégrée pour une température T . Cette estimation est basée sur l'hypothèse le rendement radiatif à $T = 0$ K est de 100 % en raison de la très faible diffusion thermique et la forte localisation des porteurs. Dans cet état, les porteurs ne peuvent pas atteindre les centres de recombinaison non radiatifs liés aux défauts, et on ne considère donc que des contributions radiatives. En faisant cette hypothèse assez forte, il y a donc un risque de surestimer l'IQE si les recombinaisons non radiatives sont actives lors de mesures à basse température. Il est aussi important de préciser que la puissance du laser utilisé pour ces mesures (soit le nombre de porteurs injectés) joue un rôle significatif dans la valeur de l'IQE. Il est généralement observé que l'intensité PL normalisée par la densité de puissance augmente avec la puissance, au fur et à mesure que les centres non radiatifs sont saturés, puis atteint un plateau (valeur maximum de l'IQE) quand les centres radiatifs sont à leur tour saturés. Ensuite, des phénomènes comme l'effet Auger qui se manifeste à forte puissance laser participe au déclin que l'intensité PL normalisée avec la densité de puissance. [42], [98]

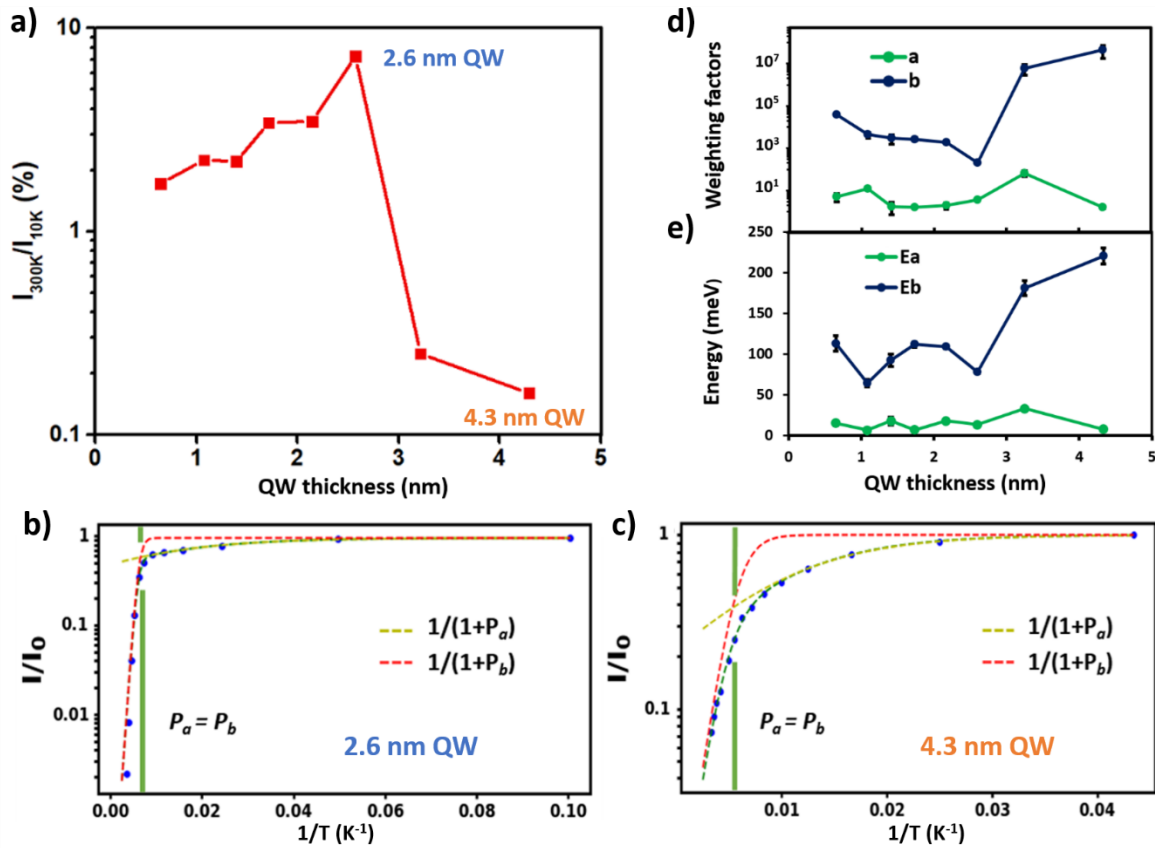


Figure III-10 : a) Ratio d'intensité PL (en pourcent) entre 300 et 10 K en fonction de l'épaisseur des puits quantiques. b, c) Graphique d'Arrhenius normalisé à partir de l'intensité PL maximale de fils cœurs-coquilles GaN/Al_{0.6}Ga_{0.4}N (5.5 nm) avec des puits de GaN de 4.3 et 2.6 nm d'épaisseur (#T2578 et #T2551). Les lignes pointillées représentent l'évolution de chaque chemin de recombinaison non radiatif, obtenu en ajustant les données expérimentales (points bleus), à l'aide de l'équation 8. Les chemins à faible (forte) énergie d'activation, P_a (P_b), sont tracés en jaune (rouge). Le point $P_a = P_b$ est représenté par une ligne verte verticale. Variation des facteurs de pondération a et b (d) et des deux énergies d'activation E_a et E_b (e) en fonction de l'épaisseur des puits. Ces paramètres correspondent aux chemins de recombinaison décrits par P_a et P_b . [81]

L'analyse de l'intensité de PL en fonction de la température sur la série d'échantillons est présentée dans la [Figure III-10](#). La [Figure III-10\(a\)](#) montre l'évolution du ratio d'intensité des pics d'émission des puits mesurée à 300 et 10 K (I_{300K}/I_{10K}) en fonction de l'épaisseur des puits. En supposant que la recombinaison à basse température est seulement radiative, I_{300K}/I_{10K} donne une première approximation de l'IQE dans des conditions de faible injection (10 W.cm^{-2}).[\[99\]](#), [\[100\]](#) Comme le montre la [Figure III-10\(a\)](#), la valeur maximale du ratio $I_{300K}/I_{10K} = 7 \%$ est obtenue pour les puits de 2.6 nm d'épaisseur avec une émission à 325 nm. En diminuant l'épaisseur des puits, le ratio I_{300K}/I_{10K} diminue jusqu'à 2 % pour l'échantillon avec les puits les plus fins émettant à 292 nm. D'autre part, pour les puits d'épaisseurs supérieures à 2.6 nm, le rapport chute soudainement à des valeurs aussi basses que 0.15% pour les puits de 4.3 nm. Les valeurs du ratio I_{300K}/I_{10K} présentées ici ne sont pas représentatives du rendement de recombinaison radiative des structures, pour qu'elles le soient, il faudrait répéter ces mesures sur une large gamme de densité de puissance d'excitation laser. Néanmoins, les valeurs obtenues avec une excitation de 10 W.cm^{-2} peuvent être comparées entre elles. La diminution du ratio en réduisant l'épaisseur des puits pourrait être expliquée par les mesures réalisées dans la [section 2.2 du chapitre IV](#), quant à la chute du ratio pour les puits épais, elle peut être reliée à la création de nouveau défaut par la relaxation des puits de GaN, comme discuté après les observations de la [Figure III-6\(b\)](#).

3.2.2. Graphique d'Arrhenius : étude des chemins non radiatifs

La [Figure III-10\(b,c\)](#) montre l'évolution de l'intensité PL normalisée en fonction de l'inverse de la température dans une représentation d'Arrhenius pour les échantillons avec des puits de GaN de 4.3 et 2.6 nm d'épaisseur (points bleus). La tendance ne suit pas une décroissance mono-exponentielle qui serait attendue dans le cas d'un seul chemin non radiatif activé thermiquement. Pour avoir un meilleur ajustement des données expérimentales sans trop alourdir le modèle, nous avons choisi de considérer deux processus non radiatifs. Dans ce modèle, l'évolution de l'intensité peut être décrite par une fonction bi-exponentielle de la forme suivante :[\[101\]](#)

$$I(T) = \frac{I_0}{\left[1 + a \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) + b \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right)\right]} = \frac{I_0}{1 + P_a + P_b} \quad (8)$$

où I_0 est l'intensité maximale à basse température, a et b sont des facteurs de pondération qui s'appliquent à chaque chemin de recombinaison non radiatif, E_a et E_b sont les énergies d'activation

correspondantes, et k_B est la constante de Boltzmann. P_a et P_b représentent la décroissance exponentielle des deux chemins de recombinaison non radiatifs considérés. Notez que l'énergie d'activation représente la barrière de potentiel qui sépare les porteurs des centres de recombinaison non radiative, et que les termes pré-facteurs sont eux liés au temps de recombinaison non radiative.[101] L'extraction des deux énergies (E_a et E_b) est effectuée à l'aide d'une procédure en trois étapes : (1) $I(T)/I_0$ est d'abord ajusté par une méthode des moindres carrés pour obtenir une première approximation de (a, E_a). (2) en considérant ces valeurs, nous ajustons $\text{Log}(I(T)/I_0)$ pour augmenter le poids des données à haute température et obtenir (b, E_b).

(3) Les valeurs finales de (a, E_a) sont obtenues en ajustant $I(T)/I_0$ en fixant (b, E_b), ce qui favorise le poids des données de basse température.

Cette méthode de minimisation des moindres carrés permet de réduire les barres d'erreur des paramètres indiqués dans le [Tableau 4](#). La [Figure III-10\(b,c\)](#) montre les graphiques d'Arrhenius incluant les données expérimentales et les courbes théoriques en considérant séparément les termes P_a et P_b de l'équation (8). Les paramètres de cette équation (a, E_a et b, E_b) ont été ajustés afin de représenter au mieux aux données expérimentales. La décroissance de $1/(1+P_a)$ décrit bien l'évolution des données expérimentales à basse température, tandis que la décroissance de $1/(1+P_b)$ est associée au déclin à haute température. Pour d'analyser le comportement du ratio I_{300K}/I_{10K} , l'évolution des paramètres de l'équation (8) (énergies d'activation et pré-facteurs) est tracée en fonction de l'épaisseur des puits quantiques. Les résultats sont résumés dans le [Tableau 4](#) et tracés sur la [Figure III-10\(d,e\)](#).

Epaisseur des puits de GaN (nm)	a	E_a (meV)	exp.-calc. RMS	b	E_b (meV)	exp.-calc. RMS
0.7	4.9 ± 2	14.9 ± 2.9	0.139	3.9×10^4 ± 2.31×10^4	113 ± 9.2	0.347
1.1	11.7 ± 1	6.5 ± 0.3	0.053	4.38×10^3 ± 1.28×10^3	64 ± 4.7	0.336
1.4	1.7 ± 1	17.8 ± 5	0.093	2.91×10^3 ± 1.33×10^3	92 ± 7.5	0.236
1.7	1.6 ± 0.1	6.7 ± 0.5	0.064	2.71×10^3 ± 4.21×10^2	111.6 ± 3.2	0.095
2.2	1.9 ± 0.6	17.6 ± 2.6	0.116	1.86×10^3 ± 2.17×10^2	108.9 ± 2.4	0.07
2.6	3.7 ± 0.16	13 ± 0.34	0.027	2.05×10^2 ± 1.86×10^1	77.9 ± 1.9	0.038
3.3	65 ± 17.2	32.8 ± 2	0.074	6.07×10^6 ± 3.14×10^6	181.2 ± 9.1	0.307
4.3	1.6 ± 0.2	7.5 ± 1.1	0.1	4.41×10^7 ± 2.6×10^7	220.4 ± 9.6	0.18

Tableau 4 : Valeurs ajustées des paramètres a, b, E_a et E_b du modèle de décroissance bi-exponentielle donné par l'équation (8). a, b sont les termes pré-facteurs et E_a, E_b sont des énergies d'activation correspondant aux deux chemins non radiatifs P_a et P_b . Les barres d'erreur correspondent à l'écart type obtenu par régression des moindres carrés et l'exp.-calc. RMS correspond à la racine carrée de la somme des carrés des différences entre les valeurs mesurées et calculées.

L'énergie d'activation du chemin non radiatif à basse température $E_a = 15 \pm 9$ meV (barre d'erreur correspondant à la racine carrée des éléments diagonaux de la matrice de covariance) reste approximativement constante en fonction de l'épaisseur des puits. Au contraire, E_b augmente d'un facteur deux pour les puits les plus épais, atteignant des valeurs autour de 200 meV pour les puits de 3.3 et 4.3 nm. Cependant, l'augmentation de E_b , qui devrait conduire à une augmentation de l'IQE, est compensée par une augmentation prononcée du pré-facteur b pour ces deux échantillons. En supposant une durée de vie radiative constante, l'augmentation du terme pré-exponentiel ne peut résulter que d'une diminution de la durée de vie non radiative des porteurs qui provient sûrement d'une plus forte densité de défauts.

La décroissance bi-exponentielle de l'intensité de PL en fonction de la température a déjà été observée dans les matériaux nitrures. Par exemple, une étude portant sur des couches d'AlGaN riches en Al a fait état d'une évolution similaire de l'intensité PL en considérant deux énergies d'activation $E_1 \approx 10$ meV et $E_2 \approx 130$ meV. Dans cette étude, les énergies d'activation E_1 et E_2 sont respectivement attribuées à des défauts ponctuels non identifiés et à des complexes $V_{Al}-O_N$ chargés négativement.[102] Une autre étude a aussi identifié une décroissance similaire de l'intensité sur des hétérostructures GaN/AlGaN épitaxiées par MBE suivant l'axe [0001]. Deux énergies d'activation $E_1 = 15 \pm 3$ meV et $E_2 = 110 \pm 15$ meV ont ainsi été obtenues, où E_2 a été attribuée à la localisation des porteurs par des défauts structurels ou à des fluctuations d'épaisseur des puits.[103] Concernant les nanofils, une étude récente portant sur des hétérostructures cœurs-coquilles GaAs/GaNAs/GaAs a montré une dépendance bi-exponentielle de l'intensité PL avec la température avec deux énergies d'activation égales à $E_1 = 12$ meV et $E_2 = 63$ meV. Dans cette étude, les énergies d'activation sont associées à la présence de site interstitiels et de lacunes de gallium.[104] Dans notre étude, le chemin non radiatif activé à basse température (P_a) semble être un phénomène intrinsèque à la structure, et ne montre aucune corrélation avec l'épaisseur des puits quantiques (Figure III-10(d,e)). Au contraire, le processus non radiatif dominant à haute température (P_b) est clairement lié à l'épaisseur des puits quantiques et peut être directement corrélé avec la forte diminution du rapport I_{300K}/I_{10K} observé dans la Figure III-10(a). Même si l'épaisseur joue un rôle-clé, l'origine physique de ces chemins de recombinaison non radiatifs n'a pas pu être identifiée. Il serait intéressant de pousser plus loin les investigations pour identifier les causes possibles des chemins non radiatifs en menant des études optiques et structurelles complémentaires.

4. Faibles temps de croissance : régime de quasi-boîtes quantiques

D'après les mesures présentées en [Figure III-7\(d\)](#) et en [Figure III-9](#), nous avons observé la signature d'effets de localisation des porteurs dans les puits quantiques. De plus, les données semblent montrer que ces effets augmentent pour les échantillons avec des puits de GaN de plus faible épaisseur. Afin de mieux comprendre la provenance des d'effets de localisation, cette section présente des caractérisations optique et structurale, menées sur les échantillons avec des puits d'épaisseur ≤ 1.1 nm.

4.1. Caractérisations optiques des puits fins

L'évolution en température de l'énergie de PL et de la FWHM des échantillons avec des puits fins, montrée en [Figure III-7\(d\)](#) et en [Figure III-9](#), indique la présence de fortes fluctuations de potentiel. En principe, quand le transport des porteurs est quasi nul entre ces vallées de potentiel à basse température, cela donne lieu à de multiples émetteurs indépendants que nous avons observés par des mesures de CL locales. La [Figure III-11](#) montre un exemple de mesure locale de CL à 5 K sur un fil unique de GaN contenant des puits quantiques cœurs-coquilles GaN (0.7 nm)/Al_{0.6}Ga_{0.4}N (5 nm), dispersés sur un substrat de Si. La cartographie de CL intégrée sur la plage d'énergie 3.87-4.43 eV montre une émission spatialement inhomogène (voir la [Figure III-11\(a\)](#)). Les mesures à différentes positions le long du fil (résolution latérale ≈ 100 nm) confirment l'existence de fines raies spectrales pouvant être attribuées à un ensemble d'émetteurs, confinés indépendamment dans des minimums locaux de potentiel.

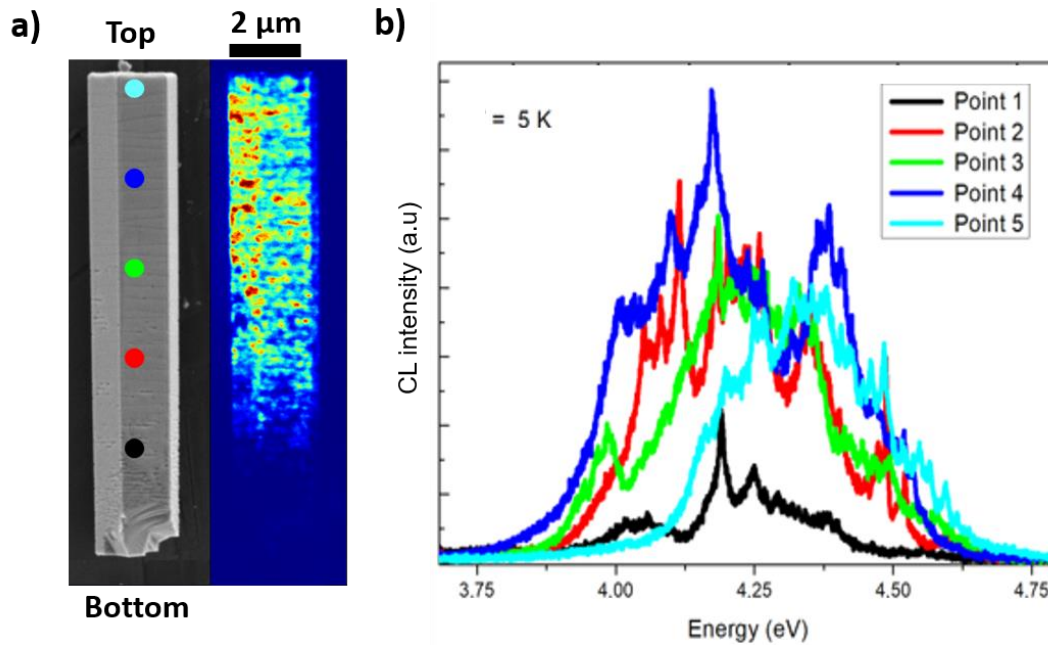


Figure III-11 : a) Image SEM et cartographie CL d'un fil unique de GaN avec des puits cœurs-coquilles de 0.7 nm GaN (0.7 nm)/Al_{0.6}Ga_{0.4}N (5 nm), dispersé sur un substrat de Si et mesuré à 5 K. (b) Spectres de CL mesurés localement (résolution latérale ≈100 nm) à différentes positions le long du fil, indiquées par des points colorés sur l'image SEM.[81]

Ce comportement est observé pour tous les échantillons dont l'épaisseur des puits de GaN est inférieure à 2.6 nm. Notons que la valeur de FWHM mesurée par les mesures locales de CL (~ 400 meV) est similaire aux résultats de la macro-PL présentés en Figure III-6(a) et Figure III-9 pour les puits fins. On peut en conclure que dans le cas des puits fins comme ceux de 0.7/1.1 nm, la FWHM de l'émission des puits est principalement définie par l'ampleur des fluctuations de potentiel et la distribution des électrons/trous, piégés dans des minimums locaux comme montré dans la Figure III-8. Ces dernières mesures, où un spectre de raies est clairement observé pour toutes les positions le long du fil sont la signature d'une émission de type boîtes quantiques à basses température qui serait induite par de fortes fluctuations de potentiel pouvant provenir de variations d'épaisseur des puits, d'alliage dans les barrières ou encore de la rugosité des interfaces. Des caractérisations structurales complémentaires sont nécessaires pour statuer sur la nature de ces émetteurs.

4.2. Caractérisation structurale des puits ultrafins

Afin d'identifier les émetteurs indépendants dont l'émission est caractérisée dans la section précédente, une préparation de lame FIB est réalisée sur l'échantillon possédant les puits de GaN les plus fins. La Figure III-12 présente deux images STEM-HAADF obtenues le long de l'axe de zone [11 $\bar{2}$ 0] d'une section longitudinale d'un fil cœur-coquille avec une hétérostructure GaN (0.7 nm)/Al_{0.6}Ga_{0.4}N (5 nm). La Figure III-12(a) montre la partie haute du fil où l'on peut observer les hétérostructures

présentes le long des facettes latérales ainsi qu'au sommet du fil. On peut voir sur cette image que le fil présente les deux polarités : la polarité N qui se caractérise par un sommet plat et une absence d'hétérostructure semi-polaire, et la polarité Ga qui se caractérise par la présence d'un plan semi-polaire (du côté droit de l'image) et d'un sommet pyramidal ou rugueux (si les conditions de croissance donnent lieu à de la gravure).[105] La transition entre les deux domaines de polarité différente est marquée par une IDB, visible sur la figure. Il est important de noter que ce changement de polarité n'a pas (ou tout au moins très peu) d'impact sur les propriétés optiques des hétérostructures présentes sur les facettes latérales des fils. La [Figure III-12\(b\)](#), montre un zoom sur une facette latérale du fil où l'on observe les différentes couches de la coquille comme l'espaceur de GaN et les dix périodes de l'hétérostructure GaN/Al_{0.6}Ga_{0.4}N. Contrairement aux observations structurales faites en [Figure III-2](#) pour les puits épais, il apparaît clairement pour cet échantillon la présence de puits discontinus avec des interfaces rugueuses. L'impact des variations d'épaisseur et de la rugosité des interfaces, favorisent un régime de quasi-boîtes quantiques. Ce régime de quasi-boîtes quantiques permet d'expliquer les importantes fluctuations du potentiel de confinement qui sont sûrement la cause des évolutions inhabituelles de la FWHM et de l'énergie d'émission de PL avec la température pour les puits fins. Ces effets de la localisation sur l'émission optique ont été démontrés pour des puits d'(Al,Ga)N grâce à la méthode de « localization landscape ».[106] Il est dit dans cette étude que pour les applications μ -LED, une diminution de la longueur de diffusion des porteurs serait bénéfique car elle limiterait le taux de recombinaison non radiative au niveau des interfaces, ce qui améliorerait l'efficacité globale de la LED. D'après leur conclusion, une partie active qui présente de fortes fluctuations de potentiel et peu d'effets Stark (QCSE), serait un bon choix pour diminuer la longueur de diffusion des porteurs.

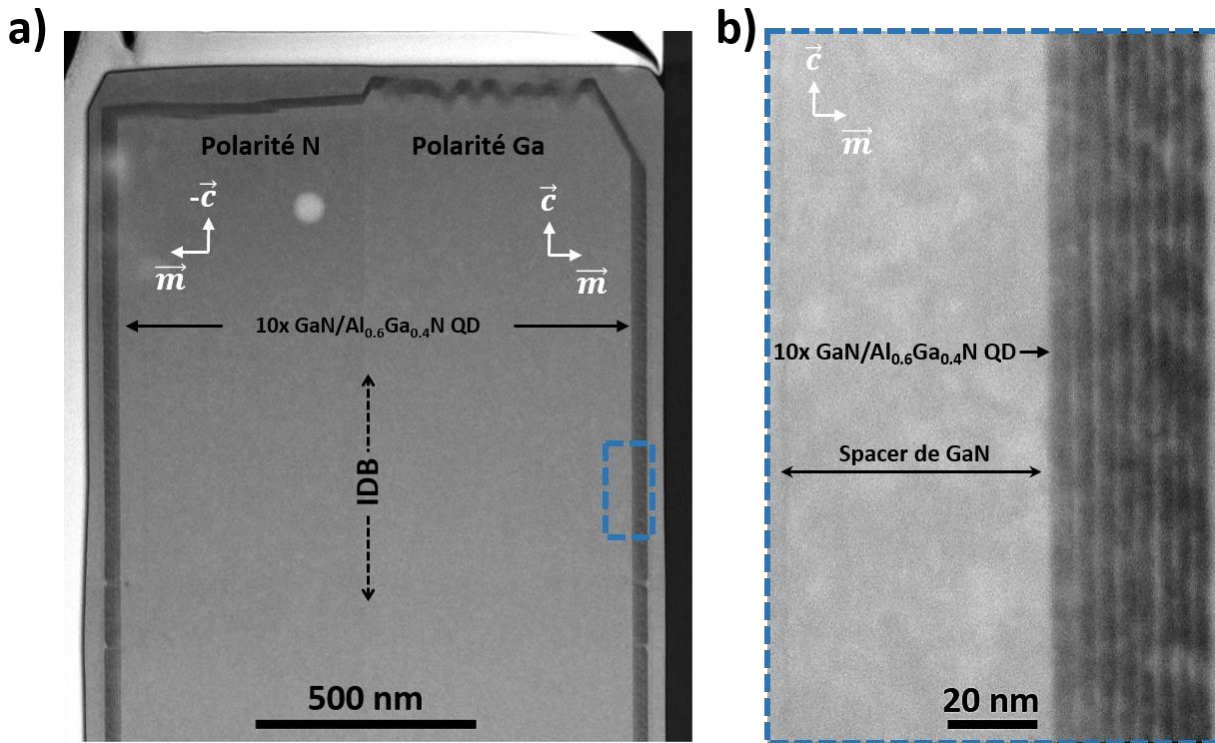


Figure III-12 : Image STEM-HAADF le long de l'axe de zone $[11\bar{2}0]$ d'une section longitudinale préparée au FIB sur la partie supérieure d'un fil cœur-coquille GaN/AlGaN avec 10 puits de GaN de 0.7 nm (#T2579). Images de faible grossissement sur le sommet du fil (a) et zoom sur l'hétérostructure non polaire sur une facette du fil (b).

Conclusion

En conclusion, ce chapitre présente une analyse détaillée des propriétés optiques et structurales des hétérostructures cœurs-coquilles GaN/AlGaN sur plan-*m* crûes sur des microfils de GaN par MOVPE. Ces études apportent une meilleure compréhension de ces structures et ont permis, avec des barrières d' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ de 5.5 nm de dévoiler différents phénomènes physiques liés à la réduction d'épaisseur des puits de GaN. Les caractérisations HRTEM réalisées sur les puits épais ont permis la détermination des vitesses de croissance du GaN et de l'AlGaN sur plan *m* et ont révélé des hétérostructures d'excellente qualité cristalline avec des interfaces abruptes. Les mesures EDX ont confirmé le modèle de puits en GaN pur avec une teneur de 60 % d'Al dans les barrières d'AlGaN. L'émission UV des puits non polaires le long des facettes latérales des fils a été démontrée à l'aide de cartographies CL. De plus, les mesures de PL à basses température ont mis en évidence l'évolution du confinement quantique avec la réduction d'épaisseur des puits de 4.3 à 0.7 nm permettant un contrôle de l'émission UV allant de 347 jusqu'à 292 nm pour cette série d'échantillon. Ces observations montrent un excellent accord avec les calculs nextnano3. Les études de PL en fonction de la température réalisées dans des conditions d'injection faibles (10 W.cm^{-2}) ont permis de constater une évolution de l'énergie

d'émission en forme de S ainsi qu'une évolution inhabituelle de la FWHM pour les puits les plus fins. Ces deux comportements peuvent être attribués à la localisation des porteurs uniquement dans les puits fins, induit par de fortes variations de potentiel de confinement quantique.

Une estimation de l'IQE (dans les conditions d'excitation 10 W.cm^{-2}) est évaluée à partir du rapport d'intensité de PL entre 300 et 10 K. Ce ratio est trouvé maximal (7 %) pour les puits de 2.6 nm d'épaisseur émettant à 325 nm. Il est également démontré que l'évolution de l'intensité d'émission des puits en fonction de la température suit une décroissance bi-exponentielle qui peut être décrite en considérant deux chemins de recombinaison non radiative avec des énergies d'activation différentes. Le chemin dominant à basse température, d'énergie $E_a = 15 \pm 9 \text{ meV}$ s'avère indépendant de l'épaisseur des puits, tandis que le chemin dominant à haute température E_b subit une augmentation de 100 meV, atteignant des valeurs proches de 200 meV pour les échantillons avec les puits les plus épais (3.3 et 4.3 nm). Nous concluons que le déclin à basse température est intrinsèque au système GaN/AlGaIn cœur-coquille, alors que le processus à haute température est associé à une diminution rapide de l'efficacité quantique interne. Finalement, des mesures de CL locales à 5 K ont permis de constater un spectre de raies pour les échantillons avec des puits fins d'épaisseur $>2.6 \text{ nm}$. Ces mesures confirment une importante localisation des porteurs dans le cas des puits fins, celle-ci ne pouvant être due qu'à des fluctuations à l'échelle du puits contrairement aux puits épais où seule des variations d'épaisseur de puits à puits ont été observées. Ainsi, pour les puits fins, l'origine du phénomène de localisation est identifiée par des caractérisations STEM-HAADF, montrant de fortes variations d'épaisseur et rugosités des interfaces puits/barrière, donnant lieu à un confinement de type boîte quantique qui explique l'émission en spectre de raies et les comportements atypiques de l'émission en fonction de la température. Ces compréhensions constituent une première étape importante vers la fabrication de LED basée sur des fils cœurs-coquilles émettant dans les gammes UV-A et B.

Chapitre IV. Enjeux de la relaxation élastique pour viser l'émission UV-C

Après avoir démontré un contrôle de l'émission dans les domaines UV-A et -B, ce chapitre présente les stratégies employées pour réduire la longueur d'onde d'émission pour viser l'UV-C avec des hétérostructures cœurs-coquilles GaN/AlGa_N à base de microfils de GaN. Pour cela, il est nécessaire d'ajouter de l'aluminium dans les hétérostructures, ce qui va entraîner des phénomènes de relaxation des contraintes élastiques dans ces structures que nous allons étudier. La section IV.1 présente d'abord l'état de l'art de la gestion des contraintes dans les systèmes planaires à base de couches d'AlGa_N, ensuite les prérequis théoriques pour l'étude de la relaxation élastique d'une couche d'AlGa_N épitaxiée sur du GaN en plan-*m*, et enfin les premières observations de fissures dans des structures cœurs-coquilles AlGa_N/AlGa_N. La section IV.2 détaille les études préliminaires sur la fréquence d'apparition des fissures et la détermination des paramètres favorisant leur formation. Enfin, la section IV.3 montre l'incidence des fissures sur les propriétés optiques des émetteurs UV cœur-coquille et montre des améliorations possibles en maîtrisant l'état de contrainte des hétérostructures GaN/AlGa_N sur plan-*m* non polaire.

1. Etat de l'art des solutions employées pour prévenir des fissures et dislocations

1.1. Solutions employées pour prévenir des défauts étendus dans les structures planaires riches en aluminium

Comme discuté dans la [section 3.1 du chapitre I](#), une alternative aux structures planaires pour améliorer l'efficacité des LED UV consiste à utiliser la géométrie nanofils/microfils. Cette géométrie est intéressante car elle permet de bénéficier de la très faible densité de défauts étendus, d'une extraction de lumière améliorée et des niveaux de dopage p qui peuvent être accrus, comme cela a pu être obtenu avec les nanofils AlN par MBE.[\[48\]](#), [\[107\]](#)–[\[109\]](#) La plupart des études et avancés sur les LED UV à base de fils ont été faites par MBE sur des structures axiales et notamment par le groupe du professeur Zeitan Mi.

En se concentrant sur les fils de type cœur-coquille développés par MOVPE, les deux types de fils GaN et AlN peuvent servir de pseudo-substrat (cœur). Comme pour les structures planaires, les fils de GaN sont généralement utilisés pour cibler l'émission UV-A, et les fils d'AlN pour les émissions UV-B et -C.[\[49\]](#), [\[55\]](#) Dans le cas des fils de GaN, une émission contrôlée jusqu'à 290 nm a été démontrée dans le [Chapitre III](#), en diminuant l'épaisseur des puits de GaN dans des hétérostructures GaN/AlGaN en cœur-coquille.[\[81\]](#) De plus, de l'électroluminescence a été démontrée dans la gamme UV-A par des nanofils p-i-n GaN(cœur)/AlGaN(coquille) et des hétérostructures AlGaN/AlGaN épitaxiées sur des fils de GaN.[\[58\]](#), [\[59\]](#) L'avantage principal des structures en cœur-coquille sur des fils d'AlN est de pouvoir développer des hétérostructures riches en Al pouvant émettre dans l'UV profond et peu contraintes, et donc qui permettent d'éviter la génération de défauts supplémentaire liés à la relaxation. Bien que l'émission UV-C ait été démontrée en utilisant des puits cœurs-coquilles AlGaN/AlN sur des fils d'AlN, le problème de l'injection électrique dans les fils d'AlN est très limitant pour le développement de dispositifs électroluminescents. Ainsi, l'émission UV dans les gammes UV-B et -C à partir de fil de GaN est aujourd'hui un enjeu important pour obtenir de l'électroluminescence. Néanmoins, avec un cœur en GaN, le principal défi est la gestion des contraintes imposées sur la coquille, devant être riche en Al pour cibler l'émission d'UV profond. Il sera montré dans les sections suivantes que la relaxation des contraintes dans la configuration cœur-coquille peut conduire, comme pour les structures planaires, à la génération de fissures.[\[110\]](#) L'origine de la formation de ces fissures étant directement liée à l'état de déformation de la coquille riche en Al, nous introduirons quelques notions élémentaires de théorie élastique dans le cas des microfils à structure cœur-coquille.

1.2. Calculs élastiques d'une croissance cohérente d'AlGa_xN sur GaN plan-*m*

1.2.1. Calculs élastiques d'une couche AlGa_xN en fonction de sa composition et de son épaisseur

Afin de considérer les calculs élastiques adaptés à nos structures cœurs-coquilles, nous allons nous appuyer sur des études théoriques antérieures traitant de ce type de géométrie. Dans leurs calculs, Raychaudhuri *et al.* ont déterminé les épaisseurs relatives du cœur et de la coquille pour rester dans un régime d'épitaxie cohérente. Cette limite est régie par un bilan entre l'énergie de déformation élastique (résultant des différences de paramètres de maille) et de l'énergie de formation d'un ou de plusieurs types de dislocations.[111] Ce travail, confirmé par une publication plus récente,[112] souligne l'existence d'un rayon critique du cœur du fil, en-dessous duquel la structure est toujours cohérente indépendamment de l'épaisseur de la coquille.

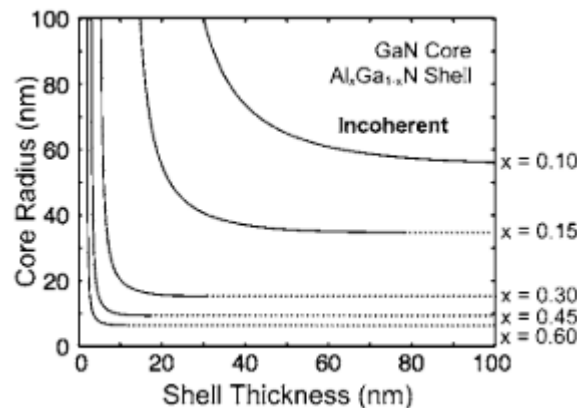


Figure IV-1 : Dimensions critiques de l'hétérojonction d'un nanofil cœur-coquille, constitué d'un cœur en GaN et d'une coquille en Al_xGa_{1-x}N, pour une composition allant de 10 à 60%. [111]

De plus, les structures dont le rayon du cœur du fil dépasse ce seuil peuvent encore être cohérentes tant que l'épaisseur de la coquille est inférieure à une valeur critique. Avec l'augmentation de l'épaisseur du rayon du cœur, l'épaisseur critique de la coquille se rapproche de la valeur théorique d'une couche planaire épitaxiée sur un substrat massif. Les valeurs d'épaisseur critique ne dépendent bien sûr pas de la longueur du fil de par la symétrie axiale du problème. La Figure IV-1 montre le cas d'une structure cœur-coquille GaN/Al_xGa_{1-x}N, pour laquelle on calcule un rayon critique du cœur est inférieur à 15 nm pour une composition en Al supérieure à 30 %.[111] Dans notre cas, comme le diamètre des fils de GaN crûs par MOVPE est de l'ordre de 1 à 3 μm, nous sommes bien au-delà de ce rayon critique. Par conséquent, les calculs élastiques seront réalisés en considérant le cœur des fils

comme étant un substrat massif et la théorie élastique en géométrie plane doit décrire le comportement énergétique de l'épitaxie plan m de nos fils.

Pour cela, nous considérons une couche $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, en épitaxie cohérente sur un substrat de GaN selon la direction m (correspondant à la direction cristallographique des facettes verticales des fils de GaN). Ce système est illustré dans l'encart de la [Figure IV-2\(a\)](#). Les déformations du cristal ε le long des axes cristallographiques a et c de la couche d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de la teneur x en Al sont définies par l'équation (2) donnée dans la [section 1.1.2](#) du [chapitre I](#) et réécrite ici :

$$\varepsilon_a(x) = \frac{a_{\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}} - a_{\text{GaN}}}{a_{\text{GaN}}} \quad \varepsilon_c(x) = \frac{c_{\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}} - c_{\text{GaN}}}{c_{\text{GaN}}}$$

avec a et c , les paramètres de réseau cristallin du GaN et de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Dans le cas d'une croissance dans la direction m , il n'y a pas de contrainte le long de cette direction. Ainsi, dans cette configuration de contrainte bi-axiale, la déformation dans la direction m , ε_m s'écrit comme suit :[\[57\]](#)

$$\varepsilon_m(x) = -\frac{1}{C_{11}}(C_{12} \cdot \varepsilon_a(x) + C_{13} \cdot \varepsilon_c(x)) \quad (9)$$

où C_{11} , C_{12} et C_{13} sont les coefficients élastiques de l'alliage d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, calculés en considérant une variation linéaire entre les composés GaN et AlN. Les valeurs des coefficients élastiques utilisées sont données dans le [Tableau 5.\[113\]](#) La [Figure IV-2\(a\)](#) montre l'évolution des déformations $\varepsilon_{a,c,m}(x)$ en fonction de la composition Al de la couche d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Ces calculs révèlent la prédominance de la déformation $\varepsilon_c(x)$, atteignant une valeur de presque 4 % pour une couche contrainte en AlN. On s'attend alors à ce que la relaxation des contraintes se produise plus rapidement pour l'axe c . Toujours en considérant une croissance cohérente, on peut déterminer l'énergie élastique emmagasinée par la couche déposée. Cette densité d'énergie élastique par unité de surface s'exprimant en J/m^2 s'écrit :

$$U_{\text{élastique}} = \frac{1}{2} h \sum_{i,j} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} \quad (10)$$

Où h est l'épaisseur et σ_{ij} les contraintes de la couche d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Les contraintes de cisaillement étant nulles dans le système considéré (couche mince épitaxiée sur un substrat massif), on peut écrire que $\sigma_{ij} = 0$ si $i \neq j$ et l'expression de l'énergie élastique par unité de surface s'écrit alors :[\[57\]](#)

$$U_{\text{élastique}} = \frac{1}{2} h \left(2C_{12}\varepsilon_1\varepsilon_2 + C_{11}(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2) + \varepsilon_3(2C_{13}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + C_{33}\varepsilon_3) \right) \quad (11)$$

où les indices 1, 2 et 3 correspondent respectivement aux directions cristallines a , m et c . La [Figure IV-2\(b\)](#) montre l'énergie élastique par unité de surface, calculée en fonction de la composition x de la couche d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ contrainte, d'une épaisseur h allant de 5 à 100 nm.

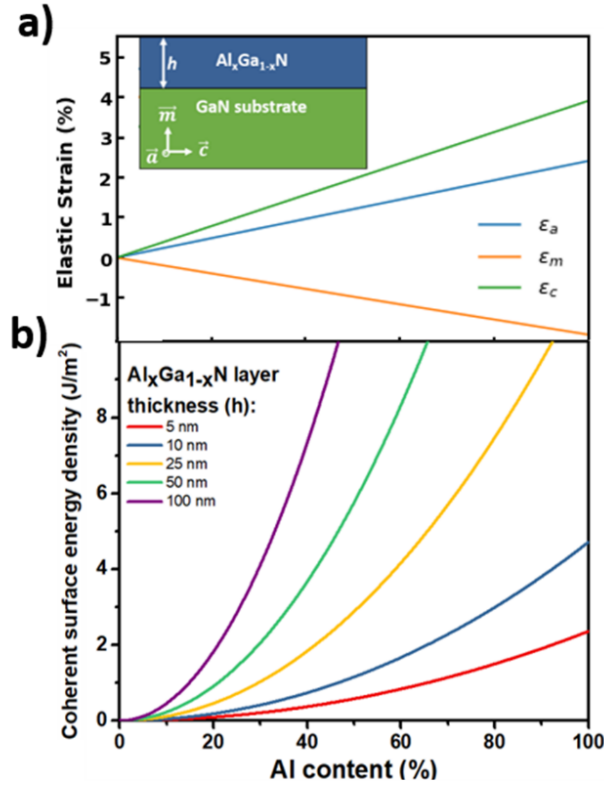


Figure IV-2 : a) Déformation élastique le long des axes c , a et m en fonction de la teneur en Al d'une couche planeaire d' $Al_xGa_{1-x}N$ en épitaxie cohérente sur un substrat de GaN (voir encadré). b) Densité d'énergie élastique par unité de surface correspondante, calculées pour plusieurs épaisseurs h de couche d' $Al_xGa_{1-x}N$. [114]

Dans ce cas idéal, l'énergie élastique par unité de surface a donc une dépendance linéaire avec l'épaisseur et a une dépendance quadratique avec la composition en Al de la couche $Al_xGa_{1-x}N$.

	a (Å)	c (Å)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)	α_a	α_c	θ_a	θ_c
GaN	3.189	5.185	367	135	103	405	$6.2 \cdot 10^{-6}$	$5.7 \cdot 10^{-6}$	636	662
AlN	3.112	4.982	396	137	108	373	$6.9 \cdot 10^{-6}$	$5.6 \cdot 10^{-6}$	1025	937

Tableau 5: Paramètres du réseau cristallin, coefficients élastiques [113] et coefficients de dilatation thermique [115] des matériaux massifs, GaN et AlN utilisés dans cette étude.

1.2.2. Évolution de la déformation du cristal en fonction de la température

Pendant le processus de croissance, une contrainte supplémentaire peut être induite par la différence des coefficients de dilatation thermique du GaN et de l'AlN (indiqués dans le Tableau 5). [115] Nous allons déterminer l'impact de cet effet sur les contraintes. La dépendance en température des coefficients de dilatation thermique est anisotrope dans les directions a et c . Nous allons la calculer

sur toute la plage de température utilisée pendant la croissance. Soit un paramètre du réseau hexagonal massif $p = a$ ou c , son évolution en fonction de la température peut s'écrire de la façon suivante :

$$p(T) = p(0 \text{ K}) \left[1 + \alpha_p \theta f \left(\frac{\theta}{T} \right) \right] \quad (12)$$

où α_p est le coefficient de dilatation du réseau (selon l'axe p) dans la limite des hautes températures, θ est la température caractéristique et f est soit la fonction de Debye, soit celle d'Einstein suivant le type d'approximation choisi. Nous faisons le choix d'utiliser la fonction d'Einstein qui est définie comme suit :

$$f \left(\frac{\theta}{T} \right) = \frac{1}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} \quad (13)$$

La Figure IV-3 montre la déformation thermique des plans cristallographiques a , m et c d'une couche d' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ sur un substrat de GaN plan m pour la plage de température allant de 0 à 1500 K.

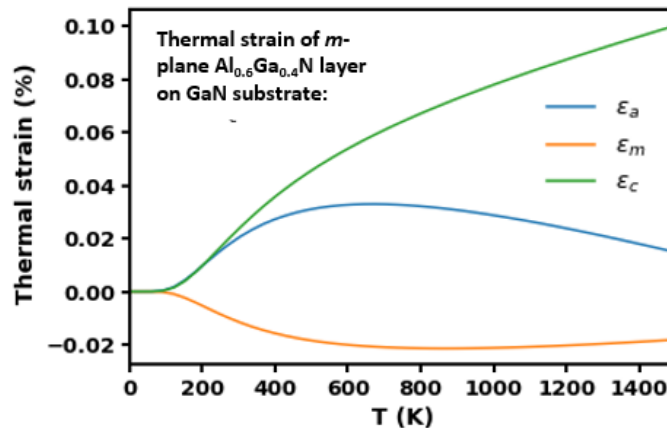


Figure IV-3 : Déformation thermique calculée le long des axes c , a et m en fonction de la température de croissance d'une couche d' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ sur un substrat de GaN plan m . [114]

Pour une température de croissance de ~ 1300 K, la déformation thermique de $\epsilon_c(T)$ est de 0.095 % soit deux ordres de grandeur inférieure à la déformation purement élastique d'une couche en épitaxie cohérente d' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ suivant l'axe c , qui est de 2,43 %. Ainsi, la déformation qui résulte de la différence de coefficient de dilatation thermique entre GaN et $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ joue qu'un rôle minime dans le comportement élastique de l'épitaxie des hétérostructures GaN/AlGaN en cœur-coquille. Ainsi, cette composante thermique sera négligée par la suite.

1.3. Première observation de fissures sur les fils à hétérostructure cœur-coquille AlGa_N/AlGa_N riche en aluminium

Afin de diminuer la longueur d'onde d'émission des structures GaN/AlGa_N en cœur-coquille, deux stratégies sont envisageables : soit la réduction de l'épaisseur des puits de GaN, soit l'ajout d'Al dans les puits. La 2^e solution a d'abord été privilégiée en établissant une collaboration avec le Pr. Peter Parbrook de l'Institut Tyndall en Irlande qui a développé une expertise sur la croissance MOCVD de couche d'AlN et d'Al_xGa_{1-x}N riche Al ($x > 50\%$). Dans ce cadre, la croissance cœur-coquille d'hétérostructures AlGa_N/AlGa_N a été réalisée sur des fils de GaN[110] synthétisés dans le réacteur MOCVD de PHELIQS à Grenoble. Dans un premier temps, la croissance radiale d'un espaceur en GaN (150 nm) est réalisée pour enterrer la couche résiduelle de SiGa_xN_y[72], favorisant la qualité des croissance cœur-coquille sur la partie u-GaN des fils. Ensuite, la région active contenant 5 puits quantiques AlGa_N/AlGa_N est réalisée à 950°C sous N₂ à une pression de 100 mbar avec un ratio V/III proche de 1000. Les teneurs en Al dans les barrières et dans les puits ont été respectivement estimées à $70 \pm 10\%$ et à $45 \pm 5\%$ en se basant sur des mesures de diffraction des rayons X réalisées sur des hétérostructures AlGa_N/AlGa_N planaire crues dans des conditions identiques.[116]

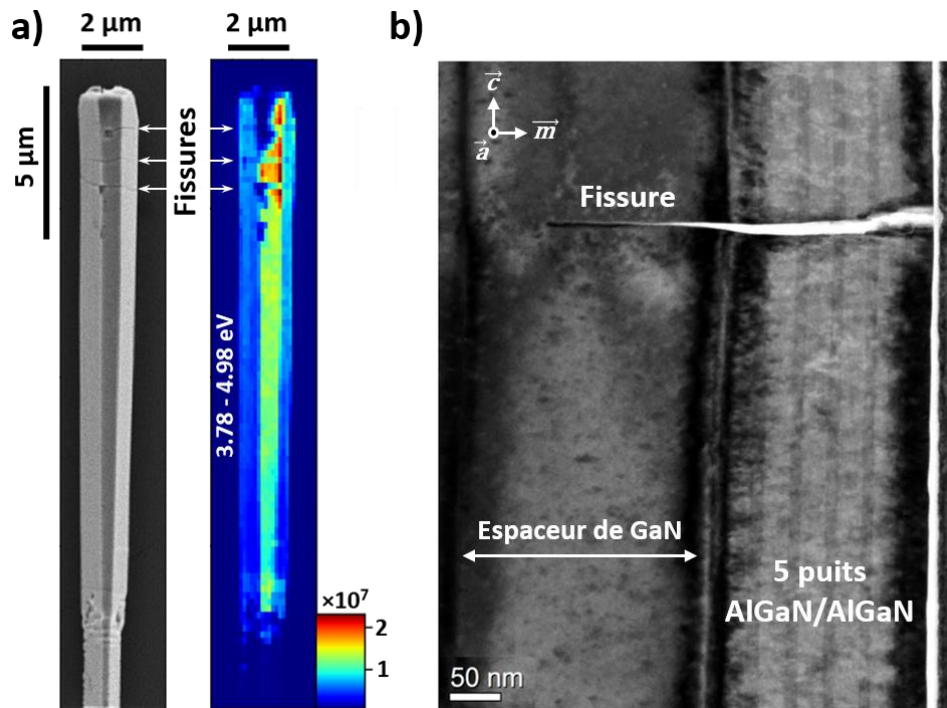


Figure IV-4 : (a) Image SEM d'un fil complet et sa cartographie CL correspondante pour un fil cœur-coquille avec une hétérostructure Al_{0.45}Ga_{0.55}N/Al_{0.7}Ga_{0.3}N. Les mesures CL ont été effectuées à 5 K avec une tension d'accélération de 5 kV. L'axe vertical correspond à l'axe c et la barre de couleur indique l'intensité CL. b) Image TEM en champ clair le long de l'axe de zone [1120], prise sur une coupe longitudinale d'un fil cœur-coquille avec une hétérostructure Al_{0.45}Ga_{0.55}N/Al_{0.7}Ga_{0.3}N et près d'une fissure radiale. (#T2454-GR)

Comme le montre l'image SEM de la [Figure IV-4\(a\)](#), ces structures cœurs-coquilles présentent des fissures et des cavités dans leurs facettes verticales (flèches blanches). On peut voir sur la cartographie de CL (faite à 5 K) de ce même fil que ces défauts morphologiques réduisent fortement l'émission des puits, centrée autour de 4.2 eV. Finot *et al.* ont observé une diminution de 40 % de la durée de vie des porteurs proches d'une fissure et l'ont attribuée à une probabilité plus importante d'avoir des recombinaisons non-radiatives près de la surface des fissures.[\[117\]](#) Un autre effet observé dans cette étude est l'amélioration locale de l'efficacité d'extraction des photons proches des fissures. Cet effet peut être attribué à la discontinuité induite par les fissures qui pourrait agir comme un centre de diffusion pour les photons émis par les puits. Une autre hypothèse serait une modification de la polarisation des photons,[\[118\]](#) induite par les changements locaux d'état de contrainte proche des fissures et ainsi affecter l'extraction de lumière.[\[119\]](#)

Par ailleurs, une coupe FIB réalisée sur un fil cœur-coquille avec hétérostructure AlGa_N/AlGa_N a permis de faire une première caractérisation structurale par TEM de ce type de fils. Sur l'image TEM en champ clair de la coquille présentée dans la [Figure IV-4\(b\)](#), on observe l'espaceur de GaN et l'hétérostructure AlGa_N/AlGa_N, ainsi qu'une fissure. Nous observons que les fissures traversent l'hétérostructure sur toute son épaisseur et se propagent jusqu'à l'intérieur du fil de GaN. Avec la méthode d'observation TEM en champ clair, les contrastes sont très sensibles aux champs de déformation du cristal (car ce sont essentiellement des contrastes de diffraction). Ainsi, les contrastes observés de part et d'autre de l'interface entre l'hétérostructure AlGa_N/AlGa_N et le fil de GaN traduisent le fort état de contrainte dans lequel se trouvent les couches d'AlGa_N.

Dans la suite de ce chapitre, nous avons fait le choix d'une autre stratégie pour diminuer la longueur d'onde d'émission, qui consiste à réduire l'épaisseur des puits de GaN. Cependant, nous verrons par la suite que même pour les hétérostructures GaN/AlGa_N, des défauts structuraux de type fissures vont également apparaître et seront identifiés comme le principal mécanisme de relaxation des contraintes élastiques.

2. Stratégies pour obtenir une structure cœur-coquille GaN/AlGa_N sans fissure

Afin de déterminer les facteurs impliqués dans la formation de fissures dans un système cœur-coquille GaN/AlGa_N, cette section commencera par une analyse structurale de ces défauts puis présentera plusieurs études systématiques de la densité de fissures le long des fils. L'influence de la température de croissance et des dimensions des fils sera étudiée avec cette approche quantitative. De plus, une optimisation de la structure sera réalisée en changeant le design de la coquille et en analysant l'impact

des épaisseurs des barrières d'AlGaIn et des puits de GaN sur la formation de fissures. Ces différentes études vont conduire à l'identification d'un critère de relaxation élastique, permettant de fortement limiter, voire de supprimer la formation de fissure dans le système cœur-coquille GaN/AlGaIn.

2.1. Études préliminaires de formation des fissures

2.1.1. Analyse structurale par SEM et TEM des fissures

Les études préliminaires de la formation des fissures sont réalisées sur une nouvelle structure cœur-coquille, où l'hétérostructure $5x \text{ GaN/Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ est épitaxiée après l'insertion d'un gradient d'AlGaIn dont la composition en Al varie de 0 à 60 %. La croissance du gradient est effectuée à la même pression et température que le reste de la coquille (100 mbar à 900 °C) pendant 1000 s pour atteindre une épaisseur d'environ ~ 50 nm. De plus, le même flux continu de TEGa ($3.6 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$) est utilisé pour le gradient et l'hétérostructure. Pendant la croissance du gradient, le flux de TMAI varie linéairement de 0 à $7.3 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ pour obtenir une composition maximale en Al de ~ 60 %.[81] Cette nouvelle structure a été conçue avec un gradient d'AlGaIn pour favoriser la relaxation des contraintes. L'insertion de couches intermédiaires est assez courante dans la littérature *via* l'utilisation de multicouches avec une teneur croissante en Al avant la croissance de l'hétérostructure. L'idée générale est de favoriser les interactions entre les dislocations (c'est-à-dire l'annihilation des composantes du vecteur de Burgers¹¹) par un changement de composition.[120], [121] La Figure IV-5(a) montre un schéma de la structure A', dont la coquille est réalisée en incluant un gradient d'AlGaIn avec une composition en Al de 0 à 60%. Cette structure radiale A' présente un grand nombre de fissures qui sont mises en évidence par les flèches blanches sur l'image SEM de la Figure IV-5(b). La Figure IV-5(c) montre une image SEM en vue rapprochée sur la partie supérieure d'un fil de GaN avec la coquille A'. Cette image montre la présence de fissures de taille micrométrique, qui sont principalement perpendiculaires à l'axe *c* du fil, mais il apparaît que certaines d'entre elles ne semblent pas être définies le long d'une direction cristalline bien définie. En fait, pour une couche d'AlGaIn sur plan *m*, on s'attend à ce que les fissures se forment perpendiculairement à l'axe *c* le long duquel la déformation est maximale comme on l'avait montré sur la Figure IV-2(a) et nous observons une inclinaison vers le haut ou vers le bas pour certaines fissures. Cette inclinaison peut être attribuée à l'anisotropie de la déformation biaxiale présente sur le plan *m*, qui combine les contraintes selon l'axe *c* (ϵ_c maximale) et aussi selon l'axe *a* (ϵ_a). On peut donc s'attendre à ce qu'une relaxation de la déformation formant des fissures le long de l'axe *a* (ϵ_a) entraîne

¹¹ Le vecteur de Burgers se définit comme étant le vecteur nécessaire à boucler un circuit initialement fermé dans le cristal parfait et qui se trouve ouvert lorsqu'il enlace la ligne de dislocation. Dans un cristal, ce vecteur représente une translation du réseau.[153]

également la formation de micro-fissures le long de la direction c pendant leurs propagations. L'explication complète de ce processus est complexe et reste ouverte, car elle doit aussi prendre en compte les bifurcations des fissures observées localement imposées par la contrainte résiduelle ainsi que l'énergie de création des défauts résultant de la relaxation des contraintes. Notons aussi que, de par la symétrie du cristal selon l'axe c , la propagation d'une fissure vers le haut ou vers le bas est probablement équivalente en termes d'énergie.

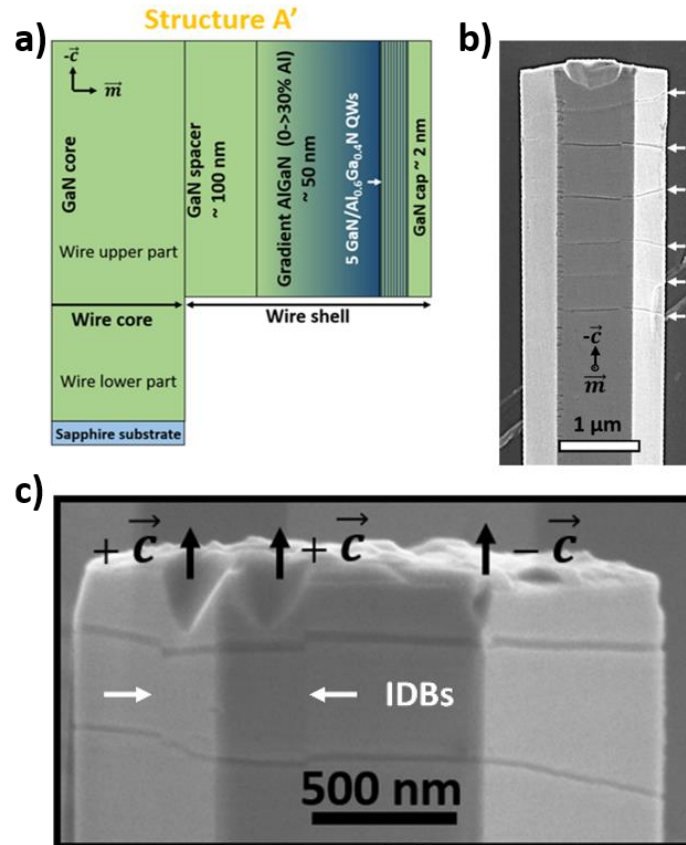


Figure IV-5 : a) Schéma d'un fil de GaN avec une coquille de type A' comportant une hétérostructure GaN/AlGaIn avec un gradient de 50 nm d'AlGaIn (variation linéaire de la composition d'Al de 0 à 60 %) réalisé après l'espaceur de GaN. b,c) Images SEM en vue de dessus d'un fil avec une coquille de type A', comportant une hétérostructure 5x GaN (0.4 nm)/Al_{0.6}Ga_{0.4}N (5 nm). (#T2711) L'épaisseur de 0.4 nm pour les puits de GaN correspond à un temps de croissance de 20 s. b) Les fissures sont indiquées par des flèches blanches. c) structure cœur-coquille typique avec une polarité mixte dont les domaines Ga (+c) et N (-c) sont séparés par des IDB, indiquées par des flèches.[114]

De plus, la Figure IV-5(c) montre la présence de plusieurs domaines de différentes polarités dans le cœur du fil de GaN, comme cela a déjà été démontré par microscopie électronique[105] et par diffraction cohérente des rayons X[122] dans les croissances de ces microfils MOVPE. Une autre signature claire de l'inversion de polarité est la présence de facettes semi-polaires au sommet du fil qui résultent de domaines de polarité Ga (indiqués par l'axe +c sur l'image SEM).[105] La position des limites des domaines d'inversion (IDB) est aussi mise en évidence par les fissures. Cette image montre

qu'il y a une interaction entre les fissures et les IDB, conduisant à un décalage de la propagation des fissures le long de la direction c . Ce point est probablement important pour décrire plus en détail les mécanismes de propagation de ces défauts.

Afin d'aller plus loin dans les caractérisations structurales sur la structure A', une section longitudinale d'un fil a été préparée par FIB afin d'obtenir une lame d'épaisseur ≈ 100 nm pour faire des observations par TEM. Les observations de la Figure IV-6 correspondent à des images STEM- HAADF le long de l'axe de zone [1120] sur une lame FIB prélevée sur la partie supérieure d'un fil avec des puits cœurs-coquilles GaN/AlGaN (temps de croissance des puits de 20 s).

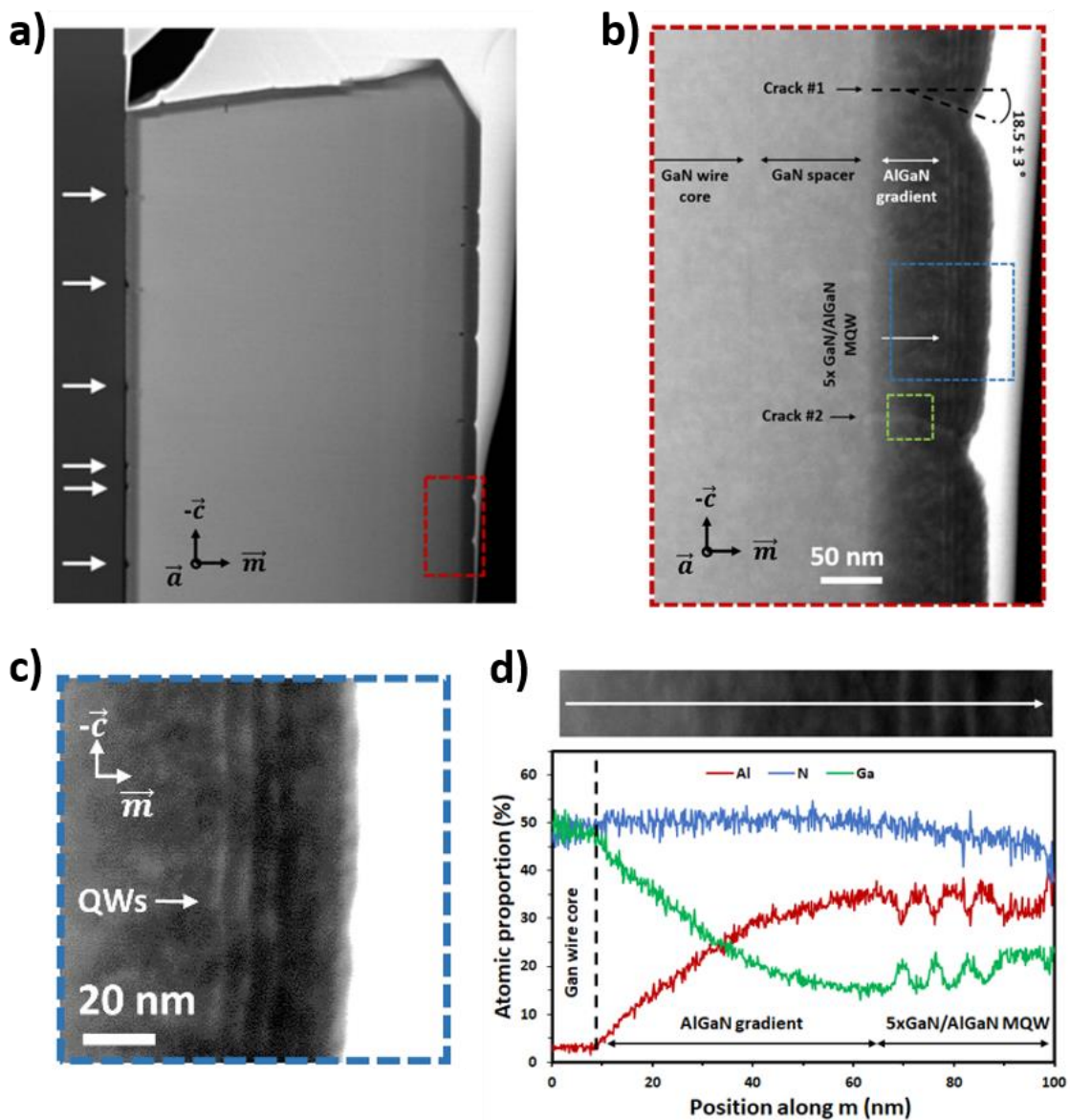


Figure IV-6 : Images HAADF-STEM d'une coupe longitudinale (#T2711), acquises le long de l'axe de zone [1120] d'un fil de type A' contenant une hétérostructure GaN/Al_{0,6}Ga_{0,4}N. a) Image à grande échelle de la partie supérieure du fil cœur-coquille avec des fissures, indiquées par des flèches blanches. b) Zoom sur une facette latérale pour mettre en évidence la propagation des fissures à l'intérieur du fil (lignes pointillées noires). c) Zoom sur l'hétérostructure, montrant des puits de GaN non continus. d) Profils EDX non-quantitatifs des proportions en Al, N et Ga dans la coquille de type A'. [114]

La [Figure IV-6\(a\)](#) montre à faible grossissement, que le fil présente de nombreuses fissures (indiquées par des flèches blanches). Dans les mêmes conditions d'observation, la [Figure IV-6\(b\)](#) montre une image à plus fort grossissement donnant plus de détails sur la structure cœur-coquille, où il est possible de distinguer le cœur du fil en GaN, l'espaceur de GaN, le gradient d'AlGaN et les 5 puits GaN/Al_{0,6}Ga_{0,4}N. Dans la [Figure IV-6\(b\)](#), on observe deux fissures situées sur les plans *m* qui se propagent à l'intérieur de l'espaceur GaN. Comme indiqué par des pointillés pour la fissure #1, la direction de propagation des fissures change au milieu du gradient d'AlGaN avec un angle $\approx 18^\circ$. Cela suggère que les fissures apparaissent assez tôt durant la croissance de la coquille, ce qui peut interférer ainsi avec le reste du dépôt cristallin, notamment les puits quantiques. Par conséquent, des trous peuvent se former à la surface des plans *m* durant les stades ultérieurs de la croissance. Cela permet d'expliquer l'ouverture des fissures de plusieurs dizaines de nanomètres, observées au SEM sur les flancs des fils. Ce type de morphologie a déjà été étudié dans un système planaire d'AlGaN sur GaN, montrant une dépendance entre la teneur Al et l'ouverture des fissures.[123] La [Figure IV-6\(c\)](#) montre un zoom (carré bleu) de la [Figure IV-6\(b\)](#). Sur cette image, les 5 puits de GaN sont épitaxiés pendant 20 s, ce qui donne une épaisseur estimée à seulement 0.4 nm. Dans ce régime, les puits apparaissent non-continus le long de la direction *c* et présentent une morphologie de type « boîtes quantiques » déjà observée au [Chapitre III-section 4](#). Pour déterminer si l'évolution de la composition en Al dans le gradient est bien linéaire, des mesures EDX non quantitatives ont été réalisées et sont présentées dans la [Figure IV-6\(d\)](#). Comme attendu, ces mesures montrent que la teneur en Al du gradient augmente quasi-linéairement, tandis que la concentration en Ga diminue dans la couche.

2.1.2. Effet de la température de croissance des fils

Dans un premier temps, la fréquence d'apparition des fissures est étudiée sur une série de 4 échantillons de fils ayant une partie n-/u-GaN crûe pendant 300/400 s, dont la température de consigne de croissance/nucléation des fils est progressivement augmentée : 1150, 1180, 1200 et 1230 °C. La température de consigne de la coquille qui est de type A' est maintenue à 1050 °C, ce qui correspond à une température réelle ≈ 900 °C. La [Figure IV-7](#) montre l'évolution de la densité moyenne de fissures (ligne bleue) en fonction de la température de croissance des fils.

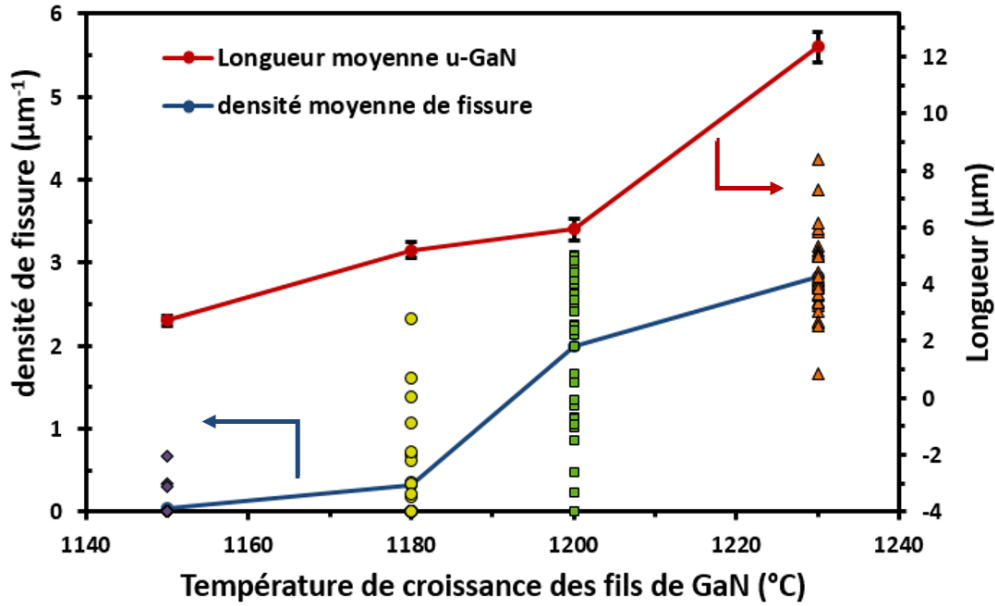


Figure IV-7 : Densité (ligne bleue) et longueur (ligne rouge) des fils de GaN crûs en 300/400 s pour les parties n-GaN et u-GaN intégrant avec une coquille de type A', dont la température de croissance/nucléation est différentes : 1150 (#T2717), 1180 (#T2716), 1200 (#T2715) et 1230 °C (#T2711). Les valeurs moyennes sont calculées à partir d'une statistique faites sur 50 fils, dont la densité de fissure est représentée par différents symboles, selon leur température de croissance.

La densité moyenne est calculée à partir d'une statistique faite sur 50 fils par échantillon. La densité de fissures mesurée sur chaque fil est représentée par des symboles. La Figure IV-7 montre également l'évolution de la longueur moyenne de la partie u-GaN en fonction de la température (ligne rouge). La longueur des fils augmente avec la température à cause des mécanismes décrits dans le Chapitre II-section 1.2.2. D'après la Figure IV-7, la densité de fissures semble dépendre de la température de nucléation/croissance des fils de GaN. Cependant, nous avons vu précédemment que la température influence aussi fortement la densité et les dimensions des fils et que la dilatation thermique jouait un rôle mineur. Dans la section suivante, on s'intéressera donc à l'influence de la longueur et du diamètre des fils sur l'état de contrainte de la coquille.

2.1.3. Impact du diamètre et de la longueur des fils

Afin de vérifier que la longueur des fils n'influe pas la densité de fissures (ce que prévoit la théorie élastique élémentaire), une série de 4 échantillons a été réalisée avec une température de consigne fixé à 1180 °C et un temps de croissance de la partie supérieure u-GaN variable (respectivement de 400, 800, 1200 et 1600 s) tout en gardant fixe la longueur de la partie inférieure n-GaN (1000 s). La Figure IV-8(a) montre comment évolue la longueur u-GaN (ligne rouge), ainsi que la densité de fissure (ligne bleue) en fonction du temps de croissance de la partie supérieure u-GaN des fils. On observe que pour un temps allant de 400 à 1200 s, la longueur moyenne de la partie u-GaN augmente de 4 à 9 μm . En prolongeant la croissance des fils, on remarque que la longueur de la partie u-GaN sature à un

temps de 1200 s alors que ce temps de saturation était de ≈ 2200 s dans les mesures montrées en [Figure II-7](#). On sait que pour le même temps de croissance de la partie n-GaN de 1000 s, autant de silane résiduel est présent dans le réacteur, cependant, la plus faible température de nucléation/croissance des fils utilisée pour cette série implique une plus forte densité de fils. Ainsi, la saturation des fils surviendrait plus tôt dans le temps à cause d'une surface totale de plan m plus grande en permettant de vider le réservoir de silane résiduel plus rapidement.

Concernant la densité de fissure, on observe que pour un temps allant de 400 à 1200 s, la longueur des fils n'a pas d'incidence, ce qui confirme la validité des hypothèses de symétrie axiale de la théorie élastique pour les fils. Cependant, on remarque aussi qu'une forte augmentation de la densité de fissures survient quand la croissance dépasse le temps de saturation de la longueur de fils. Cette augmentation de la densité de fissures est probablement due au régime de croissance après la saturation en longueur des fils, discuté dans le [Chapitre II – section 3.1](#) : la recroissance latérale dans les conditions de croissance verticale induite par la réduction du silane résiduel dans le réacteur doit avoir une influence directe sur la qualité de surface des plans m des fils et peut donc favoriser la présence de défauts structuraux comme les fissures.

Pour étudier l'influence du diamètre des fils sur la formation des cracks, nous avons considéré des fils standard de GaN réalisés à 1180°C avec les parties n-/u-GaN correspondant à des temps de croissance respectifs de 300 et 400 s. Dans ces conditions, les fils de GaN présentent une forte variabilité de diamètre dans la gamme $0.7\text{-}3.0\ \mu\text{m}$. Une coquille est ensuite réalisée à une température de consigne de 1150°C sans gradient d'AlGaN mais avec une hétérostructure GaN/Al_{0.6}Ga_{0.4}N de 5 périodes. Pour cette étude, trois temps différents ont été choisis pour la croissance des puits, respectivement 60, 20 et 10 s. Comme le montre la [Figure IV-8\(b\)](#), nous avons mesuré la densité de fissure en fonction du diamètre des fils pour chacun des 3 temps de croissances des puits de GaN. Il est important de préciser qu'en raison de la faible densité de fils, on peut faire l'hypothèse que toutes les surfaces des fils (plans m et c) sont exposées à la même quantité de réactifs en phase gazeuse. Par conséquent, la coquille va croître de manière similaire avec la même épaisseur quel que soit le diamètre du fil.

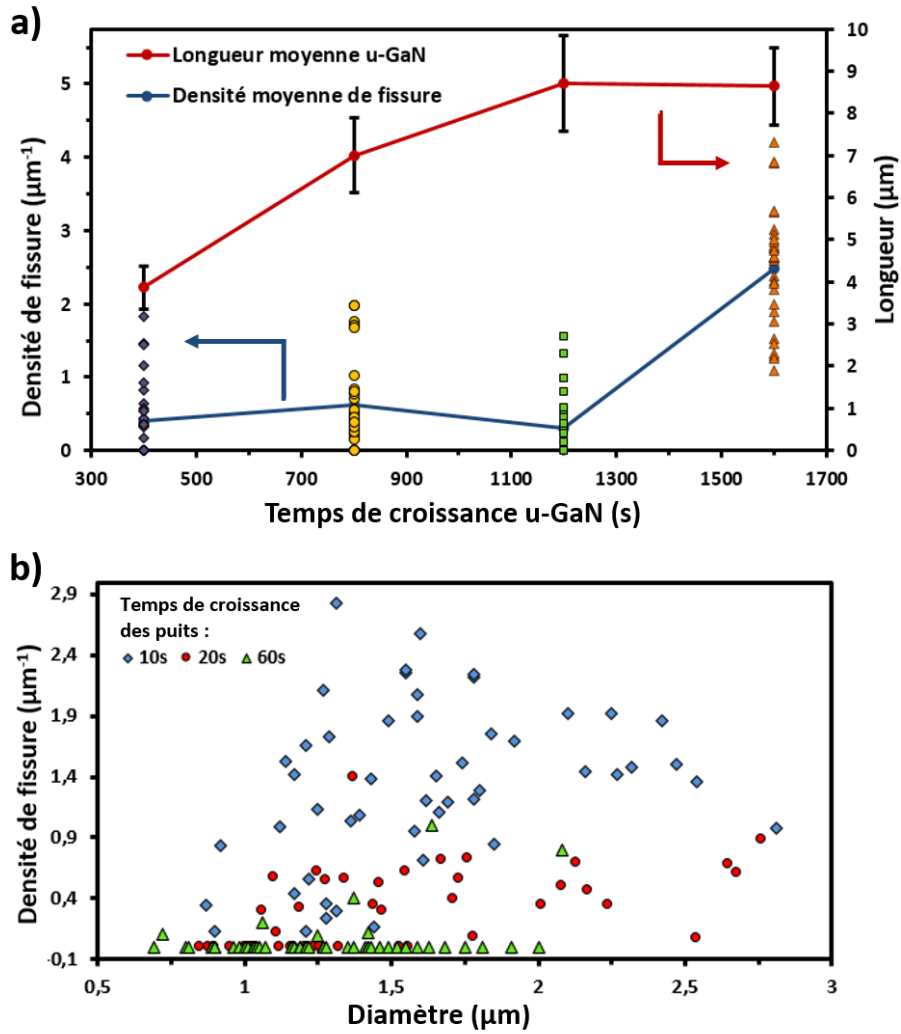


Figure IV-8 : a) Densité (ligne bleue) et longueur (ligne rouge) des fils de GaN avec une coquille de type A' avec différents temps de croissance de la partie u-GaN : 400 (#T2720), 800 (#T2722), 1200 (#T2724) et 1600 s (#T2726). Les valeurs moyennes sont calculées à partir d'un échantillonnage fait sur 50 fils, dont la densité de fissure est représentée par différents symboles, selon leur temps de croissance. b) Densité de fissure en fonction du diamètre des fils cœurs-coquilles pour trois échantillons correspondant à des 3 temps différents de croissance des puits : 10 (#T2703), 20 (#T2701) et 60 s (#T2700).

Il a été montré dans la [section 1.2.1](#) de ce chapitre qu'au-delà d'un diamètre critique, le cœur d'un fil peut être considéré comme un substrat quasi-massif et donc que l'influence du diamètre sur la formation des fissures doit être négligeable. La [Figure IV-8\(b\)](#) vient corroborer cette hypothèse, puisque aucune tendance n'est observée quand le diamètre des fils augmente. Cependant, il apparaît sur ces données que le temps de croissance des puits est quant à lui un paramètre important qui régit la densité de fissure, notamment pour le temps de croissance de 10 s où des records de densité sont atteints (supérieure à 2 fissure/ μm). Cet aspect sera justement largement discuté dans la partie suivante.

2.2. Étude de la densité linéaire des fissures en fonction de l'épaisseur des puits quantiques GaN

Dans cette partie, nous allons comparer la structure cœur-coquille sans gradient d'AlGaIn avec un autre type d'empilement cœur-coquille destinée à diminuer la densité de fissures et possédant la même hétérostructure à puits quantiques de type $5x(\text{GaN}/\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N})$. Pour les deux types de coquilles, une série d'échantillon est réalisée en faisant varier le temps de croissance des puits 120, 60, 20 et 10 s. Ainsi, l'impact de l'épaisseur des puits sur la densité de fissure pourra être étudié pour deux systèmes cœurs-coquilles différents.

2.2.1. Description des différentes structures

Dans la première structure, appelée « structure A », montrée en [Figure IV-9\(a\)](#), l'hétérostructure est réalisée directement sur les fils après l'espaceur GaN de 100 nm. Dans la seconde structure appelée « structure B », montrée en [Figure IV-9\(b\)](#), une zone intermédiaire est insérée entre l'espaceur GaN et les puits quantiques, qui se compose d'une première couche d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ de composition à gradient linéaire d'Al variant de 0 à 30 % (épaisseur d'environ 50 nm) et d'une seconde couche d' $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ de composition fixe (épaisseur d'environ 20 nm). Contrairement à la structure de type A, la structure de type B a été conçue pour essayer de limiter la formation des fissures et permettre une émission optique plus efficace dans les UV-A et -B. L'idée est de favoriser un processus de relaxation des contraintes en obtenant une coquille qui va être relaxée de manière progressive par rapport au cœur de GaN, afin de limiter la formation des fissures. Comme le montre le schéma de la [Figure IV-9\(b\)](#), nous avons ajouté à la structure B un gradient d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ de 50 nm d'épaisseur pour favoriser la relaxation des contraintes et les interactions entre dislocations ainsi qu'une couche d' $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ de composition fixe d'environ 25 nm d'épaisseur, pour diminuer l'absorption des photons UV (émis par les puits) par le cœur en GaN des fils. La même hétérostructure GaN/AlGaIn composée de 5 puits de GaN réalisés en 20 s (pour 0.4 nm d'épaisseur) séparés par des barrières d' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ de 5 nm est intégrée sur les deux structures A et B. La [Figure IV-9\(a,b\)](#) montre des images SEM de la partie supérieure de deux fils cœurs-coquilles représentatifs respectivement des structures A et B. Ces images montrent que les deux structures sont soumises à une relaxation des contraintes sous forme de fissures qui sont indiquées par des flèches blanches. Néanmoins, il semble que le nombre de fissures soit plus faible pour la structure B. Pour vérifier ce point, une analyse quantitative de la quantité de fissures dans les structures A et B est effectuée dans la section suivante.

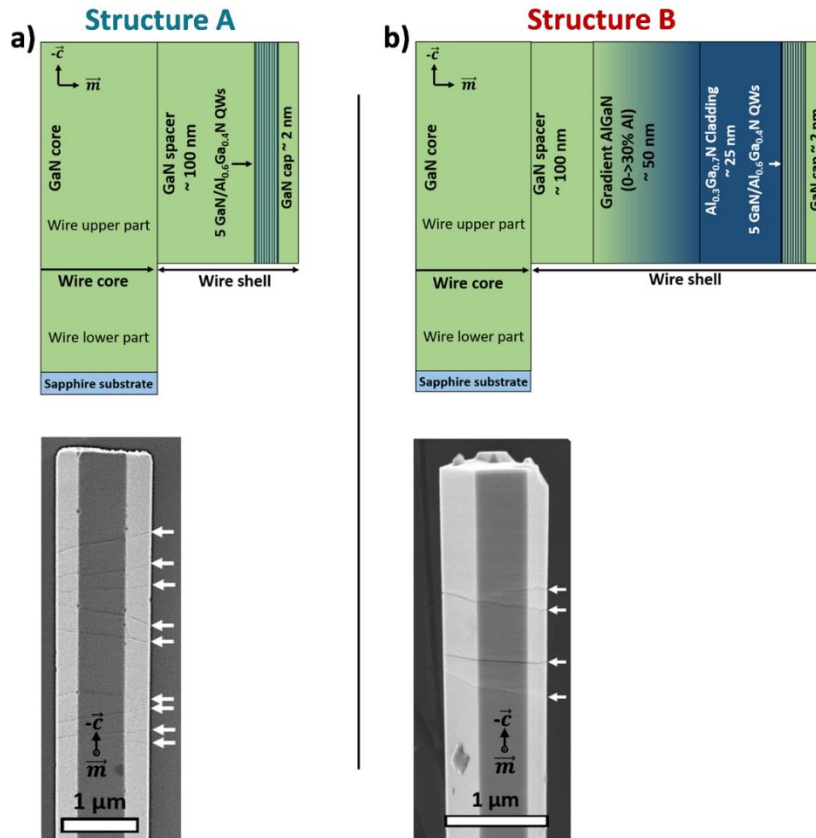


Figure IV-9 : Schéma et image SEM de la partie supérieure d'un fil de GaN avec une coquille : a) de type A, composée d'un espaceur de GaN et d'une hétérostructure avec 5x GaN (0.4 nm) / Al_{0.6}Ga_{0.4}N (5 nm) (#T2701). b) de type B avec un gradient de 50 nm d'Al_xGa_{1-x}N et une couche d'Al_{0.3}Ga_{0.7}N de ≈ 25 nm, ajoutés à la structure A entre l'espaceur de GaN et l'hétérostructure. Les puits de GaN de 0,4 nm correspondent à un temps de croissance de 20 s (#T2731). La présence de fissures est indiquée par des flèches blanches.[114]

2.2.2. Analyse statistique de l'apparition de fissures en fonction de l'épaisseur des puits quantiques

Pour les deux structures A et B, une série d'échantillons est étudiée en faisant varier l'épaisseur des puits de GaN en changeant le temps de croissance. Sur la base des mesures TEM précédemment réalisées au [chapitre III-section 1.1](#) sur ces structures,[81] les vitesses de croissance des puits et des barrières ont été estimées à $V_{\text{puits}} = 1.3 \pm 0.5 \text{ nm.min}^{-1}$ et $V_{\text{barrière}} = 4.3 \pm 1.2 \text{ nm.min}^{-1}$. Ainsi, les épaisseurs considérées dans cette étude sont de 5 nm pour les barrières d'AlGaIn (pour 70 s de croissance) et entre 2.6 et 0.2 nm pour les puits de GaN pour un temps de croissance variant de 120 à 10 s. Il est important de préciser ici que pour les dépôts extrêmement courts (10, 20 s), les épaisseurs estimées ne sont qu'indicatives car le GaN forme très certainement des quasi-boîtes quantiques comme cela a été identifié dans la [section 4 du chapitre III](#).

La [Figure IV-10\(a\)](#) montre des images SEM de la partie supérieure de fils intégrant une structure cœur-coquille de type A pour différents temps de croissance des puits de GaN (120, 60, 20, 10 s). Nous constatons que la densité des fissures (indiquées par des flèches blanches) augmente en réduisant l'épaisseur des puits. Cette augmentation est particulièrement marquée pour le temps de croissance le plus court (10 s). Cette tendance est confirmée sur la [Figure IV-10\(b\)](#) qui montre l'évolution de la densité de fissures moyenne, obtenue à partir d'une statistique faite sur 50 fils/échantillon en fonction de l'épaisseur des puits de GaN. À partir de cet échantillonnage, les barres d'erreurs sont calculées en considérant un intervalle de confiance de 95 % par rapport à la valeur moyenne. Ces mesures montrent que la réduction de l'épaisseur des puits de 2.6 à 0.2 nm conduit à une augmentation significative de la densité de fissures de ≈ 0 à $1.3 \pm 0.2 \mu\text{m}^{-1}$ pour la structure A et de ≈ 0 à $0.71 \pm 0.17 \mu\text{m}^{-1}$ pour la structure B.

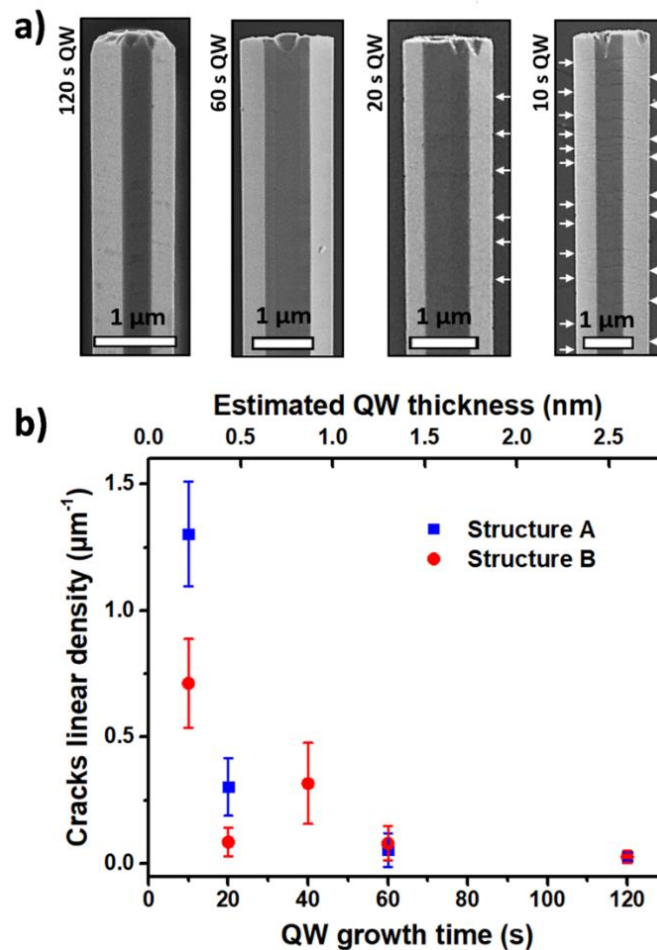


Figure IV-10 : a) Image SEM de la partie supérieure de fils avec une coquille de type A dont l'épaisseur des puits varie de 2.6 à 0.2 nm (le temps de croissance variant de 120 à 10 s). La présence de fissures est indiquée par des flèches blanches. b) Densité des fissures en fonction de l'épaisseur des puits de GaN pour les fils cœur-coquilles de type A (#T2703, #T2701, #T2700 et #T2698) et B (#T2741, #T2731, #T2729, #T2742 et #T2640). Pour chaque échantillon, 50 fils sont considérés et la barre d'erreur correspond à un écart de 95 % par rapport à la valeur moyenne.[114]

Notons que les estimations d'efficacité (ratio I_{300K}/I_{10K}) présentées dans la Figure III-10 ont montré une réduction de l'efficacité (de 7 à 2 %) des structures A quand l'épaisseur des puits GaN est réduite de 2.6 à 0.7 nm. On peut donc penser que la diminution d'efficacité constatée pour cette gamme d'épaisseur soit induite par l'augmentation de la densité de fissures.

Il est intéressant de constater que pour une même épaisseur de puits de GaN, la structure B présente une densité de fissures plus faible que la structure A. L'utilisation du gradient d' $Al_xGa_{1-x}N$ suivi d'une couche d' $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ joue probablement le rôle escompté en faisant intervenir un autre chemin de relaxation des contraintes qui retarde ainsi la formation des microfissures.[124] Cependant, les caractérisations structurales TEM présentées en Figure IV-6 ont été effectuées sur un fil contenant un gradient d' $Al_xGa_{1-x}N$ n'ont pas permis d'identifier d'autres défauts structuraux que les fissures (tels que des dislocations) dans le gradient d' $Al_xGa_{1-x}N$. Une étude plus approfondie de ce point est donc nécessaire.

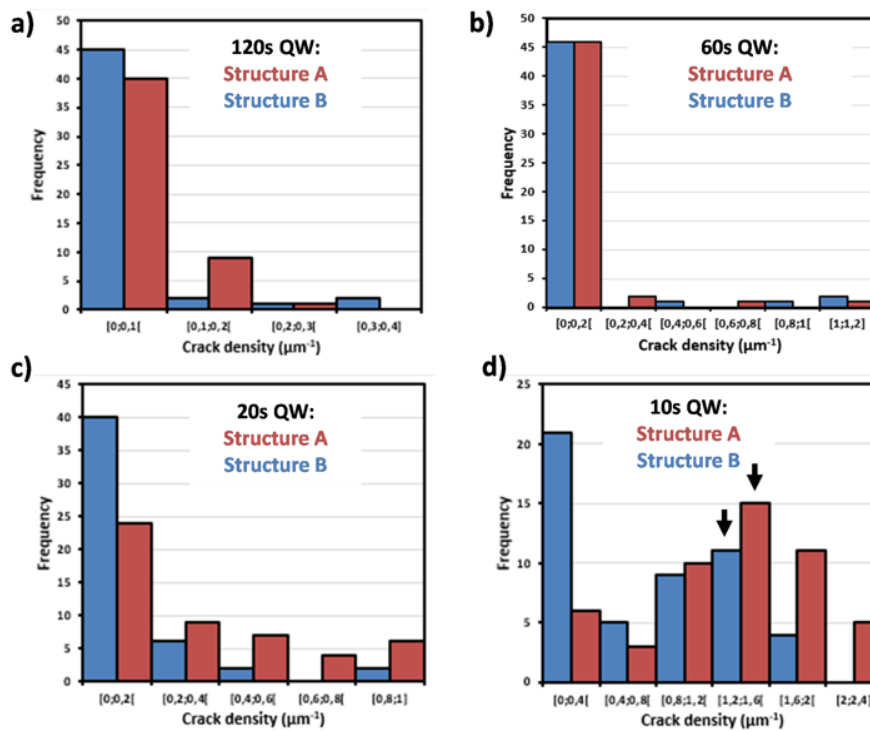


Figure IV-11 : Histogrammes de la distribution de la densité de fissure fait sur des ensembles de 50 fils, pour les structures cœurs-coquilles de type A et B. La distribution statistique est montrée pour les différents temps de croissance des puits : a) 120 s (#T2698, #T2640), b) 60 s (#T2700, #T2742), c) 20 s (#T2701, #T2731) et d) 10 s (#T2703, #T2741).[114]

Pour les 4 temps de croissance des puits de GaN (10, 20, 60, 120 s) des structures cœurs-coquilles de type A (rouge) et B (bleu), la Figure IV-11 montre la distribution statistique de la densité de fissures des données présentées en Figure IV-10(b). La densité de fissures est déterminée pour chaque échantillon en mesurant là encore 50 fils. Dans la Figure IV-11(a,b), on peut observer que pour les temps de croissance les plus longs (120 et 60 s), la majorité des fils (plus de 90 %) ont seulement 0 à 1

fissure tous les 5 μm quel que soit le type de coquille. Sur la [Figure IV-11\(c\)](#), on observe qu'à partir d'un temps de croissance de puits de 20 s, la distribution des structures de type A commence à s'étendre vers des densités de fissures plus élevées. La [Figure IV-11\(d\)](#) montre la distribution statistique pour le temps de croissance des puits le plus court, c'est-à-dire de 10 s. On peut voir que pour les deux structures, de nouveaux maximums de distribution se forment à des densités de fissure plus élevées, indiquées par des flèches noires. Pour les types A et B, ce nouveau maximum est centré entre 1.2 et 1.6 fissures par μm et est dominant dans le cas de la structure de type A. Ces données sont directement utilisées pour calculer la densité linéaire moyenne des fissures présentées dans la [Figure IV-10\(b\)](#). Elles ont démontré que l'utilisation de la structure B avec un gradient d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ permet de limiter de moitié, la densité de fissure par rapport à la structure A. Cependant, cette stratégie n'est pas suffisante pour éradiquer la formation des fissures, elle devra être optimisée, ou bien couplée à une autre solution.

2.3. Etudes des fissures en considérant l'énergie élastique

Dans cette partie, nous allons étudier la formation des fissures en utilisant un critère basé sur la quantité d'énergie élastique emmagasinée dans les structures cœurs-coquilles GaN/AlGaN. L'idée est d'estimer l'énergie élastique de l'hétérostructure à puits quantiques GaN/AlGaN en épitaxie pseudomorphique sur du GaN et pour cela nous allons nous appuyer sur les calculs d'énergie élastique réalisés en [section 1.2.1](#) pour un système AlGaN sur GaN massif sur le plan m .

2.3.1. Croissances planaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$: seuil d'énergie élastique de formation des fissures

Des travaux d'Einfeldt *et al.* [[123](#)], [[125](#)] traitant des structures planaires ont montré que la formation de microfissures le long de la direction a est habituellement observée lors de la croissance de couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sur des substrats de GaN ou de saphir en plan- c . Les fissures apparaissent si la teneur en Al dépasse une valeur critique, qui diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Dans ces études, il est montré empiriquement par des mesures de diffraction des rayons X, que le processus de fissuration se produit lorsque la densité d'énergie élastique moyenne de la couche d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ atteint une valeur supérieure à $\approx 4 \text{ J.m}^{-2}$, comme le montre la [Figure IV-12](#).

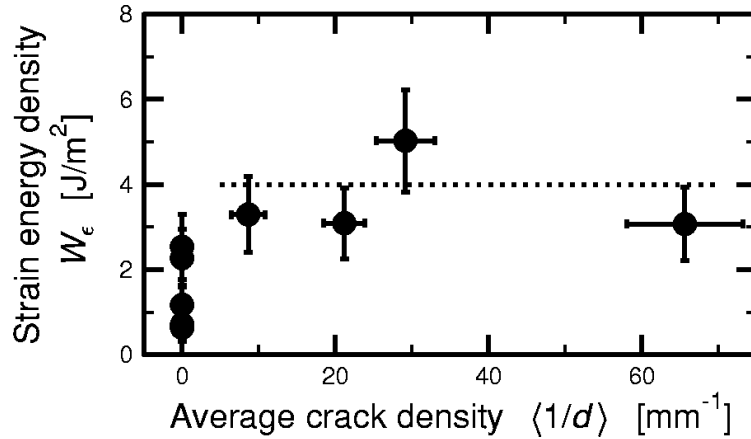


Figure IV-12 : Énergie de déformation élastique par unité de surface (calculée à partir de mesures XRD) pour une couche d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ de $1 \mu\text{m}$ sur GaN plan-c, en fonction de la densité moyenne de fissures. La ligne pointillée pour la valeur seuil de 4 J.m^{-2} est un guide pour l'œil.[123]

2.3.2. Modèle d'une couche AlGaN unique

En utilisant l'expression de l'énergie élastique $U_{\text{élastique}}$ donnée la [section 1.2.1](#), ci-dessus ainsi que la valeur seuil de l'énergie surfacique de déformation élastique déterminée par Einfeldt *et al.* (4 J.m^{-2}), l'épaisseur critique d'une couche d'AlGaN plan m peut aussi être calculée, comme indiqué par la ligne pointillée noire de la [Figure IV-13](#) en fonction de la composition x en aluminium. Aucune fissure ne devrait se former dans la région située en dessous de cette ligne si le critère de relaxation de l'énergie surfacique de déformation élastique est aussi applicable au plan m . Afin d'évaluer la pertinence de ces calculs, nous avons choisi un modèle simple qui ne considère qu'une couche unique d'AlGaN d'épaisseur totale équivalente aux 5 périodes des puits quantiques GaN/AlGaN :

$$L_{\text{AlGaN}} = 6 * L_{\text{barrière}} + 5 * L_{\text{puits}} \quad (14)$$

où $L_{\text{barrière}}$ et L_{puits} sont respectivement les épaisseurs de barrière d'AlGaN et de puits de GaN. Afin d'approximer l'état de contrainte, nous supposons les paramètres de maille cristalline de l'hétérostructure équivalents à celui d'un alliage moyen d' $\text{Al}_{\bar{x}}\text{Ga}_{1-\bar{x}}\text{N}$ avec \bar{x} la composition moyenne en Al en considérant les 5 périodes de l'hétérostructure GaN/AlGaN :

$$\bar{x}_{\text{Al}} = \frac{6 * L_{\text{barrière}} * X_{\text{barrière}}}{L_{\text{AlGaN}}} \quad (15)$$

avec $X_{\text{barrière}}$ la composition des barrières qui a été mesurée à 60 % par des mesures EDX ([chapitre III-section 1.1](#)).[81] Ainsi, pour chaque échantillon avec une coquille de type A et différentes épaisseurs de puits de GaN, les équations (16) et (17) sont utilisées pour décrire toute l'hétérostructure par deux paramètres, son épaisseur totale L_{AlGaN} et la composition moyenne en aluminium \bar{x}_{Al} (les valeurs sont

données dans le [Tableau 6](#)). La [Figure IV-13](#) montre les valeurs d'épaisseur et de composition moyenne \bar{x}_{Al} des hétérostructures calculées en considérant deux épaisseurs de barrière $L_{barrière} = 5$ nm (ligne bleue) et $L_{barrière} = 3$ nm (ligne rouge), ainsi que différentes épaisseurs de puits GaN : 0.2, 0.4, 1.3 et 2.6 nm (10, 20, 60, 120 s).

Nous pouvons constater que ce modèle est cohérent avec nos observations expérimentales. En effet, les échantillons déjà étudiés dans la [Figure IV-10](#) qui intègrent une hétérostructure GaN/AlGaIn avec une barrière de 5 nm (ligne bleue) dans les structures de type A sont en adéquation avec le modèle proposé, comme le montre la [Figure IV-13](#). Pour un temps de croissance de puits inférieur à 60 s, les points passent au-dessus de l'épaisseur critique calculée pour un seuil de 4 J.m^{-2} (ligne pointillée) et correspondent bien à l'apparition des fissures, comme observé sur la [Figure IV-10](#). Cela valide le fait que le critère de seuil de densité élastique (4 J.m^{-2}) peut également être considéré pour la croissance d'AlGaIn sur les plans m d'un microfils de GaN. Selon ce même modèle, nous pouvons prédire qu'une réduction de l'épaisseur des barrières de 5 à 3 nm devrait permettre de ne pas franchir ce seuil de formation de fissures, comme le montre la ligne rouge de la [Figure IV-10](#).

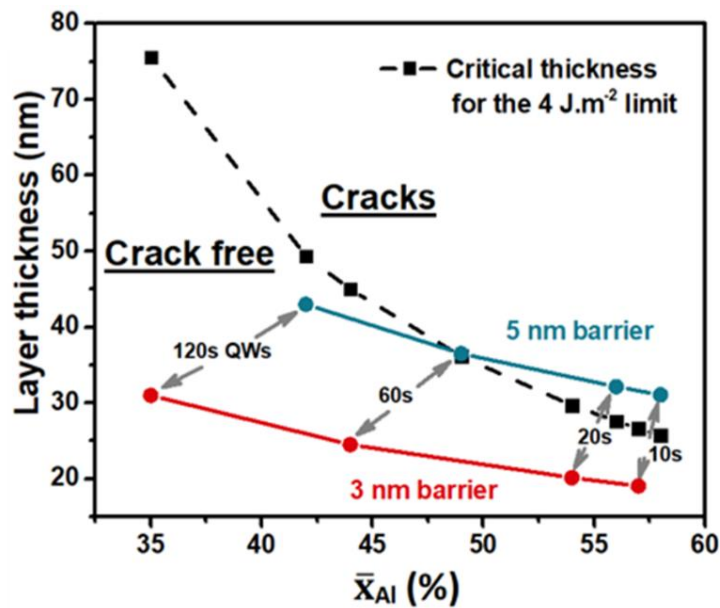


Figure IV-13 : Calculs de l'épaisseur critique d'une couche d'AlGaIn sur du GaN plan m en fonction de la teneur en Al (ligne pointillée en supposant un seuil à 4 J.m^{-2}). Calculs considérant l'hétérostructure GaN/AlGaIn des coquilles de type A comme une couche unique d'AlGaIn de composition moyenne \bar{x}_{Al} , fait pour différentes épaisseurs de puits (0.2 à 2.6 nm pour un temps de croissance de 10 à 120 s) et pour deux épaisseurs de barrière : 5 nm (ligne bleue) et 3 nm (ligne rouge).[114]

Temps de croissance des puits (s)	$L_{\text{barrière}}$ (nm)	\bar{x}_{Al} (%)	L_{AlGaN} (nm)
120	5	42	43
60	5	49	36.5
20	5	56	32.15
10	5	58	31.05
120	3	35	31
60	3	44	24.5
20	3	54	20.15
10	3	57	19.05

Tableau 6: Teneur en Al et épaisseur calculées de la couche unique équivalente $Al_{\bar{x}}Ga_{1-\bar{x}}N$ pour plusieurs temps de croissance des puits et épaisseurs de barrière.

2.3.3. Réduction de l'épaisseur des barrières

Afin de valider la prédiction faite pour des hétérostructures avec des barrières de 3 nm, deux nouveaux échantillons avec une structure de type A ont été réalisés en réduisant l'épaisseur des barrières à 3 nm. Pour ces deux échantillons, les temps de croissance choisis pour les puits GaN sont de 20 et 10 s, ce qui correspond aux plus faibles épaisseurs équivalentes (0,4 et 0,2 nm) qui sont justement les plus critiques pour la formation de fissures.

La Figure IV-14(a) montre la comparaison entre deux images SEM faite sur des échantillons avec des barrières de 5 et 3 nm. Pour les deux échantillons, le temps de croissance des puits est de 10 s, c'est-à-dire le cas le plus défavorable en termes d'énergie élastique dans l'hétérostructure. Comme prévu par le modèle de calcul élastique, les fils de l'échantillon avec des barrières d'AlGaN de 3 nm ne présentent aucune fissure, alors que pour l'échantillon avec des barrières de 5 nm montre de nombreuses fissures qui sont indiquées par des flèches blanches. La Figure IV-14(b) trace la densité linéaire de fissures mesurée en fonction de la densité d'énergie élastique de surface calculée pour tous les échantillons de structure A en utilisant le modèle d'une couche unique d' $Al_{\bar{x}}Ga_{1-\bar{x}}N$ équivalente. Les densités de fissures pour les hétérostructures avec barrière de 5 nm proviennent des mesures présentées dans la Figure IV-10(b). On confirme encore la pertinence du critère de seuil énergétique : la densité de fissures est quasiment nulle pour les échantillons dont la densité surfacique d'énergie élastique est inférieure à 4 J.m^{-2} . L'étude d'Einfeldt et al. [123] montre que ce phénomène de relaxation par fissures ne permet pas de relaxer complètement la couche. La formation des fissures permet simplement de réduire l'énergie élastique de la couche épitaxiée à 4 J.m^{-2} .

Pour résumer, nous venons de montrer qu'il est possible de réaliser des structures GaN/AlGaN en géométrie cœur-coquille sur un microfil de GaN sans aucune fissure si l'énergie élastique de la coquille (correspondant à une couche d'AlGaN d'épaisseur et de composition équivalente) est inférieure à l'énergie élastique critique correspondant au seuil de 4 J.m^{-2} .

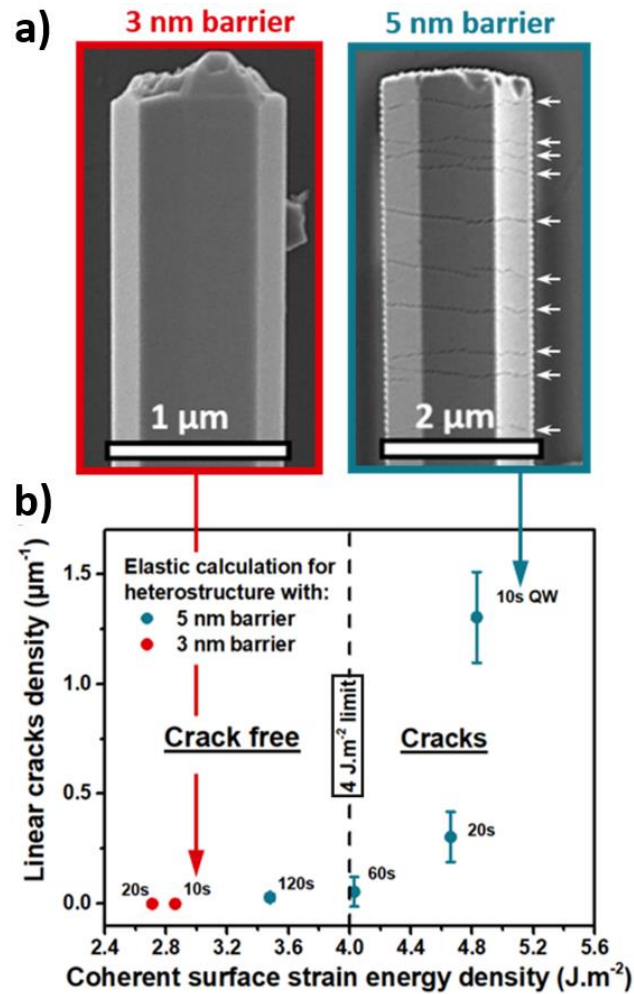


Figure IV-14 : a) Images SEM de la partie supérieure de fils avec une coquille de type A contenant une hétérostructure GaN/Al_{0,6}Ga_{0,4}N avec des puits obtenus en 10 s et des épaisseurs de barrière de 3 nm (image de gauche) et 5 nm (image de droite). Les fissures sont indiquées par des flèches blanches. b) Densité linéaire de fissures en fonction de l'énergie élastique de surface, calculée en considérant les hétérostructures comme une couche d'Al_xGa_{1-x}N unique, pour différentes épaisseurs de puits (0.2 à 2.6 nm) et pour les épaisseurs de barrière de 5 nm (points bleus) et 3 nm (points rouges). Le seuil expérimental de densité élastique (4 J.m^{-2}) déterminé dans la référence [123] est indiqué par une ligne verticale en pointillé. [114]

3. Influence des fissures sur les propriétés optiques de l'hétérostructure GaN/AlGaN

3.1. Cathodoluminescence à basse température

Des expériences de CL sont réalisées pour étudier les propriétés optiques des fils, en particulier pour déterminer l'impact des fissures sur l'émission UV. Les mesures sont effectuées à l'Institut Néel en collaboration avec G. Jacopin, F. Donatini et S. Finot à l'aide d'un microscope électronique à émission de champ (FEG) avec une tension d'accélération de 5 kV et un courant de 1 nA et équipé d'un cryostat à hélium liquide. Le signal de CL est collecté par un miroir parabolique et analysé par un monochromateur couplé à un détecteur CCD refroidi. Les fils sont dispersés sur des substrats en silicium afin d'éviter l'émission de lumière provenant de toute croissance planaire parasite sur le substrat en saphir.

La [Figure IV-15\(a\)](#) montre une image SEM d'un fil représentatif sans fissures correspondant à une structure de type A comportant des barrières d' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ de 5 nm et des puits de GaN épais (4.4 nm). La figure montre également la cartographie d'intensité CL correspondante qui est mesurée à basse température (~ 5 K).

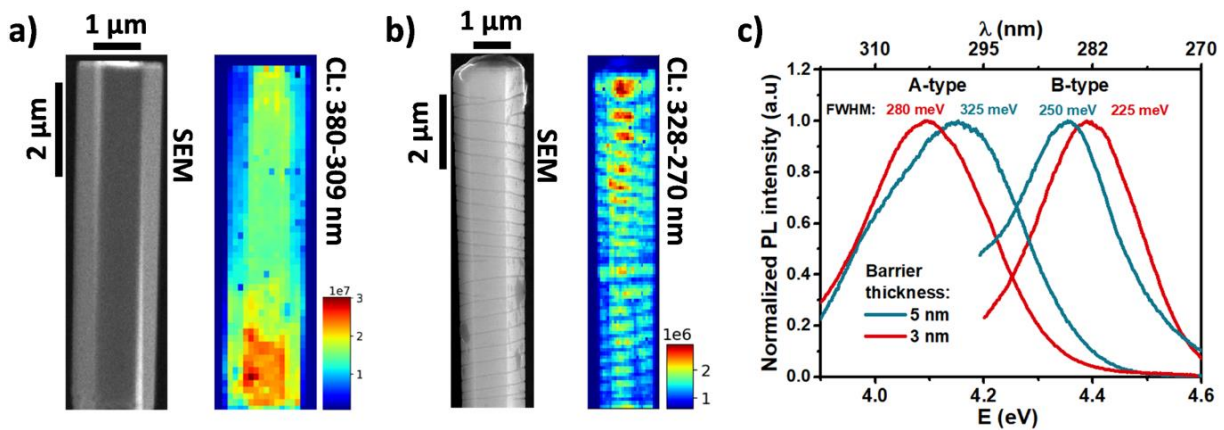


Figure IV-15 : (a, b) Image SEM d'un fil unique avec une coquille de type A et la cartographie CL correspondante réalisée à 5 K. a) Fil avec des puits de GaN épais de 4.4 nm (#T2578) et qui ne présente pas de fissure. b) Fil avec des puits de GaN fins de 0.4 nm (#T2701) et qui présente de nombreuses fissures. L'impact des fissures sur l'émission des puits est nettement visible sur la cartographie CL. c) Spectres de PL normalisés (obtenus à 5 K) de l'émission des puits de GaN de 0.4 nm de quatre échantillons de type A et B, et des barrières d' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ de 5 et 3 nm. Les mesures de PL sont effectuées sur des assemblées de fils, dispersés sur du silicium et avec laser continu de longueur d'onde 244 nm et une puissance d'excitation $\approx 50 \text{ W.cm}^{-2}$. [114]

La cartographie de CL, intégrée sur une gamme de longueurs d'onde UV allant de 309 à 380 nm, montre une émission optique relativement homogène correspondant principalement à l'émission UV des puits de GaN. *A contrario*, la [Figure IV-15\(b\)](#) montre une image SEM d'un fil avec de nombreuses fissures, qui a également été réalisé avec une structure de type A et des barrières d' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ de 5 nm, mais avec des puits GaN de plus faible épaisseur (0.4 nm). La figure montre également la cartographie CL (mesurée à 5 K), dont l'intensité est intégrée sur la gamme 270-328 nm, ce qui correspond à l'émission des puits GaN/AlGaN. On remarque sur cette cartographie CL qu'à l'emplacement des fissures, il y a

une extinction de l'émission, probablement due à la diminution locale d'efficacité (augmentation des recombinaisons non-radiatives). Comme cela avait été observé sur des hétérostructures cœurs-coquilles AlGaN/AlGaN (section 1.3 de ce chapitre).[110] Concernant les hétérostructures GaN/AlGaN, le signal CL n'est observé que lorsque l'excitation par les électrons est délivrée dans des régions de la coquille situées entre les fissures. Ceci suggère l'impact très négatif qu'ont ces défauts étendus sur l'émission des puits quantiques GaN.

3.2. Photoluminescence à basse température

Des mesures de PL ont été réalisées sur les fils dispersés à l'aide d'un laser continu de longueur d'onde 244 nm et un diamètre de spot $\approx 50 \mu\text{m}$, les mesures sont effectuées en utilisant une puissance d'excitation de 1 mW donnant une densité de puissance $\approx 50 \text{ W.cm}^{-2}$. La Figure IV-15(a) présente les spectres PL normalisés mesurés à 5 K sur quatre échantillons ayant une épaisseur de puits similaire estimée à 0.4 nm, ce qui permet la comparaison des structures de type A ou B avec des barrières de 3 ou 5 nm d'épaisseur. On constate que la structure de type B induit un décalage systématique de l'émission des puits vers le bleu et également une largeur à mi-hauteur (FWHM) réduite par rapport aux structures de type A. Pour les deux structures, nous remarquons que les échantillons épitaxiés avec des barrières de 3 nm bénéficient d'une légère réduction de FWHM par rapport aux échantillons avec des barrières de 5 nm. En accord avec la suppression des fissures, dans le cas présent (puits de 0.4 nm) l'utilisation de barrières d'épaisseurs réduites conduit à une réduction de la FWHM de 320 à 280 meV pour les structures de type A et de 250 à 225 meV pour les structures de type B. Au vu des résultats présentés dans la Figure IV-15, l'emploi de la structure B combinée à la réduction des épaisseurs de barrières permet d'obtenir des fils cœurs-coquilles sans fissure avec une FWHM réduite et une émission décalée vers l'UV profond.

3.3. Discussion

Un résumé des caractérisations de PL est présenté dans la Figure IV-16 et montre l'évolution de l'énergie d'émission PL des puits de GaN en fonction de leurs épaisseurs pour les structures de type A et B. Les barres d'erreur horizontales sont calculées en considérant une erreur de 20 % sur l'épaisseur des puits et les barres d'erreur verticales correspondent à la dispersion du maximum d'énergie PL des puits à partir de quatre mesures faites à différentes positions. Comme pour les mesures présentées dans la Figure III-6(b), l'évolution de l'énergie d'émission de PL en fonction de l'épaisseur des puits est parfaitement cohérente avec l'absence d'effet Stark confiné quantique, comme cela est attendu dans les hétérostructures GaN/AlGaN épitaxiées sur plan *m* non polaires. En effet, l'augmentation de l'épaisseur des puits conduit à une diminution monotone de l'énergie d'émission jusqu'à la valeur

asymptotique de la bande interdite du GaN massif, comme cela a été rapporté dans les hétérostructures cœurs-coquilles GaN/AlGaN[88] et GaN/InAlN.[57] Dans cette figure, les données expérimentales sont également comparées à des simulations (lignes pointillées) effectuées avec le logiciel nextnano3[86] qui utilise la méthode $k.p$ de Schrödinger-Poisson à 8 bandes et les paramètres d'entrée de la référence [87]. Les coefficients élastiques et paramètres de maille des alliages d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sont calculés à partir des composés binaires (indiqués dans le Tableau 5) par interpolation linéaire. Les simulations sont réalisées en modélisant une représentation unidimensionnelle de 5 périodes de puits GaN/ $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ avec des barrières de 5 nm d'épaisseur. Pour estimer l'influence de la contrainte sur l'émission optique des puits GaN, deux états de contraintes limites ont été considérés. Premièrement, nous avons traité le cas d'une croissance pseudomorphique sur le GaN impliquant une contrainte totale des couches d' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ et des puits de GaN relaxés (ligne pointillée verte). Dans un second temps, les calculs sont faits pour le cas d'une contrainte imposée par l' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$, impliquant une contrainte totale des puits de GaN et des couches d' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ relaxées (ligne pointillée jaune).

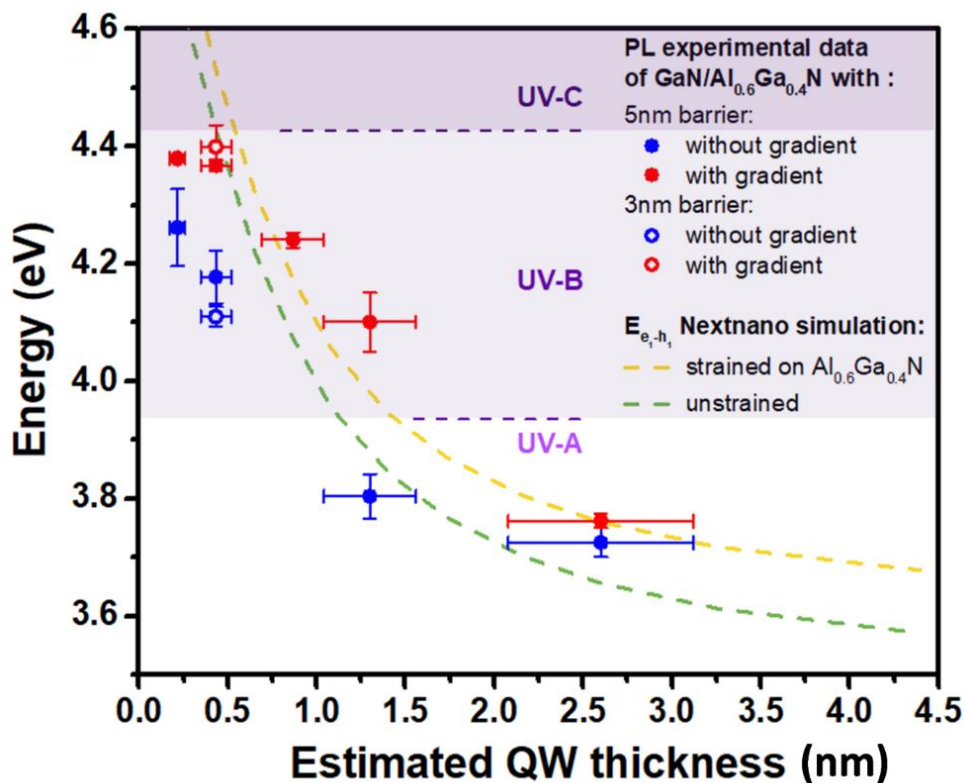


Figure IV-16 : Énergie d'émission PL des puits de GaN en fonction de leur épaisseur estimée pour les échantillons de type A (points bleus) et de type B (points rouges). Les mesures PL sont effectuées à 5 K sur des ensembles de fils dispersés sur silicium. Les échantillons avec des barrières d' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ de 5 et 3 nm sont respectivement représentés par des cercles pleins et vides. Les données expérimentales sont comparées aux calculs nextnano3 (lignes pointillées) de l'émission des puits de GaN dans deux cas limites d'états de contrainte : puits de GaN entièrement contraints par l' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ (ligne jaune) et entièrement relaxés (ligne verte).[114]

Sur la [Figure IV-16](#), le décalage systématique d'énergie d'émission de la structure B par rapport à la structure A peut s'interpréter comme un effet de la contrainte des puits de GaN. La [Figure IV-10\(b\)](#) montre que la structure B permet la réduction de la densité de fissures, ce qui suggère que la couche de gradient d'AlGa_{0.3}N favorise un autre chemin de relaxation des contraintes (ce pourquoi elle a été introduite). Une signature de cette relaxation induite par le gradient est l'état de contrainte plus élevé pour les puits de GaN, produisant un décalage de leur émission vers un UV plus profond. Une autre observation concerne la saturation de l'énergie d'émission des puits pour les deux types de coquilles quand les épaisseurs de puits sont inférieures à 0.5 nm. Cela est sûrement relié au fait que les conditions de croissance utilisées dans cette étude ne favorisent pas la formation de puits GaN ultra-minces de quelques mono-couches (ML) d'épaisseur. On assiste plutôt à la formation de quasi-boîtes quantiques, comme observée sur la [Figure IV-6\(c\)](#) et discutée dans la [section 4 du chapitre III](#). Ainsi, dans ce régime de quasi-boîtes quantiques, le temps de croissance ne joue plus un rôle important sur l'épaisseur de GaN déposée suivant la direction m et donc sur le confinement quantique des porteurs, ce qui donne lieu à la saturation de l'énergie d'émission à 4.4 eV. Par conséquent, il sera difficile d'obtenir une émission dans l'UV-C (280 nm ou 4.42 eV) si le mécanisme de formation des quasi-boîtes quantiques de GaN n'est pas maîtrisé. Il faudrait accéder à un régime de monocouches de GaN qui pourrait permettre de réduire la longueur d'onde d'émission.

Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'étudier la formation des fissures générées dans les hétérostructures GaN/Al_{0.6}Ga_{0.4}N en géométrie cœur-coquille synthétisées par MOVPE sur les facettes verticales de microfils de GaN. La présence de fissures avec une propagation principalement perpendiculaire à l'axe c est cohérente avec les calculs élastiques considérant le cœur du fil comme un substrat massif, comme cela est observé pour des structures planaires équivalentes. Le design d'une structure a été conçu en ajoutant à la coquille un gradient d'Al _{x} Ga_{1- x} N et une couche d'Al_{0.3}Ga_{0.7}N avant l'hétérostructure à puits quantiques GaN/Al_{0.6}Ga_{0.4}N dans le but de favoriser une relaxation progressive des contraintes de la coquille par d'autres mécanismes que la formation de fissures (génération et interactions de dislocations). Cependant, nous avons constaté que l'effet de cette nouvelle structure avec gradient d'AlGa_{0.3}N est limité et que l'épaisseur des puits quantiques a un impact important sur la formation des fissures. Le point-clé pour obtenir des structures cœurs-coquilles sans fissures est déterminé par un seuil empirique d'énergie élastique par unité de surface, qui a été estimé à 4 J.m⁻². Ainsi, pour respecter cette limite, une réduction de l'épaisseur des barrières d'AlGa_{0.3}N de 5 à 3 nm a permis la suppression complète des fissures. De plus, nous avons mesuré que les fils sans fissure présentent des propriétés

optiques améliorées (réduction de la FWHM). Au contraire, la présence de fissures est délétère sur l'émission UV des puits. De plus, la présence d'une relaxation induite par le gradient d'AlGaIn présente l'avantage d'un décalage systématique de l'émission des puits vers l'UV. Ainsi, en combinant la structure avec gradient et la réduction de l'épaisseur des puits, une émission à une énergie de 4.4 eV (280 nm), correspondant à la limite entre UV-B et -C, est obtenue pour les temps de croissance les plus courts, donnant lieu à la formation de quasi-boîtes quantiques. La démonstration de structure GaIn/AlGaIn en cœur-coquille sans fissure, est une avancée importante vers la réalisation de dispositifs LED à nanofils pouvant émettre dans la gamme UV-C.

0.

Chapitre V. Electroluminescence des structures cœurs-coquilles pour l'émission UV

Ce chapitre présente les premières études de caractérisations électriques et d'électroluminescence de nos structures GaN/AlGaN en géométrie cœur-coquille pour l'émission UV. La section V.1 passe d'abord en revue les enjeux et les problématiques majeures des dispositifs LED pour l'émission UV à base d'AlGaN ainsi que les bénéfices attendus d'une géométrie fil avec les premières démonstrations d'électroluminescence de structures cœurs-coquilles. La section V.2 présente ensuite notre méthodologie, rapide mais non optimale, pour la fabrication de dispositifs à fils uniques, ainsi que les caractérisations préliminaires des jonctions p-n en configuration cœur-coquille. Les dernières sections V.3 et V.4 montrent respectivement les premières mesures d'électroluminescence faites sur des dispositifs à base de microfils pour l'UV-A et l'UV-B.

1. L'électroluminescence dans l'UV à partir de structures cœurs-coquilles

Le principe d'une LED UV est à première vue assez simple. Il s'agit d'une hétérostructure en AlGaIn avec une jonction p-n qui intègre des puits quantiques d'AlGaIn. En pratique, la croissance de ce type d'hétérostructure est difficile et nécessite de mettre en œuvre diverses stratégies pour optimiser des performances des LED UV comme c'est le cas des LED UV planaires présentées dans la [Figure I-9](#).

Comme présenté dans la [section 3 du chapitre I](#), la géométrie fil est reconnue comme une méthode prometteuse pour surmonter les limitations d'EQE des dispositifs UV à base d'aluminium.[126], [127] En effet, ces structures permettent une meilleure gestion des contraintes de déformation pour de petits diamètres et une réduction des centres non radiatifs dans la zone active, ce qui donne lieu à une augmentation de l'IQE.[128], [129] Également, certains effets photoniques et de cavité dans les fils peuvent être exploités pour améliorer l'extraction des photons (LEE) émis par les puits.[130], [131] Jusqu'à présent, les LED UV à nanofils sont principalement réalisées par épitaxie à jet moléculaire (MBE) avec des hétérostructures axiales.[132]–[134] La MBE a l'avantage de permettre la croissance de nanofils d'Al(Ga)N à partir de germes de GaN. Dans ces structures, la partie active est soumise au champ électrique interne qui peut dans le cas de puits épais, limiter le processus de recombinaison radiative des porteurs. Par ailleurs, l'approche MBE reste aujourd'hui difficile à transférer pour le développement industriel et réaliser des croissances homogènes sur de grandes surfaces.

Une alternative est l'utilisation d'hétérostructures cœurs-coquilles riche Al, basées sur la recroissance latérale par MOVPE qui est la technique de référence utilisée par l'industrie des semi-conducteurs. Des études basées sur cette approche ont montré des résultats encourageants pour la réalisation de dispositifs LED émettant dans l'UV profond avec de meilleures propriétés optiques que des structures axiales[49] ou planaires[55] équivalentes. Cependant, une limite importante au développement de ces structures est la difficulté à développer des fils d'AlGaIn par MOCVD. Comme détaillé dans la [section 3.2 du chapitre I](#), les solutions employées sont soit la recroissance sur des plots d'AlN soit des structures cœurs-coquilles avec un cœur en GaN. Bien qu'il y ait encore peu d'études sur les structures avec un cœur en GaN, des dispositifs électroluminescents dans l'UV ont déjà été rapportés. Une première démonstration d'électroluminescence dans l'UV-A, basée sur une structure p-i-n cœur-coquille GaN/AlGaIn développée par Matt D Brubaker *et al.* a montré une électroluminescence à 365 nm avec une intensité EL ~5 fois supérieure à une structure p-i-n cœur-coquille seulement en GaN comme le montre la [Figure V-1\(a\)](#). [58] Un autre exemple est montré sur la [Figure V-1\(b\)](#) où Yong-Ho Ra *et al.* ont publié une structure cœur-coquille avec cette fois une zone active contenant des puits

quantiques AlGaIn/AlGaIn au milieu d'une jonction p-n, GaN et AlGaIn.[59] Cette étude est l'unique démonstration d'électroluminescence de structure cœur-coquille dans l'UV-B, avec une émission centrée à 318 nm, comme montrée en Figure V-1(c).

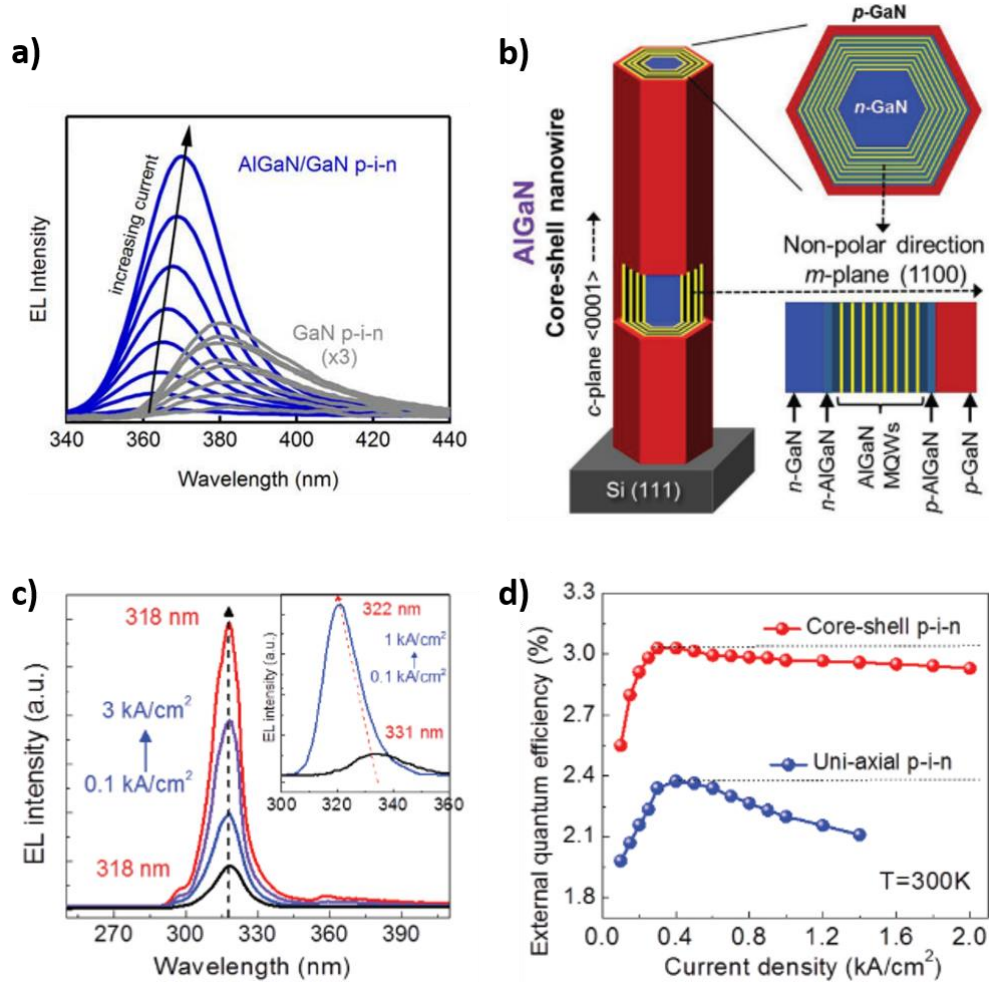


Figure V-1 : Spectres d'électroluminescence (EL) de dispositifs LED à base de fils cœurs-coquilles intégrant une jonction p-i-n faites à partir d'une hétérojonction AlGaIn/GaN (courbes bleues) et d'une homojonction de GaN (courbes grises).[58] Pour plus de clarté, les intensités EL de la structure p-i-n en GaN ont été multipliées par trois. b-d) Première démonstration de LED UV à nanofils en cœur-coquille GaN/AlGaIn.[59] b) Schéma de la structure LED à nanofils constituée d'un cœur en n-GaN, d'une coquille n-AlGaIn, de puits quantiques AlGaIn/AlGaIn, d'une coquille en p-AlGaIn, et terminée par une couche de p-GaN. c) Mesure d'électroluminescence avec une émission centrée à 318 nm. L'encart montre deux spectres EL réalisés sur une LED à structure axiale équivalente. d) Comparaison de l'évolution de l'EQE en fonctions de la densité de courant des structures cœurs-coquilles et axiale.

Cependant, bien que l'IQE du dispositif cœur-coquille soit mesuré à 70%, un EQE maximal de seulement 3% est obtenu. À noter que les performances de cette LED UV à structure radiale ont été comparées à celles d'une LED à structure axiale équivalente. Comme le montre la Figure V-1(d), un meilleur EQE en fonction de la densité de courant est obtenu pour le dispositif cœur-coquille. Finalement, ces études montrent le fort potentiel des fils en cœur-coquille pour la réalisation de dispositifs de LED UV efficaces. Cependant, l'état de l'art de ces structures est loin de rivaliser avec la

technologie planaire qui est beaucoup plus mature et qui bénéficie de moyens bien plus importants mis en œuvre par des laboratoires et surtout par les industriels dans cette course pour améliorer l'efficacité.

2. Contact électrique par FIB pour réaliser un dispositif de LED électroluminescente à fil unique

Comme déjà présenté dans la [section 2 du Chapitre II](#), Le FIB permet de préparer des lames minces pour la microscopie. Cet équipement donne également la possibilité de réaliser des dépôts métalliques localisés sur une surface de l'ordre de quelques μm^2 . En effet, comme pour l'étape de protection d'un microfil, un dépôt métallique est réalisé à l'aide d'un injecteur qui libère des précurseurs organométalliques pouvant être décomposés par l'interaction avec un faisceau électronique ou ionique d'énergie suffisamment élevée pour détruire les liaisons chimiques. On parle alors de dépôt IBID ou EBID (*ion/electron beam induced deposition*) selon la nature du faisceau utilisé, soit ionique, soit électronique. L'emploi de cette méthode de dépôt présente plusieurs avantages comme la rapidité d'exécution et la possibilité de faire des dépôts à l'échelle d'un fil unique en une seule étape. Cependant, la qualité des dépôts métalliques est souvent moins bonne que pour les méthodes plus classiques qui utilisent la lithographie optique ou électronique. Néanmoins, l'accessibilité et la rapidité des dépôts IBID et EBID m'a permis de contacter facilement des fils afin d'effectuer des caractérisations électriques et des tests d'électroluminescence sur nos structures cœurs-coquilles. Cette section présente le choix des conditions de dépôt, la méthodologie pour réaliser un dispositif à fil unique, ainsi que des caractérisations électriques préliminaires des jonctions p-n GaN et GaN/AlGaN en géométrie cœur-coquille.

2.1. Mesures de résistance des contacts EBID et IBID

Pour commencer, il faut choisir un ou des matériaux métalliques avec des propriétés électriques adaptées aux nitrures pour contacter les parties n et p de la future structure LED. Par exemple les dispositifs de LED visible faites à partir de nos microfils utilisent un contact Ni/Au pour la partie p et Ti/Al/Ti/Au pour la partie n.[\[135\]](#) Dans un souci de simplification, nous avons opté pour un métal unique, tungstène (W), afin de connecter les deux bornes des fils cœurs-coquilles. Ce métal possède un travail de sortie élevé 4.3-5.99 eV[\[136\]](#) et cette propriété en fait un métal pouvant être adéquat au contact du côté p du dispositif bien qu'il soit moins adapté que le Ni et l'Au qui sont généralement

utilisés pour avoir un contact ohmique.[137] Pour le contact du côté n, le tungstène n'est pas adapté pour avoir un contact ohmique, mais les plus grosses limitations sont attendues du côté p des dispositifs. De plus, Byeong-Seon An *et al.* ont démontré que les dépôts tungstène IBID/EBID, donnent une meilleure conductivité que des dépôts de carbone ou de platine.[138]

Nous avons déposé des contacts W par EBID et IBID dans différentes conditions. Les différents dépôts ont tous été réalisés dans le même FIB (STRATA 400 S) entre des contacts Ni/Au dont la résistance est aussi mesurée. La Figure V-2(a) montre une image SEM des 5 dépôts de tungstène placés entre les contacts Ni/Au (en jaune), chacun est indexé par un numéro allant de 1 à 6. Sur cette image, un contact Ni/Au de référence est en 1 (lié à un problème de lithographie), les dépôts EBID sont en 2 (3 kV, 17 nA) et 3 (5 kV, 24 nA), et les dépôts IBID en 4 (16 kV, 45 pA), 5 (16 kV, 0.47 nA) et 6 (16 kV, 1.4 nA).

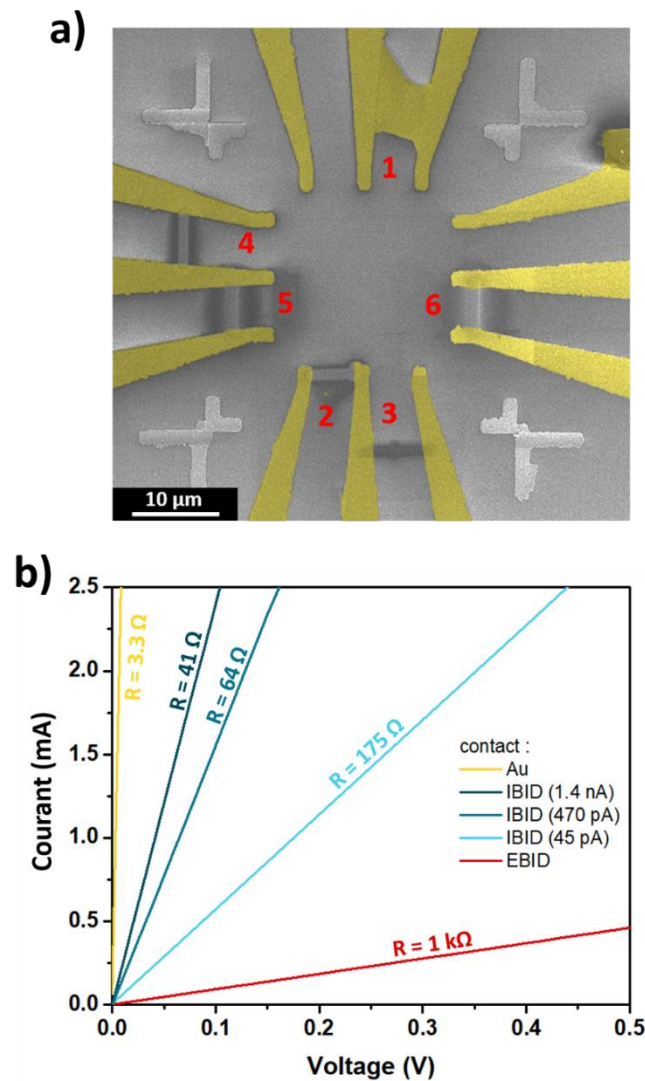


Figure V-2 : a) Image SEM de différents dépôts IBID et EBID, numérotés : 1) contact de référence en or, les dépôts EBID sont en 2) (3 kV, 17 nA) et 3) (5 kV, 24 nA), et les dépôts IBID en 4) (16 kV, 45 pA), 5) (16 kV, 0.47 nA) et 6) (16 kV, 1.4 nA). b) Mesures I(V) des différents contacts, pour chacun d'entre eux, la valeur de la résistance est indiquée sur la figure.

Il est important de noter que les dimensions des dépôts sont similaires avec une longueur $\approx 8 \mu\text{m}$, une largeur $\approx 2 \mu\text{m}$ et une hauteur $\approx 1 \mu\text{m}$. On remarque sur l'image SEM que les dépôts de tungstène ont des contrastes différents selon les conditions du dépôt. La [Figure V-2\(b\)](#) présente les mesures I(V) réalisées sur les différents contacts, sauf pour le numéro 3, fait par EBID dans les conditions 5 kV et 24 nA, pour lequel aucun courant n'a pu être mesuré. Ces mesures montrent que l'or avec une résistance de 3.3Ω est un bon conducteur par rapport aux dépôts en tungstène. Egalement, on voit que les dépôts faits sous le faisceau d'ions ont une résistance qui dépend du courant FIB : moins le faisceau est intense, plus la résistance du dépôt est élevée. La différence la plus remarquable est celle entre IBID et EBID. En effet, le dépôt EBID fait à 3 kV et 17 nA présente une résistance de l'ordre du k Ω et est le dépôt le plus résistif. Des études antérieures ont identifié la présence bien plus importante de carbone et d'oxygène dans les dépôts EBID que dans les dépôts IBID. La teneur accrue d'impuretés a été attribuée à la décomposition insuffisante du précurseur du tungstène ($\text{W}(\text{CO})_6$) à cause de la trop faible énergie du faisceau électronique. [\[138\]](#), [\[139\]](#) De plus, des atomes de Ga ont été retrouvés uniquement dans les dépôts IBID liés aux ions Ga^+ du faisceau FIB. Compte tenu des dommages pouvant être causés par le faisceau d'ions Ga^+ sur la structure à contacter, il est préférable de réaliser le dépôt métallique par EBID même si la résistance du contact est plus importante. Patrick Wilhite *et al.* ont tout de même constaté qu'en imposant un fort courant dans les dépôts EBID, une part importante des impuretés (C,O) pouvait être enlevée, permettant de réduire la résistance du tungstène réalisé par EBID. [\[139\]](#) En considérant cela, le contact des structures cœurs-coquilles sera effectué à l'aide du dépôt EBID à 3 kV et 17 nA.

2.2. Mise en contact d'un fil unique par EBID

La solution du dépôt par EBID pour réaliser le contact est particulièrement bien adaptée à nos structures de par la facilité à disperser mécaniquement les fils et grâce à la géométrie cœur-coquille qui permet un accès direct au p-GaN présent sur la partie supérieure des fils (coquille) et du n-GaN du cœur, accessible au pied des fils. Comme le montre l'image SEM de la [Figure V-3\(a\)](#), les microfils sont directement dispersés sur un substrat de silicium qui est revêtu d'une couche isolante de SiO_2 sur laquelle des motifs métalliques en Ni/Au (en jaune) sont réalisés par lithographie. La [Figure V-3\(b,c\)](#) montre qu'il est possible d'utiliser un micromanipulateur afin de déplacer le fil choisi (vert) entre deux contacts Ni/Au (jaune), même si la plupart du temps cette étape n'a pas été nécessaire, car de nombreux fils se trouvaient déjà dans la bonne position. Une fois le fil en place, un injecteur est inséré à proximité de l'échantillon et libère les précurseurs organométalliques du tungstène ($\text{W}(\text{CO})_6$). Le faisceau d'électrons est mis dans les conditions de dépôt (3 kV, 17 nA) et la fenêtre d'observation

réduite pour ne décomposer les précurseurs que dans la surface voulue pour le dépôt de tungstène. Ainsi, comme représenté en rouge sur la [Figure V-3\(d\)](#), le contact p est pris sur la coquille de la partie supérieure u-GaN du microfil qui est recouverte de GaN dopé p. Quant au contact n, celui-ci est pris directement sur l'extrémité du fils (n^{++} -GaN) car d'après les caractérisations STEM de la [section 4.3 du Chapitre II](#), nous savons qu'une coquille d'AlGaIn est présente sur la partie inférieure n-GaN des fils.

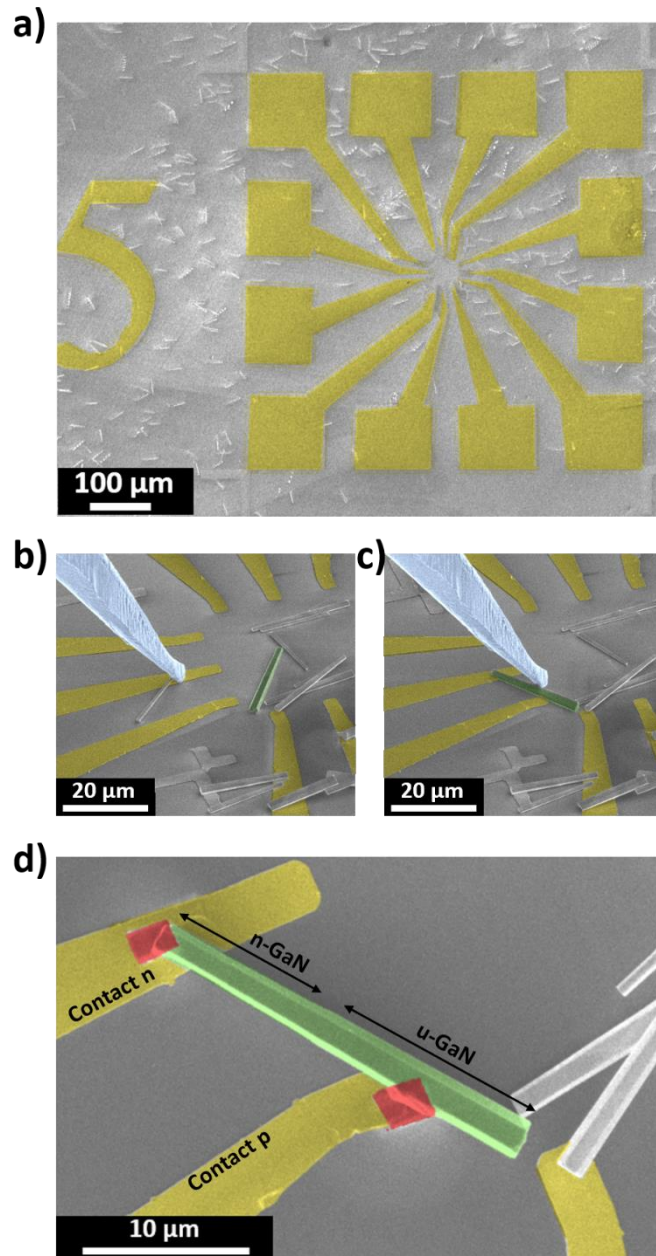


Figure V-3 : a) Image SEM d'un motif Ni/Au (jaune) sur un substrat de SiO_2/Si , sur lequel les fils cœurs-coquilles sont dispersés mécaniquement. b,c) Images SEM du déplacement d'un microfil (vert) sur des contacts Ni/Au (jaune) à l'aide d'un micromanipulateur (bleu). d) Image SEM du dépôt de tungstène (rouge) par EBID pour faire les contacts n et p d'un microfil de GaN (vert) avec une structure cœur-coquille.

2.3. Etude des jonctions cœurs-coquilles p-n GaN et p-n GaN/AlGaN

Après avoir réalisé le contact de fils uniques par EBID, nous allons caractériser les propriétés électriques des structures cœurs-coquilles. Pour cela, nous avons procédé étape par étape pour bien comprendre les propriétés électriques des différentes composantes de la LED. Comme nous l'avons vu dans la [section 1](#) de ce chapitre, il est fréquent pour les dispositifs LED dans l'UV profond, que l'hétérostructure riche en Al soit au centre d'une jonction p-n en GaN et ensuite en AlGaN. Cette stratégie, choisie pour notre étude, a déjà été employée pour des structures cœurs-coquilles.[\[59\]](#) De par la méthode de croissance sous flux de silane, le dopage au Si des microfils de GaN se fait d'autant plus naturellement que le Si possède une plus grande solubilité dans les fils de GaN que dans les couches planaires.[\[67\]](#) Les taux de dopage n dans la partie n-GaN peuvent atteindre jusqu'à 10^{20} cm^{-2} correspondant quasiment à un comportement métallique. Concernant le dopage p, le magnésium (Mg) est utilisé dans notre étude, car c'est le dopant p du GaN le mieux documenté qui a déjà été utilisé avec succès dans notre réacteur pour la réalisation de dispositif cœur-coquille avec une émission dans le domaine visible.[\[140\]](#) La passivation par l'hydrogène des accepteurs de Mg et la découverte de l'activation du dopage p sous faisceau d'électrons[\[141\]](#) et plus tard par recuit thermique[\[142\]](#) ont représenté des avancées majeures pour relever le défi du dopage p du GaN. Cependant, l'extension de la procédure de dopage au Mg de l'AlN est toujours un challenge, car l'énergie d'activation des accepteurs de Mg est bien plus élevée dans l'AlN que dans le GaN, passant d'environ 160 meV à environ 510 meV.[\[25\]](#)

Dans notre étude, deux premières structures sans puits quantiques ont été réalisées pour valider la croissance et le comportement des coquilles avec jonction p-n de GaN et d'AlGaN. Comme le montre la [Figure V-4\(a\)](#), nous avons, dans un premier temps, synthétisé une structure cœur-coquille ne comportant qu'une jonction p-n de GaN. Pour faire cette structure dans notre réacteur, des fils sont réalisés en 600 et 700 s pour les parties n- et u-GaN dopées respectivement de l'ordre de 10^{20} et 10^{18} électron.cm⁻³ par l'utilisation du silane.[\[67\]](#), [\[68\]](#) Le dopage dû au silane résiduel étant important, la croissance de l'espaceur de GaN (comme pour la partie u-GaN) est réalisé sans ajout de silane et à plus basse température. La couche de p-GaN est réalisée en 250 s en injectant simultanément 178 mmol.min⁻¹ de NH₃, 45 μmol.min⁻¹ de TMGa et 0.7 μmol.min⁻¹ de Cp₂Mg. Pour que ce dopage de cette couche soit efficace, la croissance est réalisée sous N₂ à 920 °C et se termine par 60 s de p⁺-GaN à 34 μmol.min⁻¹ de TMGa et 0.8 μmol.min⁻¹ de Cp₂Mg. L'activation des dopants est obtenue après la croissance par un recuit à 700 °C pendant 20 min sous azote.[\[142\]](#) La coquille avec une jonction p-n

GaN/AlGaN, présentée en Figure V-4(b), est épitaxiée en insérant trois nouvelles couches entre l'espaceur de GaN et le p-GaN :

- Un gradient d'AlGaN avec une composition en Al de 0 à 30 % crû en 600 s et dopé n avec un flux de silane de 12 nmol.min^{-1}
- Une couche de n- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ crue en 400 s et dopé n avec le même flux de silane que le gradient
- Une couche de p- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ crue en 800 s et dopé p avec un fort flux de Cp_2Mg de $0.3 \text{ } \mu\text{mol.min}^{-1}$

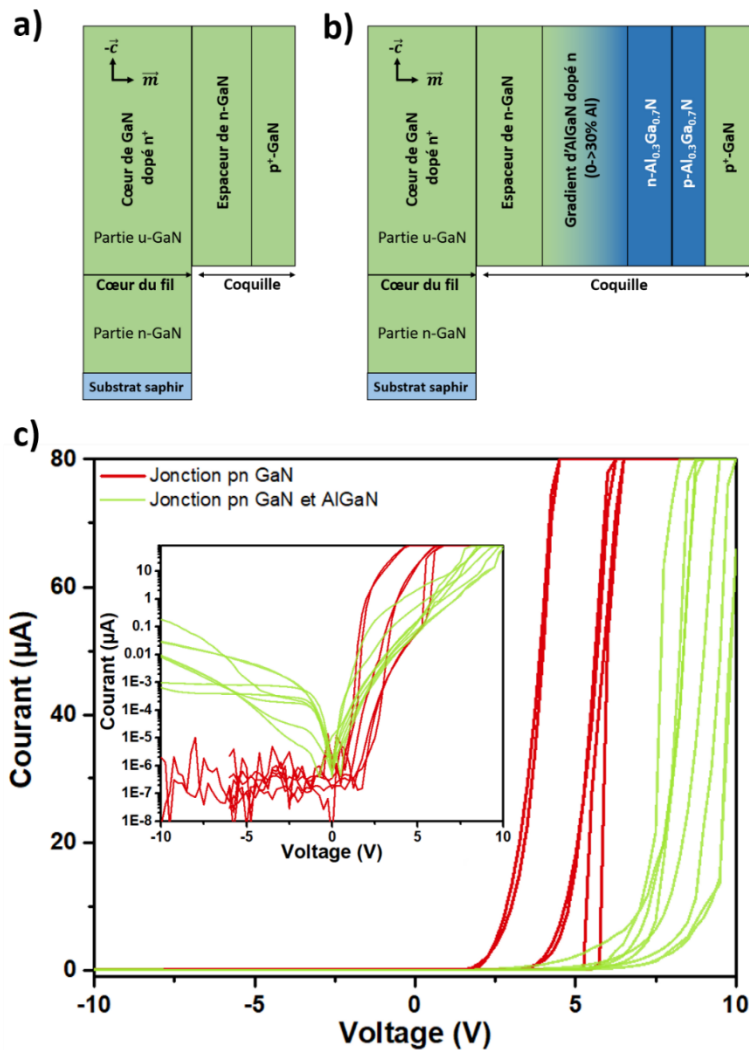


Figure V-4 : Schéma des structures cœurs-coquilles avec (a) jonction p-n simple de GaN (#T2766) et (b) jonction p-n GaN/AlGaN (#T2765). c) Courbes I-V à température ambiante de fil unique cœur-coquille avec jonction p-n en GaN (rouge) et la jonction p-n en GaN et AlGaN (vert). L'encart montre les courbes I-V en échelle logarithmique.

Comme le montre la Figure V-4(c), plusieurs fils avec des jonctions p-n GaN et GaN/AlGaN sont caractérisés électriquement par des mesures I-V à température ambiante. Pour les fils avec une jonction p-n simple de GaN (courbes rouges), un profil de diode est clairement observé avec un comportement redresseur. Pour les fils cœurs-coquilles avec une jonction p-n GaN et AlGaN (courbes

vertes), on observe aussi un comportement redresseur, mais à des tensions de seuil plus élevées. Cette valeur étant proportionnelle à l'énergie de la bande interdite, il était attendu que la tension seuil soit plus importante pour l'AlGaIn que le GaN. Ainsi, les fils contactés par EBID avec une jonction p-n de GaN atteignent en moyenne un courant de 80 μA à 5.8 ± 1 V, alors que pour la jonction GaN/AlGaIn, le même courant est atteint à 9.1 ± 0.9 V. Dans l'encart de la [Figure V-4\(c\)](#), on peut voir sur les données mises en valeur absolue et en échelle logarithmique que les courants de fuite de la jonction en GaN sont sous la limite de détection de l'appareil ($\approx 10^{-6}$ μA). Dans le cas de la jonction p-n GaN/AlGaIn, des courants de fuites plus importants sont mesurés de l'ordre de 10^{-1} - 10^{-3} μA . Une hypothèse pour expliquer ces courants parasites viendrait de l'activation d'un chemin de conduction passant par les flans des fils comme cela est illustré sur le schéma de la [Figure V-5\(a\)](#). En effet, comme on l'a montré dans la [section 4.3 du chapitre II](#), la croissance radiale des couches à base d'Al n'est pas sélective et recouvre la couche de passivation de SiN_x . Ainsi, contrairement aux fils cœurs-coquilles synthétisés sans Al qui présentent une coquille de p-GaN uniquement sur la partie u-GaN comme le montre la [Figure V-5\(b\)](#), il est observé qu'après une croissance d'AlGaIn, la coquille de p-GaN (contraste clair sur l'image SEM de la [Figure V-5\(a\)](#)) se développe sur les deux parties (n- et u-GaN) des fils. Par conséquent, si la coquille de p-GaN connecte les dépôts tungstène, cela peut créer un chemin de conduction parasite entre les contacts n et p du dispositif. Néanmoins, on remarque que l'épaisseur du p-GaN sur la partie inférieure (n-GaN) du fil diminue en se rapprochant de son pied, il est donc envisageable de contourner ce problème de chemin de conduction parallèle en faisant croître une partie n-GaN plus longue. Ces premières caractérisations électriques des structures cœurs-coquilles ont permis de rendre compte de la validité d'une approche qui utilise le dopage p du GaN en observant un comportement redresseur. Celui-ci qui est également constaté pour la jonction p-n GaN/AlGaIn, mais avec une tension de seuil plus élevée et des courants de fuites plus importants.

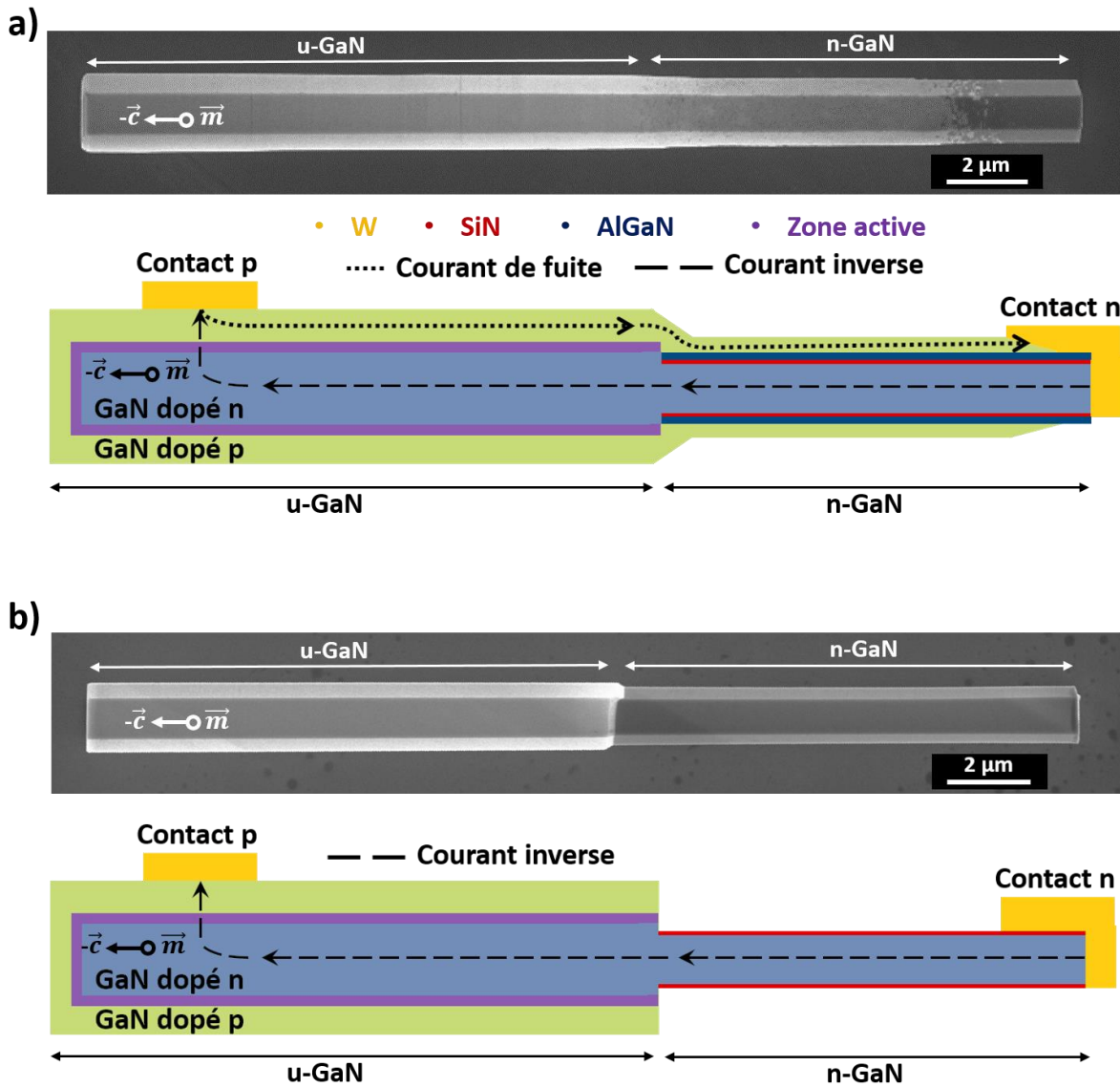


Figure V-5 : Schéma et Images SEM de fils en cœur-coquille réalisés en 600/700 s pour les parties n-/u-GaN : (a) jonction p-n simple de GaN (#T2766) et (b) jonction p-n GaN/AlGaN (#T2765). La couche de p-GaN qui termine la coquille des deux structures apparaît avec un contraste clair. Les schémas montrent les structures cœurs-coquilles contactées par du tungstène. Dans le cas où la croissance fait intervenir une/des couches d'AlGaN (a), les parcours possibles des courants de fuites et du courant direct sont représentés par des lignes pointillées.

3. Caractérisations électriques du dispositif UV-A

3.1. Mesures I(V)

Comme représenté sur le schéma de la Figure V-6(a), la structure cœur-coquille pour une émission dans l'UV-A est réalisée en ajoutant 5 puits quantiques GaN (2.6 nm)/Al_{0.3}Ga_{0.7}N (3nm) au milieu de la jonction p-n GaN et Al_{0.3}Ga_{0.7}N. Les propriétés optiques et structurales de la région active

correspondant à l'hétérostructure GaN/Al_{0.6}Ga_{0.4}N avec des puits de 2.6 nm ont été étudiées dans les chapitres III et IV, montrant une émission dans l'UV-A (≈ 330 nm), un ratio d'intensité PL I_{300k}/I_{10k} de $\approx 7\%$ ($P_{\text{laser}} \approx 10$ W.cm⁻²) et une absence de fissure.

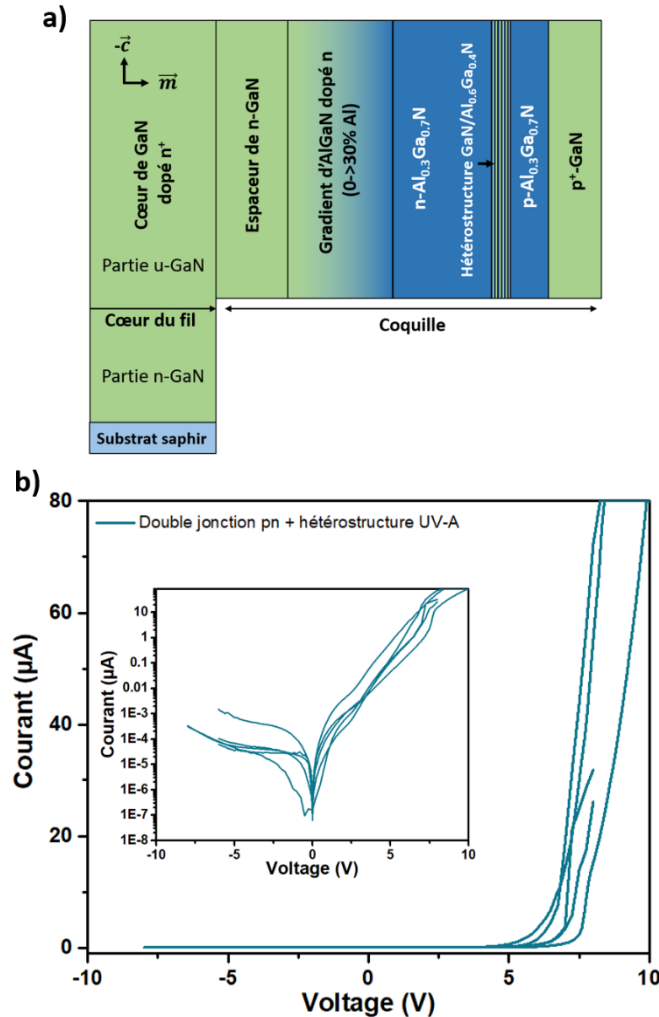


Figure V-6 : a) Schéma de la structure cœur-coquille pour l'émission dans l'UV-A avec 5 puits quantiques 5x GaN (2.6 nm)/Al_{0.3}Ga_{0.7}N (3nm) intégrés dans une jonction p-n GaN/Al_{0.3}Ga_{0.7}N (#T2763). b) Courbes I-V à température ambiante sur plusieurs fils uniques avec une hétérostructure cœur-coquille GaN/Al_{0.3}Ga_{0.7}N pour l'UV-A et la jonction p-n GaN/AlGaN.

La Figure V-6(b) montre les mesures I(V) à température ambiante faites sur plusieurs dispositifs à microfils pour l'émission UV-A. D'après ces caractérisations électriques, l'ajout des puits quantiques GaN/AlGaN ne semble pas avoir affecté les propriétés électriques de la diode, puisqu'on observe un comportement redresseur très similaire à celui de la jonction p-n GaN/AlGaN sans hétérostructure avec un courant de 80 μA à ≈ 9 V. De plus, les courbes en échelle logarithmique présentées en encart montrent que les courants de fuites sont du même ordre de grandeur (dans la gamme 10⁻²-10⁻⁴ μA à - 5 V) que pour la jonction p-n GaN/AlGaN. Ces mesures valident le comportement de diode des

dispositifs UV-A à base de microfils cœurs-coquilles et des mesures d'électroluminescences vont pouvoir être réalisées sur ces dispositifs à fils uniques.

3.2. Mesures d'électroluminescence et d'EBIC d'une structure cœur-coquille pour l'émission UV-A

Le fil correspondant à l'image SEM de la [Figure V-7\(a\)](#) a été choisi parmi les microfils pour l'UV-A qui ont été contactés par EBID et caractérisés par des mesures $I(V)$ et cartographié en EBIC (*Electron Beam Induced Current*). Les mesures EBIC sont obtenues en posant des pointes sur les contacts Ni/Au reliés aux cotés n et p du microfils par les dépôts tungstène et en injectant localement des porteurs *via* le faisceau d'électrons du SEM, accéléré à 2 kV. Avec cette technique, les paires électron-trou générées par le faisceau électronique seront séparées de part et d'autre de la jonction p-n par le champ électrique de la zone de charge d'espace¹². Ainsi, la dérive d'électrons et de trous vers les contacts n et p va induire un courant dans la structure qui correspond au signal EBIC. Il est mesuré pendant le balayage nécessaire à former l'image SEM et montré sur la [Figure V-7\(a\)](#) lorsque l'on n'applique aucune tension entre les pointes. Nous observons que le signal EBIC provient uniquement de la partie supérieure du fil où se trouve justement la coquille contenant la jonction p-n GaN/AlGaN, ce qui valide la présence d'une zone de charge d'espace à cet endroit. L'absence de courant EBIC sur la coquille au niveau du dépôt tungstène coté p peut être attribuée à l'absorption des électrons du faisceau par le contact en tungstène.

Il a été choisi de réaliser toutes les mesures d'électroluminescences en appliquant une tension pulsée à une fréquence de 10 kHz et un cycle de fonctionnement de seulement 1% pour ne pas endommager les dispositifs par effet Joule. Ainsi, les premières mesures d'électroluminescences ont été testées en appliquant une tension de crête allant de 12 à 18 V (sur le fil montré sur la [Figure V-7\(a\)](#)). La [Figure V-7\(b\)](#) montre les spectres d'électroluminescence (EL) ainsi mesurés. Trois émissions distinctes sont identifiées :

- l'émission de la bande jaune (YB) vers 2.25 eV qui est liée à des défauts profonds du GaN et provient de la partie supérieure u-GaN des fils de GaN[64]
- Une contribution asymétrique à 3.35 eV qui sera nommée bande violette (VB) qui n'avait jamais été observée dans nos échantillons. Il pourrait s'agir d'une bande de défauts dans

¹² La zone de charge d'espace ou zone de déplétion correspond à la région qui apparaît entre les parties dopées n et p de la jonction p-n. Cette zone est dépourvue de porteurs libres, mais contient toujours les ions des atomes dopants, dont la charge totale n'est plus compensée par les électrons créant un champ électrique.

l'AlGaN[143], [144] ou pourrait être liée à des paires donneur/accepteur (DAP) formées dans l'AlGaN[145] ou le GaN[146]

- La dernière contribution, de plus haute énergie, est celle des puits quantiques de GaN, centrée à 3.65 eV soit une longueur d'onde de 340 nm. On peut noter que la FWHM est ici de ≈ 150 meV ce qui est 50 meV de moins que ce qui avait été mesuré sur cette hétérostructure en PL (Figure III-7). Mais comme montré sur la Figure IV-15(c), l'ajout d'un gradient d'AlGaN dans la coquille a permis de diminuer la FWHM

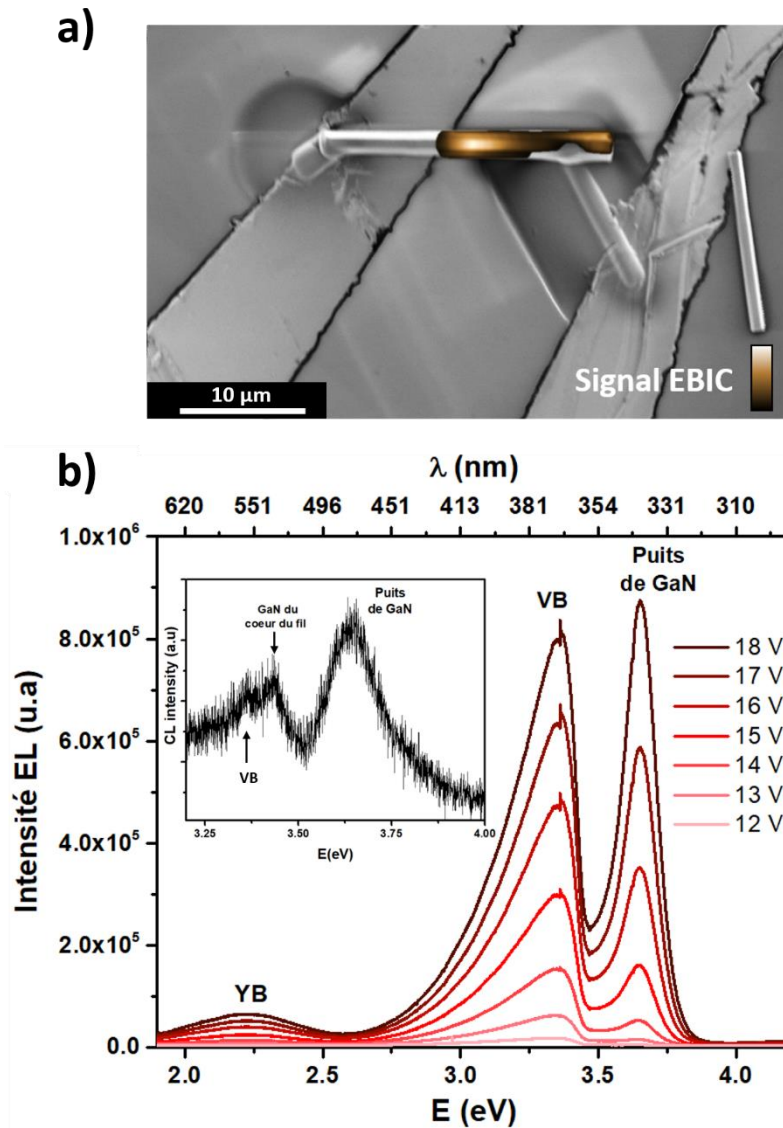


Figure V-7 : a) Image SEM et cartographie du signal EBIC d'un fil cœur-coquille, contacté par EBID, avec une hétérostructure $5x$ GaN (2.6nm)/ $Al_{0.3}Ga_{0.7}N$ (3nm) au milieu de la jonction p-n GaN et $Al_{0.3}Ga_{0.7}N$ (#T2763). b) Spectres d'électroluminescence obtenus à température ambiante avec une tension de crête de 12 à 18 V sur un fil avec la même structure cœur-coquille pour l'émission dans l'UV-A. L'encart montre le spectre CL de ce même fil, acquis avec une tension d'accélération du faisceau d'électrons de 2 kV.

On remarque également que l'évolution de l'émission des puits de GaN augmente plus rapidement avec la tension appliquée que les deux autres contributions. L'encart de la [Figure V-7\(b\)](#) montre le spectre CL du fil contacté, obtenu avec une accélération de 2 kV. Sur cette mesure de CL, on constate que l'intensité de la contribution à 3.35 eV n'est pas très importante par rapport à l'intensité des puits, contrairement aux mesures d'EL. Comme dit plus tôt, il est fort probable que l'origine de cette émission vienne de la contribution DAP présente dans la partie p de la jonction, zone qui semble davantage sollicitée lors des mesures d'EL.

De plus, des valeurs élevées de tension sont nécessaires à l'obtention d'un signal EL intense des puits quantiques. De multiples facteurs peuvent en être la cause, comme la forte résistivité des contacts tungstène, mais aussi une mauvaise gestion de la partie p, notamment p-AlGaN qui ne serait pas favorable à l'injection des trous dans la zone active.

Il est donc prévisible que ces difficultés soient amplifiées dans le cas d'une structure visant une émission UV plus profonde, nécessitant des couches plus riches en Al. Nous verrons dans la section précédente que le design de la partie p des structures pour l'UV-B a été adapté en ce sens.

4. Caractérisations électriques de dispositifs pour l'UV-B

Après avoir démontré la réalisation d'un dispositif électroluminescent avec nos structures cœurs-coquilles émettant à une longueur d'onde de 340 nm, un nouveau challenge est de mener le même type de mesures sur des structures qui émettent à plus basses longueurs d'onde. A partir des études préliminaires sur les puits quantiques GaN/AlGaN en cœur-coquille, nous avons montré une maîtrise de l'émission de ces structures en variant l'épaisseur des puits. Cependant, cette solution semble bien plus difficile à mettre en œuvre ici. En effet, comme vu dans la [Figure IV-10\(b\)](#), la réduction d'épaisseur des puits favorise la formation de fissures nuisibles au bon fonctionnement d'un dispositif. De plus, les mesures de la section précédentes suggèrent une mauvaise gestion de l'injection des trous dans le dispositif UV-A qui contient des barrières d'AlGaN avec seulement 30 % d'Al. Nous verrons que le design d'une structure pour l'UV-B doit prendre en considération la problématique due à la réduction de l'épaisseur des puits et à l'augmentation de la composition en Al des barrières d'AlGaN.

4.1. Mesures I(V)

La Figure V-8(a) présente la première structure pour l'UV-B, qui comme pour la structure UV-A consiste à intégrer des puits quantiques de faibles épaisseurs entre les deux jonctions p-n, GaN et $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$. La zone active est composée cette fois de 5 puits de GaN d'épaisseur estimée à 0.4 nm (un temps de croissance trois fois plus court que la structure UV-A) dans des barrières $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ de 3 nm d'épaisseur (deux fois plus riches en Al que la structure UV-A). Comme discuté en section 4 du chapitre III, de si faibles épaisseurs de puits de GaN donnent lieu au régime de quasi-boîtes quantiques.

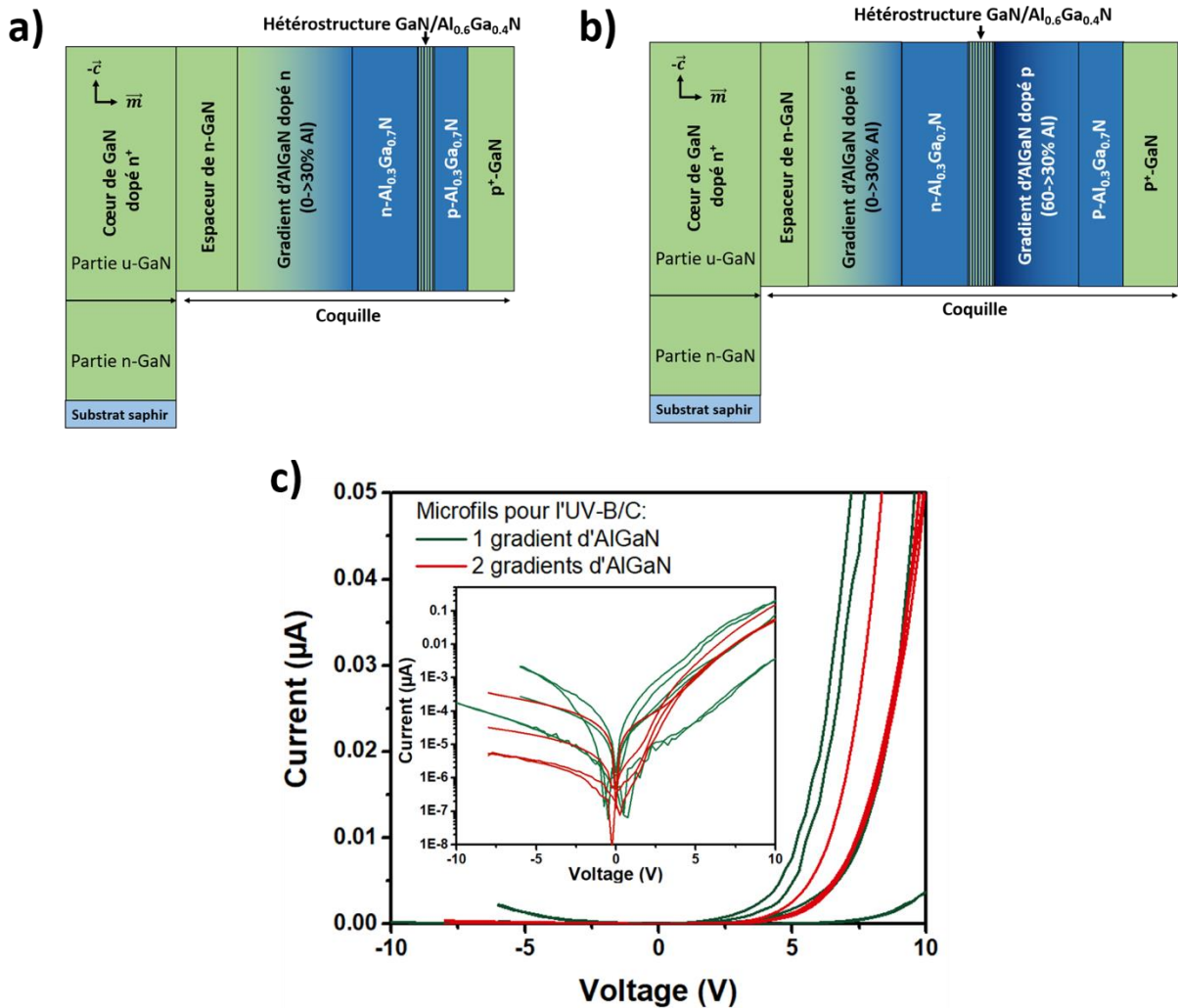


Figure V-8 : Schéma de la structure cœur-coquille pour l'émission dans l'UV-B avec une hétérostructure 5x GaN (0.4 nm)/ $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ (3nm) dans une jonction p-n GaN et $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$, avec : (a) un gradient d'AlGaN (0-30 %) du côté n (#T2764) et (b) un deuxième gradient d'AlGaN (60-30 %) du côté p la jonction (#T2778). c) Courbes I-V à température ambiante sur plusieurs fils uniques avec une structure cœur-coquille UV-B contenant un gradient (courbes vertes) et deux gradients (courbes rouges) d'AlGaN.

La Figure V-8(b) montre la seconde structure UV-B pour laquelle le design de la jonction p-n a été modifié afin de tenter de répondre à la problématique d'injection des trous mentionnée dans la section précédente. Ainsi, par rapport à la première structure UV-B, un gradient linéaire d'AlGaN de 60 à 30 % d'Al et dopé p est ajouté entre l'hétérostructure 5x GaN (0.4 nm)/ $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ (3nm) et la couche de p-

$\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$. Des études ont montré que l'ajout d'un gradient d'AlGaN à l'interface p-AlGaN/p-GaN permet d'augmenter l'électroluminescence et l'efficacité du dispositif, ces améliorations sont considérées comme le résultat d'une meilleure efficacité d'injection des trous dans la structure LED.[147], [148] Afin de comparer les 2 types de designs, des mesures I(V) sont réalisées sur les deux structures UV-B avec un et deux gradients d'AlGaN, qui ont été contactées par EBID. Les résultats présentés sur la [Figure V-8\(c\)](#) montrent que ces dispositifs sont bien moins performants que le dispositif UV-A présenté précédemment. En effet, on ne mesure qu'un courant direct de 10^{-1} - 10^{-2} μA à 10 V ce qui est 3 à 4 ordres de grandeur au-dessous de ce qui avait été mesuré sur les structures cœurs-coquilles jusqu'à présent. Sur les courbes présentées en encart qui sont en valeur absolue et en échelle logarithmique, on constate que les courants de fuites sont du même ordre de grandeur que pour la jonction p-n GaN/AlGaN sans zone active et de la structure pour l'UV-A soit 10^{-2} - 10^{-5} μA à -5 V. Le fait que les courants de fuites ne soient pas dépendant de la quantité et la composition d'Al mis dans la coquille est en accord avec l'hypothèse du chemin de conduction parallèle par la coquille de p-GaN présentée sur la [Figure V-5\(a\)](#). En polarisation directe, on constate que l'ajout d'Al dans les barrières d'AlGaN a fortement impacté le fonctionnement des dispositifs et également que l'ajout d'un gradient d'AlGaN dopé p pour favoriser le transport des trous jusqu'à la région active ne semble pas avoir eu d'effet. Malgré les faibles courants atteignables dans ces deux dispositifs pour l'UV-B, il est intéressant de vérifier si des mesures d'électroluminescences sont possibles dans le cas particulier où la région active est composée de quasi-boîtes plutôt que de puits quantiques.

4.2. Mesures d'électroluminescence et d'EBIC d'une structure cœur-coquille pour l'émission UV-B

Les caractérisations d'électroluminescence et d'EBIC sont réalisées sur la structure UV-B avec les deux gradients d'AlGaN décrits dans la section précédente. Tout comme la structure UV-A, on sélectionne un fil contacté par EBID ayant un profil I(V) avec un comportement redresseur. La [Figure V-9\(a\)](#) montre une image SEM du fil cœur-coquille UV-B sur laquelle est superposée une cartographie EBIC. De même que pour les mesures réalisées sur la structure UV-A, le signal EBIC est mesuré uniquement sur la partie u-GaN du fil où se trouve la jonction p-n GaN/AlGaN. Comme nous l'avons déjà évoqué, aucun courant EBIC n'est mesuré au niveau du dépôt tungstène coté p situé sur le côté du fil, sûrement à cause de l'absorption du faisceau électronique par le tungstène. Contrairement à la structure UV-A, on observe sur la cartographie EBIC des lignes sombres qui révèlent la présence de nombreuses fissures sur le fil similaires à celles étudiées au [Chapitre IV](#). Les fissures sont sûrement enterrées par la couche de p-GaN, car elles ne sont pas visibles en surfaces avec le SEM. La [Figure V-9\(b\)](#) montre le profil de

contraste EBIC, intégré sur toute la longueur du fil. On constate que le signal EBIC augmente en s'éloignant de la zone de transition (entre les parties n- et u-GaN) et qu'il diminue subitement au sommet du fil.

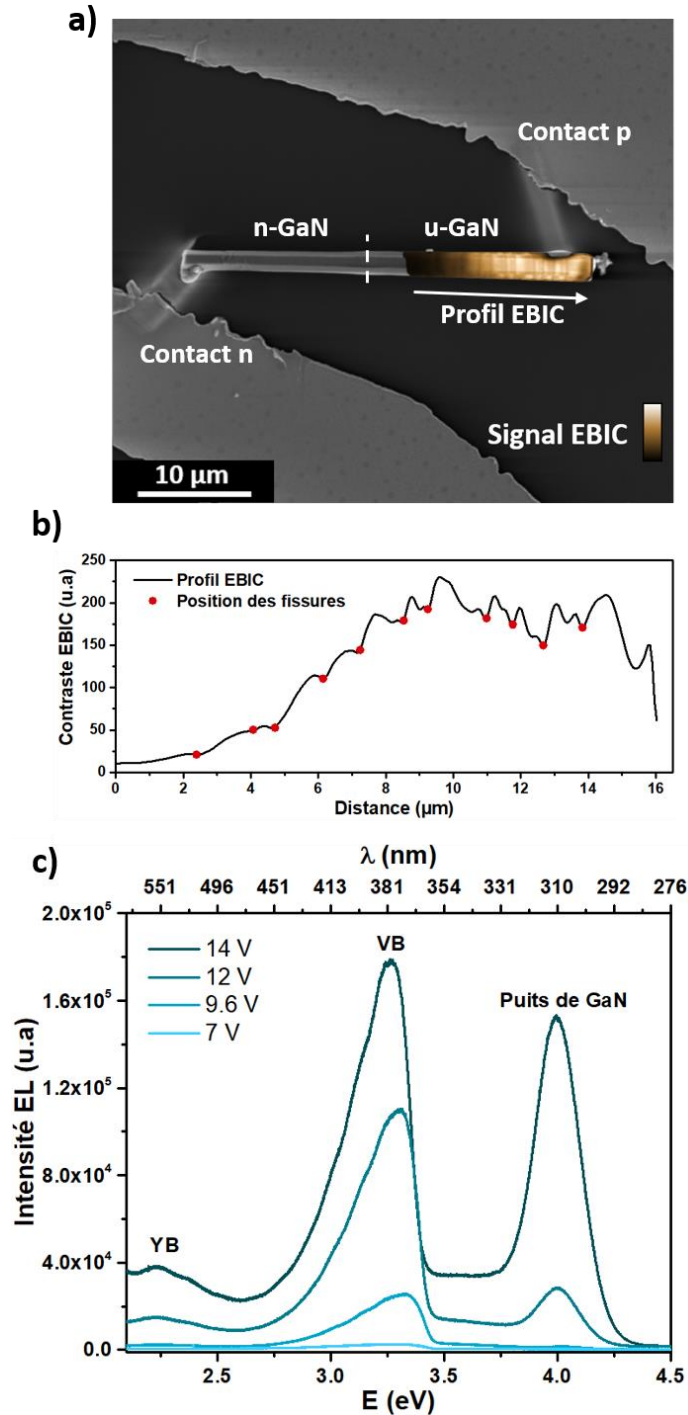


Figure V-9 : a) Image SEM et cartographie du signal EBIC d'un fil cœur-coquille, contacté par EBID, avec une zone active 5x GaN (0.4 nm)/Al_{0.6}Ga_{0.4}N (3nm) insérée au milieu de la jonction p-n GaN et Al_{0.3}Ga_{0.7}N (#T2778). b) Profil du contraste EBIC sur la partie u-GaN du fil, intégré le long du fil. La position des fissures observables est représentée sur le profil par des points rouges. c) Spectres d'électroluminescence obtenus à température ambiante avec une tension de crête de 7 à 14 V sur le même dispositif cœur-coquille pour l'UV-B.

Nous constatons aussi l'impact négatif sur le signal EBIC des fissures représentées sur le profil par des points rouges. Cette observation confirme la présence accrue de centres non radiatifs au niveau des microfissures et montre qu'en plus de dégrader les propriétés optiques (section 3 du chapitre IV), elles détériorent les propriétés électriques des dispositifs. La Figure V-9(c) présente les premières mesures d'électroluminescences sur une de nos structures cœurs-coquilles UV-B. En appliquant une tension de crête de 7 à 14 V, on observe également trois contributions, comme pour la structure UV-A. À savoir la bande jaune (YB) centrée à 2.25 eV, la bande violette (VB) centrée à 3.26 eV qui est attribuée à l'émission des DAP dans les couches de p-AlGa_N ou de P-GaN et finalement l'émission dans l'UV-B des quasi-boîtes quantiques de GaN à 4 eV (310 nm). Les fortes tensions nécessaires pour activer la recombinaison des porteurs dans la partie active et la prédominance de la VB, centrée à 3.26 eV, suggèrent que l'ajout du gradient de p-AlGa_N n'a pas permis d'améliorer l'injection des trous. Néanmoins, cette démonstration d'électroluminescence à une longueur d'onde de 310 nm par une structure cœur-coquille sur des microfils de GaN est une première, d'autant plus que la partie active est ici composée de quasi-boîtes quantiques. Ces derniers résultats représentent donc une avancée importante dans la thématique des dispositifs LED à structure cœur-coquille pour l'émission UV. Il s'agit seulement d'une première étape, car la plupart des phases de réalisation de ces dispositifs UV-B peuvent être améliorées.

4.3. Limites des contacts EBID et de l'injection des trous sur le fonctionnement des dispositifs

Bien que la solution EBID pour le contact des fils ait permis les caractérisations électriques présentées dans ce chapitre, cette technique a des limitations importantes qui ne permettent pas vraiment de dévoiler tout le potentiel des structures cœurs-coquilles. De plus, comme on l'a montré avec les mesures EL sur des structures UV-A et UV-B, la partie p-AlGa_N de la structure LED n'est pas optimisée, ce qui pose plusieurs problèmes. Premièrement, comme le montre la Figure V-10(a), il a été constaté que les mesures d'EL présentaient une contribution des DAP, centrée autour de 3.3 eV, alors qu'elle n'est pas présente sur les spectres CL fait sur le même fil.

En raison de la grande différence de mobilité entre les électrons et les trous, dans les semiconducteurs nitrures, les électrons peuvent plus facilement franchir la zone active et atteindre le côté p. Ce problème est généralement résolu en plaçant entre la zone active et le p-AlGa_N, une couche avec une plus grande bande interdite afin de bloquer les électrons (couche appelé EBL pour « *Electron Blocking*

Layer »). Nos structures, n'ayant pas d'EBL, favorisent la recombinaison des porteurs dans la partie p de la jonction ce qui expliquerait la forte contribution des DAP sur les spectres d'EL.

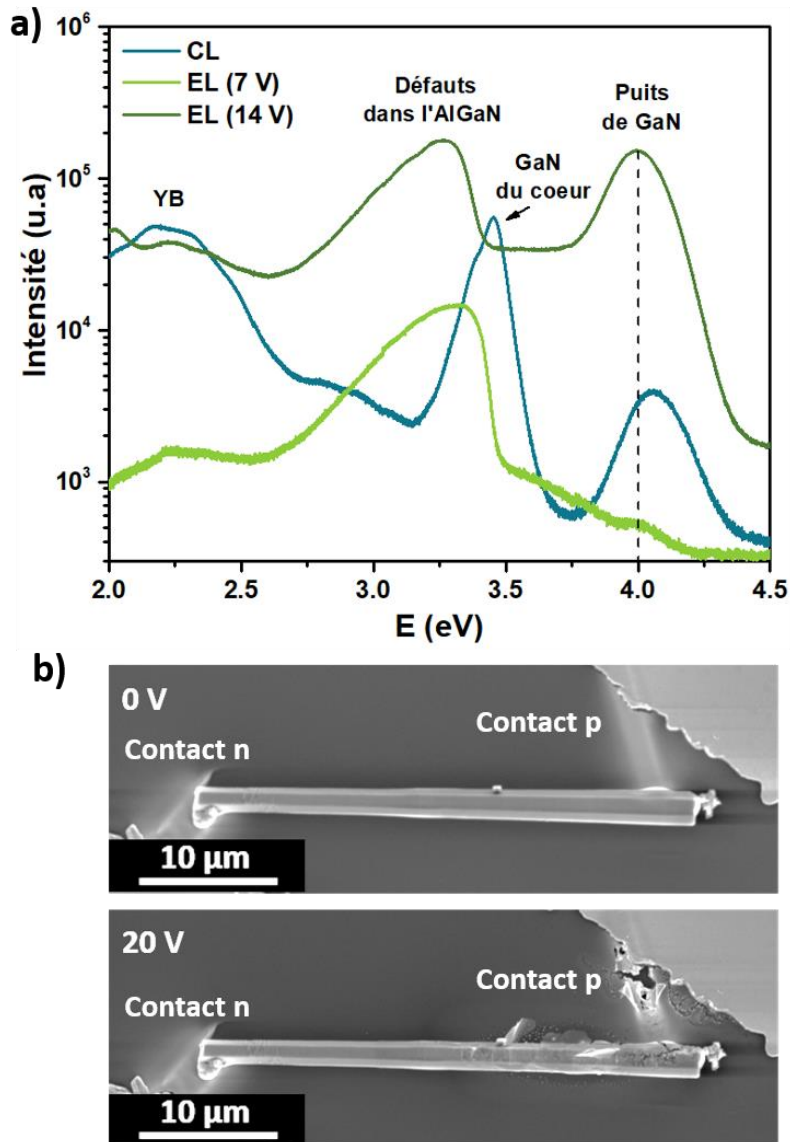


Figure V-10 : a) Spectres EL (vert) à 7 et 14 V et CL (bleu) d'un fil cœur-coquille, avec une hétérostructure 5x GaN (0.4 nm)/Al_{0.6}Ga_{0.4}N (3nm) au milieu de la jonction p-n GaN et Al_{0.3}Ga_{0.7}N (#T2778). b) Images SEM d'un fil contacté par EBID avant et après lui avoir appliqué une tension de crête de 20 V.

En ajoutant à cela le fait que le dopage p de l'AlGaIn est sûrement peu effectif, il est fort probable que la plus importante limitation soit alors l'injection des trous dans la région active. Ainsi, une forte tension est nécessaire pour qu'une partie des trous parviennent jusqu'à la partie active afin de rendre visible l'émission des puits quantiques. En effet, comme nous le voyons sur la Figure V-10(a), il est nécessaire de monter la tension jusqu'à 14 V pour voir clairement se dégager la contribution des puits quantiques à 4 eV. Cela pose également un autre problème : les dépôts tungstène étant très résistifs $\approx 1 \text{ k}\Omega$, une tension élevée sur le dispositif implique une forte accumulation de charges au niveau des

contacts qui peuvent, à cause de l'effet Joule, être fortement endommagés. Une illustration de ce phénomène est donnée en [Figure V-10\(b\)](#). Les pistes d'améliorations sont multiples. Concernant les contacts EBID très résistifs, une méthode plus optimale de dépôt par lithographie est en cours d'étude par Sylvain Finot, actuellement en thèse à l'Institut Néel. Par ailleurs, nous présentons dans la partie suivante, la croissance d'une dernière structure réalisée dans le but de favoriser l'injection des trous et surtout de limiter la formation des fissures.

4.4. Dernière stratégie pour favoriser l'injection des trous et réduire la formation de fissure

Le dernier dispositif pour l'UV-B a été développé en même temps que les deux autres structures, intégrant un et deux gradients d'AlGaN, déjà présentées dans la section précédente. Le recul n'était pas encore suffisant pour optimiser la coquille de p-AlGaN avec une EBL, ce qui est sûrement le paramètre le plus limitant dans le fonctionnement des dispositifs. Ainsi, la structure montrée sur la [Figure V-11\(a\)](#) n'est pas totalement optimisée pour l'injection des trous, mais présente des caractéristiques intéressantes. Premièrement, un troisième gradient d'AlGaN avec une composition en Al de 30 à 60 %, réalisé en 600 s et dopé n avec un flux de silane de $12 \text{ nmol}\cdot\text{min}^{-1}$ est ajouté du côté n de la jonction, juste avant la croissance de l'hétérostructure. L'ajout de ce gradient est censé favoriser une relaxation progressive de l'AlGaN pour limiter l'accumulation d'énergie élastique (jusqu'à $4 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$) qui donne lieu à la formation de fissure. De plus, le temps de croissance des barrières d' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ est réduit de 45 à 15 s dans le but de limiter les fissures, mais aussi pour favoriser l'injection des trous dans la partie active par effet tunnel. Ce dernier changement n'était probablement pas la meilleure amélioration possible, car la plus grande barrière de potentiel à franchir pour les trous est celle entre le p-GaN et la couche de p- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$, cette partie devra être revue dans les prochaines études. Néanmoins, la réduction du temps de croissance des barrières d'AlGaN de 1/3 a eu un autre effet qui n'était pas attendu. La [Figure V-11\(b\)](#) montre une image HR-TEM de l'hétérostructure 5x GaN (40 s)/ $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ (15 s) prise avec une inclinaison de 10° suivant la direction $[10\bar{1}0]$ par rapport à l'axe de zone $[11\bar{2}0]$. On constate sur cette image que l'épaisseur de toute l'hétérostructure avec les 5 périodes est de seulement $\approx 6.5 \text{ nm}$ avec des barrières d'AlGaN (contraste clair) et des puits de GaN (contraste foncé). La [Figure V-11\(c\)](#) montre le profil de contraste (intégré sur la zone sélectionnée sur la [Figure V-11\(b\)](#)) sur lequel nous pouvons mesurer une épaisseur de 0.55 nm pour les puits de GaN, qui correspond à l'épaisseur de deux plans atomiques dans la direction m . Il semble que nous avons affaire à une hétérostructure sous la forme de monocouches atomiques, qui se distingue du régime de type boîtes quantiques systématiquement observé pour un temps de croissance des puits $\leq 40 \text{ s}$. Il apparaît donc que la réduction d'épaisseur des barrières d'AlGaN permet la croissance du GaN en monocouches

plutôt qu'en quasi-boîtes quantiques. Les nouvelles informations apportées par cette observation permettent de mieux comprendre les mécanismes de croissance de l'hétérostructure GaN/AlGaN en plan m .

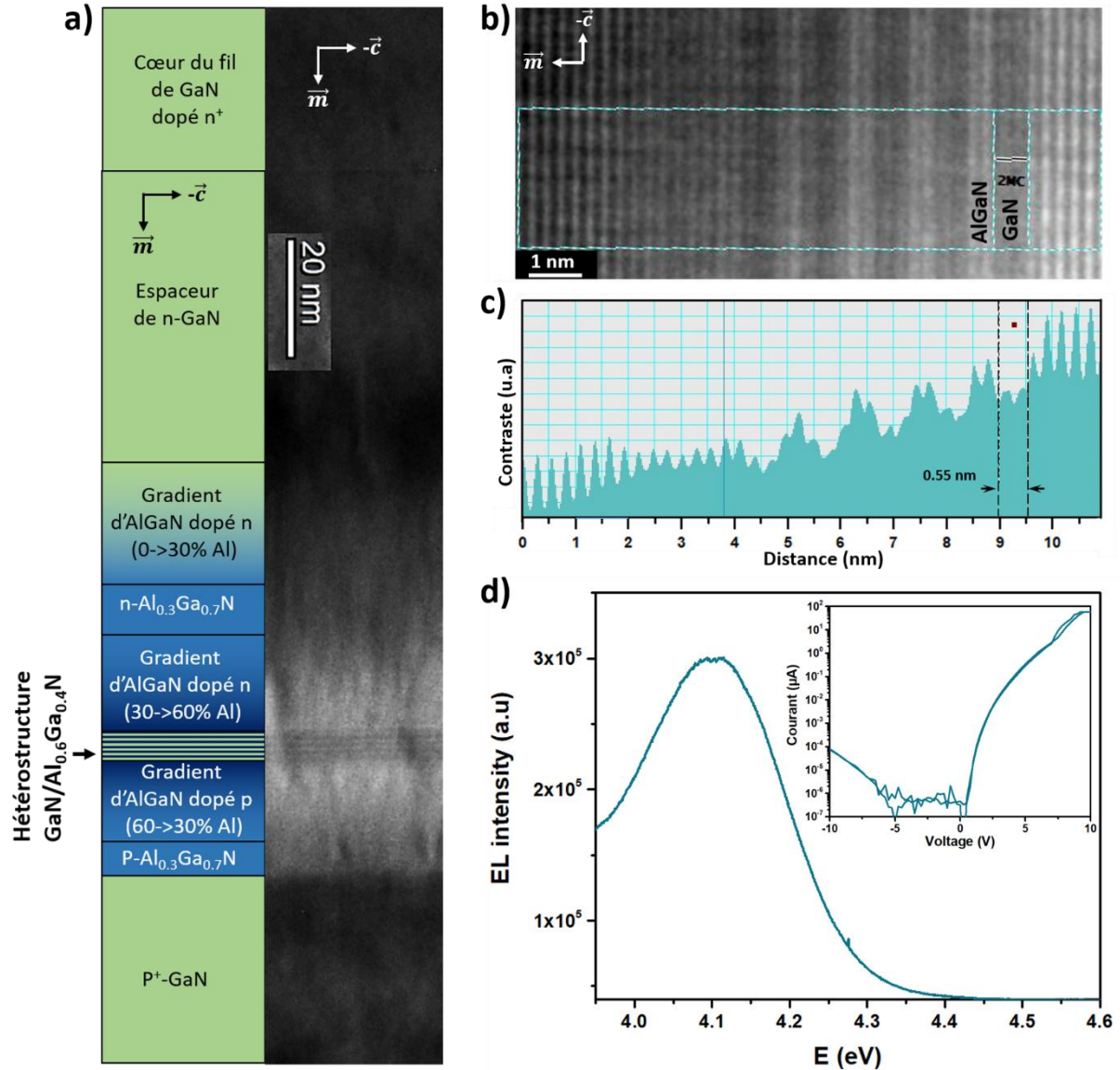


Figure V-11 : a) Schéma et image STEM HAADF de la troisième structure cœur-coquille pour l'émission dans l'UV-B (# T2780) avec une hétérostructure 5x GaN (40 s)/Al_{0.6}Ga_{0.4}N (15 s) dans une jonction p-n GaN/AlGaN, avec trois gradients d'AlGaN : 0-30% et 30-60% d'Al du côté n et un gradient d'AlGaN (60-30%) du côté p. b) Image HR-TEM avec résolution atomique centrée sur la zone active prise avec une inclinaison de 10° suivant la direction [10 $\bar{1}$ 0] par rapport à l'axe de zone [11 $\bar{2}$ 0]. c) Analyse des contrastes intégrés sur le rectangle bleu de l'image HR-TEM. d) Spectre d'EL des puits de GaN, obtenu en appliquant une tension de crête de 10 V sur un fil contacté par EBID. L'encart montre le profil I(V) mesuré sur ce même fil cœur-coquille.

Nous pensons que le régime de type boîtes quantiques de GaN est une conséquence de la relaxation des barrières d'Al_{0.6}Ga_{0.4}N, et qu'il serait en théorie possible de contourner ce régime si les barrières

se trouvent sous l'épaisseur critique et donc qu'elles n'imposent pas de contraintes sur les puits de GaN. D'autre part, nous avons constaté que l'ajout d'un troisième gradient en plus de la réduction d'épaisseur des barrières d'AlGaIn n'a pas permis de supprimer la formation des fissures puisque quelques fissures ont été observées pendant les caractérisations TEM faite sur cet échantillon. Il faut noter que la croissance du p-GaN recouvre les fissures, il qu'il est donc difficile de faire une étude quantitative de la densité de fissure. La [Figure V-11\(d\)](#) montre les caractérisations électriques faites sur un fil de cette croissance (trois gradients et hétérostructure à monocouches) contacté par EBID. Les mêmes difficultés que pour les autres dispositifs ont été rencontrées pendant les mesures d'EL à savoir la nécessité d'appliquer un fort voltage pour obtenir le signal des puits ultrafins de la zone active et la fragilité des contacts de tungstène. Néanmoins, une émission centrée à 302 nm est mesurée pour les puits soumis à une tension de 10 V. L'encart de la [Figure V-11\(d\)](#) présente la mesure I(V) de ce fil en valeur absolue et en échelle logarithmique. Elle montre que les courants de fuites sont sous la limite de détection à -5 V avec des valeurs de seulement 10^{-4} μ A à 10 V. De plus, en polarisation directe, un courant de 80 μ A est atteint à 9.4 V. Ce fil présente donc un comportement redresseur similaire à la structure UV-A, donc bien meilleur que celui des autres dispositifs pour l'UV-B. C'est donc un point très positif qui pourrait être lié à la transition du régime de type boîtes quantiques vers celui de monocouches. De plus, le passage d'un mode de croissance en quasi-boîte quantique à un régime de monocouches semble aussi permettre de réduire la longueur d'onde d'émission : dans notre cas précis, l'émission passe ici de 310 à 302 nm à température ambiante. Il serait même envisageable de diminuer encore le temps de croissance des puits à 20 s pour peut-être tendre vers une seule monocouche atomique de GaN,[\[149\]](#), [\[150\]](#) qui permettrait d'attendre des longueurs d'onde UV-C sub-250 nm, où des efficacités IQE jusqu'à 75% à 235 nm peuvent être obtenues.[\[151\]](#)

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les premières caractérisations électriques et les premières mesures d'électroluminescence sur nos structures GaN/AlGaIn en cœur-coquille. Pour cette étude, nous avons privilégié une technique de dépôt métallique rapide et facilement accessible pour contacter les fils : le dépôt localisé de tungstène par faisceau d'ion (IBID) ou d'électrons (EBID) avec un équipement FIB. La résistance des dépôts de tungstène est très dépendante des conditions IBID et EBID allant de 40 Ω pour un dépôt sous faisceau ionique (16 kV, 1.4 nA) à 1 k Ω pour le dépôt sous faisceau électronique (3 kV, 17 nA). Malgré la forte résistivité des contacts, c'est le dépôt EBID avec les conditions 3 kV, 17 nA qui est choisi pour éviter toute dégradation des fils par gravure ionique.

Le contact de fil unique étant validé, nous avons réalisé les premières mesures électriques I(V) sur des structures p-n en cœur-coquille sans zone active pour vérifier la conformité de la jonction p-n en

géométrie cœur-coquille. Les propriétés d'une jonction p-n de GaN et une jonction GaN et AlGaN ont été comparées. Ces mesures ont bien montré un comportement redresseur de diode, validant le fonctionnement des jonctions p-n et ont révélé la présence d'un chemin de conduction parallèle à la jonction. Nous pensons que ce chemin passe le long de la coquille de p-GaN et qu'il est lié à la croissance non sélective de l'Al(Ga)N sur la couche de passivation de SiN_x présente sur les flancs des microfils.

En utilisant une jonction GaN et AlGaN, un premier dispositif a été développé pour viser une émission dans l'UV-A, avec des puits GaN de 2.6 nm. Une électroluminescence a été démontrée à une longueur d'onde de 340 nm. De plus, les mesures EBIC faites sur le fil ont confirmé la présence de la jonction p-n sur toute la partie supérieure (u-GaN) du fil. Les mesures d'EL ont également révélé un fort signal de DAP, certainement lié à un mauvais dopage p de l'AlGaN et surtout une mauvaise injection de trous dans la zone active, exigeant des tensions élevées pour obtenir une émission significative des puits.

Par ailleurs, en réduisant le temps de croissance des puits et en augmentant la composition d'Al dans les barrières, plusieurs structures pour l'UV-B ont été réalisées et caractérisées électriquement. Nous avons pu constater une forte dégradation des propriétés électriques dues à la présence de fissures et à une injection des trous qui est loin d'être optimisée. Cependant, nous avons démontré une électroluminescence à 310 nm qui correspond à l'état de l'art pour des structures cœurs-coquilles GaN/AlGaN sur des microfils de GaN. De plus, la diminution de l'épaisseur des barrières d'AlGaN pour la dernière structure UV-B a permis de contourner le régime de type boîte quantique et les limitations qui y sont associées. Ainsi, une hétérostructure avec des barrières d'Al_{0.6}Ga_{0.4}N et des puits de GaN de seulement 2 monocouches d'épaisseurs a été réalisée donnant une électroluminescence à seulement 302 nm.

Toutes ces caractérisations électriques préliminaires ont permis d'identifier les limitations des premiers dispositifs et permettront la mise en place de futures optimisations comme :

- Une croissance prolongée de la partie n-GaN pour limiter les courants de fuites
- Le choix d'une technique de dépôts métallique plus fiable (lithographie)
- L'ajout d'une couche d'EBL et d'un gradient de p-AlGaN (30-0 %) pour favoriser l'injection des trous.
- Une réduction du temps de croissance des puits pour un dispositif à une monocouche de GaN pouvant émettre dans l'UV-C.

Ces tout premiers résultats d'électroluminescence dans la gamme UV-A/-B avec des structures LED cœurs-coquilles sont particulièrement encourageants, car ils vont au-delà de l'état de l'art. Ces études préliminaires ont permis de lancer une collaboration avec le C2N pour réaliser un dispositif de LED UV-

A flexible sur une assemblée de microfils. Ces résultats ouvrent également la perspective d'une électroluminescence jusqu'au domaine de l'UV-C avec la démonstration de monocouches de GaN dans l'AlGaN.

Conclusions et perspectives

Les LED UV réalisées à partir de semiconducteurs III-N en $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (avec $0 \leq x \leq 1$) sont d'excellentes candidates pour réaliser une émission optique dans les gammes UV-A, B et C afin de répondre à la demande croissante de sources UV efficaces et respectueuses de l'environnement, et à terme remplacer les lampes à mercure. Les travaux de recherche réalisés depuis plus de 20 ans sur les LED UV en géométrie planaire ont conduit à d'importantes optimisations qui malgré de nombreuses difficultés technologiques ont permis de démontrer la pertinence de cette l'approche LED. Ces études ont notamment permis d'identifier les principaux défis à surmonter ce qui a contribué à ouvrir cette thématique à d'autres systèmes comme les nano/microfils.

Dans ce contexte, les travaux réalisés pendant ce doctorat ont été dédiés au développement des diodes électroluminescentes UV avec une approche basée sur des microfils de GaN intégrant des hétérostructures GaN/AlGaN en géométrie cœur-coquille. Ce manuscrit a présenté les différentes étapes de réalisation de ces systèmes, allant de la croissance des hétérostructures GaN/AlGaN dans notre équipement MOVPE jusqu'à l'élaboration de dispositifs électroluminescents dans l'UV à partir fil unique.

Dans un premier temps, la motivation pour engager ces travaux de thèse s'est essentiellement appuyée sur le savoir-faire de l'équipe, qui travaille sur la croissance de microfils de GaN et les puits quantiques InGaN/GaN cœurs-coquilles pour les LED visibles depuis 15 ans. A partir de cette expertise, les premières études ont été dédiées à la croissance latérale des hétérostructures GaN/AlGaN sur les fils de GaN, qui ont permis de déterminer les conditions optimales pour la réalisation de ce type de croissance cœur-coquille intégrant l'alliage AlGaN. Par ailleurs, grâce aux observations TEM couplées à des mesures EDX faites sur des lames minces préparées par mes soins à l'aide d'un FIB, il a été possible de rendre compte de la qualité cristalline des hétérostructures GaN/AlGaN, d'évaluer les différentes vitesses de croissance sur les plans m , ainsi que d'estimer à 60 % la composition d'Al dans l'alliage d'AlGaN. Toutes ces étapes présentées dans les chapitres II et III ont conduit à la réalisation du premier objectif de cette thèse, à savoir la maîtrise de l'épitaxie d'hétérostructures GaN/AlGaN sur les facettes verticales des microfils de GaN.

Dans un second temps, l'émission UV par les puits quantiques GaN/AlGaN en géométrie cœur-coquille a été évaluée en combinant plusieurs caractérisations optiques. Les premières mesures de photoluminescence ont révélé une émission UV qui a été formellement attribuée aux puits quantiques en cœur-coquille par les deux expériences suivantes :

- Des mesures de cathodoluminescence à basse températures qui ont mis en évidence que cette émission UV provenait bien de la zone supérieure des fils correspondant à la croissance maîtrisée des puits quantiques GaN/Al_{0.6}Ga_{0.4}N.
- En vérifiant que la longueur d'onde de l'émission UV était bien contrôlable dans la gamme 350-290 nm pour une série d'échantillons avec des épaisseurs de puits variables sur le plan *m* allant de 4.3 à 0.7 nm.

De plus, une analyse des données expérimentales de l'énergie d'émission en fonction de l'épaisseur des puits appuyée par des simulations Nextnano ont confirmé l'absence d'effet Stark confiné quantique, comme cela était attendu pour des hétérostructures non polaires en plan-*m*. Pour aller plus loin, des mesures de photoluminescence en fonction de la température faites à faible puissance ont permis d'avoir une approximation de l'efficacité interne des structures cœurs-coquilles pour l'UV et de tracer son évolution en fonction de l'épaisseur des puits de GaN dans le système GaN/Al_{0.6}Ga_{0.4}N. Un ratio I_{10K}/I_{300K} maximum de 7 % est calculé pour des puits de 2.6 nm. Finalement, l'étude de l'évolution de l'énergie et des FWHM de l'émission des puits en fonction de la température a montré la présence de phénomène de localisation des porteurs pour les temps de croissance des puits de GaN les plus courts. Des mesures locales de cathodoluminescence ont confirmé ces phénomènes de localisation par un changement de mode de croissance qui va d'un régime de puits quantiques à un régime de quasi-boîtes quantiques. Les observations TEM de ces structures ont également montré ce changement de régime, car des couches de GaN non-continues sur l'Al_{0.6}Ga_{0.4}N en plan *m* ont pu être observées.

Dans un troisième temps, après avoir démontré le contrôle de l'émission des hétérostructures GaN/Al_{0.6}Ga_{0.4}N dans la gamme de longueur d'onde 350-290 nm, nous avons essayé de réduire encore la longueur d'onde d'émission pour viser l'UV-C à partir de :

- la réalisation des nouvelles hétérostructures en AlGaN/AlGaN *via* une collaboration avec le groupe du Pr. Peter Parbrook de l'Institut Tyndall en Irlande
- la croissance d'une nouvelle série d'hétérostructures GaN/Al_{0.6}Ga_{0.4}N en réduisant encore l'épaisseur des puits de GaN.

Dans ces deux approches, l'augmentation des contraintes élastiques dans la coquille, causée par les hétérostructures riches en Al, favorise une relaxation sous la forme de microfissures. La formation de fissures dans les systèmes à base d'Al(Ga)N est bien documentée dans la littérature pour la géométrie planaire, cependant, elle n'avait jamais été étudiée dans le cas de la géométrie cœur-coquille sur des microfils de GaN. Cela étant, nous avons fait le choix de mener cette étude (chapitre IV) sur une série d'échantillons avec des hétérostructures GaN/Al_{0.6}Ga_{0.4}N et des puits GaN d'épaisseur variable jusqu'à

des épaisseurs ultrafines, correspondant à des temps croissance allant de 120 à seulement 10 s. En se basant sur la théorie de l'élasticité, nous avons considéré le cœur du fil comme un substrat massif et calculé la densité d'énergie élastique surfacique d'une couche d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ contrainte par du GaN en plan m . Pour simplifier les calculs, nous avons considéré l'hétérostructure GaN/ $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ comme une couche unique d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ avec une teneur moyenne en Al. Nous avons confirmé l'existence d'un critère important pour obtenir des structures cœur-coquille sans fissures : il s'agit d'un seuil empirique d'énergie élastique par unité de surface qui avait déjà été estimé à 4 J.m^{-2} pour des structures planaires d'orientation c et dont nous avons ici démontré la pertinence pour les plans m . Ainsi, pour respecter cette limite, une réduction de l'épaisseur des barrières d'AlGaN de 5 à 3 nm a permis la suppression complète des fissures. Par ailleurs, nous avons observé que la présence de fissures avait une incidence négative sur l'émission des puits et donc que leur suppression améliorerait les propriétés optiques de nos systèmes. De plus, la réduction d'épaisseur des barrières d' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ a aussi été appliquée dans une structure cœur-coquille intégrant un gradient et une couche d' $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$. Ceci a permis, pour un temps de croissance des puits correspondant au régime de quasi-boîte quantique, de décaler la longueur d'onde d'émission jusqu'à la limite entre l'UV-B et l'UV-C, soit $\approx 280 \text{ nm}$.

La dernière partie de ces travaux de thèse a été dédiée aux études préliminaires des propriétés électriques des hétérostructures GaN/ $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ insérées dans une jonction p-n en géométrie cœur-coquille. Pour cette étude, des électrodes métalliques en tungstène sur des fils uniques ont été déposées localement par EBID dans un FIB, permettant de les contacter rapidement sans étape de lithographie. Deux jonctions p-n GaN et GaN/AlGaN cœurs-coquilles sans puits GaN/AlGaN ont été réalisées en utilisant du Mg pour le dopage p. Des mesures électriques $I(V)$ ont pu être réalisées sur ces structures sans zone active et ont confirmé le comportement redresseur des deux jonctions p-n. Ces mesures ont aussi montré que l'utilisation d'AlGaN induit des courants de fuite liés à des chemins de conduction parallèles à la jonction p-n. Un premier dispositif a été développé avec des puits de GaN de 2.6 nm et des barrières d' $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ de 3 nm pour viser une émission dans l'UV-A et a effectivement permis d'obtenir une électroluminescence à 340 nm. Des mesures EBIC ont bien confirmé la présence de la jonction p-n sur toute la partie supérieure (u-GaN) du fil. Par la suite, nous avons fait plusieurs essais de dispositifs UV-B en réduisant l'épaisseur des puits et en augmentant la composition d'Al dans les barrières et avons pu constater une forte dégradation des propriétés électriques probablement due à la présence de fissures et à une injection des trous qui n'est pas encore optimisée. En effet, les mesures d'EL ont révélé un fort signal provenant des DAP, certainement lié à un mauvais dopage p de l'AlGaN et surtout une mauvaise injection de trous dans la zone active, exigeant des tensions élevées pour obtenir une émission significative des puits. Cependant, nous avons pu démontrer une électroluminescence à 310 nm, ce qui au niveau de l'état de l'art en termes de longueur d'onde (318

nm) pour des structures cœurs-coquilles GaN/AlGaN sur des microfils de GaN. Enfin, un dernier dispositif UV-B fait en divisant par trois le temps de croissance des barrières d'AlGaN a permis de contourner le régime de quasi-boîtes quantiques et d'obtenir la croissance de puits ultrafins sous la forme de monocouches. Ainsi, une hétérostructure avec des barrières d' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ et des puits de GaN de seulement 2 monocouches d'épaisseurs a été réalisée qui a permis d'obtenir une électroluminescence à seulement 302 nm allant au-delà de l'état de l'art. Cette dernière étude est allée au-delà de nos espérances et a permis de prendre conscience de nouvelles améliorations pouvant être apportées aux dispositifs pour les rendre plus performants.

Ce travail de thèse ouvre des perspectives et engage à poursuivre les efforts. Le nouveau savoir-faire acquis sur les hétérostructures cœur-coquille GaN/AlGaN le plan m sur les microfils de GaN pourra être mis en œuvre pour démarrer de nouvelles expérimentations pour le développement de dispositifs UV. Que cela concerne la croissance d'une coquille riche en Al sans fissures jusqu'à l'élaboration des dispositifs, il y a de nombreuses pistes d'optimisations possibles.

Concernant les perspectives sur la réalisation de dispositifs LED UV à microfils, nous pouvons citer les axes d'amélioration suivants :

- Les propriétés électriques des structures cœur-coquilles peuvent être nettement améliorées, notamment par l'ajout d'une couche EBL pour une meilleure injection des trous. De plus, le niveau de dopage p de l'AlGaN n'a pas encore été caractérisé dans notre système. Des études plus approfondies (par exemple en réalisant des mesures CL en mode EBIC) pourraient être mise en place pour caractériser la partie p-AlGaN dans l'objectif d'augmenter le niveau de dopage.
- La réalisation de nouveaux contacts avec un procédé plus fiable et robuste que l'EBID avec des matériaux moins résistifs et plus adaptés pour les contacts des parties n et p des dispositifs. Des étapes de dépôt de contacts Ni/Au réalisé par lithographie sont déjà à un stade avancé grâce au travail de Sylvain Finot, actuellement en thèse à l'Institut Néel.

Par ailleurs, nous pouvons mentionner qu'une collaboration est en cours avec M. Tchernycheva du C2N (Paris-Saclay) pour la réalisation d'une LED UV flexible avec une assemblée de microfils intégrant la structure cœur-coquille UV-A présentée dans le chapitre V. Cette équipe du C2N est reconnue pour son expertise de fabrication de dispositifs flexibles à nanofils.

Concernant les perspectives pour atteindre l'UV-C, le remplacement des barrières d' $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ par de l'AlN et la croissance du GaN en monocouche devraient permettre de réduire significativement les

longueurs d'ondes des hétérostructures cœurs-coquilles. L'approche en monocouches de GaN est particulièrement prometteuse, car elle permettrait une émission dans l'UV-C avec des grandes efficacités.[151] Dans un système à monocouche GaN/AlN, le nombre de monocouches de GaN détermine la longueur d'onde d'émission : 275, 250 et 225 nm en passant de 3 à 2, puis à 1 seule monocouche.[149] Le dernier résultat sur l'hétérostructure GaN/Al_{0,6}Ga_{0,4}N avec seulement 2 monocouches de GaN, présentés au Chapitre V est un premier jalon pour espérer développer des systèmes cœurs-coquilles à monocouches. Cependant, l'état de contrainte de la coquille sera encore plus critique avec ce type de système. Il conviendra donc de vérifier si l'ajout d'un gradient d'AlGaN est nécessaire entre le fil GaN et la région active. Des mesures de diffraction des rayons X (XRD) seraient certainement très utiles pour quantifier l'état de contrainte dans la zone active et quantifier les relaxations et l'apparition de défauts. Mais ces mesures sont difficiles à mettre en place sur des fils, compte tenu de la géométrie cœur-coquille (les premières tentatives de caractérisation XRD n'ont malheureusement pas permis pour l'instant d'identifier clairement les pics de diffractions des puits GaN/Al_{0,6}Ga_{0,4}N).

Pour éviter la formation de fissures et la réabsorption d'UV par le GaN, nous pouvons envisager la réalisation de réseaux organisés de microfils d'AlN par lithographie/gravure d'un substrat AlN/saphir, qui serviraient de supports pour la croissance cœur-coquille d'une région active émettant dans l'UV-C. Cette approche nécessite une bonne maîtrise de la gravure de l'AlN et la reconstruction des surfaces *m* par gravure chimique ou par recroissance.

À partir des résultats de la thèse et des perspectives proposées, la réalisation de sources UV-C avec des microfils en structure cœur-coquille semble accessible, ce qui pourrait ouvrir la voie vers la fabrication de dispositifs à microfils sensibles dans l'UV-C.

Annexes

Paramètres des matériaux GaN et AlN, utilisés pour les modélisations nextnano³ :

Parameters		GaN	AlN
Lattice constants, nm	a	0.31892	0.3112
	c	0.51850	0.4982
Spontaneous polarization, Cm ⁻²		-0.029	-0.081
Piezoelectric constants, Cm ⁻²	e_{13}	-0.49	-0.60
	e_{33}	0.73	1.46
Elastic constants, GPa	C_{11}	390	396
	C_{12}	145	140
	C_{13}	106	108
	C_{33}	398	373
Dielectric constant		10	8.5
Luttinger parameters	A_1	-5.947	-3.991
	A_2	-0.528	-0.311
	A_3	5.414	3.671
	A_4	-2.512	-1.147
	A_5	-2.510	-1.329
	A_6	-3.202	-1.952
	A_7	0	0
	E_p^{\parallel} [eV]	14	17.3
E_p^{\perp} [eV]	14	16.3	
Deformation potentials, eV	a_{c1}	-4.6	-4.5
	a_{c2}	-4.6	-4.5
	D_1	-1.70	-2.89
	D_2	6.30	4.89
	D_3	8.00	7.78
	D_4	-4.00	-3.89
	D_5	-4.00	-3.34
D_6	-5.66	-3.94	
Band offset, eV		1.8	

Communications scientifiques

Publications

Role of Underlayer for Efficient Core–Shell InGaN QWs Grown on m-plane GaN Wire Sidewalls

Akanksha Kapoor, Sylvain Finot, [Vincent Grenier](#), Eric Robin, Catherine Bougerol, Joel Bleuse, Gwénolé Jacopin, Joël Eymery, and Christophe Durand. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020** 12 (16), 19092-19101. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b19314>

UV Emission from GaN Wires with m-Plane Core–Shell GaN/AlGaIn Multiple Quantum Wells

[Vincent Grenier](#), Sylvain Finot, Gwénolé Jacopin, Catherine Bougerol, Eric Robin, Nicolas Mollard, Bruno Gayral, Eva Monroy, Joël Eymery, and Christophe Durand. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020** 12 (39), 44007-44016. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c08765>

Carrier dynamics near a crack in GaN microwires with AlGaIn multiple quantum wells

Sylvain Finot, [Vincent Grenier](#), Vitaly Zubialevich, Catherine Bougerol, Pietro Pampili, Joël Eymery, Peter J. Parbrook, Christophe Durand, and Gwénolé Jacopin. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 117, no. 22, **2020**. <https://doi.org/10.1063/5.0023545>

Solubility Limit of Ge Dopants in AlGaIn: A Chemical and Microstructural Investigation Down to the Nanoscale

Catherine Bougerol, Eric Robin, Enrico Di Russo, Edith Bellet-Amalric, [Vincent Grenier](#), Akhil Ajay, Lorenzo Rigutti, and Eva Monroy. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2021** 13 (3), 4165-4173. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c19174>

AlGaIn/GaN asymmetric graded-index separate confinement heterostructures designed for electron-beam pumped UV lasers

Sergi Cuesta, Yoann Curé, Fabrice Donatini, Lou Denaix, Edith Bellet-Amalric, Catherine Bougerol, [Vincent Grenier](#), Quang-Minh Thai, Gilles Nogues, Stephen T. Purcell, Le Si Dang, and Eva Monroy. *Opt. Express* **29**, 13084-13093 (2021). <https://doi.org/10.1364/OE.424027>

Dual-Color Emission from Monolithic m-Plane Core–Shell InGaIn/GaN Quantum Wells

Akanksha Kapoor, [Vincent Grenier](#), Eric Robin, Catherine Bougerol, Gwénolé Jacopin, Bruno Gayral, Maria Tchernycheva, Joël Eymery, Christophe Durand. *Adv. Photonics Res.*, (2021). <https://doi.org/10.1002/adpr.202000148>

Toward Crack-Free Core–Shell GaN/AlGaIn Quantum Wells

[Vincent Grenier](#), Sylvain Finot, Bruno Gayral, Catherine Bougerol, Gwénolé Jacopin, Joël Eymery, and Christophe Durand. *Crystal Growth & Design* **2021** 21 (11), 6504-6511. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00943>

Conférences

Juin 2019, EW MOVPE, Vilnius, Lituanie. (Poster) MOVPE GaN Wires with *m*-plane Core-Shell GaN/AlGaN MQWs for UV Emission

Vincent Grenier, Nicolas Mollard, Catherine Bourgerol, Bruno Gayral, Joel Eymery, Christophe Durand

Juillet 2019, GDR PULSE, Clermont-Ferrand, France. (Orale) MOVPE GaN Wires with *m*-plane Core-Shell GaN/AlGaN MQWs for UV Emission

Vincent Grenier, Gwénoél Jacopin, Catherine Bourgerol, Nicolas Mollard, Bruno Gayral, Joel Eymery, Christophe Durand

Novembre 2019, J2N, Ecully, France. (Orale) Sub-300 nm UV wire emission from *m*-plane GaN/AlGaN core-shell multiple quantum wells

Vincent Grenier, Gwénoél Jacopin, Catherine Bourgerol, Nicolas Mollard, Bruno Gayral, Joel Eymery, Christophe Durand

Références

- [1] Y. Takafumi and S.-K. Hong, *Oxide and Nitride Semiconductors*. 2009.
- [2] G. Naresh-Kumar, J. Bruckbauer, A. Winkelmann, X. Yu, B. Hourahine, P. R. Edwards, T. Wang, C. Trager-Cowan and R. W. Martin, Determining GaN Nanowire Polarity and its Influence on Light Emission in the Scanning Electron Microscope, *Nano Lett.*, vol. 19, no. 6, pp. 3863–3870, 2019, doi: 10.1021/acs.nanolett.9b01054.
- [3] F. Liu, R. Collazo, S. Mita, Z. Sitar, G. Duscher, and S. J. Pennycook, The mechanism for polarity inversion of GaN via a thin AlN layer: Direct experimental evidence, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 20, 2007, doi: 10.1063/1.2815748.
- [4] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, Band parameters for nitrogen-containing semiconductors, *J. Appl. Phys.*, no. 94, p. 3675, 2003, doi: 10.1063/1.1600519.
- [5] J.-P. Deville and M. Hanbücken, *Stress and Strain in Epitaxy: Theoretical Concepts, Measurements and Applications*. 2001.
- [6] M. Leroux *et al.*, Quantum confined Stark effect due to built-in internal polarization fields in (Al,Ga)N/GaN quantum wells, *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 20, 1998, doi : 10.1103/PhysRevB.58.R13371.
- [7] B. Gil, *Physics of Wurtzite Nitrides and Oxides. Passport to Devices*. 2014.
- [8] A. Kobayashi, O. F. Sankey, S. M. Volz, and J. D. Dow, Semiempirical tight-binding band structures of wurtzite semiconductors: AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO, *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 2, 1983, doi: 10.1103/PhysRevB.28.935.
- [9] S. Bloom, G. Harbeke, E. Meier, and I. B. Ortenburger, Band Structure and Reflectivity of GaN, *Phys. status solidi*, 66, 161, 1974, doi: 10.1002/pssb.2220660117.
- [10] M. Suzuki, T. Uenoyama, and A. Yanase, First-principles calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN, *Phys. Rev. B*, vol. 52, no. 11, 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.52.8132.
- [11] S. R. Lee, A. F. Wright, M. H. Crawford, G. A. Peterson, J. Han, and R. M. Biefeld, The band-gap bowing of AlGaIn alloys, *Appl. Phys. Lett.*, 74, 3344, 1999, pp. 10–13, 2003, doi: 10.1063/1.123339.
- [12] Y. Li, Y. Lu, H. Shen, M. Wraback, M. G. Brown, M. Schurman, L. Koszi, and R. A. Stall, Temperature dependence of energy gap in GaN thin film studied by thermomodulation, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 18, pp. 2458–2460, 1997, doi: 10.1063/1.118855.
- [13] M. Kneissl, T. Y. Seong, J. Han, and H. Amano, The emergence and prospects of deep-ultraviolet light-emitting diode technologies, *Nature Photonics*, vol. 13, no. 4, pp. 233–244, 2019, doi: 10.1038/s41566-019-0359-9.
- [14] C. Decker, Special Review: The Use of Irradiation in UV Polymerization, *Polym. Int.* 45, pp. 133-141, 1998, doi: [10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199802\)45:2<133::AID-PI969>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199802)45:2<133::AID-PI969>3.0.CO;2-F).
- [15] K. C. Anyaogu, A. A. Ermoshkin, D. C. Neckers, A. Mejiritski, O. Grinevich, and A. V. Fedorov, Performance of the Light Emitting Diodes Versus Conventional Light Sources in the UV Light Cured Formulations, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 105, no. 2, pp. 803–808, 2007, doi: 10.1002/app.26313.

- [16] P. E. and Hockberger, A history of ultraviolet photobiology for humans, animals and microorganisms, *Photochem. Photobiol.*, vol. 76, pp. 561–579, 2002, doi: 10.1562/0031-8655(2002)0760561AHOUPF2.0.CO2.
- [17] M. Schreiner, J. Mar Tí Nez-Abaigar, J. Glaab, and M. Jansen, UV-B Induced Secondary Plant Metabolites Potential benefits for plant and human health, vol. 9, no. 2, pp. 34–37 2014, doi: 10.1002/opph.201400048.
- [18] M. Shur, M. Shatalov, A. Dobrinsky, and R. Gaska, Deep ultraviolet light-emitting diodes, *Springer Series in Materials Science*, vol. 156, no. 1. pp. 83–120, 2012, doi: 10.1007/978-3-642-23521-4_3.
- [19] C. J. Zollner, S. P. DenBaars, J. Speck, and S. Nakamura, Germicidal ultraviolet LEDs: a review of applications and semiconductor technologies, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 12, 2021, doi: 10.1088/1361-6641/ac27e7.
- [20] M. Buonanno, B. Ponnaiya, D. Welch, M. Stanislauskas, G. Randers-Pehrson, L. Smilenov, F. D. Lowy, D. M. Owens and D. J. Brenner, Germicidal efficacy and mammalian skin safety of 222-nm UV light, *Radiat. Res.*, vol. 187, no. 4, pp. 483–491, 2017, doi: 10.1667/RR0010CC.1.
- [21] F. Mehnke, M. Guttman, J. Enslin, C. Kuhn, C. Reich, J. Jordan, S. Kapanke, A. Knauer, M. Lapeyrade, U. Zeimer, H. Krüger, M. Rabe, S. Einfeldt, T. Wernicke, H. Ewald, M. Weyers and M. Kneissl, Gas sensing of nitrogen oxide utilizing spectrally pure deep UV LEDs, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 23, no. 2, pp. 29–36, 2017, doi: 10.1109/JSTQE.2016.2597541.
- [22] W. Hahn, J.-M. Lentali, P. Polovodov, N. Young, S. Nakamura, J. S. Speck, C. Weisbuch, M. Filoche, Y.-R. Wu, M. Piccardo, F. Maroun, L. Martinelli, Y. Lassailly, and J. Peretti, Evidence of nanoscale Anderson localization induced by intrinsic compositional disorder in InGaN/GaN quantum wells by scanning tunneling luminescence spectroscopy, *Phys. Rev. B*, vol. 98, p. 045305, Jul. 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.98.045305.
- [23] H. Hu, B. Tang, H. Wan, H. Sun, S. Zhou, J. Dai, C. Chen, S. Liu, L. Jay Guo, Boosted ultraviolet electroluminescence of InGaN/AlGaIn quantum structures grown on high-index contrast patterned sapphire with silica array, *Nano Energy*, vol. 69, p. 104427, 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.104427.
- [24] T. Takano, T. Mino, J. Sakai, N. Noguchi, K. Tsubaki, and H. Hirayama, Deep-ultraviolet light-emitting diodes with external quantum efficiency higher than 20% at 275 nm achieved by improving light-extraction efficiency, *Appl. Phys. Express*, vol. 10, p. 031002, 2017, doi: 10.7567/APEX.10.031002.
- [25] K. B. Nam, M. L. Nakarmi, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, Mg acceptor level in AlN probed by deep ultraviolet photoluminescence, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 5, pp. 878–880, 2003, doi: 10.1063/1.1594833.
- [26] J. Yan, J. Wang, Y. Zhang, P. Cong, L. Sun, Y. Tian, C. Zhao and J. Li, AlGaIn-based deep-ultraviolet light-emitting diodes grown on high-quality AlN template using MOVPE, *J. Cryst. Growth*, vol. 414, pp. 254–257, 2015, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2014.10.015.
- [27] M. A.I Khan, N. Maeda, M. Jo, Y. Akamatsu, R. Tanabe, Y. Yamadab and H. Hirayama, 13 mW operation of a 295–310 nm AlGaIn UV-B LED with a p-AlGaIn transparent contact layer for real world applications, *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, no. 1, pp. 143–152, 2019, doi: 10.1039/C8TC03825B.

- [28] T. Nishida, T. Ban, and N. Kobayashi, 340–350 nm GaN-free UV-LEDs, *PSS(a)*, vol. 200, no. 106–109, 2003, doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.200303411>.
- [29] F. Mehnke, T. Wernicke, H. Pingel, C. Kuhn, C. Reich, V. Kueller, A. Knauer, M. Lapeyrade, M. Weyers, and M. Kneissl, Highly conductive n-Al_xGa_{1-x}N layers with aluminum mole fractions above 80%, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 21, Nov. 2013, doi: 10.1063/1.4833247.
- [30] T. T. Mnatsakanov, M. E. Levinshtein, L. I. Pomortseva, S. N. Yurkov, G. S. Simin, and M. A. Khan, Carrier mobility model for GaN, *Solid. State. Electron.*, vol. 47, no. 1, pp. 111–115, 2003, doi: 10.1016/S0038-1101(02)00256-3.
- [31] M.-H. Kim, M. F. Schubert, Q. Dai, J. K. Kim, E. F. Schubert, J. Piprek and Y. Park, Origin of efficiency droop in GaN-based light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 18, 2007, doi: 10.1063/1.2800290.
- [32] K. Ebata, J. Nishinaka, Y. Taniyasu, and K. Kumakura, High hole concentration in Mg-doped AlN/AlGa_N superlattices with high Al content, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 57, 04FH09, 2018, doi: 10.7567/JJAP.57.04FH09
- [33] J. Yun and H. Hirayama, Investigation of the light-extraction efficiency in 280 nm AlGa_N-based light-emitting diodes having a highly transparent p-AlGa_N layer, *J. Appl. Phys.*, vol. 121, no. 1, 2017, doi: 10.1063/1.4973493.
- [34] K. Kishino and S. Ishizawa, Selective-area growth of GaN nanocolumns on Si(111) substrates for application to nanocolumn emitters with systematic analysis of dislocation filtering effect of nanocolumns, *Nanotechnology*, vol. 26, no. 22, 2015, doi: 10.1088/0957-4484/26/22/225602.
- [35] P. M. Coulon, B. Alloing, V. Brändli, P. Vennéguès, M. Leroux, and J. Zúñiga-Pérez, Dislocation filtering and polarity in the selective area growth of GaN nanowires by continuous-flow metal organic vapor phase epitaxy, *Appl. Phys. Express*, vol. 9, no. 1, 2016, doi: 10.7567/APEX.9.015502.
- [36] S. Zhao, M. Djavid, and Z. Mi, Surface Emitting, High Efficiency Near-Vacuum Ultraviolet Light Source with Aluminum Nitride Nanowires Monolithically Grown on Silicon, *Nano Lett.*, vol. 15, no. 10, pp. 7006–7009, 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b03040.
- [37] A. Kapoor, Core-shell InGa_N / Ga_N wire for Flexible LEDs, Université Grenoble Alpes, 2020, HAL Id : tel-02908238.
- [38] X. Dai, A. Messanvi, H. Zhang, C. Durand, J. Eymery, C. Bougerol, F.H. Julien and M. Tchernycheva, Flexible Light-Emitting Diodes Based on Vertical Nitride Nanowires, *Nano Lett.*, vol. 15, pp. 6958–6964, 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b02900.
- [39] Zhao, Lu, Hai, and Yin, AlGa_N Nanowires for Ultraviolet Light-Emitting: Recent Progress, Challenges, and Prospects, *Micromachines*, vol. 11, no. 125, 2020, doi: 10.3390/mi11020125.
- [40] A. Kikuchi, M. Kawai, M. Tada, and K. Kishino, InGa_N/Ga_N multiple quantum disk nanocolumn light-emitting diodes grown on (111) Si substrate, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.*, vol. 43, no. 12 A, 2004, doi: 10.1143/JJAP.43.L1524.
- [41] J. L. Pau, J. Pereiro, C. Rivera, E. Muñoz, and E. Calleja, Plasma-assisted molecular beam epitaxy of nitride-based photodetectors for UV and visible applications, *J. Cryst. Growth*, vol. 278, no. 1–4, pp. 718–722, 2005, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2004.12.153.
- [42] I. Dimkou, A. Harikumar, F. Donatini, J. Lähnemann, M. I. den Hertog, C. Bougerol, E. Bellet-Amalric, N. Mollard, A. Ajay, G. Ledoux, Assessment of AlGa_N/AlN superlattices on Ga_N

- nanowires as active region of electron-pumped ultraviolet sources, *Nanotechnology*, vol. 31, 2020, doi: 10.1088/1361-6528/ab704d.
- [43] S. Zhao, S. Y. Woo, S. M. Sadaf, Y. Wu, A. Pofelski, D. A. Laleyan, R. T. Rashid, Y. Wang, G. A. Botton, and Z. Mi, Molecular beam epitaxy growth of Al-rich AlGa_N nanowires for deep ultraviolet optoelectronics, *APL Mater.*, vol. 4, 2016, doi: 10.1063/1.4961680.
- [44] S. M. Sadaf, S. Zhao, Y. Wu, Y.-H. Ra, X. Liu, S. Vanka, and Z. Mi, An AlGa_N Core-Shell Tunnel Junction Nanowire Light-Emitting Diode Operating in the Ultraviolet-C Band, *Nano Lett.*, vol. 17, no. 2, pp. 1212–1218, 2017, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b05002.
- [45] A. T. M. G. Sarwar, B. J. May, J. I. Deitz, T. J. Grassman, D. W. McComb, and R. C. Myers, Tunnel junction enhanced nanowire ultraviolet light emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 10, 2015, doi: 10.1063/1.4930593.
- [46] S. Zhao, A. T. Connie, M. H. T. Dastjerdi, X. H. Kong, Q. Wang, M. Djavid, S. Sadaf, X. D. Liu, I. Shih, H. Guo and Z. Mi, Aluminum nitride nanowire light emitting diodes: Breaking the fundamental bottleneck of deep ultraviolet light sources, *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 8332, 2015, doi: 10.1038/srep08332.
- [47] Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto, An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres, *Nature*, vol. 441, no. 7091, pp. 325–328, 2006, doi: 10.1038/nature04760.
- [48] A. M. Siladie, G. Jacopin, A. Cros, N. Garro, E. Robin, D. Caliste, P. Pochet, F. Donatini, J. Pernot, and B. Daudin, Mg and In Codoped p-type AlN Nanowires for pn Junction Realization, *Nano Lett.*, vol. 19, no. 12, pp. 8357–8364, 2019, doi: 10.1021/acs.nanolett.9b01394.
- [49] J. Kim, U. Choi, J. Pyeon, B. So, and O. Nam, Deep-Ultraviolet AlGa_N/AlN Core-Shell Multiple Quantum Wells on AlN Nanorods via Lithography-Free Method, *Sci. Rep.*, vol. 8, 2018, doi: 10.1038/s41598-017-19047-6.
- [50] P. Lefebvre, B. Gil, J. Allègre, H. Mathieu, N. Grandjean, M. Leroux, J. Massies and P. Bigenwald, Quantum-confined Stark effect and recombination dynamics of spatially indirect excitons in MBE-grown GaN-AlGa_N quantum wells, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, vol. 4, pp. 375–380, 1999, doi: <https://doi.org/10.1557/S1092578300002751>.
- [51] P. M. Coulon, G. Kusch, E. D. Le Boulbar, P. Chausse, C. Bryce, R. W. Martin, and P. A. Shields, Hybrid Top-Down/Bottom-Up Fabrication of Regular Arrays of AlN Nanorods for Deep-UV Core-Shell LEDs, *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 255, 2018, doi: 10.1002/pssb.201700445.
- [52] Y. Tian, J. Yan, Y. Zhang, Y. Zhang, X. Chen, Y. Guo, J. Wanga, and J. Li, Formation and characteristics of AlGa_N-based three-dimensional hexagonal nanopyramid semi-polar multiple quantum wells, *Nanoscale*, vol. 8, no. 21, pp. 11012–11018, 2016, doi: 10.1039/c5nr09056c.
- [53] M. Conroy, V. Z. Zubialevich, H. Li, N. Petkov, S. O’Donoghue, J. D. Holmes, and P. J. Parbrook, Ultra-High-Density Arrays of Defect-Free AlN Nanorods: A ‘space-Filling’ Approach, *ACS Nano*, vol. 10, no. 2, pp. 1988–1994, 2016, doi: 10.1021/acsnano.5b06062.
- [54] R. Armstrong, P. M. Coulon, P. Bozinakis, R. W. Martin, and P. A. Shields, Creation of regular arrays of faceted AlN nanostructures via a combined top-down, bottom-up approach, *J. Cryst. Growth*, vol. 548, 2020, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2020.125824.
- [55] P. M. Coulon, G. Kusch, R. W. Martin, and P. A. Shields, Deep UV Emission from Highly Ordered AlGa_N/AlN Core-Shell Nanorods, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 39, pp. 33441–33449, 2018, doi: 10.1021/acsmi.8b10605.

- [56] F. Qian, M. Brewster, S. K. Lim, Y. Ling, C. Greene, O. Laboutin, J. W. Johnson, S. Gradečak, Y. Cao, and Y. Li, Controlled synthesis of AlN/GaN multiple quantum well nanowire structures and their optical properties, *Nano Lett.*, vol. 12, no. 6, pp. 3344–3350, 2012, doi: 10.1021/nl301690e.
- [57] C. Durand, C. Bougerol, J.-F. Carlin, G. Rossbach, F. Godel, J. Eymery, P.-H. Jouneau, A. Mukhtarova, R. Butté, and N. Grandjean, M-Plane GaN/InAlN Multiple Quantum Wells in Core-Shell Wire Structure for UV Emission, *ACS Photonics*, vol. 1, p. 38–46, 2014, doi: 10.1021/ph400031x.
- [58] M. D. Brubaker, K. L. Genter, A. Roshko, P. T. Blanchard, B. T. Spann, T. E. Harvey and K. A. Bertness, UV LEDs based on p-i-n core-shell AlGaIn/GaN nanowire heterostructures grown by N-polar selective area epitaxy, *Nanotechnology*, vol. 30, 2019, doi: 10.1088/1361-6528/ab07ed.
- [59] Y. H. Ra, S. Kang, and C. R. Lee, Ultraviolet Light-Emitting Diode Using Nonpolar AlGaIn Core–Shell Nanowire Heterostructures, *Adv. Opt. Mater.*, vol. 6, 2018, doi: 10.1002/adom.201701391.
- [60] D. H. Reep and S. K. Ghandhi, Deposition of GaAs Epitaxial Layers by Organometallic CVD Temperature and Orientation Dependence, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 30, no. 3, pp. 675–680, 1983.
- [61] X. Chen, Croissance de nanostructures de composés III-nitrides en épitaxie en phase vapeur d'organo-métalliques : de la croissance auto-assemblée à la croissance sélective, Université de Grenoble, 2011, HAL Id : tel-01124029.
- [62] R. Köster, Self-assembled growth of catalyst-free GaN wires by metal-organic vapour phase epitaxy, Université de Grenoble, 2012, HAL Id : tel-00524190.
- [63] D. Salomon, Croissance, propriétés optiques et intégration d'hétérostructures radiales InGaIn/GaN autour de fils auto-assemblés de GaN crûs sur saphir et silicium, Université de Grenoble, 2013, NNT : 2013GRENY052.
- [64] R. Koester, J. S. Hwang, C. Durand, D. Le Si Dang, and J. Eymery, Self-assembled growth of catalyst-free GaN wires by metal-organic vapour phase epitaxy, *Nanotechnology*, vol. 21, 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/1/015602.
- [65] P. Gilet, A. Dussaigne, D. Salomon, J. Eymery, C. Durand, Optoelectronic Device Comprising Three-Dimensional Semiconductors Elements, and Method for Manufacturing Said Device, US Pat. App.15/745,429, 2018.
- [66] C. Tessarek, M. Heilmann, E. Butzen, A. Haab, H. Hardtdegen, C. Dieker, E. Spiecker, and S. Christiansen, The role of Si during the growth of GaN micro- and nanorods, *Cryst. Growth Des.*, vol. 14, no. 3, pp. 1486–1492, 2014, doi: 10.1021/cg500054w.
- [67] P. Tchoufian, F. Donatini, F. Levy, B. Amstatt, P. Ferret, and J. Pernot, High conductivity in Si-doped GaN wires, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, 2013, doi: 10.1063/1.4799167.
- [68] P. Tchoufian, F. Donatini, F. Levy, A. Dussaigne, P. Ferret, and J. Pernot, Direct imaging of p-n junction in core-shell GaN wires, *Nano Lett.*, vol. 14, no. 6, pp. 3491–3498, 2014, doi: 10.1021/nl5010493.
- [69] A. El Kacimi, E. Pauliac-Vaujour, and J. Eymery, Flexible Capacitive Piezoelectric Sensor with Vertically Aligned Ultralong GaN Wires, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 5, pp. 4794–4800, 2018, doi: 10.1021/acsami.7b15649.

- [70] A. El Kacimi, E. Pauliac-Vaujour, O. Delléa, and J. Eymery, Piezo-potential generation in capacitive flexible sensors based on GaN horizontal wires, *Nanomaterials*, vol. 8, no. 6, 2018, doi: 10.3390/nano8060426.
- [71] P. M. Coulon, M. Mexis, M. Teisseire, M. Jublot, P. Vennéguès, M. Leroux, and J. Zuniga-Perez, Dual-polarity GaN micropillars grown by metalorganic vapour phase epitaxy: Cross-correlation between structural and optical properties, *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 15, 2014, doi: 10.1063/1.4870950.
- [72] A. Kapoor, S. Finot, V. Grenier, E. Robin, C. Bougerol, J. Bleuse, G. Jacopin, J. Eymery, and C. Durand, Role of Underlayer for Efficient Core-Shell InGaN QWs Grown on m-plane GaN Wire Sidewalls, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 16, pp. 19092–19101, 2020, doi: 10.1021/acsami.9b19314.
- [73] M. Leroux, B. Beaumont, N. Grandjean, P. Lorenzini, S. Haffouz, P. Vennéguès, J. Massies and P. Gibart, Luminescence and reflectivity studies of undoped, n- And p-doped GaN on (0001) sapphire, *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 50, pp. 97–104, 1997, doi: 10.1016/S0921-5107(97)00143-8.
- [74] B. Monemar, Bound excitons in GaN, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 13, no. 32 pp. 7011–7026, 2001, doi: 10.1088/0953-8984/13/32/309.
- [75] F. Calle, F. J. Sánchez, J. M. G. Tijero, M. A. Sánchez-García, E. Calleja, and R. Beresford, Exciton and donor-acceptor recombination in undoped GaN on Si(111), *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 11, pp. 1396–1403, 1997, doi: 10.1088/0268-1242/12/11/011.
- [76] M. Feneberg, S. Osterburg, K. Lange, C. Lidig, B. Garke, and R. Goldhahn, Band gap renormalization and Burstein-Moss effect in silicon- and germanium-doped wurtzite GaN up to 10^{20} cm⁻³, *Phys. Rev. B*, vol. 90, 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.90.075203.
- [77] D. Salomon, A. Messanvi, J. Eymery, and G. Martínez-Criado, Silane-Induced N-Polarity in Wires Probed by a Synchrotron Nanobeam, *Nano Lett.*, vol. 17, no. 2, pp. 946–952, 2017, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b04291.
- [78] T. G. Mihopoulos, V. Gupta, and K. F. Jensen, A reaction-transport model for AlGaIn MOVPE growth, *Journal of Crystal Growth*, vol. 195, pp. 733–739, 1998, doi: 10.1016/S0022-0248(98)00649-6.
- [79] R. Koester, J.-S. Hwang, D. Salomon, X. Chen, C. Bougerol, J.-P. Barnes, D. Le Si Dang, L. Rigutti, A. de Luna Bugallo, G. Jacopin, M. Tchernycheva, C. Durand, and J. Eymery, M-plane core-shell InGaIn/GaN multiple-quantum-wells on GaN wires for electroluminescent devices, *Nano Lett.*, vol. 11, pp. 4839–4845, 2011, doi: 10.1021/nl202686n.
- [80] C. Tessarek, S. Rechberger, C. Dieker, M. Heilmann, E. Spiecker, and S. Christiansen, Understanding GaN/InGaIn core-shell growth towards high quality factor whispering gallery modes from non-polar InGaIn quantum wells on GaN rods, *Nanotechnology*, vol. 28, 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa9050.
- [81] V. Grenie, S. Finot, G. Jacopin, C. Bougerol, E. Robin, N. Mollard, B. Gayral, E. Monroy, J. Eymery, and C. Durand, UV Emission from GaN Wires with m-Plane Core-Shell GaN/AlGaIn Multiple Quantum Wells, *ACS Appl. Mater. & interfaces*, vol. 12, no. 39, 2020, doi: 10.1021/acsami.0c08765.
- [82] A. Kapoor, V. Grenier, E. Robin, C. Bougerol, G. Jacopin, B. Gayral, M. Tchernycheva, J. Eymery, and C. Durand, Dual-Color Emission from Monolithic m -Plane Core–Shell InGaIn/GaN Quantum Wells , *Adv. Photonics Res.*, vol. 2, no. 6, 2021, doi: 10.1002/adpr.202000148.

- [83] M. Watanabe and D. B. Williams, The quantitative analysis of thin specimens: a review of progress from the Cliff-Lorimer to the new ζ -factor methods, *Journal of microscopy*, vol. 221, pp. 89-109, 2006, doi: 10.1111/j.1365-2818.2006.01549.x
- [84] M. Lopez-Haro, P. Bayle-Guillemaud, N. Mollard, F. Saint-Antonin, C. van Vilsteren, B. Freitag and E. Robin, Obtaining an accurate quantification of light elements by EDX: K-factors vs. Zeta-factors, *18th International Microscopy Congress*, 2014.
- [85] W. Y. Jung, C. M. Kwak, J. B. Seol, J. K. Park, C. G. Park, and Y. K. Jeong, Observation of Anisotropic Growth and Compositional Discontinuity in AlGa_N Electron-Blocking Layers on GaN Microrods, *Cryst. Growth Des.*, vol. 18, no. 3, pp. 1593–1597, 2018, doi: 10.1021/acs.cgd.7b01554.
- [86] S. Birner, S. Hackenbuchner, M. Sabathila, G. Zandlera, J. A. Majewskib, T. Andlauer, T. Zibold, R. Morschla, A. Trellakisa and P. Vogl, Modeling of semiconductor nanostructures with nextnano3, *Acta Phys. Pol. A*, vol. 110, no. 2, pp. 111–124, 2006, doi: 10.12693/APhysPolA.110.111.
- [87] P. K. Kandaswamy, F. Guillot, E. Bellet-Amalric, E. Monroy, L. Nevou, M. Tchernycheva, A. Michon, F. H. Julien, E. Baumann, F. R. Giorgetta, D. Hofstetter, T. Remmele, M. Albrecht, S. Birner, and D. Le Si Dang, GaN/AlN short-period superlattices for intersubband optoelectronics: A systematic study of their epitaxial growth, design, and performance, *J. Appl. Phys.*, vol. 104, 2008, doi: 10.1063/1.3003507.
- [88] Z. Vashaei, C. Bayram, P. Lavenus, and M. Razeghi, Photoluminescence characteristics of polar and nonpolar AlGa_N/Ga_N superlattices, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, 2010, doi: 10.1063/1.3493185.
- [89] A. Sasaki, K. Nishizukaa, T. Wangb, S. Sakaic, A. Kanetad, Y. Kawakamid and Sg. Fujita, Radiative carrier recombination dependent on temperature and well width of InGa_N/Ga_N single quantum well, *Solid State Commun.*, vol. 129, no. 1, pp. 31–35, 2004, doi: 10.1016/j.ssc.2003.09.018.
- [90] P. Lefebvre, T. Taliercio, A. Morel, J. Allègre, M. Gallart, B. Gil, H. Mathieu, B. Damilano, N. Grandjean, and J. Massies, Effects of GaAlN barriers and of dimensionality on optical recombination processes in InGa_N quantum wells and quantum boxes, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 11, pp. 1538–1540, 2001, doi: 10.1063/1.1352664.
- [91] L. Rigutti, L. Mancini, W. Lefebvre, J. Houard, D. Hernández-Maldonado, E. Di Russo, E. Giraud, R. Butté, J.-F. Carlin, N. Grandjean, D. Blavette and F. Vurpillot, Statistical nanoscale study of localised radiative transitions in Ga_N/AlGa_N quantum wells and AlGa_N epitaxial layers, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 31, 2016, doi: 10.1088/0268-1242/31/9/095009.
- [92] Y. H. Cho, G. H. Gainer, A. J. Fischer, J. J. Song, S. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, ‘S-shaped’ temperature-dependent emission shift and carrier dynamics in InGa_N/Ga_N multiple quantum wells, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 10, pp. 1370–1372, 1998, doi: 10.1063/1.122164.
- [93] P. G. Eliseev, P. Perlin, J. Lee, M. Osin’ski, and O. Osin’ski, “Blue” temperature-induced shift and band-tail emission in InGa_N-based light sources, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 5, 1997, doi: 10.1063/1.119797.
- [94] V. K. Dixit, S. Porwal, S. D. Singh, T. K. Sharma, S. Ghosh, and S. M. Oak, A versatile phenomenological model for the S-shaped temperature dependence of photoluminescence energy for an accurate determination of the exciton localization energy in bulk and quantum

- well structures, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 6, 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/6/065103.
- [95] S. Yamamoto, Y. Zhao, C.-C. Pan, R. B. Chung, K. Fujito, J. Sonoda, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, High-efficiency single-quantum-well green and yellow-green light-emitting diodes on semipolar (2021) GaN substrates, *Appl. Phys. Express*, vol. 3, no. 12, 2010, doi: 10.1143/APEX.3.122102.
- [96] M. Funato, M. Ueda, Y. Kawakami, Y. Narukawa, T. Kosugi, M. Takahashi and T. Mukai, Blue, green, and amber InGaN/GaN light-emitting diodes on semipolar {1122} GaN bulk substrates, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.*, vol. 45, no. 24–28, 2006, doi: 10.1143/JJAP.45.L659.
- [97] H. Amano, R. Collazo, C. De Santi, S. Einfeldt, M. Funato, J. Glaab, S. Hagedorn, A. Hirano, H. Hirayama, R. Ishii, Y. Kashima, Y. Kawakami, R. Kirste, M. Kneissl, R. Martin, F. Mehnke, M. Meneghini, A. Ougazzaden, P. J. Parbrook, S. Rajan, P. Reddy, F. Römer, J. Ruschel, B. Sarkar, F. Scholz, L. J. Schowalter, P. Shields, Z. Sitar, L. Sulmoni, T. Wang, T. Wernicke, M. Weyers, B. Witzigmann, Y.-R. Wu, T. Wunderer and Y. Zhang, The 2020 UV emitter roadmap, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 50, 2020, doi: 10.1088/1361-6463/aba64c.
- [98] S. Yu. Karpov, ABC-model for interpretation of internal quantum efficiency and its droop in III-nitride LEDs: a review, *Optical and Quantum Electronics*, vol. 47, no. 6, pp. 1293–1303, 2015, doi: 10.1007/s11082-014-0042-9.
- [99] S. Watanabe, N. Yamada, M. Nagashima, Y. Ueki, C. Sasaki, Y. Yamada, T. Taguchi, K. Tadatomo, H. Okagawa, and H. Kudo, Internal quantum efficiency of highly-efficient In(x)Ga(1-x)N-based near-ultraviolet light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 24, pp. 4906–4908, 2003, doi: 10.1063/1.1633672.
- [100] H. Murotani, Y. Yamada, T. Tabata, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano, Effects of exciton localization on internal quantum efficiency of InGaN nanowires, *J. Appl. Phys.*, vol. 114, 2013, doi: 10.1063/1.4825124.
- [101] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies, and P. Gibart, Temperature quenching of photoluminescence intensities in undoped and doped GaN, *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 7, pp. 3721–3728, 1999, doi: 10.1063/1.371242.
- [102] S. Ichikawa, M. Funato, and Y. Kawakami, Dominant Nonradiative Recombination Paths and Their Activation Processes in Al_xGa_{1-x}N-related Materials, *Phys. Rev. Appl.*, vol. 10, 2018, doi: 10.1103/PhysRevApplied.10.064027.
- [103] Ž. Gačević, A. Das, J. Teubert, Y. Kotsar, P. K. Kandaswamy, Th. Kehagias, T. Koukoula, Ph. Komninou, and E. Monroy, Internal quantum efficiency of III-nitride quantum dot superlattices grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy, *Journal of Applied Physics*, vol. 109, 2011, doi: 10.1063/1.3590151.
- [104] J. E. Stehr, R. M. Balagula, M. Jansson, M. Yukimune, R. Fujiwara, F. Ishikawa, W. M. Chen and I. A. Buyanova, Effects of growth temperature and thermal annealing on optical quality of GaNAs nanowires emitting in the near-infrared spectral range, *Nanotechnology*, vol. 31, 2020, doi: 10.1088/1361-6528/ab51cd.
- [105] X. J. Chen, G. Perillat-Merceroz, D. Sam-Giao, C. Durand, and J. Eymery, Homoepitaxial growth of catalyst-free GaN wires on N-polar substrates, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 15, pp. 2–4, 2010, doi: 10.1063/1.3497078.
- [106] H.-T. Shen, C. Weisbuch, J. S. Speck, and Y.-R. Wu, Three-Dimensional Modeling of Minority-Carrier Lateral Diffusion Length Including Random Alloy Fluctuations in (In,Ga)N and (Al,Ga)N

- Single Quantum Wells, *Phys. Rev. Appl.*, vol. 10, 2021, doi: 10.1103/PhysRevApplied.16.024054.
- [107] A. T. Connie, S. Zhao, S. Md. Sadaf, I. Shih, Z. Mi, X. Du, J. Lin and H. Jiang, Optical and electrical properties of Mg-doped AlN nanowires grown by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, 2015, doi: 10.1063/1.4921626.
- [108] N. H. Tran, B. H. Le, S. Zhao, and Z. Mi, On the mechanism of highly efficient p-type conduction of Mg-doped ultra-wide-bandgap AlN nanostructures, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, 2017, doi: 10.1063/1.4973999.
- [109] D. A. Laleyan, S. Zhao, S. Y. Woo, H. N. Tran, H. B. Le, T. Szkopek, H. Guo, G. i A. Botton, and Z. Mi, AlN/h-BN Heterostructures for Mg Dopant-Free Deep Ultraviolet Photonics, *Nano Lett.*, vol. 17, no. 6, pp. 3738–3743, 2017, doi: 10.1021/acs.nanolett.7b01068.
- [110] S. Finot, V. Grenier, V. Zubialeovich, C. Bougerol, P. J. Parbrook, C. Durand, and G. Jacopin, Carrier dynamics near a crack in GaN microwires with AlGaIn multiple quantum wells, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 117, no. 22, 2020, doi: 10.1063/5.0023545.
- [111] S. Raychaudhuri and E. T. Yu, Calculation of critical dimensions for wurtzite and cubic zinc blende coaxial nanowire heterostructures, *J. Appl. Phys.*, vol. 99, 2006, doi: 10.1116/1.2216715.
- [112] D. Ferrand and J. Cibert, Strain in crystalline core-shell nanowires, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 67, no. 3, 2014, doi: 10.1051/epjap/2014140156.
- [113] A. F. Wright, Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN and InN, *J. Appl. Phys.*, vol. 82, 1997, doi: 10.1063/1.371866.
- [114] V. Grenier, S. Finot, B. Gayral, C. Bougerol, G. Jacopin, J. Eymery, and C. Durand, Toward Crack-Free Core–Shell GaN/AlGaIn Quantum Wells, *Cryst. Growth Des.*, vol. 21, no. 11, pp. 6504–6511, 2021, doi: 10.1021/acs.cgd.1c00943.
- [115] S. Figge, H. Kröncke, D. Hommel, and B. M. Epelbaum, Temperature dependence of the thermal expansion of AlN, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 10, 2009, doi: 10.1063/1.3089568.
- [116] D. V. Dinh, N. Hu, Y. Honda, H. Amano, and M. Pristovsek, Aluminium incorporation in polar, semi- and non-polar AlGaIn layers: a comparative study of x-ray diffraction and optical properties, *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-52067-y.
- [117] V. M. Kaganer, J. Lähnemann, C. Pfüller, K. K. Sabelfeld, A. E. Kireeva, and O. Brandt, Determination of the Carrier Diffusion Length in GaN from Cathodoluminescence Maps Around Threading Dislocations: Fallacies and Opportunities, *Phys. Rev. Appl.*, vol. 12, no. 5, 2019, doi: 10.1103/PhysRevApplied.12.054038.
- [118] M. Fouchier, N. Rochat, E. Pargon, and J. P. Landesman, Polarized cathodoluminescence for strain measurement, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 90, no. 4, 2019, doi: 10.1063/1.5078506.
- [119] M. Kneissl and J. Rass, III-Nitride Ultraviolet Emitters : Technology and Applications, *Springer Series in Materials Science*, vol. 227, 2016, ISBN : 978-3-319-24098-5.
- [120] A. E. Romanov, G. E. Beltz, P. Cantu, F. Wu, S. Keller, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, Cracking of III-nitride layers with strain gradients, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 16, 2006, doi: 10.1063/1.2352043.
- [121] D. Rafaja, P. Fischer, M. Barchuk, M. Motylenko, C. Röder, S. Besendörfer c and E. Meissner, X-Ray diffraction analysis and modeling of the depth profile of lattice strains in AlGaIn stacks, *Thin Solid Films*, vol. 732, 2021, doi: 10.1016/j.tsf.2021.138777.

- [122] N. Li, S. Labat, S. J. Leake, M. Dupraz, J. Carnis, T. W. Cornelius, G. Beutier, M. Verdier, V. Favre-Nicolin, T. U. Schüllli, O. Thomas, J. Eymery, and M.-I. Richard, Mapping Inversion Domain Boundaries along Single GaN Wires with Bragg Coherent X-ray Imaging, *ACS Nano*, vol. 14, no. 8, pp. 10305–10312, 2020, doi: 10.1021/acsnano.0c03775.
- [123] S. Einfeldt, V. Kirchner, H. Heinke, M. Dießelberg, S. Figge, K. Vogeler, and D. Hommel, Strain relaxation in AlGa_N under tensile plane stress, *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 12, pp. 7029–7036, 2000, doi: 10.1063/1.1326852.
- [124] J. M. Bethoux, P. Vennéguès, F. Natali, E. Feltin, O. Tottereau, G. Nataf, P. De Mierry, and F. Semond, Growth of high quality crack-free AlGa_N films on GaN templates using plastic relaxation through buried cracks, *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 10, pp. 6499–6507, 2003, doi: 10.1063/1.1622993.
- [125] S. Einfeldt, M. Dießelberg, H. Heinke, D. Hommel, D. Rudloff, J. Christen, and R. F. Davis, Strain in cracked AlGa_N layers, *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 1, pp. 118–123, 2002, doi: 10.1063/1.1481969.
- [126] R. Lin, S. V. Galan, H. Sun, Y. Hu, M. S. Alias, B. Janjua, T. K. Ng, B. S. Ooi, and X. Li, Tapering-induced enhancement of light extraction efficiency of nanowire deep ultraviolet LED by theoretical simulations, *Photonics Res.*, vol. 6, no. 5, 2018, doi: 10.1364/prj.6.000457.
- [127] M. S. Alias, M. S. Alias, M. Tangi, J. A. Holguin-Lerma, E. Stegenburgs, A. A. Alatawi, I. Ashry, R. C. Subedi, D. Priante, M. K. Shakfa, T. K. Ng and B. S. Ooi, Review of nanophotonics approaches using nanostructures and nanofabrication for III-nitrides ultraviolet-photonics devices, *J. Nanophotonics*, vol. 12, no. 4, 2018, doi: 10.1117/1.jnp.12.043508.
- [128] W. Guo, Z. Yang, J. Li, X. Yang, Y. Zhang, J. Wang, K. W. A. Chee, P. Gao and J. Ye, Enhancing light coupling and emission efficiencies of AlGa_N thin film and AlGa_N/Ga_N multiple quantum wells with periodicity-wavelength matched nanostructure array, *Nanoscale*, vol. 9, no. 40, pp. 15477–15483, 2017, doi: 10.1039/c7nr04341d.
- [129] W. Chen, W. Chen, X. Wen, J. Yang, M. Latzel, R. Patterson, S. Huang, S. Shrestha, B. Jia, D. J. Moss, S. Christiansen, and G. Conibeer, Free charges: Versus excitons: Photoluminescence investigation of InGa_N/Ga_N multiple quantum well nanorods and their planar counterparts, *Nanoscale*, vol. 10, no. 11, pp. 5358–5365, 2018, doi: 10.1039/c7nr07567g.
- [130] M. L. Kuo, Y. S. Kim, M. L. Hsieh, and S. Y. Lin, Efficient and directed nano-LED emission by a complete elimination of transverse-electric guided modes, *Nano Lett.*, vol. 11, no. 2, pp. 476–481, 2011, doi: 10.1021/nl103243n.
- [131] P. Dong, J. Yan, Y. Zhang, J. Wang, C. Geng, H. Zheng, X. Wei, Q. Yan and J. Li, Optical properties of nanopillar AlGa_N/Ga_N MQWs for ultraviolet light-emitting diodes, *Opt. Express*, vol. 22, no. S2, 2014, doi: 10.1364/oe.22.00a320.
- [132] Z. Mi, S. Zhao, S. Y. Woo, M. Bugnet, M. Djavid, X. Liu, J. Kang, X. Kong, W. Ji, H. Guo, Z. Liu and G. A. Botton, Molecular beam epitaxial growth and characterization of Al(Ga)_N nanowire deep ultraviolet light emitting diodes and lasers, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 49, no. 36, 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/36/364006.
- [133] H. Sun *et al.*, Surface-Passivated AlGa_N Nanowires for Enhanced Luminescence of Ultraviolet Light Emitting Diodes, *ACS Photonics*, vol. 5, no. 3, pp. 964–970, Mar. 2018, doi: 10.1021/acsp Photonics.7b01235.
- [134] B. Janjua, H. Sun, C. Zhao, D. H. Anjum, D. Priante, A. A. Alhamoud, F. Wu, X. Li, A. M. Albadri, A. Y. Alyamani, M.M. El-Desouki, T. K. NG, B. S. Ooi, Droop-free Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N

- quantum-disks-in-nanowires ultraviolet LED emitting at 337 nm on metal/silicon substrates, *Opt. Express*, vol. 25, no. 2, 2017, doi: 10.1364/oe.25.001381.
- [135] N. Guan, N. Guan, X. Dai, A. Messanvi, H. Zhang, J. Yan, E. Gautier, C. Bougerol, F. H. Julien, C. Durand, J. Eymery, and M. Tchernycheva, Flexible White Light Emitting Diodes Based on Nitride Nanowires and Nanophosphors, *ACS Photonics*, vol. 3, no. 4, pp. 597–603, 2016, doi: 10.1021/acsphotonics.5b00696.
- [136] E. W. Müller, Work function of tungsten single crystal planes measured by the field emission microscope, *J. Appl. Phys.*, vol. 26, no. 6, pp. 732–737, 1955, doi: 10.1063/1.1722081.
- [137] G. Greco, F. Iucolano, and F. Roccaforte, Ohmic contacts to Gallium Nitride materials, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 383, pp. 324–345, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.04.016.
- [138] B.-S. An, Y. Kwon, J.-S. Oh, Y.-J. Shin, J. Ju, and C.-W. Yang, Evaluation of ion/electron beam induced deposition for electrical connection using a modern focused ion beam system, *Appl. Microsc.*, vol. 49, no. 1, 2019, doi: 10.1186/s42649-019-0008-2.
- [139] P. Wilhite, H. S. Uh, N. Kanzaki, P. Wang, A. Vyas, S. Maeda, T. Yamada, and C. Y. Yang, Electron-beam and ion-beam-induced deposited tungsten contacts for carbon nanofiber interconnects, *Nanotechnology*, vol. 25, no. 37, 2014, doi: 10.1088/0957-4484/25/37/375702.
- [140] A. Kapoor, N. Guan, M. Vallo, A. Messanvi, L. Mancini, E. Gautier, C. Bougerol, B. Gayral, F. H. Julien, F. Vurpillot, L. Rigutti, M. Tchernycheva, J. Eymery, and C. Durand, Green Electroluminescence from Radial m-Plane InGaN Quantum Wells Grown on GaN Wire Sidewalls by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy, *ACS Photonics*, vol. 5, no. 11, pp. 4330–4337, 2018, doi: 10.1021/acsphotonics.8b00520.
- [141] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI), *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 12A, 1898, doi: 10.1143/JJAP.28.L2112.
- [142] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa, Thermal Annealing Effects on P-Type Mg-Doped GaN Films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31, no. 2B, 1992, doi: 10.1143/JJAP.31.L139.
- [143] K. B. Nam, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, Deep impurity transitions involving cation vacancies and complexes in AlGaIn alloys, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 22, pp. 1–3, 2005, doi: 10.1063/1.1943489.
- [144] Q. Yan, A. Janotti, M. Scheffler, and C. G. Van De Walle, Origins of optical absorption and emission lines in AlN, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 11, 2014, doi: 10.1063/1.4895786.
- [145] M. L. Nakarmi, N. Nepal, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, Photoluminescence studies of impurity transitions in Mg-doped AlGaIn alloys, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 9, 2009, doi: 10.1063/1.3094754.
- [146] M. A. Reshchikov, G. C. Yi, and B. W. Wessels, Behavior of 2.8- and 3.2-eV photoluminescence bands in Mg-doped GaN at different temperatures and excitation densities, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 59, no. 20, pp. 13176–13183, 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.13176.
- [147] J. Yan, J. Wang, P. Cong, L. Sun, N. Liu, Z. Liu, C. Zhao, and J. Li, Improved performance of UV-LED by p-AlGaIn with graded composition, *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 8, no. 2, pp. 461–463, 2011, doi: 10.1002/pssc.201000458.
- [148] Y. K. Kuo, J. Y. Chang, F. M. Chen, Y. H. Shih, and H. T. Chang, Numerical investigation on the carrier transport characteristics of AlGaIn deep-UV light-emitting diodes, *IEEE J. Quantum*

Electron., vol. 52, no. 4, 2016, doi: 10.1109/JQE.2016.2535252.

- [149] Y. Taniyasu and M. Kasu, Polarization property of deep-ultraviolet light emission from C-plane AlN/GaN short-period superlattices, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 25, 2011, doi: 10.1063/1.3671668.
- [150] H. Kobayashi, Hirotugu Kobayashi, S. Ichikawa, M. Funato, Y. Kawakami, Communication Self-limiting growth of ultrathin GaN/AlN quantum wells for highly efficient deep ultraviolet emitters, *Materials Science Adv. Opt. Materials*, vol. 7, 2019, doi: 10.1002/adom.201900860.
- [151] A. A. Toropov, E. A. Evropeitsev, M. O. Nestoklon, D. S. Smirnov, T. V. Shubina, V. Kh. Kaibyshev, G. V. Budkin, V. N. Jmerik, D. V. Nechaev, S. Rouvimov, S. V. Ivanov, and B. Gil, Strongly Confined Excitons in GaN/AlN Nanostructures with Atomically Thin GaN Layers for Efficient Light Emission in Deep-Ultraviolet, *Nano Lett.*, vol. 20, no. 1, pp. 158–165, 2020, doi: 10.1021/acs.nanolett.9b03517.
- [152] C. Kittel, Quantum Theory of Solids, *JOHN WILEY & SONS*, 1987, ISBN : 0-471-62412-8.
- [153] J. Douin, Mécanique des milieux continus : introduction à la plasticité des matériaux, *Diderot*, 1997.

Résumé

Les LED réalisées à partir de semi-conducteurs III-N sont d'excellentes candidates pour répondre à la demande croissante de sources UV efficaces et respectueuses de l'environnement. Malgré les travaux de recherche réalisés depuis plus de 20 ans sur les LED UV planaires qui ont conduit à d'importantes optimisations, il reste des défis à surmonter pour améliorer le rendement des sources UV. Une voie prometteuse dans l'optimisation des dispositifs UV est l'utilisation de nanostructures, comme les nano/microfils. Ce travail de thèse porte sur la croissance et les propriétés optiques et structurales de puits quantiques non-polaires GaN/AlGaIn, développés en géométrie cœur-coquille sur les facettes verticales de microfils de GaN. Ce type de structure originale est très peu présent dans la littérature avec une unique démonstration de dispositif LED émettant à 318 nm. Ainsi, ce travail correspond à des recherches pionnières sur les microfils cœurs-coquilles pour l'UV, avec une étude complète allant de la croissance par épitaxie en phase vapeur d'organométalliques des hétérostructures GaN/AlGaIn non-polaires jusqu'à l'élaboration de dispositifs électroluminescents dans l'UV à partir de fils uniques. Nous avons tout d'abord étudié les conditions de croissance de la coquille AlGaIn pour maîtriser le développement d'hétérostructures GaN/AlGaIn non-polaires. Ensuite, des caractérisations structurales ont permis de déterminer la qualité cristalline des puits quantiques GaN/AlGaIn, les différentes vitesses de croissance des couches épitaxiées, ainsi que la composition à 60 % d'Al dans l'alliage d'AlGaIn. L'émission UV des puits GaN/AlGaIn non-polaires a été mesurée par cathodoluminescence et photoluminescence à basse température permettant de rendre compte du contrôle de l'émission UV dans la gamme 350-290 nm en faisant varier les épaisseurs des puits quantiques de 4.3 à 0.7 nm. D'autre part, les caractérisations optiques ont montré des phénomènes de localisation pour les puits les plus fins que des mesures locales de cathodoluminescence et des observations TEM ont permis d'attribuer à un régime de quasi-boîtes quantiques. Une partie de ce travail s'est également intéressé à la relaxation des contraintes par la formation de fissures dont l'incidence négative sur l'émission des puits a été observée par cathodoluminescence. Cette étude a confirmé l'existence d'un critère de relaxation pertinent pour les structures cœurs-coquilles qui est défini par un seuil empirique d'énergie élastique par unité de surface, qui avait déjà été estimé à 4 J.m^{-2} pour des structures planaires. Ainsi, pour respecter cette limite, une réduction de l'épaisseur des barrières d'AlGaIn a permis la suppression complète des fissures. La dernière partie des travaux de thèse a été dédiée aux études préliminaires des propriétés électriques de l'hétérostructure GaN/Al_{0.6}Ga_{0.4}N insérée dans une jonction p-n en géométrie cœur-coquille. Un premier dispositif a été développé avec des puits de GaN de 2.6 nm permettant d'obtenir une électroluminescence dans l'UV-A à 340 nm. Des mesures EBIC ont bien confirmé la présence d'une jonction p-n radiale. Nous avons également pu démontrer une électroluminescence de fil unique dans l'UV-B à 310 nm pour une hétérostructure en régime de quasi-boîtes quantiques, ce qui est au niveau de l'état de l'art en termes de longueur d'onde. Enfin, un dernier dispositif UV-B a été réalisé avec des barrières d'AlGaIn ultrafines, ce qui a permis de contourner le régime de quasi-boîtes quantiques et d'obtenir la croissance de puits ultrafins sous la forme de monocouches. Ainsi, une hétérostructure avec des barrières d'Al_{0.6}Ga_{0.4}N et des puits de GaN de seulement 2 monocouches d'épaisseurs (0.55 nm) a été réalisée, donnant une électroluminescence record de seulement 302 nm pour des structures cœurs-coquilles sur des microfils de GaN.

Abstract

III-N based LEDs are excellent candidates for the increasing demand of efficient and environmentally friendly UV sources. Despite more than 20 years of research on planar UV LEDs leading to significant optimizations, improving the efficiency of UV sources remains a challenging objective. A promising approach to the development of UV devices is the use of nanostructures, such as nano/microwires. This PhD work concerns the growth and the optical/structural properties of non-polar GaN/AlGaIn quantum wells, grown in core-shell geometry on GaN microwires sidewall. This type of original structure is not well documented in the literature, with only one demonstration of an LED device emitting at 318 nm. Thus, this work corresponds to pioneer research on core-shell microwires for UV emission, with a complete study ranging from the growth by vapour phase epitaxy of non-polar GaN/AlGaIn heterostructures to the elaboration of UV electroluminescent devices from single wires. We first studied the growth conditions of the AlGaIn shell to control the development of non-polar GaN/AlGaIn heterostructures. Secondly, structural characterizations were carried out to determine the crystal quality of the GaN/AlGaIn quantum wells, the different growth rates of the epitaxial layers, as well as the 60% Al composition in the AlGaIn alloy. The UV emission of the non-polar GaN/AlGaIn wells was measured by cathodoluminescence and photoluminescence at low temperatures, showing the control of the UV emission in the 350-290 nm range by adjusting the quantum well thicknesses from 4.3 to 0.7 nm. On the other hand, optical characterizations showed localization phenomena for the thinnest wells that local cathodoluminescence measurements and TEM observations attribute to a quasi-quantum dot regime. Part of this work focused on stress relaxation through crack formation, which was observed by cathodoluminescence to have a negative impact on the quantum well emission. This study validated the existence of a relevant relaxation criterion for core-shell structures defined by an empirical threshold of elastic energy per unit area, which had already been estimated at 4 J.m^{-2} for planar structures. Thus, in order to respect this limit, a reduction in the thickness of the AlGaIn barriers resulted in the complete suppression of cracks. The last part of the PhD work was dedicated to preliminary studies of the electrical properties of GaN/Al_{0.6}Ga_{0.4}N heterostructure inserted in a core-shell p-n junction demonstrated by EBIC measurements. A first device was developed with 2.6 nm GaN wells to achieve UV-A electroluminescence at 340 nm. We also demonstrated single-wire UV-B electroluminescence at 310 nm for a quasi-quantum dot heterostructure, which reaches the state-of-the-art in terms of wavelength. Finally, a last UV-B LED device was realized with ultrathin AlGaIn barriers, which allowed to circumvent the quasi-quantum dot regime and to obtain the growth of ultrathin wells in the monolayer regime. Thus, a heterostructure with Al_{0.6}Ga_{0.4}N barriers and GaN wells of only two monolayers thick (0.55 nm) was achieved, exhibiting an electroluminescence as low as 302 nm for core-shell structures on GaN microwires.