



HAL
open science

Elaboration et propriétés de nanofils à base d'InGaN pour la réalisation de micro et nanoLEDs

Marion Gruart

► **To cite this version:**

Marion Gruart. Elaboration et propriétés de nanofils à base d'InGaN pour la réalisation de micro et nanoLEDs. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2020. Français. NNT: 2020GRALY031 . tel-04213519

HAL Id: tel-04213519

<https://theses.hal.science/tel-04213519>

Submitted on 21 Sep 2023

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'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Physique de la matière condensée et rayonnement**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Marion GRUART

Thèse dirigée par **Bruno DAUDIN**, Directeur de recherche, CEA
Grenoble, et
codirigée par **Bruno GAYRAL**, Directeur de recherche, CEA
Grenoble

préparée au sein du **Laboratoire Photonique, Electronique et
Ingénierie Quantiques (PHELIQS)**
dans l'École Doctorale de physique de Grenoble

Élaboration et propriétés de nanofils à base d'InGaN pour la réalisation de micro et nanoLEDs

Thèse soutenue publiquement le **19 octobre 2020**,
devant le jury composé de :

Prof. Georges BREMOND

Professeur, INSA Lyon, Rapporteur

Dr. Vincent CONSONNI

Chercheur, LMGP Grenoble, Membre

Dr. Benjamin DAMILANO

Chercheur, CNRS-CRHEA, Membre

Prof. Julien PERNOT

Professeur, Université Grenoble Alpes, Président du jury

Dr. Lorenzo RIGUTTI

Maître de conférence, Université de Rouen, Rapporteur

Prof. Eric TOURNIE

Professeur, Université de Montpellier, Membre



« Pour se mettre en marche, il suffit d'avoir 5% de réponses à ses questions ; les 95% restants viennent le long du chemin. Ceux qui veulent 100% de réponses avant de partir restent sur place. »

Mike Horn

Table des matières

Table des matières	i
Remerciements	iv
Liste des abréviations	vi
Introduction	1
1. Nitrures d'éléments III et diodes électroluminescentes.....	10
1.1. Propriétés des nitrures d'éléments III.....	11
1.1.1. Structures cristallines des III-N	11
1.1.2. Polarité des III-N	13
1.1.2.1. Dipôle métal-N.....	13
1.1.2.2. Direction polaire.....	14
1.1.2.3. Polarité du cristal III-N wurtzite et polarisation spontanée.....	15
1.1.3. Propriétés optoélectroniques	16
1.1.3.1. Structure de bande des composés binaires III-N	16
1.1.3.2. Transitions excitoniques.....	17
1.1.4. Cas particulier des alliages ternaires	19
1.2. Diodes électroluminescentes (LEDs)	23
1.2.1. Principe de fonctionnement des LEDs	23
1.2.1.1. Jonctions p-n	23
1.2.1.2. Propriétés électriques	25
1.2.1.3. Efficacité d'une LED	26
1.2.1.4. Perte d'efficacité à haute densité de courant.....	28
1.2.2. LEDs nitrures à base d'InGaN.....	29
1.2.2.1. Confinement quantique dans les nanostructures nitrures	29
1.2.2.2. Effet de l'inhomogénéité d'alliage	31
1.2.2.3. Structures typiques de LEDs InGaN	32
2. Epitaxie de micro et nanofils nitrure : techniques et mécanismes de croissance.	34
2.1. Epitaxie et interfaces	35
2.1.1. Contraintes d'épitaxie et défauts structuraux : cas des couches 2D	35
2.1.2. Cas particulier des nanofils.....	38
2.2. Techniques d'épitaxie des nitrures	39
2.2.1. Les différentes méthodes de croissance.....	39
2.2.2. PA-MBE	41
2.2.3. Description du bâti PA-MBE	41
2.2.4. Suivi de la croissance <i>in-situ</i> : RHEED.....	42
2.2.5. Calibrations et flux atomiques.....	44
2.3. Mécanismes de croissance MBE.....	46
2.3.1. Généralités.....	46
2.3.2. Croissance 2D des matériaux III-N	48
2.3.3. Croissance des nanofils III-N	49
2.3.4. Cas particulier des nanofils InGaN/GaN	52

2.4.	Couplage MBE/MOCVD	53
2.4.1.	Intérêts du couplage MBE/MOCVD	53
2.4.2.	Description des pseudo-substrats.....	54
2.4.2.1.	Réalisation des nanofils et microfils MOCVD.....	54
2.4.2.2.	Description des designs.....	55
3.	Homoépitaxie sur fils GaN et préparation à l'épitaxie de l'InGaN.....	57
3.1.	Homoépitaxie du GaN sur micro et nanofils.....	58
3.1.1.	Contrôle de la morphologie de sommet des fils	58
3.1.2.	Effet du rapport de flux nominaux Ga/N.....	60
3.1.2.1.	Homogénéisation du diamètre des fils	60
3.1.2.2.	Longueur de diffusion et rugosité au sommet des fils.....	63
3.1.2.3.	Propriétés optiques	64
3.1.3.	Effet surfactant de l'indium.....	68
3.1.4.	Mécanismes d'élongation	70
3.2.	Epitaxie de l'InGaN sur des fils GaN de différentes morphologies	73
3.2.1.	Importance de la reprise d'épitaxie GaN MBE	73
3.2.2.	Epitaxie d'InGaN sur fils GaN facettés.....	74
3.2.3.	Epitaxie d'InGaN sur fils GaN de sommet plan-c.....	78
3.2.3.1.	Croissance d'InGaN sur plan c.....	78
3.2.3.2.	Effets de l'élargissement du GaN sur la luminescence de l'InGaN	79
3.2.3.3.	Croissance d'InGaN sur fils GaN coalescés.....	80
3.3.	Conclusion du chapitre	82
4.	Croissance d'hétérostructures axiales à base d'InGaN épais	84
4.1.	Relaxation et défauts structuraux d'InGaN épais	85
4.1.1.	Influence de la contrainte sur l'incorporation d'In	85
4.1.1.1.	Gradient de composition spontané	85
4.1.1.2.	Elargissement de la section InGaN	87
4.1.1.3.	Effets d'une température de croissance graduelle.....	90
4.1.2.	Observation des défauts non-radiatifs par cathodoluminescence.....	94
4.2.	Effet de la dimension des fils sur la teneur en In.....	95
4.2.1.	Etat de l'art	95
4.2.2.	Calcul des flux effectifs contribuant à la croissance	98
4.2.2.1.	Croissance riche-N : $(n_{Ga}+n_{In}) < n_N$	99
4.2.2.2.	Croissance riche-métal : $(n_{Ga}+n_{In}) > n_N$	99
4.2.2.3.	Stœchiométrie	100
4.2.2.4.	Applications numériques.....	101
4.2.3.	Observations expérimentales et discussions.....	105
4.2.3.1.	Effets du diamètre et de la température de croissance	105
4.2.3.2.	Effet d'ombrage	107
4.2.3.3.	Effet de l'élargissement du GaN	109
4.2.3.4.	LEDs et électroluminescence	109
4.2.3.5.	Conclusion.....	110

4.3.	Conclusion du chapitre	111
5.	Améliorations de la structure LED.....	113
5.1.	Structures LEDs à base de super-réseaux.....	114
5.1.1.	Croissance et morphologie de super-réseaux InGaN/GaN.....	114
5.1.1.1.	Insertion de barrières (In)GaN dans la zone active	114
5.1.1.2.	Structure du super-réseau InGaN/GaN	116
5.1.2.	Effet de la morphologie du super-réseau sur les propriétés optiques	120
5.1.2.1.	Comparaison de super-réseaux pyramidaux et droits.....	121
5.1.2.2.	Micro-PL résolue en temps	122
5.1.3.	Caractéristiques électro-optiques d'une LED à base de super-réseaux	125
5.1.3.1.	Electroluminescence et caractéristiques photocourant-courant-tension.....	125
5.1.3.2.	Injection de courant dans un super-réseau pyramidal	127
5.2.	Effet de la structure de la LED sur les propriétés électriques.....	129
5.2.1.	Influence du diamètre des fils sur le dopage n	129
5.2.2.	Pertes électriques	133
5.2.2.1.	Suppression de la coquille de pGaN	134
5.2.2.2.	Transport tunnel assisté par les défauts.....	137
5.3.	Conclusion du chapitre	139
	Conclusion générale	141
	Annexes.....	146
	Annexe A- Effet des conditions de croissance PA-MBE sur l'InGaN épais épitaxié au sommet de fils GaN.	146
	Annexe B- Techniques de caractérisation optiques, électriques et électro-optiques appliquées aux LEDs	148
	Valorisation scientifique.....	151
	Bibliographie.....	153

Remerciements

En 2016, on m'a offert l'opportunité de « tourner les boutons d'une MBE ». Qui n'en rêverait pas ? Je suis ainsi entrée dans l'équipe NPSC, d'abord comme stagiaire, puis comme doctorante. Trois ans et quelque ont passé, pour lesquels je garde le souvenir d'une expérience incroyablement enrichissante sur de nombreux aspects scientifiques, culturels et humains. Je tiens à présent à remercier les personnes qui ont rendu cette expérience si plaisante, malgré les difficultés évidentes d'un travail de thèse.

Je souhaite tout d'abord témoigner ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse **Bruno Daudin**. Je le remercie sincèrement d'avoir été continuellement présent depuis mon 1^{er} jour de stage jusqu'à ma soutenance de thèse, en m'apportant sa confiance, sa disponibilité, ses conseils précieux et son éternel enthousiasme. Il m'a offert un cadre d'apprentissage avec toutes les libertés que peut souhaiter un doctorant pour son autonomie, avec en parallèle tout le support scientifique permettant la progression des recherches.

Je remercie également très chaleureusement mon co-directeur de thèse **Bruno Gayral** pour son soutien, sa convivialité et son aide plus que nécessaire face aux diverses situations périlleuses que j'ai pu rencontrer !

Je remercie ensuite les membres de mon jury d'avoir accepté d'examiner mon travail de thèse. Leurs questions et leurs commentaires ont permis de poursuivre l'enrichissement des discussions et conclusions scientifiques de mon travail. Merci donc à mes deux rapporteurs, **Georges Bremond**, professeur à l'INSA Lyon, et **Lorenzo Rigutti**, maître de conférence à l'Université de Rouen. Merci aux examinateurs **Vincent Consonni**, Chercheur au laboratoire LMGP de Grenoble, **Benjamin Damilano**, chercheur au CNRS-CRHEA de Sophia-Antipolis, **Julien Pernot**, professeur de l'Université Grenoble Alpes et **Eric Tournié**, professeur de l'Université de Montpellier.

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'équipe de Nanophysique et Semiconducteurs (NPSC) du Laboratoire PHotonique ELectronique et Ingénierie QuantiqueS (PHELIQS) de l'Institut Nanosciences et Cryogénie (INAC) au CEA de Grenoble. Merci à **Régis André** et **Bruno Gayral** de m'y avoir accueillie.

Je remercie également l'école doctorale de physique de Grenoble de m'avoir fait confiance et sélectionnée pour l'obtention d'une bourse doctorale.

Cette thèse n'a également été possible que par une collaboration fructueuse avec une entreprise extérieure. La confidentialité m'oblige à taire leurs noms, mais ils se reconnaîtront ! Merci donc à tous pour avoir porté autant d'intérêt à mon travail de thèse et d'avoir contribué à ma formation. Le point de vue d'un industriel s'ajoutant à celui d'un laboratoire de recherche a apporté beaucoup de richesses à ce travail.

Je remercie fortement **Yoann Curé** et **Yann Genuist** pour leur excellent soutien technique en MBE. En particulier Yoann pour ces longues heures à m'expliquer les subtilités de telles installations en ultra-vide et grâce à qui j'ai pu être autonome très rapidement. Merci également à **Bruno Gayral** et **Joël Bleuse** de m'avoir formée à l'utilisation de la photoluminescence, à **Stéphanie Pouget** et **Edith**

Bellet-Amalric de m'avoir formée à la DRX, à **Lucien Notin** de m'avoir formée à l'utilisation de l'AFM, ainsi qu'à **Philippe David** de m'avoir formée au dépôt de tantale par pulvérisation cathodique.

Enfin, les derniers mais pas des moindres, je remercie tous les collègues NPSC qui ont rendu cette expérience enrichissante, conviviale et même amicale. Merci donc à **Mădă**, ma co-bureau, amie et partenaire de voyages, **Romy, Akhil, Akanksha, Anjali, Alex, Ioanna, Nathaniel, Maria, Saptarshi, Saranath, Vincent, Remy, Jane, Sergi, Raouia, Farsane, Saransh, Guilherme, Houssaine, Caroline, Matthias, Thibault, David, Martin, Jonas, Amine, Alberto, Luca, Regis, Edith, Eva, Joël B., Joël E., Fabien, Jean, Christophe, Catherine, Samuel, Jean-Michel, Moïra...** Merci encore !

Liste des abréviations

A°X	Acceptor-bound eXciton (exciton lié à l'accepteur)
AFM	Atomic Force Microscopy (microscopie à force atomique)
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
CL	Cathodoluminescence
D°X	Donor-bound eXciton (exciton lié au donneur)
DAP	Donor-Acceptor Pair (paire donneur-accepteur)
EBIC	Electron beam induced current (courant induit par faisceau d'électrons)
EBL	Electron blocking layer (couche de blocage des électrons)
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
EL	Electroluminescence
EQE	External Quantum Efficiency (rendement quantique externe)
FIB	Focused Ion Beam (faisceau d'ions focalisés)
FWHM	Full width at half maximum (largeur à mi-hauteur)
FX	Free exciton (exciton libre)
HAADF	High-Angle Annular Dark-Field
HVPE	Hydride vapour phase epitaxy (épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures)
IQE	Internal quantum efficiency (rendement quantique interne)
I-V	Caractéristique courant-tension
LCD	Liquid crystal display (écran à cristaux liquides)
LED	Light-Emitting Diodes (diodes électroluminescentes)
MBE	Molecular beam epitaxy (épitaxie par jets moléculaires)
MEB	Microscope électronique à balayage
ML	Monolayer (monocouche atomique)
MOCVD	Metal-Organic chemical vapor deposition (Dépôt en phase vapeur aux organo-métalliques)
MOVPE	Metalorganic vapour phase epitaxy (épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques)
NBE	Near Band Edge (Bord de bande)
NID	Non intentionnellement dopé

NW	Nanowire (nanofil)
OLED	Organic light-emitting diodes (diodes électroluminescentes organiques)
PA-MBE	Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy (Epitaxie par jets moléculaires assistée par plasma)
PL	Photoluminescence
QCSE	Quantum-confined Stark effect (effet Stark confiné quantique)
QW	Quantum Well (Puits quantique)
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction
SF	Stacking falt (Faute d'empilement)
SRH	Shockley-Read-Hall
STEM	Scanning transmission electron microscopy (microscopie électronique en transmission à balayage)
TEM	Transmission electron microscopy (microscopie électronique en transmission)
UHV	Ultra-high Vacuum (ultra-vide)
UV	Ultraviolet
VLS	Vapour liqui solid (vapeur liquide solide)
WPE	Wall plug efficiency (rendement à la prise)
WZ	Wurzite
YB	Yellow band (bande jaune)
ZB	Zinc-Blende

Introduction

Développement et applications des LEDs

La première lumière électronique fut reportée en 1907 par Henry Joseph Round, lorsqu'il observa une émission de lumière jaune en appliquant une différence de potentiel à un cristal de carbure de silicium (SiC) [1]. Cette date marque le début de l'optoélectronique et du développement des diodes électroluminescentes (LEDs pour Light Emitting Diodes) que nous connaissons aujourd'hui. L'utilisation de différents semi-conducteurs, principalement de type III-V, et la réalisation d'alliages, offre une large gamme spectrale allant de l'ultra-violet à l'infra-rouge (Figure I-1) exploitable pour la réalisation de LEDs dont les applications sont variées.

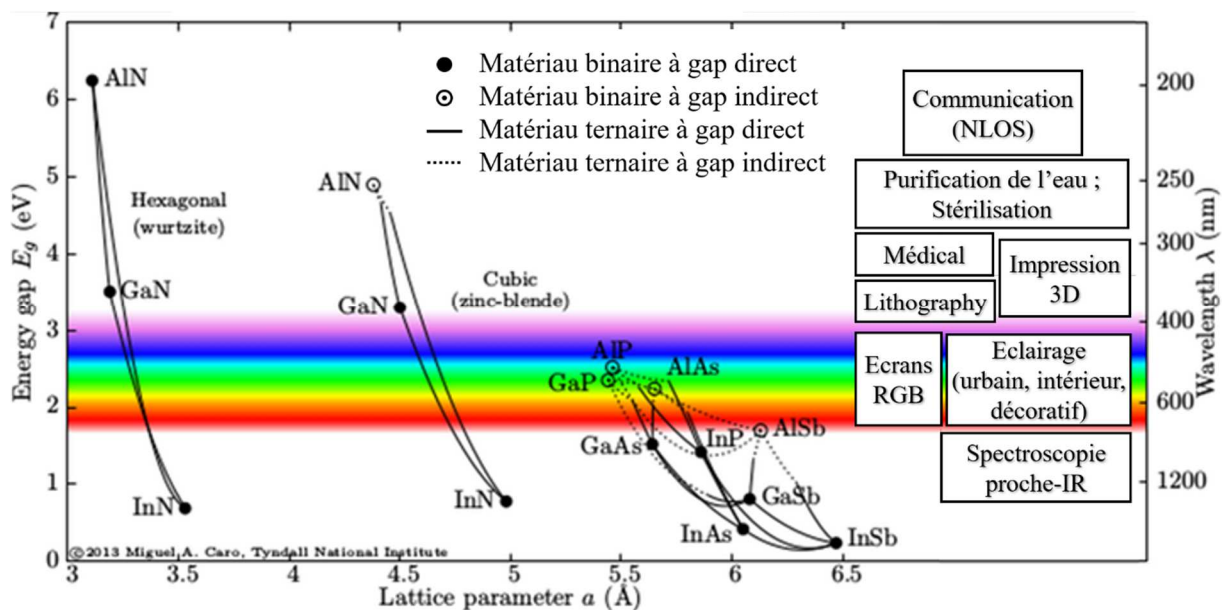


Figure I-1 : Bande interdite des matériaux III-V en fonction de leur paramètre de maille et exemples d'application de LEDs selon leur gamme d'émission.

Concernant les LEDs à émission visible, la démonstration de LEDs bleues à base de semi-conducteurs nitrures par Isamu Akasaki, Hiroshi Amano et Shuji Nakamura dans les années 1990 marque une avancée majeure et fut récompensée par le prix Nobel de physique de 2014. Cette technologie de LEDs bleues vient compléter la gamme visible du spectre jusqu'alors non atteinte par électroluminescence et est à l'origine des premières LEDs blanches. De nos jours, l'utilisation des LEDs visibles peut être divisée en deux catégories : l'éclairage et l'affichage. Il en découle des applications variées tel que l'éclairage urbain et domestique, les phares automobiles ou encore la réalisation d'écrans à base de micro-LEDs. Cette dernière application concerne de près mon travail de thèse, orienté vers le développement de micro et nanoLEDs à base de fils InGaN pour l'émission sur toute la gamme visible.

Parmi les technologies employées pour la réalisation d'écran, nous pouvons compter les écrans LCDs (Liquid Crystal Display), OLED (LEDs organiques) et MicroLEDs, dont les caractéristiques issues du rapport Yole de 2018 sur les microLEDs sont résumées dans le Tableau I-1 [2]. Il apparaît un net avantage des caractéristiques des microLEDs, dont les seuls défauts majeurs sont le coût et la maturité de la technologie. L'important effort de développement exercé par de nombreuses entreprises

et start-ups, se caractérisant par une hausse constante du nombre de dépôt de brevets par an, vise à surpasser ces problèmes de coût et de maturité afin de rentrer sur un marché en plein essor [2]. Le rapport Yole de 2019 [3] prévoit en effet une forte croissance du marché des microLEDs au travers de trois scénarios permettant aux entreprises de fixer leurs objectifs de vente (Figure I-2).

	LCDs	OLEDs	MicroLEDs
Consommation énergétique	Moyen	Moyen	Faible
Densité de pixels (PPI : Pixels Per Inch)	≤ 1000 PPI	≤ 4000 PPI	≤ 5000 PPI
Brillance	~ 1000 cd/m ²	< 1000 cd/m ²	≤ 10 ⁶ cd/m ²
Contraste	Faible	Fort	Très fort
Gamut de couleur	Large avec QDs	Large avec filtres	Large
Durée de vie	Bonne	Moyenne	Très bonne
Stabilité environnementale	Bonne	Moyenne	Très bonne
Température de fonctionnement	-40°C à 100°C	-30°C à 85°C	-100°C à 120°C
Taux d'actualisation d'image	Faible (ms)	Fort (μs)	Très fort (ns)
Angle de visualisation	Faible	Fort	Fort
Flexibilité	Faible	Fort	Moyen
Maturité	Forte	Moyenne	Faible
Coût	Faible	Moyen	Fort

Tableau I-1 : Caractéristiques commerciales des LEDs LCDs, OLEDs et MicroLEDs pour la réalisation d'écrans, d'après le rapport Yole de 2018 sur les microLEDs.

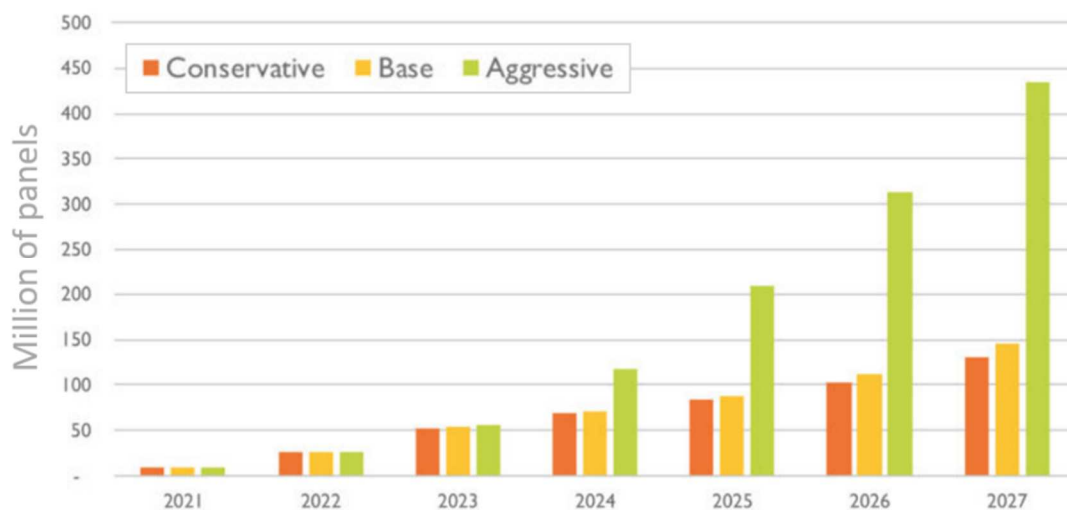


Figure I-2 : Scénarios prévisionnels de vente de microLEDs en million de panneaux de 2021 à 2027, d'après le rapport Yole de 2019 sur les écrans microLEDs.

Etat de l'art des microLEDs visibles

Green gap

L'électroluminescence dans la gamme visible est obtenue à l'aide des matériaux III-N pour les hautes énergies et avec des matériaux III-P pour les basses énergies. D'excellents rendements ont été

obtenus dans les zones bleues et rouges du spectre : la réalisation de puits quantiques planaires d'InGaN a permis d'atteindre une efficacité quantique externe EQE de 80% à 430 nm [4], tandis que les LEDs à base de matériaux III-P ont atteint un rendement à la prise (WPE) d'environ 50% pour une émission à 660 nm, revendiqué par OSRAM.

L'émission de lumière blanche et la réalisation d'écrans RGB font cependant face au phénomène appelé le « green gap », traduisant le manque de LEDs efficaces dans la gamme verte-jaune-orange, entre 530 nm et 590 nm. Concernant les matériaux III-N, l'hétéroépitaxie de structures InGaN/GaN est d'autant plus difficile que le taux d'In est élevé, du fait du large désaccord de maille entre les deux matériaux. Les LEDs III-N voient ainsi leur IQE (efficacité quantique interne) chuter lorsque le taux d'In augmente, ce qui se traduit par une baisse d'efficacité des LEDs III-N lorsque l'énergie du gap diminue [5], [6].

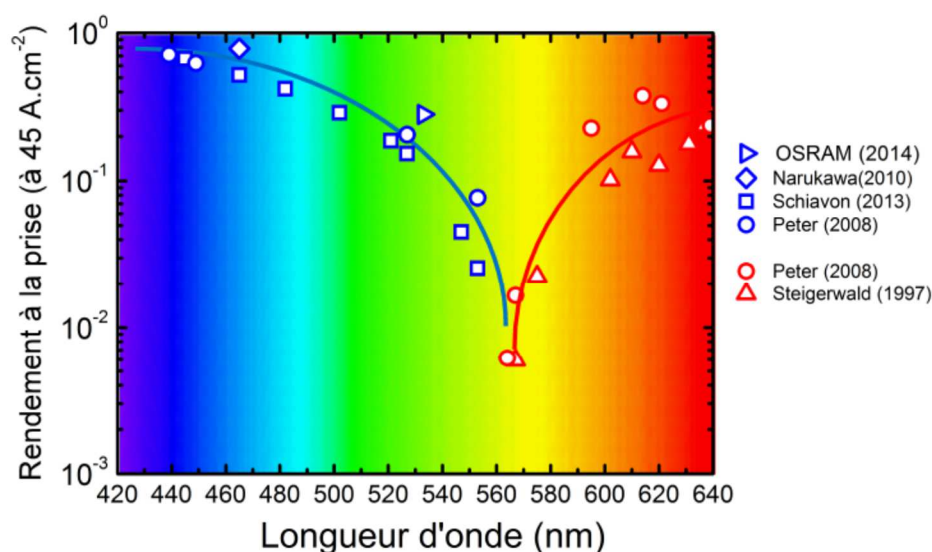


Figure I-3: Rendement à la prise (WPE) de LEDs visibles III-N (symboles bleus) et III-P (symboles rouges) en fonction de leur longueur d'onde d'émission [7].

Une solution commerciale permettant d'émettre dans l'ensemble du spectre visible s'appuie sur l'utilisation de convertisseurs de couleur, tels les phosphores ou les boîtes quantiques. Ceci consiste à placer sur la LED un matériau absorbant une partie de l'émission de la LED, souvent dans le bleu ou l'UV, et émettant des photons d'énergie inférieure. La combinaison d'une LED bleue et d'un phosphore jaune constitue par exemple la base de la technologie des LEDs blanches commerciales.

Miniaturisation des LEDs

La réalisation d'écrans à haute résolution implique la production de pixels dont la dimension est proche de la résolution de l'œil humain. Ainsi, pour un écran placé à 25cm de l'œil, la taille optimale des pixels est de l'ordre de 70μm². De plus, certaines applications utilisent un système de lentilles placé devant l'écran, nécessitant alors une résolution plus élevée, comme c'est le cas pour la réalité virtuelle. Rappelons qu'un pixel contient trois sous-pixels à émission rouge, verte et bleue, i.e. trois LEDs indépendantes.

La miniaturisation des LEDs présente deux obstacles majeurs. Premièrement, sur les structures LEDs planaires à base de multi puits quantiques, la miniaturisation entraîne une diminution de l'EQE

(Figure I-5) [8]. L'étude réalisée par F. Olivier et al. au CEA-LETI met en avant une augmentation des recombinaisons non-radiatives SRH dues aux recombinaisons de surface lorsque les dimensions de la LED diminuent. En effet, sachant que le rapport surface/volume augmente lorsque les dimensions de la LED diminuent, ces recombinaisons de surfaces impactent d'autant plus l'IQE de la LED que celle-ci est petite. La miniaturisation des LEDs planaires nécessite ainsi un travail supplémentaire sur la passivation de la zone active.

Un deuxième point limitant la miniaturisation des LEDs concerne l'utilisation de convertisseurs de couleur. En effet, les LEDs associées à un convertisseur de couleur sont limitées en taille et ne peuvent être produite avec des dimensions inférieures à 100-50 μm , du fait de l'espace occupé par le convertisseur de couleur. La miniaturisation des LEDs vers des dimensions inférieures à 50 μm nécessite ainsi de l'électroluminescence bleue, verte et rouge (émission dite native, i.e. sans conversion de couleur), ce qui nous ramène à la problématique du « green gap » pour la partie verte du pixel.

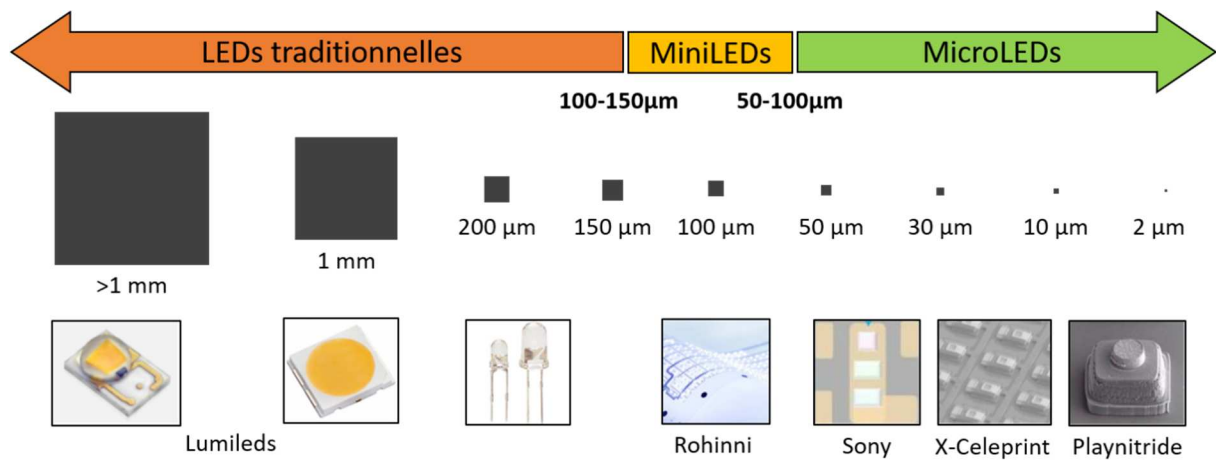


Figure I-4 : Différents types de LEDs à émission blanche et à émission RGB classées selon leurs dimensions. Schéma adapté du rapport Yole sur les microLEDs de 2018 [2].

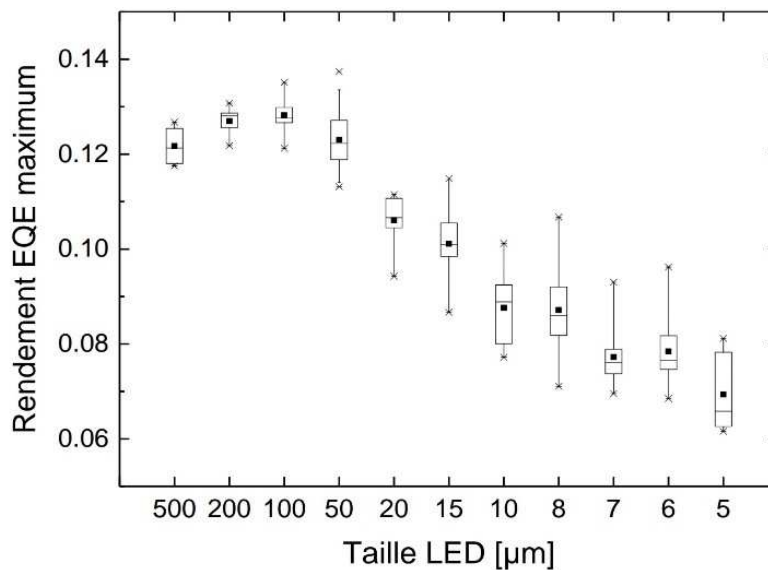


Figure I-5 : EQE maximum en fonction de la dimension de LED planaire [8].

Motivations du projet

Vers le rouge...

Grâce à leur gamme d'émission allant du proche UV à l'IR, les alliages InGaN sont de bons candidats pour la réalisation de LEDs dont l'émission dans la gamme visible est contrôlée par la composition de l'InGaN. L'épitaxie par MOCVD d'hétérostructures planaires est une technique largement utilisée dans l'industrie des III-N, incluant la production de LEDs à base de puits quantiques InGaN pour l'émission dans la gamme bleue. Cependant, cette technique ne permet pas actuellement d'atteindre des fortes compositions en In au sein de puits quantiques InGaN de bonne qualité. Pour cela, nous nous orientons vers une autre technique d'épitaxie : l'épitaxie par jet moléculaire (MBE pour molecular beam epitaxy), pour laquelle la réalisation d'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ d'une composition x allant de 0 à 1 est réalisable [9]. Une particularité de la croissance MBE des matériaux nitrures est la formation spontanée de nanofils pour une plage de conditions de croissance particulière (cf Partie 2.3.3). Ayant des diamètres entre 50 nm et 100 nm et une hauteur généralement de l'ordre du micron, le facteur de forme des nanofils favorise la relaxation latérale de la contrainte d'épitaxie. Chaque nanofil constitue ainsi une structure à haute tolérance de désaccord de maille [10] pour la réalisation d'hétérostructures d'excellente qualité structurale. Ainsi, l'épitaxie par MBE d'hétérostructures à base de nanofils InGaN/GaN pour la réalisation de LEDs à émission dans la gamme visible, du bleu au rouge, a été étudiée par de nombreux groupes [11]–[18] et reste aujourd'hui un sujet complexe offrant de nombreuses perspectives de développement.

Un premier objectif de ma thèse concerne ainsi le développement de structures LEDs à base de micro et nanofils à hétérostructures axiales InGaN/GaN pour l'émission dans le rouge. L'objectif est d'obtenir une zone active à forte teneur en In (environ 35% In pour une émission à 620 nm) tout en gardant une qualité optique suffisante pour générer de l'électroluminescence, et ainsi dépasser la problématique du « green gap ».

Croissance sélective et émission RGB

Un inconvénient lié à l'auto-nucléation des nanofils III-N par PA-MBE est la forte inhomogénéité des dimensions des fils. En effet, les fils auto-nucléés sont aléatoirement répartis sur le substrat avec une densité dépendant de la probabilité de nucléation. Les interactions électrostatiques mènent régulièrement à la coalescence des nanofils, offrant une large diversité non désirée des dimensions et morphologie des nanofils. Il en découle des propriétés électro-optiques variant d'un nanofil à l'autre, se traduisant en particulier par une variation de longueur d'onde d'émission ainsi qu'une prise de contact électrique difficile n'incluant pas la totalité des nanofils [19], [20].

Pour cela, nous choisissons une autre approche : la croissance sélective. Celle-ci nécessite l'utilisation d'un masque dont les ouvertures de taille et espacement contrôlés constituent un site de nucléation. Deux études réalisées par Sekiguchi et al. [21] et Ra et al. [22] utilisant la croissance sélective de fils InGaN/GaN ont montré que la composition de la zone active varie avec les dimensions des fils, permettant de générer des zones actives émettant à différentes longueurs d'onde après une unique étape

d'épitaxie. Cependant, les mécanismes liés à la formation de ces InGaN de différentes compositions restaient peu compris avant cette étude. Notons également que la réalisation d'écrans à base de fils InGaN nécessite la création de pixels d'émission bleue, verte et rouge, impliquant une large variation de composition d'InGaN d'un pixel à l'autre. Un gammut de couleur est représenté en Figure I-6, montrant les couleurs visées pour la réalisation d'émission RGB selon Adobe et selon le standard RGB, noté sRGB. Le sRGB a été défini par HP et Microsoft en 1996 pour leurs écrans, imprimantes et Internet, avant d'être standardisé par l'IEC (International Electrotechnical Commission) en 1999. Le sRGB n'est cependant pas la seule option pour produire une émission RGB, puisque celle-ci est liée à la sensibilité de l'œil vis-à-vis d'un mélange bien calibré de différentes émissions visibles. La version RGB selon Adobe a été créée en 1998 afin d'englober l'ensemble des couleurs imprimables par quadrichromie, permettant aux graphistes d'obtenir un meilleur contraste dans la gamme verte lors d'une impression. L'émission d'un corps noir selon sa température en Kelvin est également représentée sur la Figure I-6. Notons que les nano et microfils constituent chacun une structure LED complète, permettant de générer des pixels dont la taille est fixée par le diamètre, l'espacement entre fils et le nombre de fils contactés en parallèle, ce qui permet de viser des dimensions de pixels très réduites.

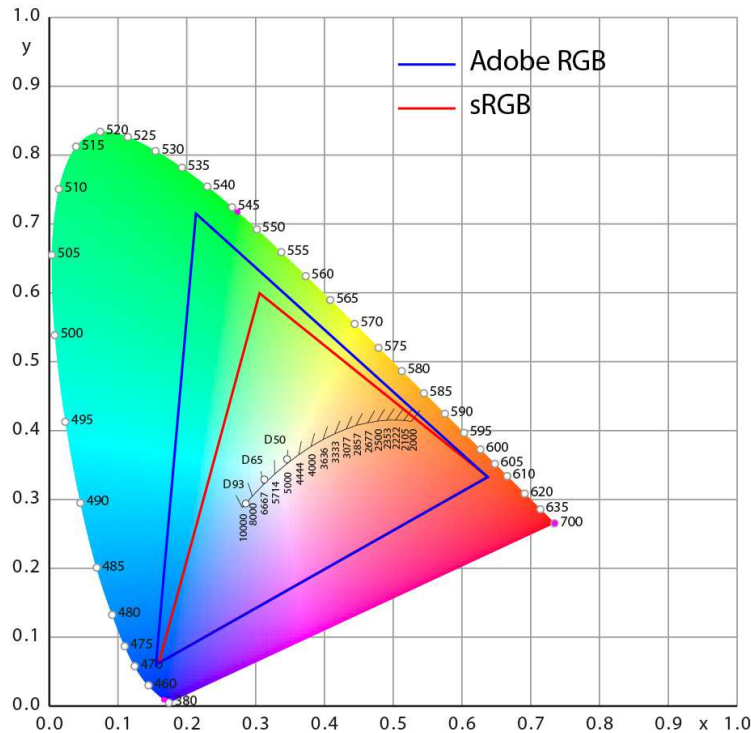


Figure I-6 : Gammut de couleur montrant les couleurs visées pour la réalisation d'émission RGB selon Adobe et selon le standard RGB, noté sRGB. L'émission d'un corps noir selon sa température en Kelvin est également représentée.

Au-delà de l'intérêt industriel, les structures développées dans mon travail de thèse nous permettent d'enrichir la compréhension des mécanismes de croissance des nanofils nitrures. En particulier, la croissance sélective offre un pseudo-substrat idéal pour l'étude des mécanismes de croissance en s'affranchissant des variations géométriques fil à fil. Réciproquement, cette même croissance sélective permet d'étudier les effets de la géométrie des fils sur certains phénomènes, telle la variation de dopants ou la variation de flux atomiques effectifs en sommet de fil. Certaines questions longtemps laissées en suspens seront ainsi abordées dans ce manuscrit.

Les axes de recherche principaux pour lesquels mon travail de thèse apporte sa contribution sont les suivants :

- Comment réaliser une LED InGaN à fort taux d'In, à savoir de l'ordre de 35% en In pour une électroluminescence dans la gamme rouge ?
- Quels mécanismes permettent de générer des InGaN de compositions variables après une unique étape d'épitaxie ?
- Quels sont les mécanismes d'élongation des fils GaN et en quoi cela modifie-t-il leur morphologie ?
- Quelles structures de zone active pouvons-nous choisir pour la réalisation de LEDs à base de nano et microfils à hétérostructures axiales InGaN/GaN ? Ou comment modifier la structure de ces fils pour agir sur leurs propriétés optiques et électriques ?

Formations et collaborations

Ce projet s'inscrit dans une collaboration entre le laboratoire de NanoPhysique et SemiConducteurs (NPSC) de l'Institut de Recherche Interdisciplinaire de Grenoble (IRIG) du CEA Grenoble et un collaborateur industriel extérieur. Le nom de ce collaborateur ne sera pas mentionné par soucis de confidentialité. Mon travail de thèse fut essentiellement centré sur l'épitaxie et le développement de nouvelles structures pour la réalisation de nano et microLEDs. Pour cela, j'ai utilisé un bâti PA-MBE situé au laboratoire NPSC, sous la supervision de mon directeur de thèse Bruno Daudin, et j'ai réalisé la quasi-totalité des échantillons tout au long de mes trois années de thèse. J'ai également réalisé les observations de microscopie électronique à balayage (MEB) et de microscopie à force atomique (AFM).

De nombreuses caractérisations ont été réalisées par le collaborateur industriel, en particulier les mesures optiques (μ PL et CL) et les mesure électro-optiques (EL, I-V et L-I). Il me revient en revanche d'analyser et interpréter les données brutes. Cette collaboration a ainsi apporté un précieux support vis-à-vis de la réalisation des mesures dites « de routines ». Les mesures de microscopie à transmission TEM et STEM, accompagnée de mesures EDX, sont réalisées par une entreprise extérieure, la SERMA. Ces analyses nécessitent une coupe FIB réalisées par leurs soins. L'intervention de la SERMA et de notre collaborateur industriel m'a permis d'avoir un retour rapide sur les caractérisations des échantillons, mais présente l'inconvénient d'avoir une discussion limitée avec les experts par comparaison avec une collaboration entre chercheurs.

Pour quelques cas particuliers qui seront mentionnés dans le manuscrit, nous avons collaborés avec des chercheurs extérieurs au projet. Certaines mesures CL ont été réalisées et interprétées par Gwénolé Jacopin de l'institut Néel (CNRS Grenoble). Des mesures EBIC et I-V sur un ensemble de fil et sur fil unique ont été faites par Fabrice Donatini de l'institut Néel (CNRS Grenoble). Et enfin, j'ai effectué et analysé des mesures de μ PL résolue en temps (TR-PL) avec l'aide de Joël Bleuse au sein de NPSC.

Organisation du manuscrit

Faisant suite à ces quelques pages introductives, ce manuscrit est divisé en cinq parties chacune dédiée à une problématique différente. Les deux premiers chapitres abordent un certain nombre de mécanismes et propriétés physiques reportés dans la littérature et nécessaires à la compréhension du travail de thèse. Les trois chapitres suivants sont quant à eux basés sur les résultats expérimentaux et les analyses obtenus durant ma thèse.

Chapitre 1 - Nitrures d'éléments III et diodes électroluminescentes.

Le premier chapitre de ce manuscrit est une introduction aux mécanismes et propriétés physiques liés aux matériaux III-N et aux diodes électroluminescentes. L'enjeu de ce chapitre est d'aborder certains mécanismes nécessaires à la compréhension de la thèse et de montrer en quoi ces caractéristiques font des matériaux nitrures de bons candidats pour la réalisation de LEDs visibles. La première partie est consacrée à la physique des nitrures d'éléments III, incluant les propriétés structurales, chimiques, électroniques et optiques. La seconde partie est quant à elle dédiée au fonctionnement des diodes électroluminescentes ainsi qu'au cas particulier des LEDs InGaN.

Chapitre 2 - Epitaxie de micro et nanofils nitrure : techniques et mécanismes de croissance.

Le second chapitre est consacré à la technique de réalisation des matériaux nitrures par épitaxie et aux problématiques rencontrées. Dans un premier temps, le concept d'épitaxie est introduit, ainsi que l'intérêt des nanofils pour le développement d'hétérostructures d'excellente qualité structurale. Les différentes techniques permettant d'épitaxier des matériaux nitrures sont détaillées, avec une attention particulière à la technique PA-MBE (Plasma assisted molecular beam epitaxie) utilisée durant ma thèse. Les principaux mécanismes de croissances rencontrés lors de la croissance par MBE, en détaillant le cas particulier des nanofils nitrures, sont également abordés. Enfin, les pseudo-substrats réalisés par croissance sélective MOCVD sur lesquels j'ai réalisé des reprises d'épitaxie par MBE pour la synthèse des échantillons sont décrits en fin de chapitre.

Chapitre 3 - Homoépitaxie sur fils GaN et préparation à l'épitaxie de l'InGaN

Le troisième chapitre de ce manuscrit est centré sur une étape essentielle à la réalisation des hétérostructures sur nos pseudo-substrats : la reprise d'épitaxie par PA-MBE. En effet, dans le but de réaliser et optimiser des hétérostructures à base de micro et nanofils pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques, il est nécessaire de comprendre les mécanismes d'épitaxie intervenant dans la croissance des fils. Une première partie est ainsi dédiée aux mécanismes d'élongation des fils selon leurs conditions de croissance. De plus, le contrôle de la morphologie du sommet des fils GaN est capital pour la préparation à l'épitaxie de l'InGaN. Les effets des différentes morphologies de fils GaN sur l'épitaxie d'une couche épaisse d'InGaN sont présentés dans une seconde partie, en vue de préparer une structure LED à émission monochromatique.

Chapitre 4 - Croissance d'hétérostructures axiales à base d'InGaN épais

L'objectif de ce quatrième chapitre est de détailler différents phénomènes intervenant dans la croissance des InGaN épais épitaxiés au sommet de nano et micro-fils GaN. En particulier, les effets de

la relaxation de contraintes et de la création de défauts structuraux impactant l'émission de l'InGaN ainsi que l'efficacité d'incorporation de l'In seront étudiés. La seconde partie de ce chapitre est quant à elle dédiée à l'obtention de l'émission RGB (Red Green Blue) après une unique étape d'épitaxie d'InGaN par variation des dimensions des fils. Il sera montré que le rapport de flux effectifs In/Ga au sommet des fils dépend du diamètre et de l'espacement entre fils, permettant de générer différentes compositions d'InGaN par variation de la géométrie des fils.

Chapitre 5 - Améliorations de la structure LED

Ce dernier chapitre est dédié à l'amélioration des propriétés optiques et électriques des structures LEDs axiales. En particulier, en vue de diminuer la quantité de défauts non-radiatifs et améliorer l'efficacité d'injection des porteurs, les propriétés électro-optiques de LEDs à base de super-réseaux InGaN/(In)GaN sont étudiées dans une première partie. La seconde partie de ce chapitre est focalisée sur les problématiques liées aux propriétés électriques des LEDs. Il sera montré que le diamètre des fils impacte leur niveau de dopage et que nos structures présentent différentes sources de pertes électriques à éliminer en perspective d'amélioration des caractéristiques d'électriques.

Chapitre 1

Nitrures d'éléments III et diodes électroluminescentes

Ce premier chapitre est une introduction aux mécanismes et propriétés physiques liés aux matériaux III-N et aux diodes électroluminescentes afin de montrer en quoi ces caractéristiques font des matériaux nitrures de bons candidats pour la réalisation de LEDs visibles. La première partie est consacrée à la physique des nitrures d'éléments III, incluant les propriétés structurales, chimiques, électroniques et optiques. Nous nous intéresserons dans la partie suivante au fonctionnement des diodes électroluminescentes et aux grandeurs qui les caractérisent. Finalement, nous nous intéresserons au cas particulier des LEDs InGaN.

1.	Nitrures d'éléments III et diodes électroluminescentes.....	10
1.1.	Propriétés des nitrures d'éléments III.....	11
1.1.1.	Structures cristallines des III-N.....	11
1.1.2.	Polarité des III-N.....	13
1.1.2.1.	Dipôle métal-N.....	13
1.1.2.2.	Direction polaire.....	14
1.1.2.3.	Polarité du cristal III-N wurtzite et polarisation spontanée.....	15
1.1.3.	Propriétés optoélectroniques.....	16
1.1.3.1.	Structure de bande des composés binaires III-N.....	16
1.1.3.2.	Transitions excitoniques.....	17
1.1.4.	Cas particulier des alliages ternaires.....	19
1.2.	Diodes électroluminescentes (LEDs).....	23
1.2.1.	Principe de fonctionnement des LEDs.....	23
1.2.1.1.	Jonctions p-n.....	23
1.2.1.2.	Propriétés électriques.....	25
1.2.1.3.	Efficacité d'une LED.....	26
1.2.1.4.	Perte d'efficacité à haute densité de courant.....	28
1.2.2.	LEDs nitrures à base d'InGaN.....	29
1.2.2.1.	Confinement quantique dans les nanostructures nitrures.....	29
1.2.2.2.	Effet de l'inhomogénéité d'alliage.....	31
1.2.2.3.	Structures typiques de LEDs InGaN.....	32

1.1. Propriétés des nitrures d'éléments III

La famille des nitrures d'éléments III, appelés matériaux III-N, regroupe le GaN, l'InN, l'AlN ainsi que leurs alliages. Nous excluons le nitrure de bore BN dont la structure bidimensionnelle lui confère des propriétés très éloignées des matériaux que nous étudions ici. Les éléments chimiques composant les matériaux III-N se situent dans les colonnes III et V du tableau périodique de Mendeleïev (Figure 1-1), ils font ainsi parti des semi-conducteurs de type III-V.

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté avec les colonnes III et V surlignées. Les éléments de la colonne III sont : B, Al, Ga, In, Tl, Nh. Les éléments de la colonne V sont : N, P, As, Sb, Bi, Mc. Les autres éléments sont en noir.

Figure 1-1 : Tableau périodique des éléments chimiques avec représentation des colonnes III et V. Notons que les éléments thallium, nihonium, bismuth et moscovium font partie des colonnes III et V mais n'ont jusqu'à présent pas été utilisés pour la réalisation de semi-conducteur III-V.

1.1.1. Structures cristallines des III-N

Les matériaux III-N peuvent cristalliser sous trois formes allotropiques : une phase hexagonale de type wurtzite (WZ) (phase α), une phase cubique de type zinc-blende (ZB) (phase β) et une phase cubique de type sel NaCl (phase γ). Étant donné que la structure sel NaCl ne peut être obtenue que dans des conditions extrêmes et incompatibles avec la croissance en épitaxie, nous ne la mentionnerons plus dans la suite. D'un point de vue thermodynamique, la structure de type wurtzite est la phase stable des matériaux nitrures, contrairement aux autres matériaux III-V cristallisant préférentiellement en zinc-blende [23]. La structure zinc-blende chez les III-N est quant à elle une phase métastable cinétiquement favorisée. Il a été montré que dans le cas du GaN le gain en énergie par atome de la structure wurtzite par rapport à la structure zinc-blende est de 9,9meV [24], ce qui implique une transition aisée entre les deux structures.

La structure wurtzite des III-N, appartenant au groupe d'espace $P6_3mc$, est faite de deux sous réseaux hexagonaux, l'un constitué d'ions $(Ga, In, Al)^{3+}$ et l'autre d'ions N^{3-} . Dans le cas d'une wurtzite idéale non déformée, ces deux sous-réseaux sont décalés selon l'axe \vec{c} de $3/8$ de c . De cette façon, chaque ion se trouve au centre d'un tétraèdre et forme quatre liaisons de type métal-azote et de longueur $3/8$ de c . En pratique la structure WZ des III-N s'écarte du cas idéal pour lequel $c/a = 1,633$ (soit $\sqrt{8/3}$). La structure ZB appartient quant à elle au groupe d'espace $F\bar{4}3m$. De même que pour la structure WZ, chaque ion se trouve au centre d'un tétraèdre pour former ici deux sous réseaux cubiques faces centrées décalés de $a\sqrt{3}/4$ selon l'axe [111]. Les paramètres de maille à température ambiante (300K) des différents matériaux III-N sont représentés dans le Tableau 1-1.

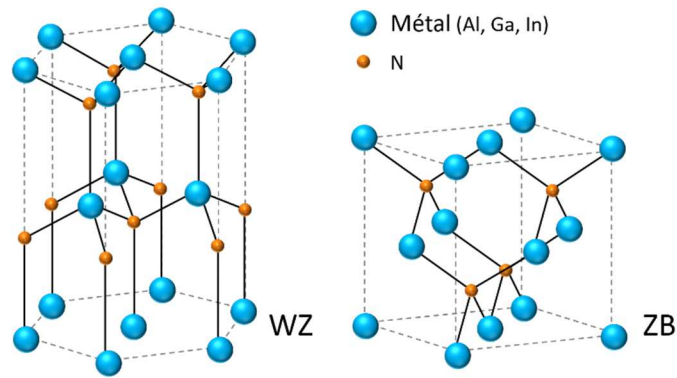


Figure 1-2 : Représentation de la structure hexagonale wurtzite (WZ) et de la maille cubique zinc-blende (ZB) des matériaux (In, Ga, Al)N.

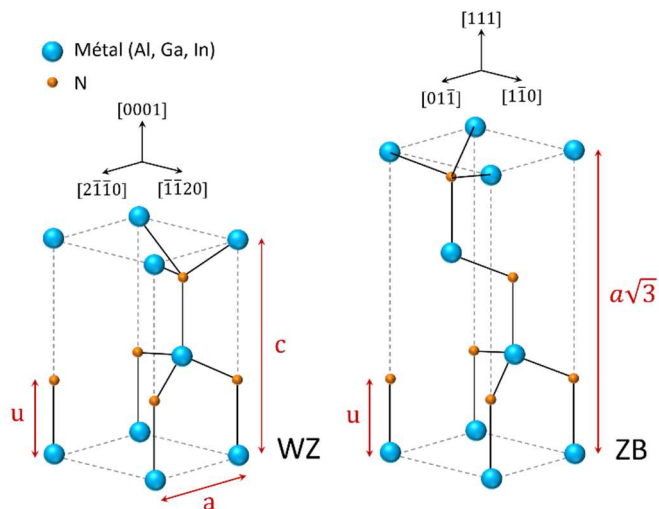


Figure 1-3 : Représentation de la maille WZ et de la structure zinc-blende selon la direction [111].

Il paraît d'autant plus évident que les structures WZ et ZB sont très proches d'un point de vue cristallographique lorsqu'on s'intéresse à l'empilement des couches atomiques selon la direction [0001] de la maille WZ et [111] de la maille ZB. Ces deux types d'empilements appelés ABAB et ABCABC des structures WZ et ZB sont représentées en Figure 1-4. Il apparaît alors que la transition de la structure WZ orientée selon l'axe [0001] vers la structure ZB d'orientation [111] se fait par l'introduction de plans de type C dans la structure ABAB, que nous qualifierons de fautes d'empilement ou insertion cubique selon le nombre de plan C formés.

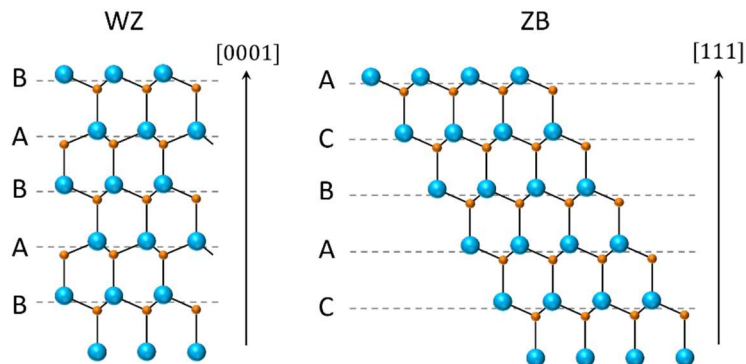


Figure 1-4 : Empilements ABAB de la structure WZ selon l'axe [0001] et empilement ABCABC de la structure zinc-blende selon l'axe [111].

	AlN	GaN	InN
WZ – a (Å)	3,112	3,189	3,548
WZ – c (Å)	4,982	5,185	5,760
WZ – a/c	1,601	1,626	1,609
ΔE_{WZ-ZB} (meV.at ⁻¹)	-18,41	-9,88	-11,44

Tableau 1-1 : Paramètres de maille à 300K des matériaux AlN, GaN et InN WZ et différence d'énergie par atome entre les structures WZ et ZB [24].

1.1.2. Polarité des III-N

1.1.2.1. Dipôle métal-N

Les matériaux III-N se distinguent des autres matériaux III-V principalement grâce à la forte différence d'électronégativité entre les atomes d'azote et de métal Al, Ga ou In. Le nuage électronique de la liaison métal-N est fortement déformé : son barycentre est déplacé vers l'atome d'azote très électronégatif, ce qui aboutit à la formation d'un dipôle métal-N. La liaison métal-N est ainsi une liaison dite ionocovalente dont la fraction de caractère ionique FIC (Fractional Ionic Character) dépend de l'électronégativité de l'atome métallique et donc varie entre les trois matériaux AlN, GaN et InN. Le FIC varie de 0 pour un caractère purement covalent à 1 pour un caractère purement ionique et se définit pour un composé binaire AB par la formule suivante :

$$FIC = \frac{|Q_A^* - Q_B^*|}{Q_A^* + Q_B^*} \quad \text{Équation 1-1}$$

avec Q_A^* et Q_B^* les charges effectives en électron des atomes A et B.

Electronégativité des éléments		Propriétés de la liaison métal-N				
Eléments chimiques	χ	Composé	Q_{III}^* (e)	Q_N^* (e)	FIC	Energie de cohésion dans la structure WZ (eV/bond)
Al	1,61	AlN	1,12	6,88	0,72	2,88
Ga	1,81	GaN	1,98	6,02	0,51	2,2
In	1,71	InN	1,83	6,17	0,54	1,93
N	3,04					

Tableau 1-2 : Electronégativité χ (d'après l'échelle de Pauling), charges effectives en électron des métaux III et de l'azote $Q_{III}^*(e)$ et $Q_N^*(e)$, fraction de caractère ionique (FIC) [25] et énergie de cohésion dans la structure WZ [26].

Ceci engendre la formation d'un dipôle dont le moment dipolaire μ pour un matériau binaire AB et de distance interatomique d s'exprime par la formule suivante :

$$\mu = |Q_A^* - Q_B^*| d_{AB} \quad \text{Équation 1-2}$$

Dans le cas des III-N, le moment dipolaire μ est orienté de l'atome de métal à celui d'azote. La représentation de la structure électronique du GaN en Figure 1-5 illustre la forte différence de densité électronique entre le gallium et l'azote engendrant le dipôle Ga-N.

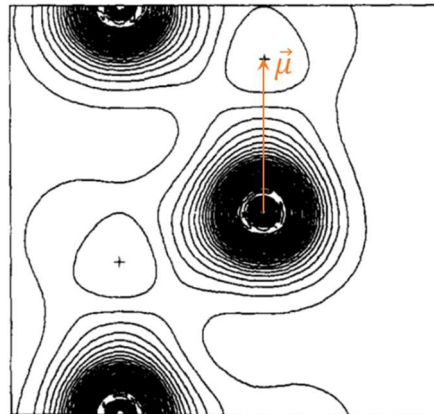


Figure 1-5 : Structure électronique du GaN calculée par théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory) [27] représentée avec le moment dipolaire μ formé le long de la liaison Ga-N. Les croix représentent la position des atomes de gallium.

1.1.2.2. Direction polaire

Un axe est dit polaire lorsqu'il est non symétrique par rapport à sa direction opposée. Seuls les cristaux dont la structure est dite non centrosymétrique peuvent avoir un ou plusieurs axes polaires. La structure WZ se caractérisant par son unique axe polaire [0001], les propriétés et les conditions de croissance des III-N WZ seront affectées selon l'orientation de croissance $+\vec{c}$ ou $-\vec{c}$. Il est important de ne pas négliger l'orientation de la structure épitaxiée car celle-ci affecte de nombreux paramètres, dont l'incorporation et la mobilité des adatoms en surface [28], en particulier les différents métaux pour la réalisation d'alliages [29], les dopants ainsi que les impuretés [30]–[32]. Afin de distinguer les deux orientations, on considère la liaison métal-azote colinéaire à l'axe \vec{c} : le vecteur allant du métal à l'azote nous donne par défaut l'orientation [0001], soit l'orientation $+\vec{c}$. Ainsi, lorsque la croissance se fait selon l'orientation $+\vec{c}$, le cristal est dit de polarité métal et réciproquement le cristal est dit de polarité azote lorsqu'elle se fait selon l'orientation $-\vec{c}$ (Figure 1-6). La structure ZB possède quant à elle une multitude d'axes polaires, puisque tous ses axes non perpendiculaires à l'axe -4 sont polaires, incluant l'axe [111]. En revanche ceci ne signifie pas qu'un cristal ZB est un cristal polaire, ce que nous justifierons dans la partie suivante.

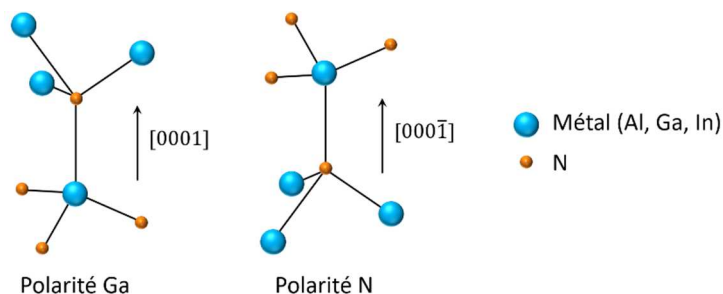


Figure 1-6 : Représentation des directions polaires [0001], soit $+c$, et $[000\bar{1}]$, soit $-c$, dans la structure III-N WZ. Pour une croissance selon l'axe [0001] le cristal est dit de polarité métal et réciproquement pour une croissance selon l'axe $[000\bar{1}]$ le cristal est dit de polarité azote.

Après croissance, la détermination de la polarité du cristal WZ peut se faire par différentes techniques telle que la gravure sélective au KOH [33], des techniques de diffraction (Convergent Beam Electron Diffraction (CBED) [34], Low Energy Electron Diffraction (LEED) [35], X-ray Photo-electron Diffraction (XPD) [36] et diffraction de rayons X anormale [33], [37]), ou encore par mesure du potentiel de surface par KPFM [38], ou par spectroscopie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) [39].

1.1.2.3. Polarité du cristal III-N wurtzite et polarisation spontanée

En cristallographie, on appelle groupe ponctuel polaire un groupe faisant partie des 21 groupes ponctuels non-centrosymétriques. Les groupes ponctuels $6mm$ et $\bar{4}3m$, de la WZ et du ZB respectivement, font partis des groupes ponctuels non-centrosymétriques. En revanche, en physique le critère d'appartenance à un groupe ponctuel polaire ne suffit pas à justifier le caractère polaire d'un cristal, celui-ci doit également engendrer un effet pyroélectrique global et permanent. L'effet pyroélectrique est une propriété d'un cristal pour lequel un changement de température entraîne une variation de polarisation électrique. Cet effet existe lorsque la somme des moments dipolaires du cristal est non nulle, engendrant une polarisation spontanée et globale dans le cristal. Etant donné que la polarisation spontanée dépend de la température, lorsqu'un changement de température est appliqué au cristal, une charge électrique se développe sur les faces perpendiculaires à l'axe polaire. Ceci implique également la formation d'un champ électrique séparant les porteurs de charges sans application d'un champ électrique externe.

La polarité d'un cristal est par conséquent directement liée à sa symétrie et donc à son groupe ponctuel. La structure WZ ne possédant qu'un axe polaire $[0001]$, la somme de ses moments dipolaires est non nulle et orientée selon l'axe c . Les III-N WZ font ainsi partie des cristaux polaires. En revanche, du fait de la symétrie ZB, la somme des moments dipolaires des III-N cubiques est nulle. Le GaN cubique est donc un cristal apolaire.

Concernant la structure WZ, on appelle plan polaire le plan cristallographique perpendiculaire à l'axe polaire c et plan non polaire les plans parallèles à l'axe c . On parlera également de plans semi-polaires lorsque la normale du plan forme un angle $\theta \neq (0^\circ; 90^\circ)$ par rapport à l'axe c (Figure 1-7).

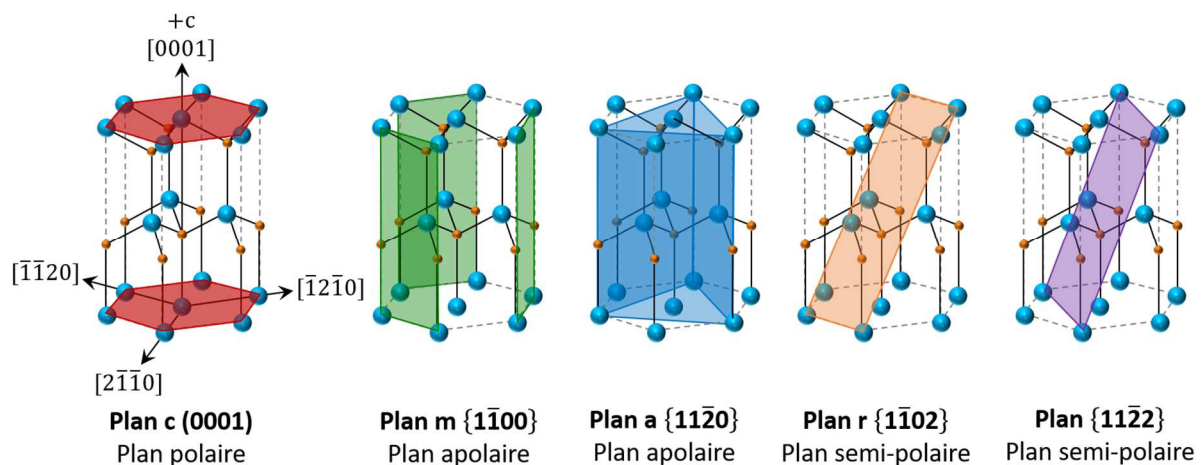


Figure 1-7 : Représentation de différents plans cristallographiques de la maille wurtzite.

1.1.3. Propriétés optoélectroniques

1.1.3.1. Structure de bande des composés binaires III-N

La structure de bande d'un matériau cristallin décrit les niveaux d'énergie électroniques autorisés en fonction du vecteur d'onde \vec{k} de l'électron. On parle de bande de valence (BV) pour décrire la bande de plus haute énergie des électrons de valence et bande de conduction (BC) pour décrire la bande de plus basse énergie des électrons libres. Pour les semi-conducteurs, il existe une bande interdite, que nous appellerons gap par anglicisme, comprise entre les bandes de valence et de conduction et pour laquelle aucun état électronique n'est permis du fait de la quantification des niveaux d'énergie. Pour un semi-conducteur intrinsèque à 0K, la bande de valence est la dernière bande complètement occupée tandis que la première bande non occupée est la bande de conduction.

La structure de bande des matériaux III-N WZ se distingue des autres semi-conducteurs III-V du fait de l'asymétrie de la structure WZ, du champ cristallin ainsi que du couplage spin-orbit des électrons. Les matériaux III-N WZ possèdent un gap direct au point Γ de la zone de Brillouin, c'est-à-dire que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent en $k=0$ dans l'espace réciproque. Le couplage spin-orbit et le champ cristallin induisent également une non-dégénérescence de la bande de valence au point Γ . Celle-ci se divise en trois sous-bandes avec différentes masses effectives : HH (heavy-hole), LH (light-hole) et la bande « split-off ». La Figure 1-8 illustre ces trois sous-bandes et la bande de conduction autour du point Γ du GaN.

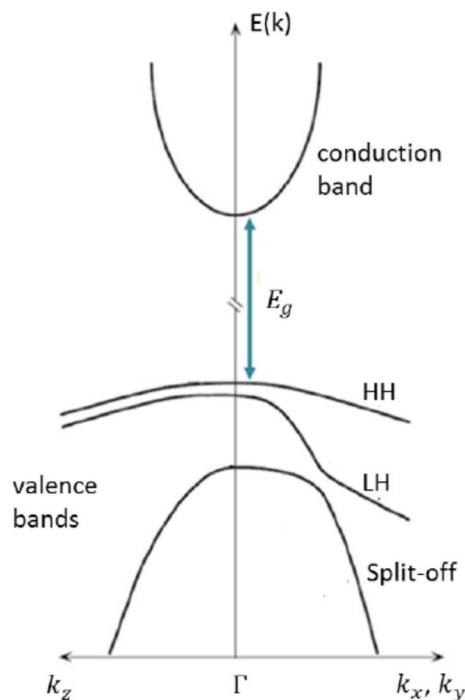


Figure 1-8 : Structure de bande du GaN au voisinage du point Γ .

L'énergie de bande interdite d'un semi-conducteur varie avec la température du fait de deux phénomènes. Le premier est dû à la dilatation thermique du réseau cristallin et peut être décrit par la loi empirique de Varshni :

$$E_{gap}(T) = E_{gap}(0K) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad \text{Équation 1-3}$$

Le second phénomène impactant l'énergie du gap provient de l'interaction électron-phonon, qui engendre des niveaux photoniques dépendant de l'agitation thermique, ce qui a pour effet de diminuer l'énergie du gap. Les énergies de gap des trois matériaux III-N binaires à température ambiante et à température cryogénique sont détaillées dans le Tableau 1-3. La forte différence entre les énergies de gap de l'AlN, le GaN et l'InN est d'un grand intérêt pour la réalisation de dispositifs à base de nitrure. Nous détaillerons en particulier dans la Partie 1.1.4 le cas des alliages ternaires.

Composant	Gap à 0K (eV)	Gap à 300K (eV)	α (meV/K)	β (K)
AlN	6,25	6,14	1,80	1462
GaN	3,51	3,43	0,91	830
InN	0,69	0,64	0,41	454

Tableau 1-3 : Energie de la bande interdite (gap) et paramètres de Varshni des matériaux III-N [40].

1.1.3.2. Transitions excitoniques

Lorsqu'un semi-conducteur est exposé à une source excitatrice (de photons ou d'électrons), la particule incidente peut transférer son énergie à un électron de la bande de valence, qui occupera alors une bande supérieure en énergie. Si l'énergie d'excitation est suffisante, l'électron passera dans la bande de conduction, ce qui aboutit à la création d'un trou dans la bande de valence. Dans le cas du semi-conducteur à gap direct, l'électron peut effectuer cette transition sans que son vecteur d'onde \vec{k} n'ait à changer de direction, tandis que dans le cas des semi-conducteurs à gap indirect, cette transition doit être assistée par un phonon ou se faire avec une énergie bien supérieure au gap. Réciproquement, un électron de la bande de conduction aura plus de facilités à se recombiner avec un trou de la bande de valence, ce qui implique une diminution de la longueur de diffusion des porteurs de charges.

▪ Transitions excitoniques radiatives

Étant des particules de charge opposée, l'électron et le trou interagissent par des interactions coulombiennes et peuvent former une quasi-particule appelée exciton. Ces excitons se déplacent dans le matériau avec une certaine longueur de diffusion, soit une certaine durée de vie avant la recombinaison de l'électron et du trou. Lorsque la recombinaison électron-trou libère un gain d'énergie dissipé sous la forme d'un photon, on parle de recombinaison radiative. L'énergie du photon correspond à l'énergie perdue par l'électron soit, dans le cas de l'exciton libre, à l'énergie du gap du semi-conducteur.

Les excitons peuvent également rencontrer des impuretés et s'y lier pour former un état plus stable. On parle alors d'exciton lié, à l'opposé des excitons libres. Selon la nature chimique de l'impureté et son site d'insertion dans la maille cristalline, les niveaux d'énergie créés diffèrent, donnant lieu à plusieurs types de transitions excitoniques. Si l'impureté apporte un électron en plus (resp. en moins) elle sera donneuse d'électron (resp. accepteuse d'électron) et formera un niveau d'énergie proche de la bande de conduction (resp. valence). Les excitons formant des complexes avec ces impuretés sont notés $D^{\circ}X$ (exciton lié à un donneur) et $A^{\circ}X$ (exciton lié à un accepteur). Dans les matériaux III-N, les donneurs d'électrons les plus courants sont l'oxygène et le silicium, tandis que l'accepteur d'électrons le plus courant est le magnésium. On notera que ces impuretés sont celles utilisées pour le dopage des matériaux III-N. Les énergies associées à ces transitions excitoniques dans le GaN sont résumées dans le Tableau 1-4 et les mécanismes sont illustrés en Figure 1-9. Il existe également des transitions non

excitoniques, dont une notable : la transition donneur-accepteur (Donor-Acceptor Pair, DAP). Elle correspond à la recombinaison entre un donneur et un accepteur lorsque leurs fonctions d'onde se recouvrent : $A^{\circ} + D^{\circ} \rightarrow A^{-} + D^{+} + h\nu_{DAP}$.

Type d'exciton	Exciton libre	Exciton lié D°X	Exciton lié A°X
Énergie de l'émission à T=4K (eV)	3,478	3,471	3,466

Tableau 1-4 : Valeurs des énergies d'émission des excitons libres et liés au donneur ou à l'accepteur d'électron dans le cas du GaN. Valeurs provenant de l'ouvrage « Handbook of nitrides » [41].

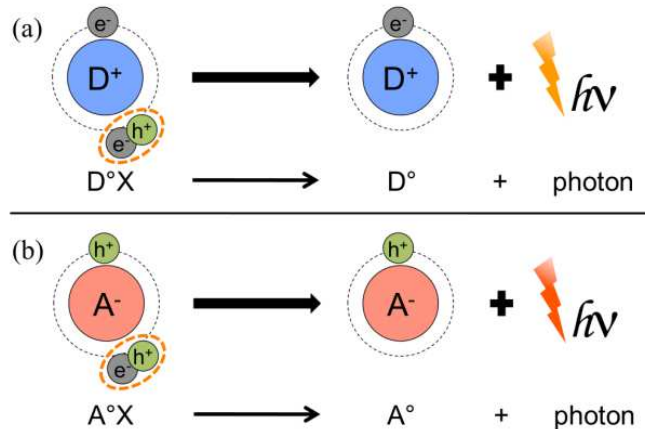


Figure 1-9 : Schéma de recombinaison d'un exciton lié à (a) un donneur d'électron, (b) un accepteur d'électrons [42].

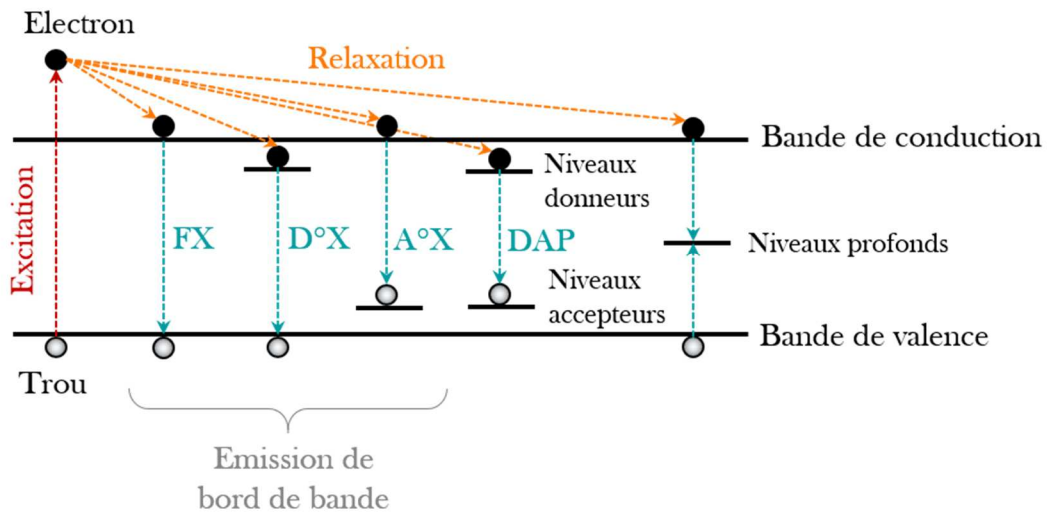


Figure 1-10 : Illustration de différentes transitions excitoniques radiatives ayant lieu dans un semi-conducteur.

Des transitions liées à des défauts profonds, c'est-à-dire des défauts faisant intervenir des niveaux de faible énergie (niveaux profonds) peuvent également être observées. Ces niveaux profonds sont généralement au milieu du gap et se manifestent en luminescence sous la forme d'une bande large. La « bande jaune », nommée d'après la gamme de longueurs d'onde dans laquelle elle se manifeste, fait partie des transitions profondes observées dans le GaN.

En pratique, les transitions excitoniques radiatives peuvent être observées en photoluminescence (la source excitatrice est un laser d'énergie supérieure au gap) ou en cathodoluminescence (la source

excitatrice est un faisceau d'électrons). Ces méthodes permettent de recueillir de nombreuses informations telles que la pureté, la contrainte ou encore l'homogénéité des contraintes. Ces techniques sont plus largement décrites en Annexe B.

▪ Transitions excitoniques non-radiatives

L'émission d'un photon lors d'une transition excitonique n'est pas systématique. Il existe deux phénomènes principaux donnant lieu à des recombinaisons non-radiatives dans le volume : le mécanisme de Shockley-Read-Hall et la recombinaison Auger.

- Mécanisme de Shockley-Read-Hall : les porteurs de charge sont successivement capturés par des défauts structuraux dans le cristal, à savoir des dislocations ou des lacunes [Sugahara et al.]. On parle également de recombinaison assistée par piège. En conséquent, lorsque la longueur de diffusion des porteurs est supérieure à la distance entre dislocations, l'efficacité des dispositifs optoélectroniques est considérablement diminuée. Notons alors qu'un gap direct est ainsi une propriété d'un fort intérêt pour l'optoélectronique car faciliter la recombinaison radiative des porteurs de charges revient à limiter les pertes d'émission dues à leur recombinaison sur des sites non radiatifs.
- Mécanisme de recombinaison Auger : l'excès d'énergie générée par la transition excitonique est transféré à un électron voisin sous forme d'énergie cinétique. L'équation bilan d'un tel mécanisme est généralement écrite de la façon suivante : $2e^- + h^+ \rightarrow e^{-*}$.

La surface libre d'un cristal, constituant une rupture de la symétrie cristalline, agit également comme site de recombinaison non-radiative. En conséquent, dans un dispositif optoélectronique, il est indispensable de passiver la zone émettrice à l'aide d'un matériau à plus grand gap pour empêcher la diffusion des porteurs jusqu'à une surface libre.

1.1.4. Cas particulier des alliages ternaires

▪ Alliages ternaires à base de matériaux III-N

La variété de structure de bande des matériaux III-N est une autre caractéristique suscitant un fort intérêt pour l'optoélectronique : à température ambiante leur gap est de 0,67 eV pour l'InN, 3,43 eV pour le GaN et 6,10 eV pour l'AlN. Notons que par définition, un alliage désordonné ne fait pas intervenir d'espèces chimiques ordonnées ni d'invariance par translation. La représentation de la structure de bande générée par la périodicité cristalline n'est donc ici pas parfaitement adaptée. Cependant il a été démontré expérimentalement que les alliages ternaires de type $A_xB_{1-x}N$ possèdent un gap variant avec la composition de cet alliage en suivant une loi empirique adaptée de la loi de Vegard:

$$E_g^{A_xB_{1-x}N} = xE_g^{AN} + (1-x)E_g^{BN} - b^{A,B}x(1-x) \quad \text{Équation 1-4}$$

$b_{A,B}$ étant le terme de bowing représentant la déviation par rapport à la loi linéaire de Vegard.

La longueur d'onde d'émission des dispositifs à base de matériaux III-N peut ainsi être modulée entre l'ultraviolet profond (200 nm) et l'infrarouge (1,85µm), par la réalisation d'alliages $Al_xGa_{1-x}N$, $In_xGa_{1-x}N$ ou $Al_xIn_{1-x}N$, comme représenté en Figure 1-11.

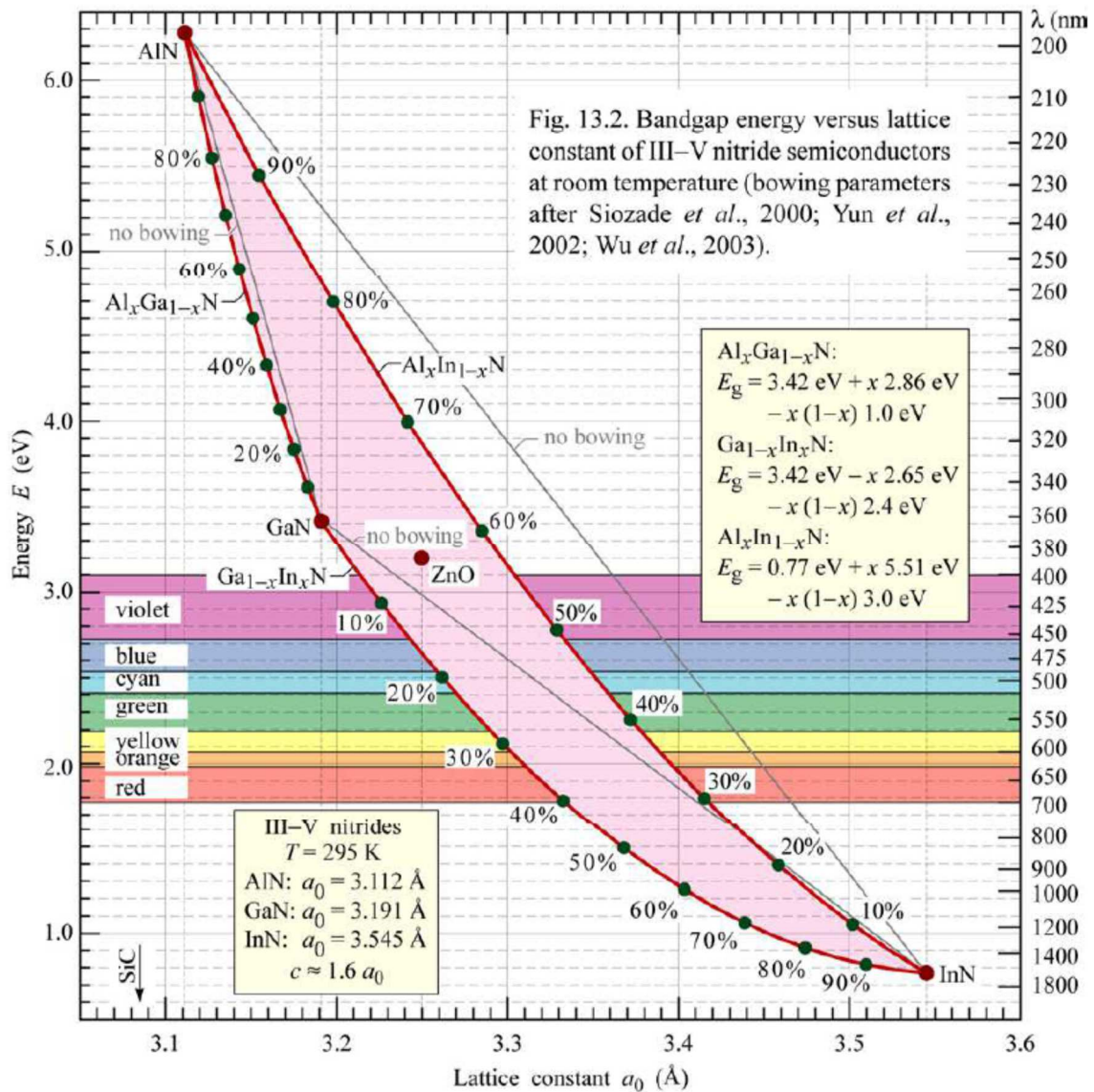


Figure 1-11 : Diagramme représentant l'évolution de l'énergie de gap des matériaux III-N en fonction du paramètre de maille a . Pour les alliages ternaires, l'évolution est représentée avec et sans facteur correcteur de bowing [43].

Afin d'évaluer l'évolution réelle de la bande interdite en fonction de la composition des alliages nitrures, l'équipe de R. R. Pelá et al a simulé cette dernière par l'approche LDA-1/2. Les résultats obtenus par cette méthode de calcul offrent une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux reportés dans la littérature. Ces résultats sont illustrés en Figure 1-12 concernant le cas de l'InGaN. Nous nous baserons ainsi sur cette étude pour corréliser l'énergie d'émission PL et la composition en In des alliages InGaN réalisés au cours de ma thèse, en tenant également compte du décalage de Stokes décrit ci-après.

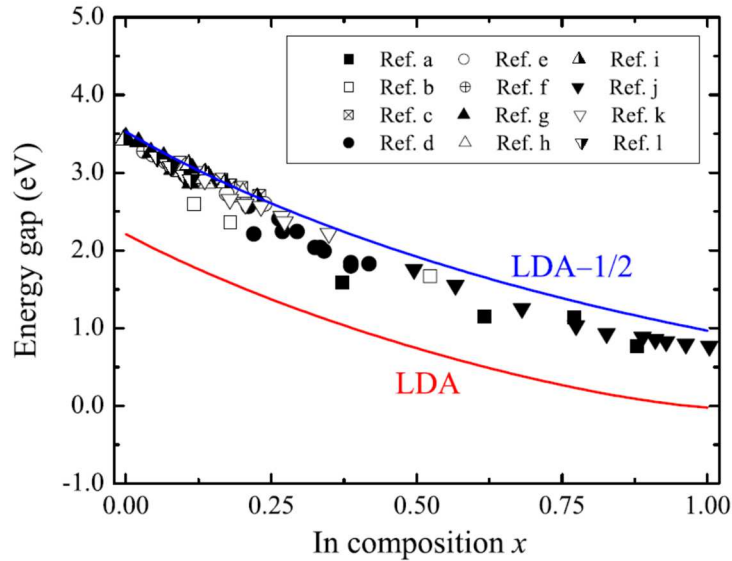


Figure 1-12 : Comparaison entre l'énergie du gap de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ calculé avec les approches LDA (ligne rouge) et LDA-1/2 (ligne bleue). Les symboles représentent les résultats expérimentaux donnés par la littérature [44].

▪ Désordre d'alliage

Le désordre d'alliage a des conséquences notables sur la recombinaison des porteurs. Lorsqu'on considère un atome A dans un alliage $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ parfaitement désordonné, il existe 13 configurations différentes des seconds voisins de cet atome A, à savoir les atomes métalliques A et B (les premiers voisins étant des atomes d'azote). Sachant que chaque configuration possède son propre gap, le pic d'émission de bord de bande de tels alliages est intrinsèquement plus large que celui des III-N binaires. Cet élargissement de l'émission a été modélisé selon différents modèles, dont le modèle de Goede, pouvant également s'appliquer aux semi-conducteur II-IV et autres III-V.

Notons également que par la thermalisation des porteurs vers les faibles énergies, la transition excitonique à préférentiellement lieu sur les sites à plus faible gap de l'alliage, ce qui diminue la largeur du pic d'émission par rapport au modèle de Goede. Tenant compte de ce fait, des améliorations du modèle de Goede se rapprochant des données expérimentales ont été réalisées.

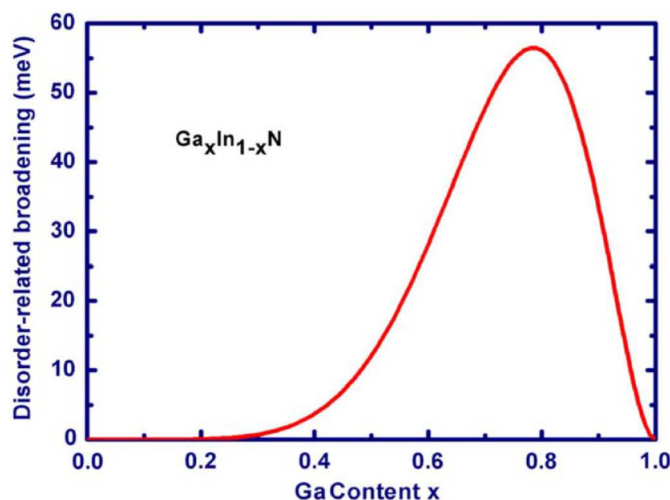


Figure 1-13 : Calcul de l'élargissement de l'émission PL dû aux fluctuations de potentiel issues du désordre d'alliage dans le cas du $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ [45].

Concernant les alliages $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, l'équipe de Moret et al. a calculé l'élargissement du pic d'émission PL associé au désordre d'alliage en fonction de sa composition en utilisant le modèle de Baranowski et Efros [45] (Figure 1-13). Cet élargissement de l'émission PL présente une évolution abrupte pour des compositions riches en Ga et atteint un maximum pour un alliage de composition proche de 78%Ga et 22%In.

▪ Décalage de Stokes et effets de la localisation des porteurs

Le décalage de Stokes correspond à la différence entre l'énergie d'absorption maximale et l'émission de bord de bande d'un matériau. Ce matériau peut-être de type organique ou inorganique, incluant les semi-conducteurs. Dans le cas des alliages nitrures, celui-ci est étroitement lié au désordre d'alliage. Du fait de la thermalisation des porteurs vers les niveaux de plus faible énergie, formant des centres de localisation, l'émission d'un alliage désordonné a généralement lieu à des énergies inférieures au gap moyen du semi-conducteur. En revanche, ces états localisés jouent un faible rôle dans l'absorption du semi-conducteur. L'énergie minimale d'absorption est donc celle du gap moyen de l'alliage.

L'émission de bord de bande, et par conséquent le décalage de Stokes, dépendent de la température de mesure et de la densité de porteurs injectés. A basse température ($\sim 5\text{K}$), les porteurs ne peuvent pas thermaliser s'ils sont fortement localisés. L'augmentation de la température permet alors aux porteurs de franchir l'énergie potentielle liée à leur centre de localisation pour thermaliser vers des énergies inférieures, induisant un décalage vers le rouge de l'émission. Pour des températures plus élevées, l'énergie thermique $k_B T$ permet aux porteurs d'accéder à des niveaux d'énergie supérieurs jusqu'à atteindre le gap moyen de l'alliage, menant à un décalage vers le bleu de l'émission. La variation de l'émission est ensuite dominée par l'effet de la température sur l'énergie du gap, donnée par la loi de Varshni (cf Partie 1.1.3.1). Cette variation de l'énergie d'émission en fonction de la température, dont un exemple est donné en Figure 1-14a, est connue sous le nom de « S-shape ». Dans le cas des alliages InGaN, la formation de centres de localisation est liée à celle de zones riches en In. Sachant que la fluctuation de composition est d'autant plus importante que l'alliage est riche en In, les effets de localisation augmentent avec la teneur en In. Le décalage de l'émission vers le rouge dû à la localisation des porteurs est ainsi d'autant plus marqué que la teneur en In est élevée [45]–[48]. Nous pourrions en effet constater dans ce travail que le décalage de Stokes varie selon la teneur en In de l'échantillon.

Notons également que lors des mesures de PL ou CL, la puissance d'excitation du faisceau laser ou d'électrons impacte l'énergie d'émission. Ceci est lié à la saturation des centres de localisation lorsque la densité de porteurs augmente. Le remplissage progressif des niveaux d'énergie conduit ainsi à un décalage vers le bleu de l'émission jusqu'à atteindre une émission correspondant à l'énergie du gap (Figure 1-14b).

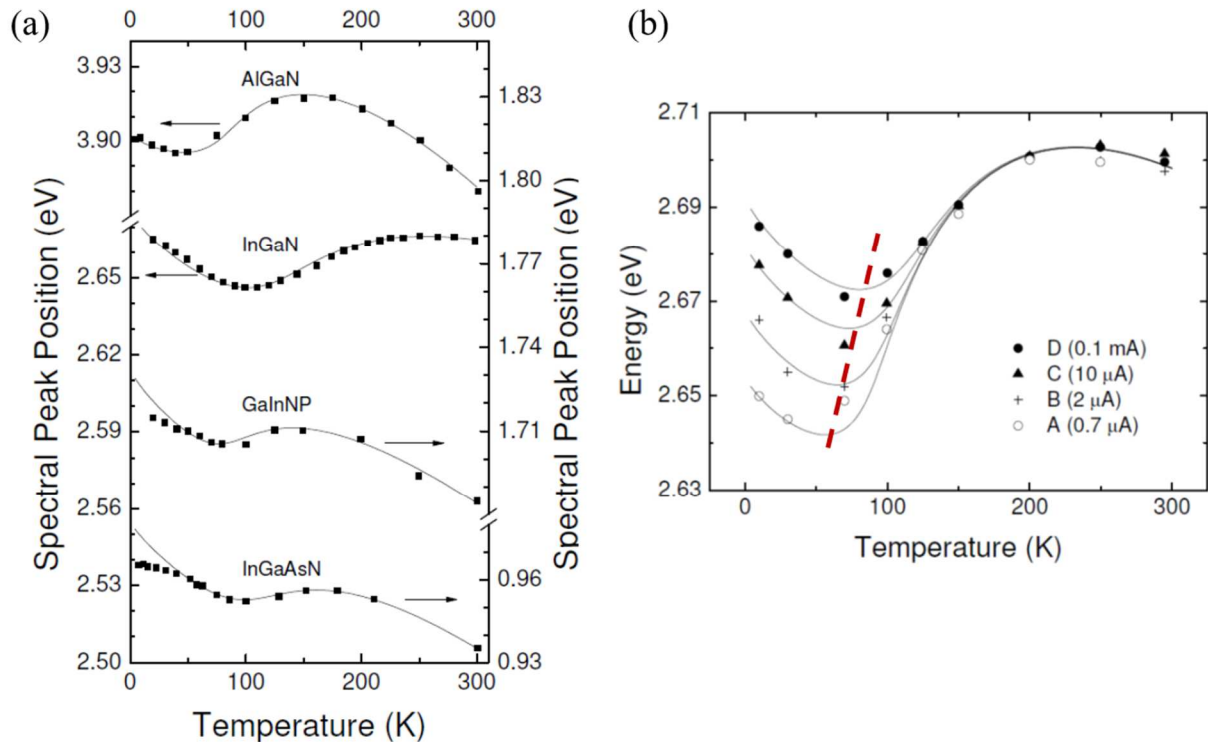


Figure 1-14 : (a) Dépendance en température du pic de luminescence de différents matériaux semi-conducteurs, formant une évolution appelée « S-shape ». (b) Position du pic d'électroluminescence d'une LED InGaIn sous différentes injections de courant en fonction de la température, montrant la dépendance du « S-shape » vis-à-vis de l'injection de courant [49].

1.2. Diodes électroluminescentes (LEDs)

Dans cette partie nous aborderons les mécanismes et caractéristiques généraux liés au fonctionnement des LEDs ainsi que le cas particulier des LEDs nitrures. Une présentation largement détaillée allant des principes physiques jusqu'au dispositifs LEDs 2D est disponible dans l'ouvrage *Ligth-Emitting Diodes* de Erdmann Fred Schubert [43].

1.2.1. Principe de fonctionnement des LEDs

1.2.1.1. Jonctions p-n

Une diode est un dipôle non-linéaire et polarisé (ou non-symétrique), dont le fonctionnement repose sur l'existence d'une jonction pn. Elle sera dite électroluminescente si les recombinaisons des porteurs de charges sont majoritairement radiatives. L'énergie du photon émis correspond à la différence d'énergie entre l'électron et le trou, c'est-à-dire à l'énergie du gap du semi-conducteur en l'absence de défauts radiatifs créant des niveaux intermédiaires dans le gap. On distinguera deux types de jonctions : l'homojonction et l'hétérojonction décrites ci-dessous.

▪ Homojonctions

L'homojonction est une jonction pn classique faisant intervenir un unique matériau semi-conducteur dopé n et p de part et d'autre. A l'interface entre le matériau type n et le matériau type p, les porteurs de charges diffusent spontanément de chaque côté de la jonction, créant une zone de déplétion,

appelée zone de charge d'espace, où la concentration en porteurs libres est quasiment nulle. La présence de dopants ionisés positivement dans la zone n et négativement dans la zone p de la zone de charge d'espace engendre la formation d'un champ électrique s'opposant à la diffusion des porteurs majoritaires. Au niveau de la jonction pn, le diagramme de bande évolue de façon à garder le niveau de Fermi constant (Figure 1-15a), faisant apparaître une barrière de potentiel V_b , appelée potentiel interne de la jonction (ou « build-in potential »), donnée par la relation suivante :

$$V_b = -\frac{1}{e}(E_{cN} - E_{cP}) = \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2} \cdot \frac{kT}{e} \quad \text{Équation 1-6}$$

avec E_{cN} et E_{cP} les niveaux d'énergie des bandes de conduction type n et p, N_A et N_D les densités de dopants accepteurs et donneurs d'électrons et n_i la densité de porteurs intrinsèques. Notons que pour un semi-conducteur hautement dopé, la séparation entre le niveau de Fermi et les bords de bandes est négligeable devant le gap du semi-conducteur, i.e. $(E_C - E_F) \ll E_g$ dans la partie type n et $(E_F - E_V) \ll E_g$ dans la partie type p. La barrière de potentiel V_b peut alors être approximée par :

$$V_b \approx \frac{E_g}{e} \quad \text{Équation 1-7}$$

La longueur de la zone de charge d'espace W est quant à elle liée au taux de dopage et à la tension V appliquée à la jonction par la relation suivante :

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{eN^*}(V_b - V)} \quad \text{Équation 1-8}$$

avec ε la permittivité du matériau et N^* s'exprimant par $N^* = \frac{N_A N_D}{N_A + N_D}$.

Hors équilibre thermodynamique, i.e. $V \neq 0$, la barrière de potentiel perçue par les porteurs majoritaires devient $V_b - V$. Ainsi, en polarisation inverse la barrière de potentiel augmente, limitant d'autant plus la diffusion des porteurs, tandis qu'en polarisation directe la barrière de potentiel diminue (Figure 1-15b) et change de signe pour $V > V_b$ favorisant la diffusion des porteurs. Le courant de charges majoritaires circulant dans le semi-conducteur peut ainsi être modulé en contrôlant la différence de potentiel entre les deux pôles.

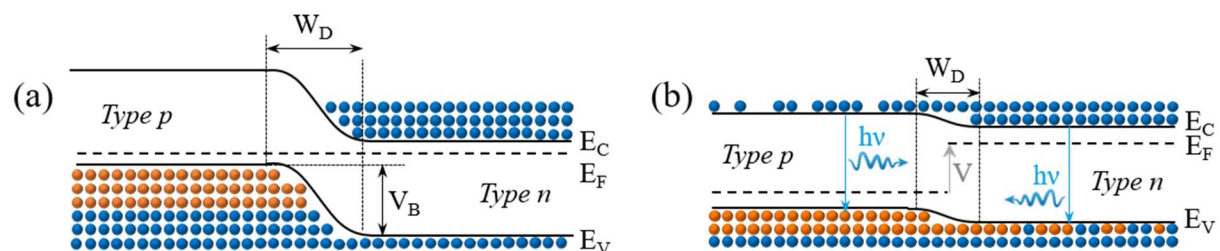


Figure 1-15 : Homojonctions pn (a) non polarisée et (b) polarisée positivement.

▪ Hétérojonctions

Les hétérojonctions sont les jonctions les plus employées pour la réalisation de LEDs. Elles font intervenir une double hétérostructure en insérant au centre de la jonction un semi-conducteur de plus faible gap. La recombinaison radiative se fait alors à l'énergie du gap du matériau au centre de l'hétérojonction constituant la zone active de la LED (Figure 1-16), ce qui permet de limiter la

réabsorption des photons émis lorsque ceux-ci traversent l'épaisseur de la LED. Notons également qu'à densité de courant constante, le taux de porteur dans la zone active varie avec les dimensions de celle-ci. Lorsqu'on diminue son épaisseur, la durée de vie et longueur de diffusion des porteurs diminue, ce qui limite leur diffusion vers des défauts non-radiatifs et améliore l'efficacité de la LED. Pour des dimensions inférieures à la longueur d'onde de De Broglie des porteurs de charges, on obtient un confinement quantique dont les caractéristiques seront détaillées en partie 1.2.2.1.

Ces hétérojonctions apportent cependant plusieurs difficultés à la réalisation des diodes. Parmi ces difficultés, une hétérostructure est source de défauts structuraux, comme nous l'expliciterons dans le chapitre suivant. De plus, pour une interface abrupte, du fait du transfert d'électrons, un dipôle électrostatique est créé, formant alors une résistance série que les porteurs devront franchir par effet tunnel ou émission thermique. En revanche, il a été montré par Schubert et al., 1992 que cette résistance est éliminée si l'interface n'est pas abrupte mais avec un gradient de composition [43].

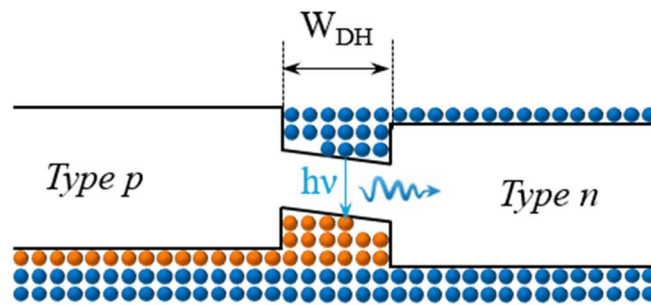


Figure 1-16 : Hétérojonction pn polarisée positivement

1.2.1.2. Propriétés électriques

Les caractéristiques de la jonction pn mentionnées précédemment confèrent aux diodes une forte asymétrie dans leurs propriétés électriques. La diode est dite passante ou bloquée lorsque la tension appliquée est respectivement supérieure ou inférieure à la tension seuil V_{seuil} de la diode. Le diagramme I-V d'une diode idéale est représenté en Figure 1-17a et sa tension seuil vaut :

$$V_{seuil} = V_b \approx \frac{E_g}{e} \quad \text{Équation 1-9}$$

Le courant évolue exponentiellement et s'exprime par :

$$I(V) = I_0 \left(e^{\frac{e(V-V_b)}{kT}} - 1 \right) \quad \text{Équation 1-10}$$

En pratique, l'existence de résistances parasites forme un écart à l'idéalité quantifiable sur un diagramme I-V, ce qui en fait un outil indispensable pour la caractérisation électrique d'une diode. La résistance série d'une diode est évaluée au-delà de la tension seuil, soit $V > E_g/e$. Pour des tensions suffisamment élevées, le comportement de la diode devient linéaire et est donné par la relation :

$$R_s \approx \frac{dV}{dI} \text{ pour } V > E_g/e. \quad \text{Équation 1-11}$$

Cependant en pratique il est difficile d'évaluer les caractéristiques I-V à haute tension puisque l'existence d'une résistance série signifie qu'il y a dissipation de l'énergie par effet Joule et donc échauffement du dispositif.

La résistance parallèle d'une diode est évaluée proche de l'origine du diagramme I-V, où $|V| \ll E_g/e$. Pour ces faibles tensions, le courant passant dans la jonction pn est négligeable et est issu uniquement de la résistance parallèle. La résistance parallèle vaut alors :

$$R_p \approx \frac{dV}{dI} \text{ pour } |V| \ll E_g/e. \quad \text{Équation 1-12}$$

Généralement, pour une diode bien conçue, la résistance série est négligeable devant la résistance parallèle et n'est pas prise en compte dans le calcul de la résistance parallèle.

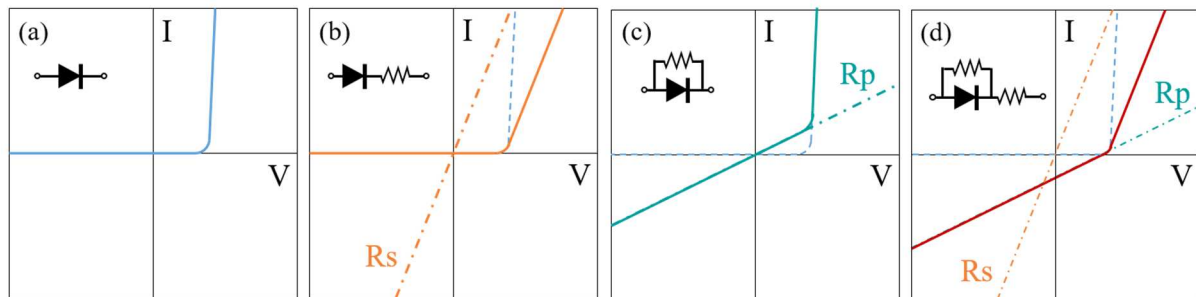


Figure 1-17 : Représentation des caractéristiques I-V en échelle linéaire (a) d'une diode idéale, (b-d) de diodes avec résistances parasites : (b) résistance série, (c) résistance parallèle et (d) combinaison de résistances série et parallèle.

1.2.1.3. Efficacité d'une LED

Afin d'évaluer les performances d'une LED, nous nous intéressons à plusieurs grandeurs physiques. Le rendement à la prise, noté WPE pour Wall Plug Efficiency, est l'efficacité de conversion énergétique dans un système convertissant une puissance électrique en puissance optique, c'est-à-dire dans un dispositif optoélectronique. Il se définit par :

$$\eta_{WPE} = \frac{P_{opt}}{P_{elec}} = \frac{\int_0^{\infty} hv \cdot f(v) \cdot dv}{U \cdot I} \quad \text{Équation 1-13}$$

avec hv l'énergie du photon, $f(v)$ la fonction de distribution du spectre d'émission, U la tension et I le courant appliqués à la LED.

Le WPE inclut l'efficacité d'injection des porteurs, l'efficacité interne de la zone active, l'efficacité d'extraction des photons ainsi que le rapport d'énergie entre la paire électron-trou et le photon émis. Il se décompose ainsi en quatre composantes de la façon suivante :

$$\eta_{WPE} = \underbrace{\eta_{injection} \cdot \eta_{IQE} \cdot \eta_{extraction}}_{\eta_{EQE}} \cdot \eta_{alimentation} \quad \text{Équation 1-14}$$

- Efficacité d'injection $\eta_{injection}$

L'efficacité d'injection de courant dans la zone active $\eta_{injection}$ représente la proportion de porteurs de charge traversant le dispositif avant d'être injecté dans la zone active. $\eta_{injection}$ peut être limitée par la présence de courants de fuite ou par dissipation par effet Joule au niveau des électrodes.

- Efficacité quantique interne η_{IQE}

η_{IQE} est l'efficacité quantique interne, plus généralement appelée IQE (Internal Quantum Efficiency). L'IQE quantifie l'efficacité de conversion énergétique des paires électron-trous en photons

dans la zone active. Elle permet donc de quantifier les pertes par recombinaisons non radiatives. Elle se définit par :

$$\eta_{IQE} = \frac{\text{nombre de photon émis de la zone active par seconde}}{\text{nombre d'électrons injectés dans la LED par seconde}} = \frac{P_{int}/(hv)}{I/e} \quad \text{Équation 1-15}$$

L'IQE est égale au rapport entre le taux de recombinaisons radiatives et le taux de recombinaisons totales (radiatives et non radiatives). En supposant que la concentration d'électrons est égale à celle des trous ($n=p$), le modèle dit « ABC » apporte une description approximative des processus de recombinaison par la formule suivante :

$$IQE = \frac{Bn^2}{An + Bn^2 + Cn^3} \quad \text{Équation 1-16}$$

avec An les recombinaisons non radiatives de type Shockley-Read-Hall (SRH), Bn^2 les recombinaisons radiatives (émission spontanée), et Cn^3 les recombinaisons non radiatives de type Auger. Nous reviendrons sur ce mécanisme dans la 1.2.1.4.

Il existe plusieurs méthodes pour estimer expérimentalement l'IQE, dont voici les principales :

- Par mesure de photoluminescence en fonction de la température et la puissance d'excitation.
- Par photoluminescence résolue en temps en fonction de la température.
- Par photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation par ajustement des données *via* les coefficients A et B [50].

▪ Efficacité d'extraction $\eta_{\text{extraction}}$

$\eta_{\text{extraction}}$ est l'efficacité d'extraction des photons du dispositif. L'efficacité d'extraction représente donc la proportion de photons contribuant à l'éclairage par rapport à la quantité de photons produits par la zone active. Elle peut être optimisée en jouant sur le design de la LED. Les principales optimisations concernent la réflectivité de certaines surfaces, la réabsorption des photons dans le dispositif, voire le guidage des photons dans une nanostructure.

$$\eta_{\text{extraction}} = \frac{\text{nombre de photon émis de la LED par seconde}}{\text{nombre de photon émis de la zone active par seconde}} = \frac{P_{opt}/(hv)}{P_{int}/(hv)} \quad \text{Équation 1-17}$$

▪ Rendement d'alimentation $\eta_{\text{alimentation}}$

$\eta_{\text{alimentation}}$ représente quant à lui le rapport entre l'énergie moyenne de la paire électron-trou injectée et celle du photon émis par la recombinaison radiative. Sachant que l'énergie moyenne de la paire électron-trou dépend de l'alimentation électrique lorsque la LED est en fonctionnement, celle-ci diffère de l'énergie du photon émis fixée par l'énergie de bande interdite. En notant ν la fréquence moyenne des photons, h la constante de Planck, q la charge élémentaire et V_F la tension de polarisation directe appliquée à la LED, $\eta_{\text{alimentation}}$ s'exprime par la relation suivante :

$$\eta_{\text{alimentation}} = \frac{h\nu}{qV_F} \quad \text{Équation 1-18}$$

▪ Efficacité quantique externe η_{EQE}

L'efficacité externe, plus souvent appelée EQE (External Quantum Efficiency), notée η_{EQE} , est une autre grandeur fréquemment employée pour décrire la performance d'une LED. En négligeant l'impact de l'efficacité d'injection devant l'efficacité interne et l'efficacité d'extraction, l'EQE s'exprime par :

$$\eta_{EQE} = \frac{\text{nombre de photon émis de la LED par seconde}}{\text{nombre d'électrons injectés dans la LED par seconde}}$$

$$\eta_{EQE} = \frac{P_{opt}/(h\nu)}{I/e} = \eta_{IQE} \cdot \eta_{extraction}$$

Équation 1-19

L'EQE se mesure expérimentalement dans une sphère intégrante permettant de collecter un maximum de photons émis par la LED et avoir une bonne approximation de la puissance optique P_{opt} .

1.2.1.4. Perte d'efficacité à haute densité de courant

La compétitivité des LEDs à base de semi-conducteurs sur le marché de l'éclairage fait face à plusieurs obstacles. Nous avons mentionné le « green gap » dans la partie introductive, concernant l'absence de LEDs efficaces dans la gamme d'émission verte-jaune (530-590nm) et nous verrons également dans le chapitre 2 que la production d'hétérostructures III-N de bonne qualité est particulièrement difficile. Une autre limitation provient de la baisse d'efficacité d'une LED opérant à haute densité de courant. L'origine physique de ce phénomène, appelé « efficiency droop », a été attribuée à deux phénomènes indépendants : la formation d'électrons Auger et la diffusion des électrons dans la zone type-p sans recombinaison dans la zone active. L'importance relative de ces deux phénomènes reste controversée.

L'amplification du courant de fuite des électrons vers la zone p à haute densité de courant a été modélisée et associée à la différence de mobilité et concentration des électrons et des trous dans la zone active [51]. Il a également été observé qu'il existe une corrélation entre la limite d'apparition de l'« efficiency droop » de la LED et la limite d'entrée en régime haute densité de courant. Dès que la LED entre en condition haute densité de courant, un champ électrique est généré dans la zone p, facilitant le transfert des électrons hors de la zone active en dépit du confinement des porteurs dans les puits quantiques et générant un courant de fuite. Il est montré que le temps caractéristique de transfert de l'électron vers la zone p ($\tau^{transfert} \ll 1ns$) devient bien plus court que le temps de recombinaison de porteurs ($\tau^{radiatif} \gg 1ns$) [52]. En accord avec ces résultats, l'utilisation d'une barrière bloquant les électrons, à savoir une couche de p-AlGaIn, permet de diminuer cet effet de perte d'efficacité par courant de fuite et améliorer l'EQE [53].

D'un autre côté, l'équipe de J. Iveland, et al. a mis en évidence que l'apparition d'électrons de haute énergie entraînait simultanément une chute de l'efficacité de l'émission [54]. La formation de ces électrons de haute énergie est due à la recombinaison Auger de porteurs de charge, signifiant qu'il y a eu recombinaison non-radiative. En supposant que les recombinaisons Auger sont la cause majoritaire de la perte de porteurs à forte densité de courant, la dépendance de l'IQE vis-à-vis de la densité de porteurs peut être modélisée empiriquement à l'aide du modèle ABC. L'évolution de la puissance lumineuse en fonction du courant injecté obtenu par A. Laubsch et al. [55] en utilisant ce modèle est

représentée en Figure 1-18. Trois régimes correspondant aux coefficients de recombinaison A (Shockley-Read-Hall), B (radiatif) et C (Auger) apparaissent.

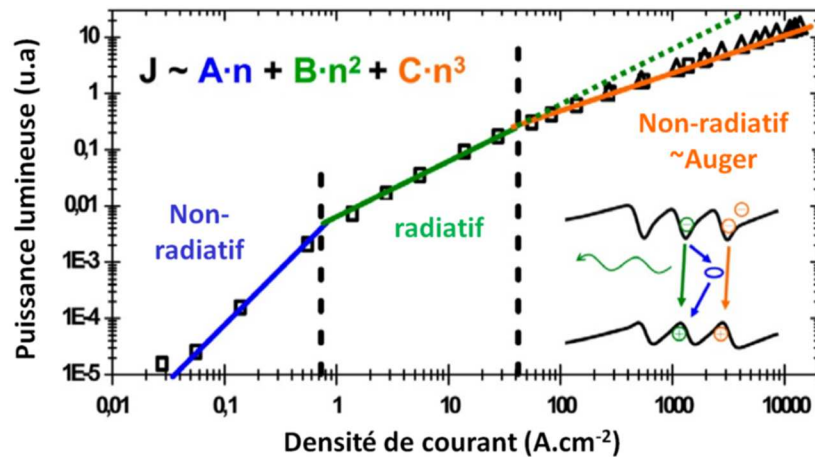


Figure 1-18 : Evolution de l'intensité d'électroluminescence d'une LED en fonction de la densité de courant injectée [55], montrant l'apparition de trois régimes pouvant être expliqués par le modèle ABC.

1.2.2. LEDs nitrures à base d'InGaN

1.2.2.1. Confinement quantique dans les nanostructures nitrures

- Effet de la dimensionnalité des hétérostructures

La dimensionnalité d'un objet peut être vue comme le nombre de degrés de liberté des porteurs de charge au sein de l'objet. Pour un matériau épais, les porteurs sont libres de diffuser en 3 dimensions, la dimensionnalité vaut 3 et il n'y a pas de confinement. Lorsque qu'on réduit la dimensionnalité de l'objet, on augmente le confinement des porteurs ce qui modifie la densité d'état des porteurs (Figure 1-19). On parlera de puits quantiques pour $d=2$ (confinement 1D), nanofil pour $d=1$ (confinement 2D) et boîte quantique pour $d=0$ (confinement 3D). Les différentes nanostructures puits quantiques, nanofils et boîtes quantiques ont été largement étudiées dans la littérature pour divers semi-conducteurs. L'ouvrage de P. Harrison offre une description détaillée des calculs de structures de bande de tels objets [56].

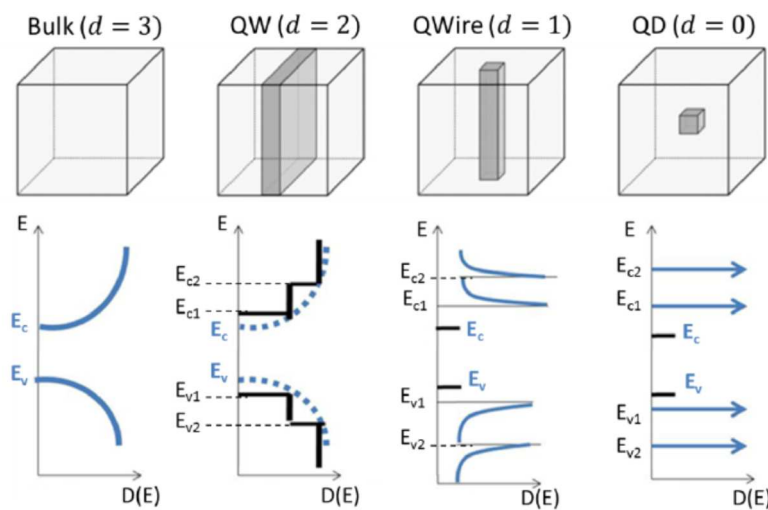


Figure 1-19 : Effet de la dimensionnalité d'un objet sur le confinement quantique des porteurs de charge [57].

▪ Effet Stark (Quantum confined Stark effect : QCSE)

Nous avons vu dans la partie 1.1.2.3 que les matériaux nitrures présentent un champ de polarisation spontanée selon l'axe c. Dans une hétérostructure nitrure, la discontinuité du vecteur de polarisation engendre une accumulation de porteurs à l'hétérojonction. La présence de charges fixes génère un champ électrique interne qui est maximal lorsque l'hétérostructure est orientée selon l'axe c et peut atteindre plusieurs MV/cm. Dans un puits quantique d'orientation $\langle 0001 \rangle$, la structure de bande est déformée par le champ interne comme illustré en Figure 1-20a, alors qu'un puits quantique d'orientation non polaire, $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ ou $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, ne sera pas affecté (Figure 1-20b).

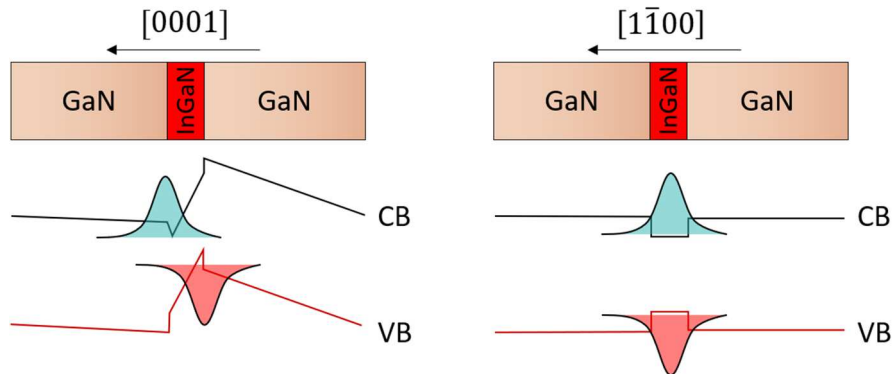


Figure 1-20 : Profil du bord de bande pour un puits quantique InGaN compris entre deux barrières GaN selon les directions de croissance (gauche) $[0001]$ (plan c) et (droite) $[1\bar{1}00]$ (plan m). Adapté de [58].

Lorsqu'on s'intéresse à un puits quantique, l'effet Stark (QCSE) apparaît lorsque les porteurs de charge sont spatialement séparés par le champ interne mais présentent un recouvrement des fonctions d'onde du fait de la proximité des deux interfaces. La probabilité de recombinaison est alors non nulle et a lieu à une énergie inférieure à celle du gap du puits quantique. Ainsi, la séparation spatiale des porteurs augmente leur temps de vie, diminue leur probabilité de recombinaison et décale leur émission de recombinaison vers le rouge.

▪ Structures à puits quantiques

Le confinement des porteurs dans les structures à puits quantiques offre de meilleures performances que les hétérojonctions épaisses. Cependant, en raison de la faible épaisseur d'un puits quantique, le taux de porteurs diffusant de part un d'autre du puits sans recombinaison est important. Pour cela, les LEDs sont réalisées avec une succession de puits et barrières que l'on appelle structure à puits quantiques multiples. Le nombre de puits quantiques, le taux de capture et le taux de recombinaison dans la zone active sont ainsi des paramètres cruciaux qui ont fait l'objet de nombreuses études [59]–[62]. Etant donné que les électrons ont une longueur de diffusion plus importante que les trous, ils sont plus susceptibles de traverser la zone active jusqu'à la zone dopée p sans se recombiner. Comme nous l'avons mentionné dans la partie 1.2.1.4, une stratégie pour éviter la perte d'électrons dans les LEDs InGaN/GaN consiste à placer une barrière de p-AlGaIn bloquante pour les électrons (EBL pour Electron Blocking Layer) entre les puits quantiques d'InGaIn et le p-GaN [63], [64]. L'AlGaIn possédant un gap plus important que le GaN et l'InGaIn, il génère une barrière à la diffusion des porteurs de charge. L'AlGaIn est dopé p afin de limiter uniquement le passage des électrons et non des trous, donnant une bande de valence p-AlGaIn au même niveau que la bande de valence p-GaN (Figure 1-21).

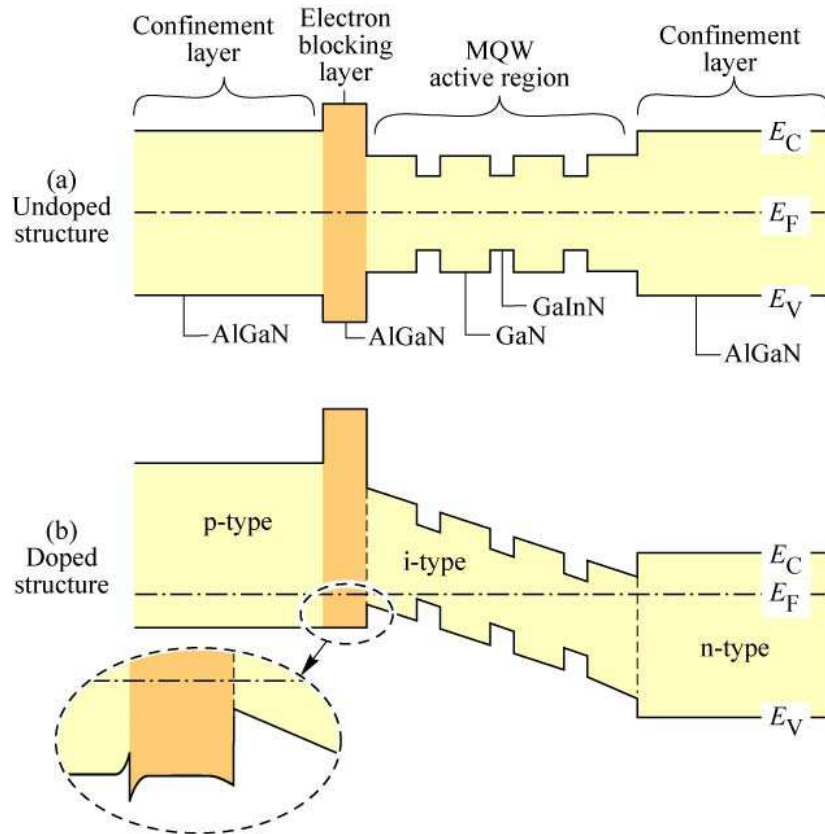


Figure 1-21 : Représentation des niveaux de bande dans une structure à puits quantiques multiple avec une barrière bloquante pour les électrons (a) pour une structure non dopée, (b) pour une structure dopée [43].

1.2.2.2. Effet de l'inhomogénéité d'alliage

En dépit de l'importante densité de dislocations dans les hétérostructures III-N, les LEDs InGaN se sont révélées exceptionnellement efficaces. La Figure 1-22a représente l'impact de la densité de dislocations sur l'efficacité lumineuse, mettant ainsi en avant le comportement particulier de l'InGaN.

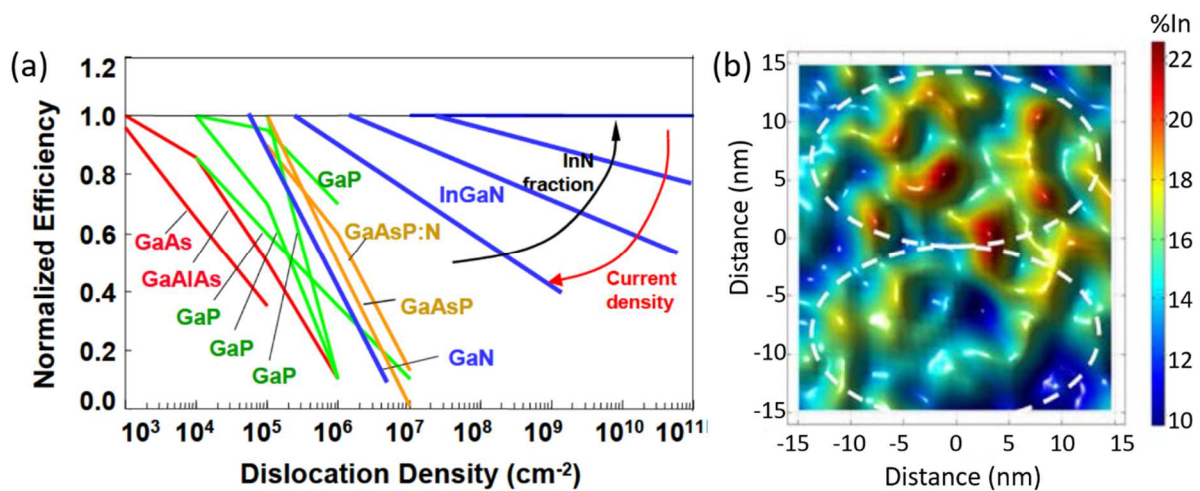


Figure 1-22 : (a) Représentation schématique de l'évolution de l'efficacité lumineuse de différents matériaux semi-conducteurs en fonction de la densité de dislocations [65]. (b) Vue de dessus de la fluctuation de composition en In d'un puits quantique InGaN par tomographie par sonde atomique. Les deux cercles entourent une zone riche en In et une zone pauvre en In [66].

L'origine de ce comportement réside dans les fluctuations de composition d'alliage [66]–[69]. Un alliage InGaN contient des zones riches en indium (Figure 1-22b), diminuant localement l'énergie du gap de l'alliage et agissant ainsi comme des boîtes quantiques. Le confinement des porteurs dans les zones riches en indium limite leur diffusion vers les défauts non-radiatifs et améliore ainsi l'efficacité de la LED. Cette fluctuation étant d'autant plus importante que l'alliage est riche en indium, ceci explique la tendance observée en Figure 1-22a pour laquelle l'efficacité lumineuse de l'InGaN est moins affectée par la densité de dislocation lorsque la fraction en InN augmente.

1.2.2.3. Structures typiques de LEDs InGaN

▪ Structures planaires

La structure planaire, ou structure 2D, est la structure standard largement développée dans l'industrie (Figure 1-23). Elle est toutefois limitée par les contraintes d'épitaxie particulièrement importantes dans les hétérostructures nitrures (cf Partie 2.1). Le substrat nGaN épais épitaxié sur saphir reste le substrat le plus adapté à la réalisation de LEDs planaires nitrures bien qu'étant coûteux, contenant des dislocations et non disponible en grande dimension.

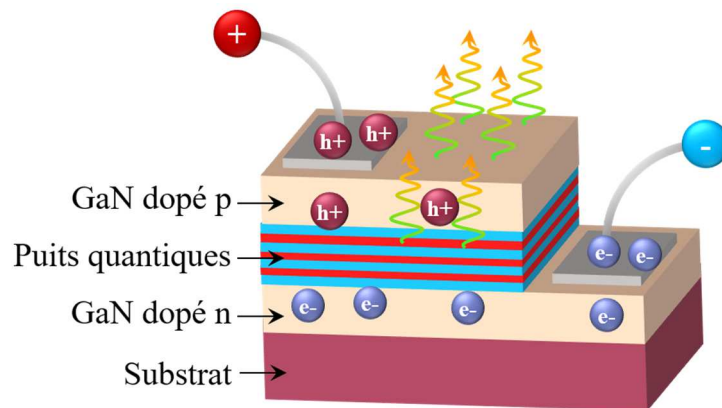


Figure 1-23 : Représentation d'une LED planaire à base de puits quantiques InGaN.

▪ Structures à base de nano et microfils

Dans le but de s'affranchir des contraintes d'épitaxie, les structures LEDs nitrure à base de nanofils ont fait l'objet de nombreuses études et se distinguent en deux groupes : les structures radiales (cœur-coquille) (Figure 1-24a) et les structures axiales (Figure 1-24b).

Les structures radiales sont réalisées par MOCVD (voir partie 2.2.1) et ont été démontrées pour la première fois par l'équipe de H. M. Kim et al. [70]. Le cœur est un microfil de GaN dopé n autour duquel est crû latéralement la zone active, i.e. des puits quantiques InGaN/GaN, recouverte ensuite par un p-GaN. La zone active est ainsi crûe selon une direction non polaire et n'est pas soumise à l'effet Stark QCSE. L'utilisation de telles structures 3D permet également d'augmenter la surface émettrice par rapport à une taille de substrat donnée.

Les structures axiales sont quant à elle réalisées par MBE¹ (voir partie 2.2.1) [11], [14], [71] et sont les structures qui nous intéressent dans ce travail de thèse. La zone active est réalisée au sommet

¹ Il est également possible de réaliser une structure axiale à base de nano ou microfil par des méthodes top-down. La structure est alors générée par gravure sélective d'une structure planaire.

de nano ou microfils de n-GaN, pouvant être d'orientation $\pm c$ ou semi-polaire. Elle est donc soumise à l'effet Stark, contrairement au cas précédent des LEDs radiales. Le contact p est réalisé au sommet des fils, ce qui nécessite généralement une planarisation de la LED à l'aide d'un isolant remplissant l'espace entre les fils et permettant d'éviter le court-circuit entre l'électrode p et le n-GaN.

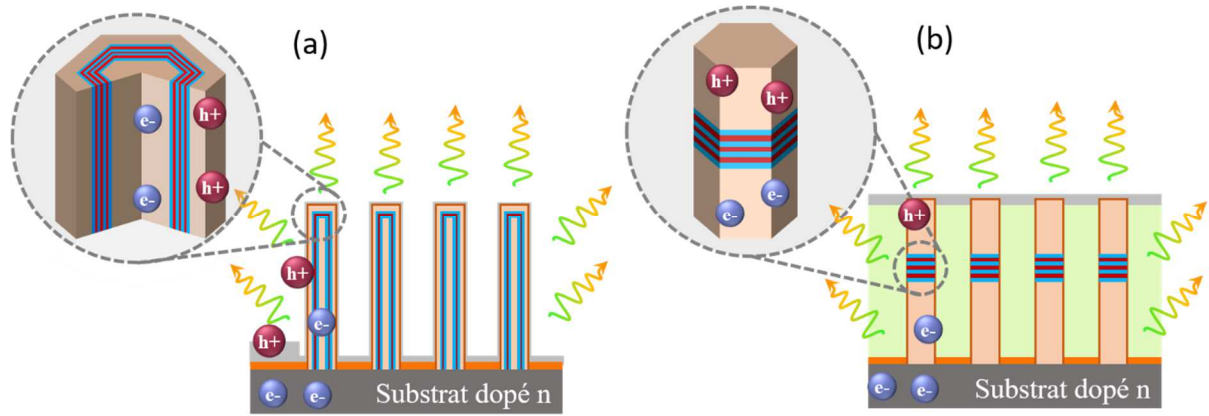


Figure 1-24 : Représentations schématiques de LEDs à base de fils à hétérojonctions (a) radiales et (b) axiales.

Chapitre 2

Épitaxie de micro et nanofils nitrure : techniques et mécanismes de croissance.

Ce second chapitre est consacré à la technique de réalisation des matériaux nitrures par épitaxie. Nous introduirons le concept d'épitaxie et la réalisation d'homo et hétérostructures, puis nous verrons en quoi les nanofils sont d'un fort intérêt pour le développement d'hétérostructures d'excellente qualité structurale. Les différentes techniques permettant d'épitaxier des matériaux nitrures sont détaillées, avec une attention particulière à la technique PA-MBE (Plasma assisted molecular beam epitaxie) utilisée durant ma thèse. Nous introduirons également les principaux mécanismes de croissances rencontrés lors de la croissance par MBE, en détaillant le cas particulier des nanofils nitrures. Enfin, nous décrirons les pseudo-substrats réalisés par croissance sélective MOCVD sur lesquels j'ai réalisé des reprises d'épitaxie par MBE pour la synthèse des échantillons.

2.1.	Épitaxie et interfaces	35
2.1.1.	Contraintes d'épitaxie et défauts structuraux : cas des couches 2D	35
2.1.2.	Cas particulier des nanofils.....	38
2.2.	Techniques d'épitaxie des nitrures	39
2.2.1.	Les différentes méthodes de croissance.....	39
2.2.2.	PA-MBE	41
2.2.3.	Description du bâti PA-MBE	41
2.2.4.	Suivi de la croissance <i>in-situ</i> : RHEED.....	42
2.2.5.	Calibrations et flux atomiques	44
2.3.	Mécanismes de croissance MBE	46
2.3.1.	Généralités	46
2.3.2.	Croissance 2D des matériaux III-N	48
2.3.3.	Croissance des nanofils III-N	49
2.3.4.	Cas particulier des nanofils InGaN.....	52
2.4.	Couplage MBE/MOCVD	53
2.4.1.	Intérêts du couplage MBE/MOCVD	53
2.4.2.	Description des pseudo-substrats.....	54
2.4.3.	Réalisation des nanofils et microfils MOCVD.....	54
2.4.4.	Description des designs	55

2.1. Epitaxie et interfaces

Etymologiquement, épitaxie vient du Grec : épi (επι) : sur, et taxi (ταξι) : l'ordre. L'épitaxie consiste à utiliser la surface d'un cristal, par définition parfaitement ordonnée, comme substrat à la croissance d'un autre cristal sans discontinuité du réseau cristallin. Ceci implique que dans le plan d'épitaxie, les deux matériaux ont la même structure de maille cristalline ainsi que des paramètres de maille proches. Notons également que l'orientation cristalline du matériau épitaxié est contrôlée par celle de son substrat. On parle d'hétéroépitaxie lorsque le cristal épitaxié et le substrat ne sont pas de même nature chimique et réciproquement on parle d'homoépitaxie lorsque qu'ils sont de même nature chimique.

L'hétéroépitaxie implique une accommodation des contraintes à la jonction entre les deux matériaux, appelée hétérojonction, dû à leur différence de paramètre de maille. Cette accommodation de contrainte peut être élastique si le matériau se déforme sous l'effet de la contrainte mécanique ou plastique si le matériau relaxe la contrainte par la formation de défauts structuraux. Notons également que la croissance en épitaxie impose généralement d'importantes variations en température à des matériaux possédant différents coefficients de dilatation thermique, faisant ainsi varier la contrainte d'épitaxie selon la température de croissance et pouvant générer des fissures. Or nous avons vu au chapitre précédent que les défauts d'un semi-conducteur, incluant les défaut structuraux et fissures, impactent drastiquement ses propriétés optiques.

2.1.1. Contraintes d'épitaxie et défauts structuraux : cas des couches 2D

Une des difficultés majeures liées à l'élaboration de dispositifs à base de semi-conducteurs III-N reste la forte densité de défauts provenant du désaccord de maille au niveau des hétérojonctions. Etant donné qu'il n'existe pas de substrat parfaitement adapté à l'épitaxie des III-N, ce problème se pose dès les premières étapes de leur synthèse.

Matériaux (Structure)	Paramètre de maille (Å) a	Paramètre de maille équivalent hexagonal (plan d'épitaxie) $a_{equi-hex}^{material}$	Désaccord de maille avec le GaN (%) $\frac{a_{equi-hex}^{material} - a_{hex}^{GaN}}{a_{hex}^{GaN}}$	Coefficient de dilatation thermique ($10^{-6}/K$) $\frac{d \ln(a)}{dT}$
<i>Cristal épitaxié</i>				
AlN (WZ)	3,112	$a_{hex}^{AlN} = a$	-2,4	4,2
GaN (WZ)	3,189	$a_{hex}^{GaN} = a$	0	5,6
InN (WZ)	3,533	$a_{hex}^{InN} = a$	10,8	3,8
<i>Substrat</i>				
Al ₂ O ₃ (0001) Saphir (Trigonal)	4,76	$a_{equi-hex}^{Al2O3} = a/\sqrt{3}$	-13,8	4-9
SiC-6H (hexagonal)	3,08	$a_{hex}^{SiC-6H} = a$	-3,4	4,1-4,5
Si (111) (cubique)	5,43	$a_{equi-hex}^{Si} = a/\sqrt{2}$	20,4	2,6

Tableau 2-1 : Paramètres cristallographiques à 300K des matériaux III-N et des substrats rencontrés pour l'hétéroépitaxie [40], [42].

Notons également que les matériaux AlN, GaN et InN possèdent des paramètres de maille éloignés, rendant la réalisation d'hétérostructures III-N d'autant plus difficile. Les paramètres concernant l'hétéroépitaxie des III-N sont représentés dans le Tableau 2-1, avec les substrats les plus fréquemment employés : le saphir, le SiC-6H et le silicium d'orientation (111).

▪ Relaxation élastique

Dans le cas de la relaxation élastique, la contrainte d'épitaxie est relaxée par déformation du réseau cristallin sans création de défauts structuraux. La relation entre la contrainte σ et la déformation ε , pour des faibles déformations, est donnée par la loi de Hooke, avec C le tenseur élastique :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad \text{Équation 2-1}$$

Dans le cas d'une symétrie hexagonale, C ne contient que quatre coefficients non nuls indépendants. Pour une croissance épitaxiale selon la direction [0001] de la wurtzite, on suppose que la contrainte est isotrope dans le plan ($\sigma_{11}=\sigma_{22}$) et qu'il n'y a pas de contrainte hors du plan ($\sigma_{33}=0$). La relation précédente devient :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{11} \\ \mathbf{0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad \text{Équation 2-2}$$

On obtient alors :

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \frac{\Delta a}{a_0}$$

$$\varepsilon_3 = -2 \frac{c_{13}}{c_{33}} \varepsilon_1 = \frac{-2\nu}{1-\nu} \varepsilon_1 = \frac{\Delta c}{c_0}$$

Ainsi, une déformation du cristal dans le plan (selon a) entraîne une déformation hors plan (selon c) et réciproquement.

▪ Relaxation plastique

Lorsque l'énergie stockée due à la déformation du réseau est trop importante, celle-ci est relâchée par la création de défauts structuraux. La relaxation plastique est particulièrement problématique dans les III-N hétéroépitaxiés, formant des matériaux à forte densité de dislocations, généralement comprise entre 10^7 et 10^{10} dislocation/cm² soit 10^5 fois plus que dans le cas des autres semi-conducteurs. Or Sugahara et al. ont montré que les dislocations sont des centres de recombinaison non-radiatifs des porteurs de charge [72]. Il existe différents types de défauts structuraux associés à une relaxation de contrainte d'épitaxie. Nous distinguerons en particulier les dislocations de désaccord de maille et les dislocation traversantes. Les dislocations de désaccord de maille sont des dislocation coins restant parallèle à l'hétérojonction (Figure 2-1d). Elles relaxent de façon très efficace la contrainte d'épitaxie et impactent peu les propriétés du matériau hormis proche de l'hétérojonction. En revanche, les dislocations traversantes se propagent dans le volume perpendiculairement au plan d'hétérojonction, c'est-à-dire selon la direction de croissance, et impactent drastiquement les propriétés optiques du cristal. Ces dislocations traversantes sont généralement formées à la coalescence de deux grains désorientés dans le plan ou hors du plan d'épitaxie et peuvent être de plusieurs types : dislocation vis

(Figure 2-1a), dislocation coin (Figure 2-1b) ou mixte. Les dislocations coin peuvent être vues comme un demi plan atomique supplémentaire inséré dans le cristal, leur vecteur de Burger \vec{b} est perpendiculaire à la direction de la dislocation. Par opposition, les dislocations vis possède un vecteur de Burger \vec{b} parallèle à la direction de la dislocation.

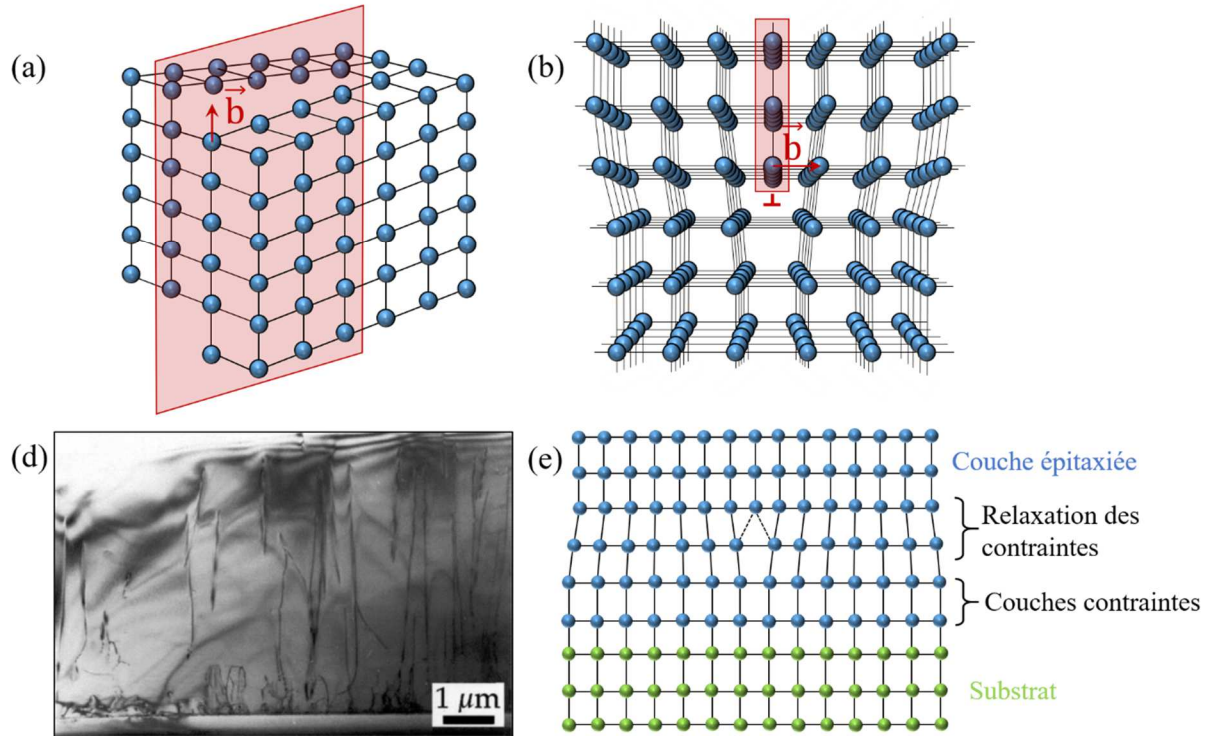


Figure 2-1 : (a,b) Représentations schématiques de dislocations (a) vis et (b) coin. (c) Image TEM de dislocations traversantes dans du GaN [73] et (d) représentations schématiques de dislocation de désaccord de maille.

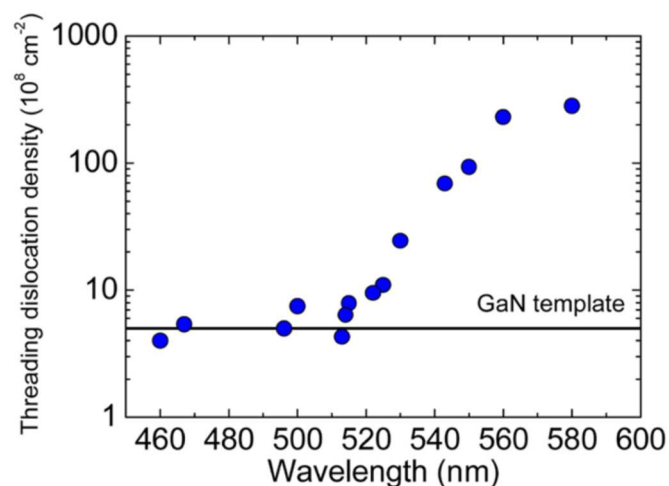


Figure 2-2 : Variation de la densité de dislocations traversantes en fonction de la longueur d'onde d'émission PL à température ambiante de puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ réalisés par MOCVD. La densité de dislocation du substrat GaN épitaxié sur saphir est $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ [47].

Le désaccord de maille entre le GaN et l'In s'élève à 10,8%, impliquant une contrainte de compression lors de l'hétéroépitaxie de structures $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ d'autant plus forte que la teneur en In est élevée. Dans des couches 2D, la relaxation d'une telle contrainte génère des défauts structuraux telles les dislocations traversantes. La Figure 2-2 est un exemple montrant l'impact du désaccord de maille

sur la formation de dislocations traversantes lors de l'épitaxie de puits quantiques InGaN/GaN par MOCVD. En effet, le décalage vers le rouge de l'émission PL des puits quantiques, associé à une augmentation de l'épaisseur ou de la teneur en In des puits quantiques, i.e. à une augmentation de la contrainte de compression, mène à une augmentation de la densité de dislocations.

2.1.2. Cas particulier des nanofils

▪ Qualité structurale et optique

Grâce à leurs remarquables propriétés structurales et optiques, les nanofils ont suscités un fort intérêt en recherche fondamentale. En particulier, leurs rapports longueur/diamètre et surface/volume favorisent la relaxation latérale des contraintes d'épitaxie lors de la réalisation d'hétérostructures. Dans le cas d'une hétérostructure axiale, il a été montré par F. Glas et al. que la hauteur critique h_c à partir de laquelle le matériau relaxe la contrainte plastiquement, i.e. la hauteur critique de création de défauts structuraux, varie avec le diamètre du fil et le désaccord de maille (Figure 2-3a) [10]. Ainsi, pour une hétérostructure axiale donnée, il existe un diamètre de fil critique en-dessous duquel le nanofil pourra relaxer élastiquement la contrainte et fournir un cristal sans dislocation. Une étude similaire réalisée sur des hétérostructures InGaN/GaN radiales a démontré que l'épaisseur critique de la coquille pour laquelle il y a relaxation plastique dépendait elle aussi du diamètre du cœur du fil, ainsi que de la composition de l'InGaN, i.e. du désaccord de maille entre InGaN et GaN (Figure 2-3b) [74].

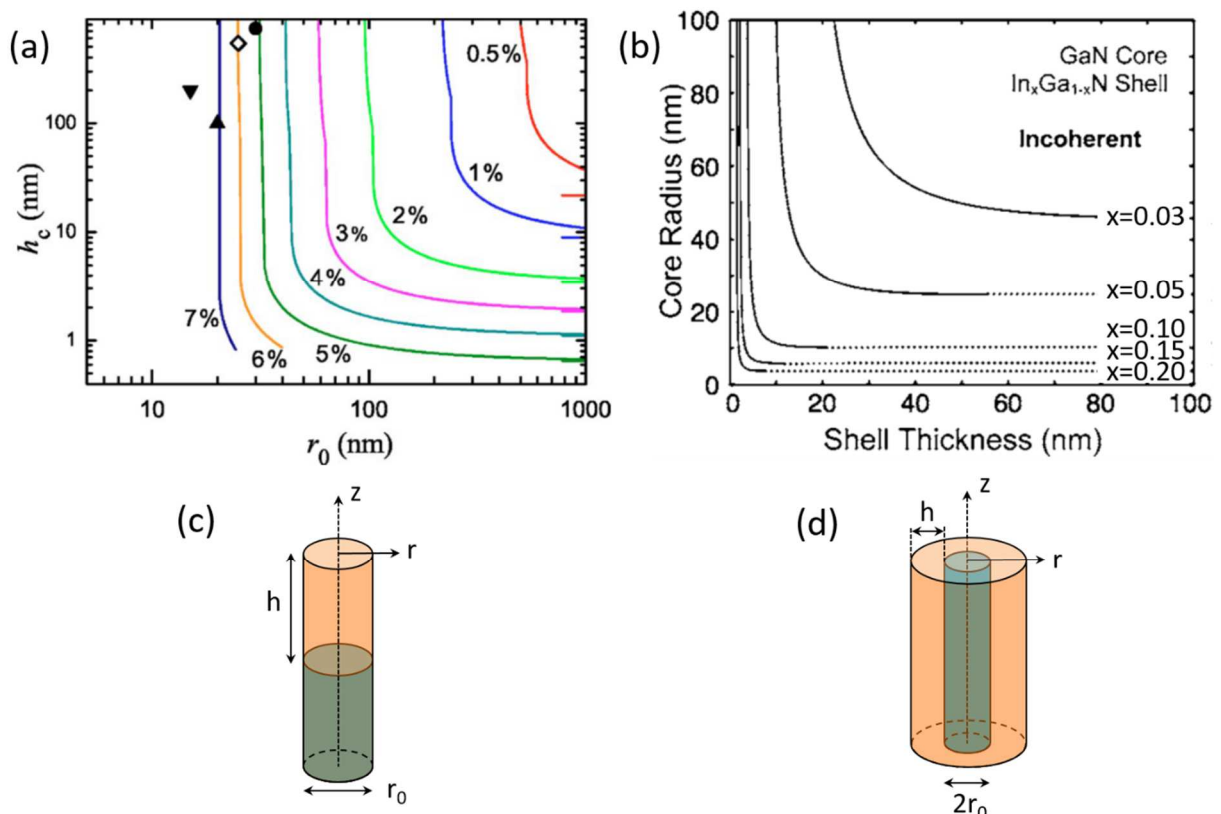


Figure 2-3 : (a) Variation de la hauteur critique h_c de création de défauts structuraux en fonction du rayon du nanofil dans une hétérostructure axiale pour différents désaccords de maille [10] et (b) dimensions critiques de création de défauts dans une hétérostructure radiale In_xGa_{1-x}N/GaN pour différentes compositions en indium, soit différents désaccords de maille [74]. (c-d) Représentation schématique d'hétérostructures (c) axiale et (d) radiale.

Dans le cas des semi-conducteurs III-N, la réalisation d'hétérostructures à base de nanofils est une solution reconnue pour s'affranchir des contraintes de désaccord de maille entre les trois principaux matériaux binaires GaN, InN, AlN et leurs alliages. Dans le cas des hétérostructures InGaN/GaN, pour lesquelles l'augmentation de la teneur en indium augmente la longueur d'onde d'émission mais également le désaccord de maille (voir partie 1.1.4), le travail pionnier de Kishino et al. a montré que l'utilisation des nanofils permettait de générer des InGaN de bonne qualité structurale émettant dans toute la gamme visible [11], [12]. Le choix entre hétérostructure axiale et radiale est généralement imposé par la technique de croissance. Nous verrons dans la suite du chapitre que la croissance PA-MBE est la technique idéale pour fournir des hétérostructures axiales tandis que la MOCVD est plus adéquate pour obtenir des hétérostructures radiales.

2.2. Techniques d'épitaxie des nitrures

2.2.1. Les différentes méthodes de croissance

- Epitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires ou MBE (Molecular Beam Epitaxy) est une technique d'épitaxie de couches minces développée à la fin des années 60 au sein des laboratoires Bell [75]. Durant de nombreuses années, la MBE était la seule méthode capable de produire des interfaces abruptes, i.e. sans gradient de composition, dans une hétérostructure. De ce fait, elle a joué un rôle fondamental dans le développement des dispositifs à base de semi-conducteurs, dont les transistors, et est considérée comme l'un des outils principaux à l'origine des nanotechnologies. Aujourd'hui, la MBE reste très présente dans le secteur de la recherche fondamentale car elle permet de produire des échantillons d'excellente qualité structurale et optique. En revanche, elle est peu adaptée à l'utilisation industrielle du fait de la faible vitesse de croissance, à savoir de l'ordre de 1 μ m par heure. L'originalité de la technique réside dans la mise en place d'une chambre de croissance sous ultra-vide, permettant d'éliminer un maximum d'impuretés et d'opérer en régime balistique. On parle de jets moléculaires lorsque le libre parcours moyen λ des espèces chimiques est supérieur à la distance séparant leur point de départ au substrat, de cette façon ils ne subissent aucune collision sur cette distance. En pratique, on fait en sorte que λ soit supérieur à 1 mètre. Il n'y a donc aucune réaction en amont en phase vapeur et tous les phénomènes de croissance ont lieu sur le substrat. La croissance se déroulant loin de l'équilibre thermodynamique, ces phénomènes sont d'ordre cinétique. Rappelons qu'une croissance se déroule toujours hors équilibre thermodynamique, puisqu'à l'équilibre thermodynamique le taux de déposition est nul.

Contrairement aux techniques opérant à pression ambiante, la MBE est compatible avec des caractérisations *in-situ* impliquant un faisceau d'électron, tel le RHEED (détaillé dans la partie suivante 2.2.4) ou l'observation TEM [76]. Les sources atomiques sont généralement des cellules à effusion de Knudsen, permettant d'évaporer ou sublimer un métal à l'aide d'un filament chauffant le creuset contenant la charge et ainsi fournir un flux d'atomes métalliques. On rencontre également des cellules à évaporation sous faisceau d'électron pour les métaux à haute température de fusion, tel le tungstène, ou encore des cellules plasma pour fournir de l'azote ou de l'oxygène atomique.

- Epitaxie en phase vapeur

Les méthodes d'épitaxie en phase vapeur ont un rendement de production bien supérieur à celui de la MBE et sont en conséquence largement utilisées dans l'industrie. Nous distinguerons deux techniques : la MOCVD (ou MOVPE) et la HVPE. Concernant la croissance des matériaux III-N, la MOCVD est la technique la plus répandue dans l'industrie.

La MOCVD (Metalorganic chemical vapor deposition) ou MOVPE (Metalorganic vapor phase epitaxy) est une technique d'épitaxie en phase vapeur utilisant des précurseurs organométalliques [77]. Un gaz porteur, généralement de l'hydrogène ou de l'azote, véhicule les précurseurs au sein d'un flux laminaire permettant de limiter les pré-réactions en amont du substrat. En atteignant le substrat à haute température, les précurseurs sont pyrolysés et réagissent en surface. La pression en MOCVD est typiquement comprise entre quelques centaines de millibar et la pression atmosphérique, selon les matériaux à épitaxier. Dans le cas du GaN, la pression de croissance est comprise entre 300 et 760 Torr (soit entre 400mbar et la pression atmosphérique). Les précurseurs utilisés sont le triméthylgallium (TMGa) ou le triéthylgallium (TEGa) pour fournir du gallium, le triméthylindium (TMIn) et le triméthylaluminium (TMAI) donnant de l'indium et de l'aluminium, ainsi de l'ammoniaque NH_3 pour fournir l'azote. Comme pour toute technique de croissance, la température de croissance doit être choisie pour fournir suffisamment de mobilité aux adatoms et produire des cristaux de bonne qualité. En revanche, un second facteur est à prendre en compte dans le cas de la MOCVD : la température de pyrolyse des précurseurs impose une température minimale de substrat. La croissance de GaN est typiquement de 1000°C , soit entre 100°C et 200°C de plus que pour la croissance en MBE.

Développée dans les années 60, la HVPE (Hydride vapeur phase epitaxy) est la première méthode permettant de synthétiser des monocristaux de GaN. La vitesse de croissance pouvant s'élever jusqu'à $100 \mu\text{m/h}$, cette méthode est la plus adéquate pour la synthèse de substrat GaN. Les précurseurs sont des composés hybrides chlorés permettant une décomposition, appelée déchloruration, plus rapide que la pyrolyse des organométalliques présents en MOCVD. La HVPE a fortement contribué au développement des nitrures mais fait face à plusieurs difficultés réduisant constamment son utilisation en recherche comme en industrie. En effet, son importante vitesse de croissance joue également en sa défaveur lorsqu'il s'agit de réaliser des hétérostructures à interfaces abruptes, car les variations de composition en éléments III dans la phase gazeuse ne sont pas suffisamment rapide. La technique est également incompatible avec la production d'alliages à base d'aluminium, réduisant d'autant plus les champs d'application.

- Epitaxie en phase liquide

L'épitaxie en phase liquide a été la première méthode de réalisation du GaN [78] et, de façon plus générale, a été fortement utilisée lors des premières études sur les semi-conducteurs III-V et II-VI. La croissance se déroule dans des conditions très proches de l'équilibre thermodynamique et permet la formation de matériaux d'une remarquable qualité structurale et d'un faible taux d'impureté. Cependant, cette technique ne permet pas la réalisation d'hétérostructures à interfaces abruptes. De plus, les épaisseurs des couches épitaxiées sont généralement peu uniformes. Dans le cas de la croissance de nitrures, le substrat est introduit dans une solution à haute température de gallium ou gallium/bismuth. L'apport d'azote se fait par introduction d'ammoniac dilué dans du diazote.

- Pulvérisation cathodique

De même que la MBE, la pulvérisation cathodique (ou sputtering) est une technique de déposition physique à basse pression. Elle se base sur la création d'un plasma permettant d'arracher des atomes à une cathode, appelée cible. Le plasma froid, généralement un plasma d'argon, est généré en appliquant une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur. Sous l'effet du champ électrique, des ions de haute énergie et chargés positivement sont attirés par la cathode (cible) et entre en collision avec celle-ci. Les atomes arrachés à la cible forment alors une vapeur métallique qui se condense sur un substrat. La présence d'ions à haute énergie augmente la mobilité des espèces et permet d'épitaxier des couches de bonne qualité à basse température, voire à température ambiante. De cette façon, des LEDs InGaN ont été réalisées sur verre à 480°C par PSD (pulsed sputtering deposition), une méthode dérivée de la pulvérisation cathodique, alors que cette croissance est impossible à haute température du fait de la décomposition du verre [79].

2.2.2. PA-MBE

2.2.3. Description du bâti PA-MBE

La croissance MBE de matériau III-N nécessite une source d'azote pouvant être fournie par un plasma azote, on parlera d'épitaxie par jet moléculaire assistée par plasma (PA-MBE pour Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy), ou NH₃-MBE lorsque l'azote provient d'une source d'ammoniaque. Dans notre cas, nous utiliserons un bâti PA-MBE schématisé en Figure 2-4.

Les porte-échantillons, appelés molyblocs, sont fabriqués en molybdène pour leur faible coefficient de dilatation et leur bonne tenue à haute température. Ces molyblocs sont positionnés sur un four constitué d'un filament SiC chauffant jusqu'à 1000°C associé à un thermocouple en face arrière, permettant de contrôler la température de croissance. Le transfert thermique du filament à l'échantillon se fait par radiation, il est donc nécessaire d'avoir un échantillon non transparent aux rayonnements infra-rouges émis par le filament. La position du four dans la chambre est contrôlée par un manipulateur possédant une platine XYZθ.

Des cellules de Knudsen, ou cellules à effusion, assurent l'apport en atomes métalliques par évaporation ou sublimation de charges métalliques. Le flux généré est alors contrôlé par la température de la cellule de Knudsen. Elles comprennent chacune un creuset en nitrure de bore ou graphite contenant les charges métalliques, un filament chauffant, un thermocouple et un cache pour contrôler le flux de la cellule. Les charges métalliques introduites sont nécessairement d'une très grande pureté. A titre d'exemple, les charges de gallium utilisées ici ont une pureté de 7N5, soit 99,999995%.

Un générateur de plasma radiofréquence ADDON alimenté par un flux de diazote, permet de dissocier la molécule N₂ et fournir un flux de radicaux azote. La valeur du flux d'azote actif est déterminée par les paramètres de la cellule plasma et a été optimisé dans notre cas pour une puissance de 300W et un flux de N₂ de 0,6 sccm. Ces paramètres étant utilisés pour chaque croissance, le flux d'azote peut ainsi être considéré comme invariant. Notons que la présence du flux d'azote en croissance engendre une montée de pression jusqu'à 2,0.10⁻⁵ mbar, soit un vide secondaire, ce qui n'est toutefois pas suffisamment élevé pour sortir du régime balistique. Hors croissance, le vide résiduel est typiquement de l'ordre de 10⁻¹⁰ mbar et peut descendre jusqu'à 10⁻¹² mbar. Afin d'obtenir et maintenir

un tel niveau de vide, de nombreux équipements sont nécessaires. Dans ce but, le bâti PA-MBE utilisé pour cette étude est équipée des éléments suivants :

- Un sas d'introduction et une chambre de transfert, permettant de rentrer et sortir les échantillons posés sur un chariot en limitant la dégradation du vide de la chambre de croissance.
- Une pompe primaire, deux pompes turbo-moléculaires et une pompe ionique sont connectées à la chambre d'épitaxie afin de générer l'ultravide. Un sublimateur de titane est également utilisé après les opérations de maintenance. Le titane étant très réactif, il fixe les impuretés rencontrées sur les parois de la chambre.
- Des panneaux cryogéniques refroidis à l'azote liquide, jouant le rôle de pièges cryogéniques pour les espèces n'ayant pas été éliminées par le pompage. Ils piègent également les espèces provenant des cellules mais n'ayant pas contribué à la croissance.
- Un spectromètre de masse permettant de suivre en temps réel les espèces présentes dans la chambre et ainsi vérifier la composition du vide résiduel.
- Un système d'étuvage chauffant les parois externes de la machine afin de désorber un maximum d'espèces et faciliter le pompage suite à une exposition à l'air ambiant lors d'une maintenance.

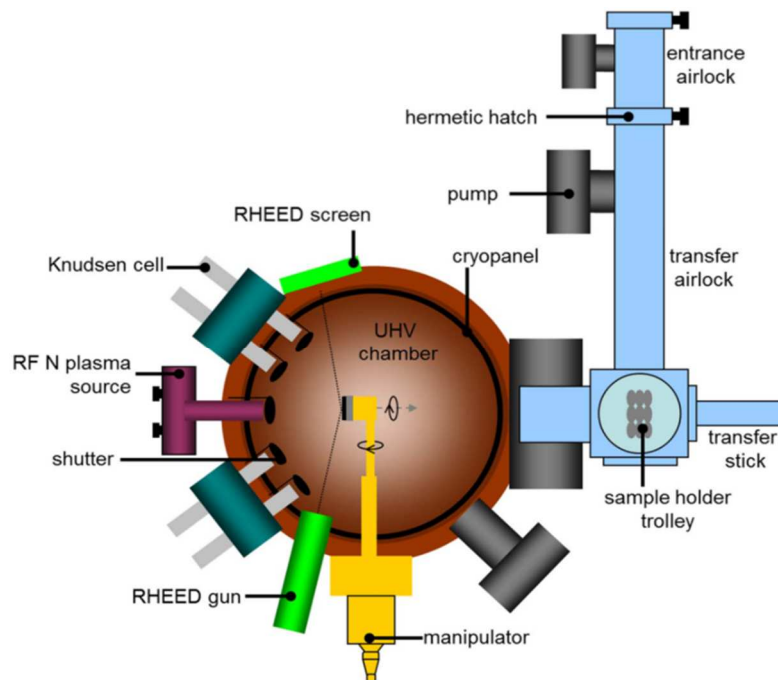


Figure 2-4 : Représentation du bâti de croissance PA-MBE [80].

2.2.4. Suivi de la croissance *in-situ* : RHEED

La croissance PA-MBE se déroulant sous vide secondaire, il est possible de suivre *in-situ* l'évolution de la morphologie de l'échantillon à l'aide d'une technique adaptée de diffraction des électrons : le RHEED (Reflection High-Energy Electron diffraction). Les électrons sont générés par un canon à électrons constitué d'un filament de tungstène soumis à un courant de 1,5A dans notre cas. Ils sont ensuite extraits et accélérés par une tension accélératrice, ici de 32kV. Le faisceau d'électrons rencontre la surface de l'échantillon avec une incidence rasante de l'ordre de 2-3°. Les électrons sont

ensuite collectés sur écran phosphorescent filmé par une caméra CCD, afin de visualiser en temps réel la figure de diffraction.

De la même façon que dans le cas de la diffraction des rayons X (DRX), le faisceau d'électrons incident est dispersé par les atomes impactés en surface, dont la périodicité engendre, sous certains angles, une figure de diffraction. Le faisceau d'électrons de haute énergie, placé en incidence rasante, interagit uniquement avec les premières couches atomiques, ce qui permet d'avoir une caractérisation d'extrême surface. La figure de diffraction obtenue correspond à l'intersection de la transformée de Fourier de la densité électronique de surface avec la sphère d'Ewald de rayon $k_0 = 2\pi/\lambda$ (Figure 2-5). La périodicité observée sur la figure de diffraction fournit ainsi des informations quantitatives sur la structure cristalline de l'échantillon. De même qu'en DRX, la distance Δx entre deux franges de diffraction RHEED est inversement proportionnelle à la distance d séparant les plans cristallins : $\Delta x \propto \lambda D/d$, avec D la distance entre l'échantillon et l'écran RHEED et λ la longueur d'onde des espèces diffractées. Dans notre cas, λ est la longueur d'onde des électrons décrits dans le modèle ondulatoire. En d'autres termes, pour un matériau WZ épitaxié selon l'axe c , la distance entre deux franges de diffraction RHEED est inversement proportionnelle au paramètre de maille a , situé dans le plan d'épitaxie. Ceci permet de suivre d'évolution de la maille dans le plan lors de l'épitaxie d'une hétérojonction. Il est également à noter que contrairement à la diffraction des rayons X, la plupart des électrons en diffraction RHEED subissent des diffractions multiples, ce qui complexifie l'interprétation de la figure de diffraction

Dans le cas d'une surface parfaite, la transformée de Fourier de la densité électronique de surface est faite de lignes perpendiculaires à la surface. L'intersection de ces lignes avec la sphère d'Ewald correspond en théorie à des points infinitésimaux. En pratique, la sphère d'Ewald et les lignes ont une certaine épaisseur. Dans le cas de la sphère d'Ewald, cela est dû à la faible dispersion en énergie des électrons incidents (le canon à électrons n'est pas parfaitement monochromatique). La sphère d'Ewald résulte alors d'une dispersion de k_0 et possède une épaisseur Δk_0 . En ce qui concerne les lignes, l'agitation thermique des espèces en surface déforme légèrement la densité électronique, d'où un épaississement des lignes. De plus, le rayon de la sphère est très grand devant la distance séparant les lignes, celles-ci sont proches d'être tangentes à la sphère. De ce fait, l'intersection des lignes avec la sphère d'Ewald dans le cas d'une surface plane n'est pas faite de points infinitésimaux mais de lignes perpendiculaires à la surface (Figure 2-5).

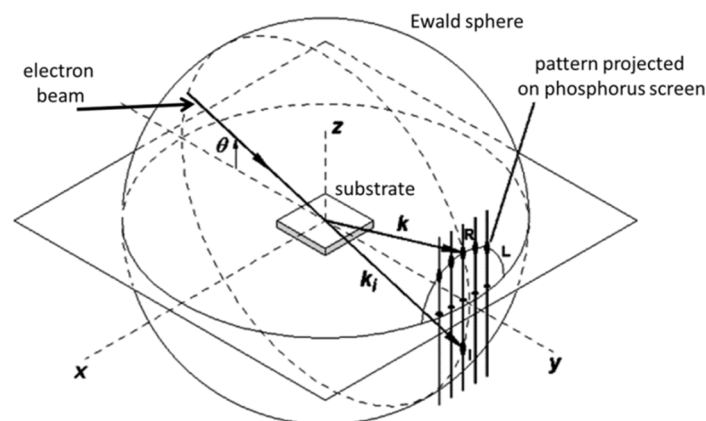


Figure 2-5 : Principe de diffraction RHEED : visualisation de l'intersection de la sphère d'Ewald avec la transformée de Fourier de la densité électronique de surface.

En ce qui concerne les surfaces polycristallines, toutes les périodicités possibles dans le plan peuvent être trouvées. La transformée de Fourier de la densité électronique de surface est alors un plan perpendiculaire à la surface contenant les lignes de toutes les orientations cristallines. On obtient une figure de diffraction semblable à celle d'une poudre en diffraction des rayons X, faite d'anneaux concentriques. Lorsque la surface est rugueuse, la diffraction RHEED se déroule à la fois en réflexion et en transmission dans les aspérités, ce qui introduit des diffractions supplémentaires. Lorsque le faisceau d'électrons traverse un îlot, voire un nanofil, il rencontre une périodicité dans le plan et une hors du plan. On aura alors des informations sur les paramètres de maille a et c de la wurtzite et la figure RHEED sera faite de points.

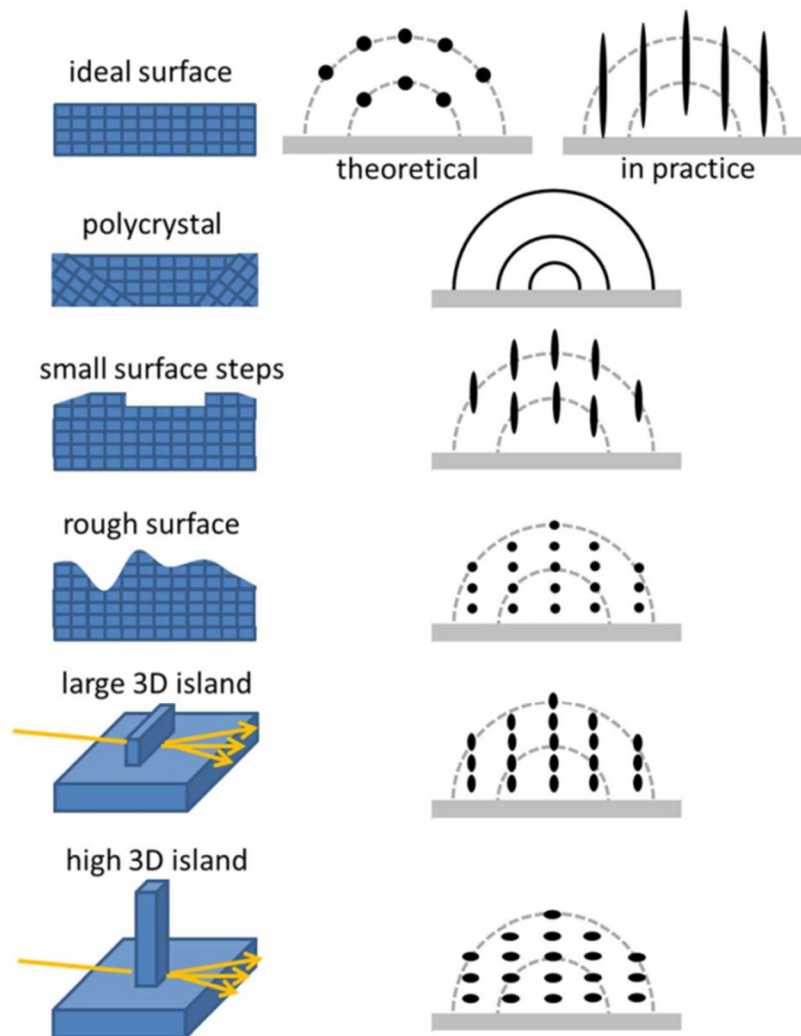


Figure 2-6 : Morphologies typiques de surface rencontrées en épitaxie accompagnées de leur figure de diffraction RHEED.

2.2.5. Calibrations et flux atomiques

Sur ce bâti, l'utilisation d'un flux de magnésium métallise les jauges de flux, ce qui les dégrade rapidement et les rend inadaptées pour la calibration des flux. Or, l'analyse RHEED de la surface permet de mesurer en temps réel la vitesse de croissance et offre ainsi deux méthodes alternatives pour calibrer les flux nominaux : la calibration par oscillation RHEED et la calibration par transition Stranski-Krastanov que nous détaillons ci-dessous.

▪ Calibration par oscillations RHEED

La calibration par oscillations RHEED est une méthode très utilisée en MBE et efficace pour de nombreux matériaux. Elle repose sur l'évolution de la réflectivité de la surface en fonction du taux de remplissage de la dernière couche atomique. Les oscillations RHEED sont observées lors d'une croissance 2D couche par couche (mécanisme détaillé en partie 2.3.1). L'intensité de la tâche spéculaire, ou faisceau réfléchi, est maximale lorsque la dernière couche atomique est complète et est minimale lorsque celle-ci est partiellement couverte (Figure 2-7). Ainsi, lors de la croissance, l'intensité du faisceau oscille avec une période égale au temps de croissance d'une monocouche atomique.

Notons que cette méthode requière un substrat de GaN ou d'AlN de bonne qualité et une surface parfaitement lisse. Sachant que la croissance couche par couche des III-N implique une rugosification de la surface, il est nécessaire de lisser la surface avec du GaN crû en condition riche-Ga entre chaque mesure. Nous utiliserons cette méthode pour calibrer les cellules gallium et aluminium sur un substrat de GaN. La croissance d'InN ne donnant pas d'oscillations, nous utiliserons la croissance Stranski-Krastanov décrite ci-après pour calibrer la cellule indium.

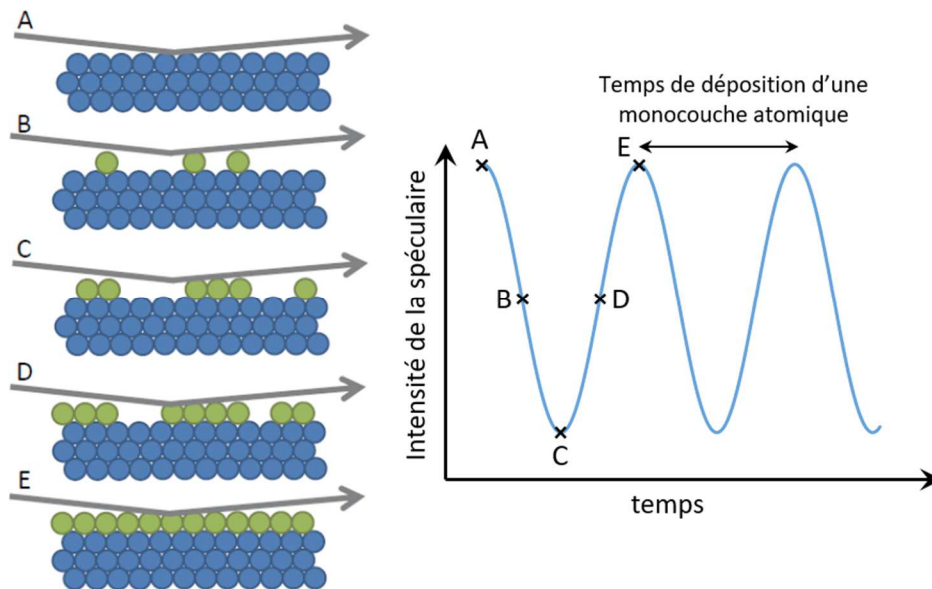


Figure 2-7 : Schéma de principe des oscillations RHEED observées en croissance couche par couche et utilisées lors de la calibration des flux.

▪ Calibration par croissance Stranski-Krastanov

Lorsque le matériau ne permet pas une calibration par oscillations RHEED, il est possible de calibrer en mesurant le temps de formation d'îlots suivant le mode de croissance Stranski-Krastanov détaillé en partie 2.3.1. Dans le cas de l'indium, l'InN crû sur GaN forme une couche contrainte appelée couche de mouillage et d'épaisseur 2,7 monocouches. Au-delà de 2,7 monocouches, le matériau relâche la contrainte en formant des îlots [81], [82]. Sur le pattern RHEED, cette transition se traduit par le passage d'une surface lisse à une surface rugueuse, ainsi que par une évolution du paramètre de maille du GaN à l'InN. La vitesse v de croissance est alors donnée par la formule suivante :

$$v = \frac{2,7 \text{ [ML]}}{t_{\text{QD}}} \quad \text{Équation 2-3}$$

avec t_{QD} (pour Quantum Dot, soit boîte quantique) le temps de formation des îlots.

▪ Calcul des flux nominaux

Les courbes de calibrations sont obtenues en mesurant point par point la vitesse de croissance, par oscillation RHEED ou formation d'îlots, en fonction de la température de la cellule concernée. Un exemple de calibration de la cellule gallium est donné en Figure 2-8. Sachant que le flux d'azote actif est constant et optimisé selon la cellule plasma, ceci permet de fixer le rapport des flux nominaux métal/N, ainsi que le rapport entre flux métalliques dans le cas des alliages ternaires. Par exemple concernant l'InGaN on s'intéressera au rapport $\text{In}/(\text{Ga}+\text{In})$. Notons que le rapport des flux nominaux ne donne pas la composition finale de l'alliage, celui-ci dépend de nombreux paramètres que nous résumons dans l'Annexe A.

Lorsque la croissance est riche-N, i.e. le rapport métal/ N est inférieur à 1, le métal est limitant et définit la vitesse de croissance. Réciproquement, lorsque la croissance est riche-métal, i.e. le rapport métal/ N est supérieur à 1, la vitesse de croissance est alors définie par le flux d'azote actif. La vitesse maximale de croissance est ainsi donnée par le flux d'azote et dépend de la cellule plasma. Dans notre cas, la vitesse maximale est de 0.25 monocouche/s.

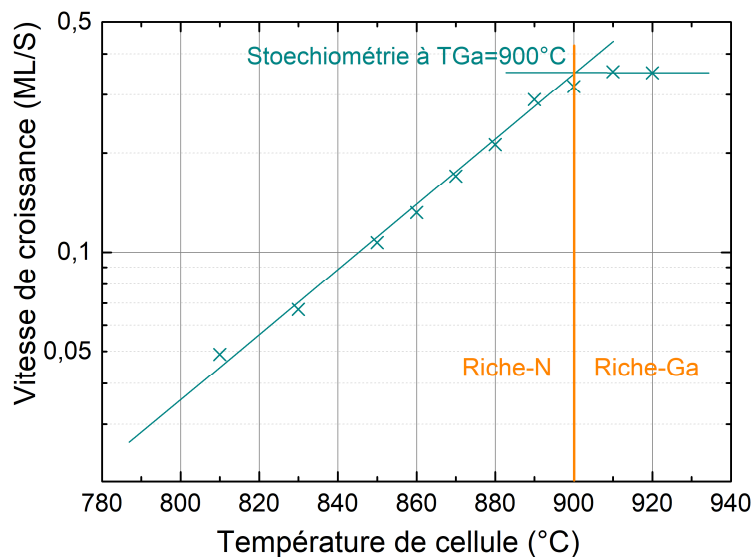


Figure 2-8 : Exemple de calibration d'une cellule de gallium à l'aide des oscillation RHEED de GaN.

2.3. Mécanismes de croissance MBE

2.3.1. Généralités

Lors de la croissance cristalline, de nombreux mécanismes de diffusion, désorption ou nucléation ont lieu sur la surface. Ces mécanismes sont schématisés en Figure 2-9. Les atomes atteignant la surface en croissance sont dans un premier lieu physisorbés, c'est-à-dire être adsorbés à l'aide de liaisons physiques type Van der Waals. Les atomes pourront diffuser sur la surface puis contribuer à la croissance par chimisorption, i.e. nucléation de l'atome, ou désorber de la surface [83].

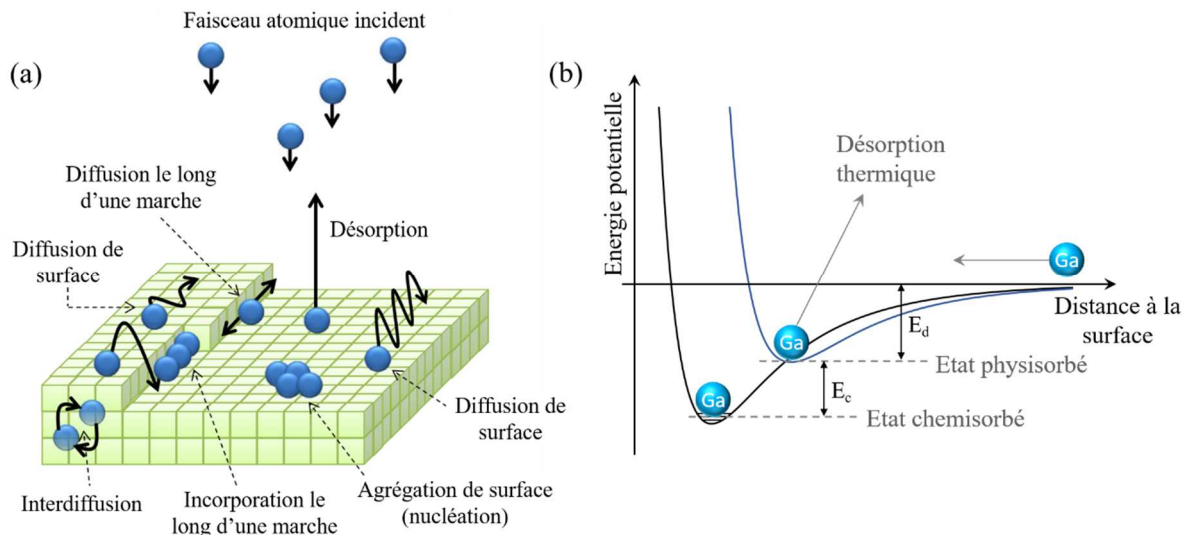


Figure 2-9 : Représentation des différents mécanismes cinétiques intervenant dans la croissance cristalline en PA-MBE [83].

Selon la nature de l'adatom, de la densité d'adatom en surface et de la terminaison de surface, les énergies de diffusion et les longueurs de diffusion varient. Il en résulte plusieurs mécanismes de croissance pouvant être observés en MBE (Figure 2-10) :

- La croissance par avancée de marche, ou « step flow » est observée lorsque la longueur de diffusion des adatoms est supérieure à la distance entre les marches atomiques en surface. Les atomes diffusent alors en surface jusqu'à atteindre une marche cristalline constituant un site de nucléation préférentiel.
- La croissance couche par couche, ou nucléation 2D, a lieu lorsque la longueur de diffusion des espèces est plus faible que dans le cas précédent. Le passage de la croissance par avancée de marche à la croissance couche par couche est purement cinétique et dépend de deux longueurs caractéristiques : le libre parcours moyen de l'atome en surface et la distance moyenne entre deux marches atomiques. La nucléation sur la surface 2D entre deux marches est ici prédominante devant la nucléation en bord de marche.
- La croissance multicouche est obtenue lorsque la longueur de diffusion des adatoms est plus courte que dans le cas de la croissance couche par couche, favorisant la nucléation de nouvelles couches atomique avant le remplissage complet des couches précédente. Ce mécanisme engendre une rugosification de surface.

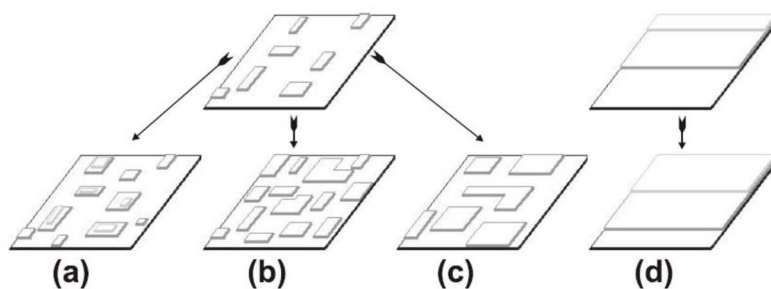


Figure 2-10 : Différents modes de croissances observés en fonction de la longueur de diffusion de adatoms : (a) croissance multicouche, (b,c) croissance couche par couche et (d) croissance par avancée de marche.

Au niveau d'une hétérojonction, la contrainte d'épitaxie entre les deux matériaux complexifie les mécanismes de croissance. Ceux-ci ne sont alors plus uniquement d'ordre cinétique. Nous distinguerons trois principaux mécanismes schématisés en Figure 2-11 :

- (a) La croissance de Franck van der Merwe correspond à une croissance couche par couche et existe pour des matériaux à faible désaccord de maille. La contrainte d'épitaxie peut être relaxée par création de dislocation.
- (b) La croissance Volmer-Weber concerne les matériaux à fort désaccord de maille et se caractérise par la formation d'îlots, énergétiquement favorables pour la relaxation latéralement de la contrainte.
- (c) La croissance Stranski-Krastanow est un mode de croissance intermédiaire entre les deux précédents : une couche de mouillage 2D se forme sur la surface jusqu'à atteindre une épaisseur critique, typiquement quelques monocouches atomiques, au-delà de laquelle le matériau relâche la contrainte par formation d'îlots.

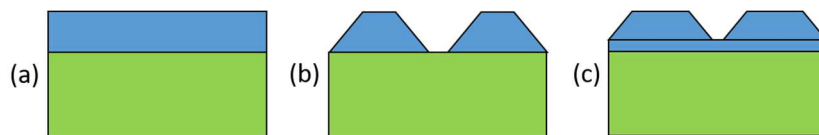


Figure 2-11 : Différents modes de croissance d'hétérostructures (a) Franck van der Merwe, (b) Volmer-Weber et (c) Stranski-Krastanow.

La croissance Volmer-Weber et la croissance Stranski-Krastanow permettant toutes deux de générer des îlots nanométriques, elles sont utilisées pour la réalisation de boîtes quantiques.

2.3.2. Croissance 2D des matériaux III-N

Selon les conditions d'épitaxie, les matériaux III-N offrent une large diversité de morphologie allant de la couche lisse 2D aux nanofils. Dans le cas de la croissance 2D, l'homoépitaxie du GaN se déroule soit en croissance par avancée de marche, soit est dominée par la formation d'îlots. Sachant que ces processus sont d'ordre cinétique, cette transition dépend de la diffusion des adatoms en surface. Plusieurs facteurs sont ainsi à prendre en compte : le rapport des flux nominaux métal/N [28], [83]–[85], la température de croissance, ainsi que la présence d'un surfactant [86]–[88].

Le rapport des flux détermine l'excès des espèces en surface, impactant les énergies de diffusion. En régime riche-N, la saturation en azote réduit considérablement la longueur de diffusion des espèces en surface, favorisant une croissance couche par couche. Les atomes d'azote réagissent en effet rapidement avec les atomes de métal pour former des liaisons fortes métal-N, sans diffusion vers les sites de nucléation préférentiels. Ceci a pour effet de rugosifier la surface et d'augmenter l'insertion de défauts ponctuels. Dans le cas du GaN, afin d'obtenir une surface en croissance par avancée de marche, on s'intéresse à la formation d'une bicouche de gallium en surface, stable en condition légèrement riche-Ga [89]–[91]. La première couche de gallium est faite d'atomes immobiles et alignés avec le réseau cristallin du GaN. Les liaisons entre atomes de gallium étant faibles, les atomes de gallium de la deuxième couche ont une forte mobilité [92]. Les atomes d'azote arrivant sur la surface vont diffuser dans cette bicouche et s'incorporer dans les sites cristallographiques préférentiels. De cette façon, l'incorporation des défauts pendant la croissance est très limitée. La bicouche est stable sur un certain

domaine de température et de flux de gallium, faute de quoi elle se désorbe ou se réorganise sous forme de gouttelettes. La Figure 2-13 adaptée de illustre les différents régimes de croissance que nous venons de mentionner.

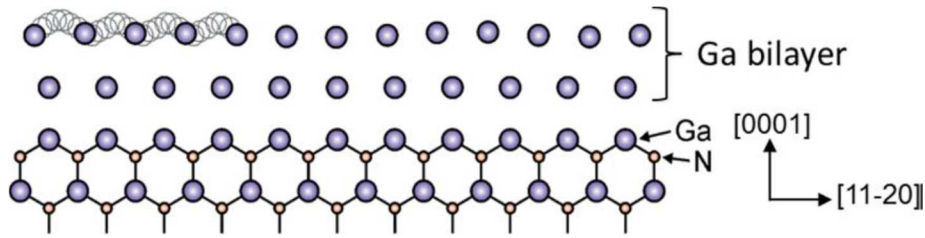


Figure 2-12 : Représentation de la structure de bicouche de gallium sur GaN [93].

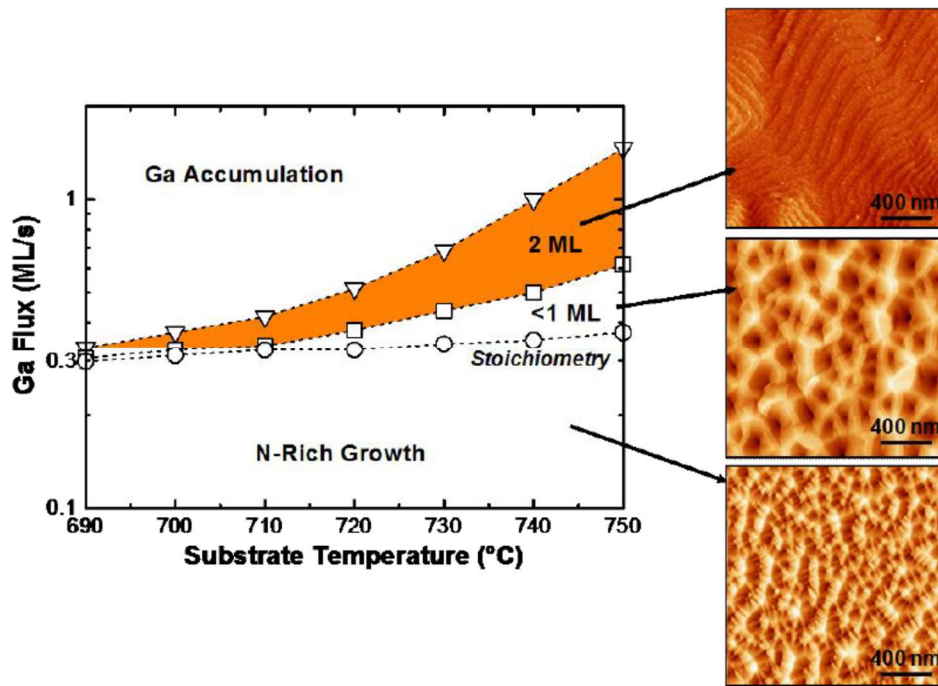


Figure 2-13 : Représentation des différents régimes selon l'accumulation de gallium ou d'azote sur la surface, menant à une variation de rugosité [93].

Comme pour toute croissance cristalline, la température est également un paramètre crucial. Lorsque la température du substrat est trop basse, la longueur de diffusion diminue, ce qui avantage la nucléation 2D devant la croissance par avancée de marches. Notons également que les réorganisations vers la stabilité thermodynamique sont plus difficiles, favorisant la phase métastable cubique zinc-blende. Les fautes d'empilement et inclusions cubiques sont ainsi plus nombreuses [94]. D'autre part, lorsque la température du substrat est trop élevée, la décomposition du GaN devient prédominante sur la croissance, celle-ci devenant significative à partir de 850°C [95]–[97]. La désorption des adatoms augmente, réduisant leur longueur de diffusion.

2.3.3. Croissance des nanofils III-N

Lors de la réalisation de nanomatériaux, deux approches se distinguent : les fabrications *top-down* et *bottom-up*. La première méthode se base sur la gravure de matériaux épais pour en réduire les dimensions jusqu'à l'échelle nanométrique à l'aide de diverses techniques de lithographie [98]–[100] ou par décomposition sélective du GaN [101], [102]. Par contraste, la deuxième méthode consiste à faire

croître le nanomatériau à partir d'atomes ou précurseurs moléculaires. Dans ce travail, nous nous intéressons à la croissance de nanofils, c'est-à-dire à l'approche *bottom-up*. Concernant une grande majorité de matériaux semi-conducteurs, la croissance MBE de nanofils est réalisable à l'aide d'un catalyseur métallique, généralement de l'or. Ce catalyseur peut être sous forme de gouttelette liquide ou de grain solide, donnant lieu aux mécanismes de croissance VLS (Vapor-Liquid-Solid) ou VSS (Vapor-Solid-Solid) respectivement [103], [104]. Ces deux mécanismes ont été largement étudiés et se basent sur la solubilisation des espèces dans le catalyseur, générant alors un réservoir d'atomes utiles à la croissance, suivi de la nucléation de ces espèces à l'interface entre le catalyseur et le substrat [105].

Il est remarquable de constater que contrairement aux autres semi-conducteurs, les nanofils III-N de polarité essentiellement N peuvent spontanément nucléer sans catalyseur sur de nombreux substrat [106]–[114]. Notons que la croissance sans catalyseur présente l'avantage de n'avoir aucune espèce étrangère au sommet des nanofils, contrairement aux autres semi-conducteurs pour lesquels le catalyseur pose problème lors de la réalisation de certains dispositifs.

La formation des nanofils de GaN par PA-MBE a été reporté pour la première fois par Yoshizawa et al. [106] mettant en avant l'effet du flux d'azote sur le diamètre de nano-colonnes de GaN épitaxié sur Al_2O_3 . Les conditions de croissance permettant la nucléation des nanofils ont plus tard été explorées par Fernández-Garrido et al., permettant de définir diagramme pour l'épitaxie des nanofils GaN (Figure 2-14) [96]. Ce diagramme s'appuie sur différentes croissances de GaN réalisées sur Si (111) avec une variation du flux nominal de Ga (le flux de N étant constant) et de température de croissance. Le régime de couche compacte est obtenu lors de croissance à basse température et fort flux de gallium. Il correspond aux mécanismes de croissance par avancée de marche ou couche par couche selon la mobilité du gallium. Il a été constaté qu'à flux de gallium constant, une augmentation de la température orientait la croissance d'une morphologie bidimensionnelle vers une morphologie nanofilaire, de même qu'une diminution du flux de gallium à température constante sur une certaine plage. Le dernier régime pour lequel il n'y a pas de croissance est obtenu lorsque la température est trop élevée, la décomposition du GaN devient alors prédominante devant sa croissance.

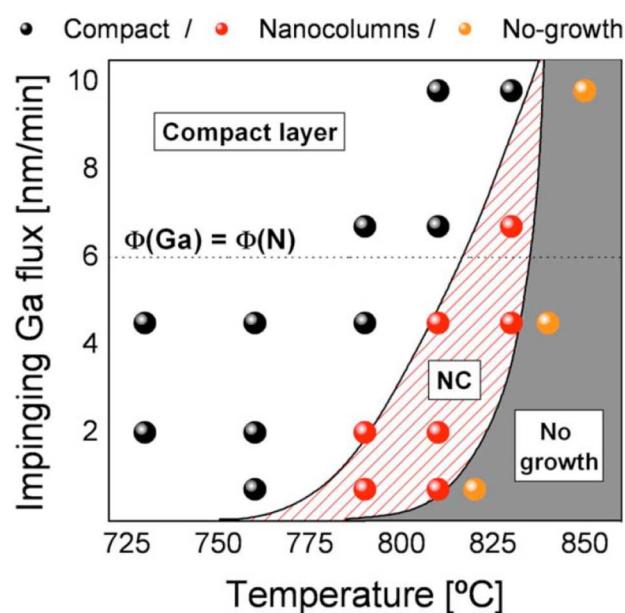


Figure 2-14 : Évolution de la morphologie du GaN en fonction de la température de croissance et du flux de gallium [96].

Les nanofils de GaN auto-nucléés par MBE se présentent sous forme de forêt de nanofils à forte densité. La forte densité de ces nanofils conduit généralement à des phénomènes de coalescence accentués par les interactions électrostatiques et la flexibilité de ces nano-objets. La densité des nanofils peut être contrôlée en diminuant la densité de nuclei sur le substrat par augmentation de la température ou par utilisation d'un masque semi-sélectif tel le TiN [115] ou le graphène [116]–[118].

Concernant leur mécanisme de croissance, il a été démontré que la croissance des nanofils est plus rapide que la croissance de couches bidimensionnelles, mettant en avant un mécanisme gouverné par la diffusion des espèces [119]. En effet, la diffusion sur le pan m des adatoms de Ga jusqu'au sommet des nanofils fait intervenir un flux additionnel contribuant à la croissance. La diffusion des adatoms de N est quant à elle négligeable car elle est défavorable devant la formation et désorption de la molécule N₂. Nous parlerons de flux diffusifs pour désigner ces flux d'adatoms issus de la diffusion depuis les flancs des nanofils. Nous parlerons également de flux nominaux pour désigner le flux incident à l'échantillon et donc reçu par le sommet des fils, ainsi que flux effectif pour désigner les flux réels au sommet des fils, tenant compte des flux nominaux et diffusifs.

Il est également important de noter que la géométrie du bâti PA-MBE agit sur le rapport entre la vitesse de croissance axiale et la vitesse de croissance latérale, i.e. elle agit sur le taux de nucléation au sommet et sur les flancs des nanofils [120]. Un effet critique sur la morphologie des fils est alors observé (Figure 2-15).

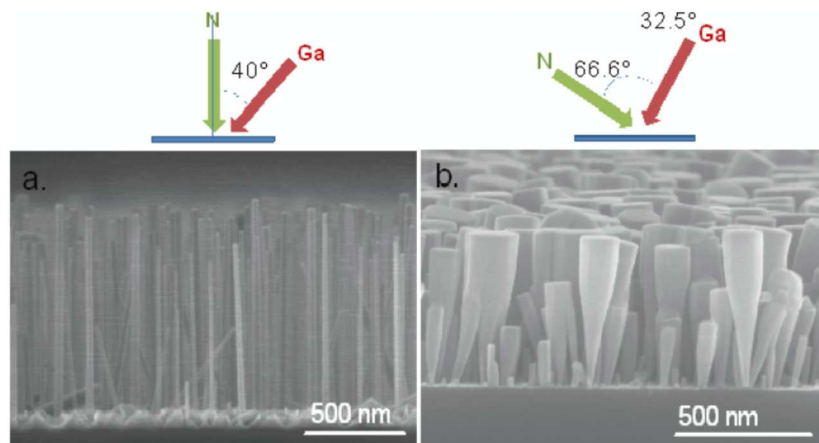


Figure 2-15 : Images MEB de nanofils GaN montrant l'impact de l'incidence des flux sur la morphologie des nanofils.

Une autre solution est d'utiliser un masque sélectif avec un motif réalisé par lithographie révélant en partie le substrat. La croissance a alors lieu sur le substrat au niveau des trous laissés par la lithographie permettant de contrôler les dimensions et l'espacement des fils. On parle alors de croissance sélective [121], [122]. Cette méthode est particulièrement employée en MOCVD, pour laquelle la nucléation spontanée de structures axiales ne peut se faire autrement. Le substrat le plus couramment utilisé est le GaN polarité Ga épitaxié sur saphir, permettant de réaliser des micro et nanofils de polarité métal. Notons également que cette méthode permet d'homoépitaxier du GaN tout en filtrant une grande partie des dislocations traversantes du substrat. Ce travail de thèse a été réalisé sur des micro et nanofils uniquement réalisés par croissance sélective avec couplage des techniques MOCVD et MBE, dont l'intérêt et la méthode sont décrits dans la partie 2.4.

2.3.4. Cas particulier des nanofils InGaN/GaN

L'épitaxie d'InGaN au sommet de nanofils GaN pour la réalisation d'hétérostructures axiales fait intervenir de multiples paramètres et mécanismes propres à l'hétéroépitaxie d'un alliage ternaire et s'ajoutant aux mécanismes vus dans le cas du GaN. Dans cette partie, nous nous proposons d'aborder les principaux points clefs nécessaires à la compréhension de l'épitaxie de tels objets. Un résumé des paramètres agissant sur la composition des fils InGaN et mentionnés dans ce manuscrit est également proposé en Annexe A.

▪ Liaisons métal-N

Les différences d'énergie de liaison Ga-N et In-N dans la structure WZ ($E_{\text{Ga-N}}=2,2$ eV/liaison et $E_{\text{In-N}}=1,93$ eV/liaison [26]) donnent lieu à deux mécanismes agissant sur la croissance de l'alliage InGaN. Premièrement, le gain d'énergie associé à la création d'une liaison Ga-N étant supérieur à celle d'une liaison In-N, l'incorporation de Ga est privilégiée devant celle de l'In. Par conséquent, si l'azote est limitant lors de la croissance, la composition de l'InGaN dépendra du rapport métal/N et l'excès de métal sera majoritaire de l'In. Le deuxième mécanisme concerne la stabilité thermique de l'alliage formé. La décomposition thermique d'un cristal a lieu lorsque l'énergie thermique apportée est supérieure à l'énergie de cohésion du cristal. Cette énergie de cohésion est liée aux l'énergies de liaisons entre les espèces composants le cristal. L'énergie de cohésion d'un alliage InGaN est ainsi d'autant plus faible que la teneur en In est élevée. Il en découle une stabilité thermique de l'alliage InGaN diminuant lorsque sa teneur en In augmente. Ceci a été observé expérimentalement par Zhang et al. [9] sur des nanofils InGaN/GaN réalisés par PA-MBE. Une série d'échantillons a été réalisée à différentes températures en imposant un flux de In supérieur à celui de l'azote actif, puis en augmentant progressivement le flux de Ga jusqu'à apparition de l'InGaN sur la figure de diffraction RHEED. La composition des échantillons est ensuite mesurée par EDX, mettant en évidence le lien entre la température maximale de croissance d'un alliage, i.e. sa température de stabilité, en fonction de sa composition (Figure 2-16).

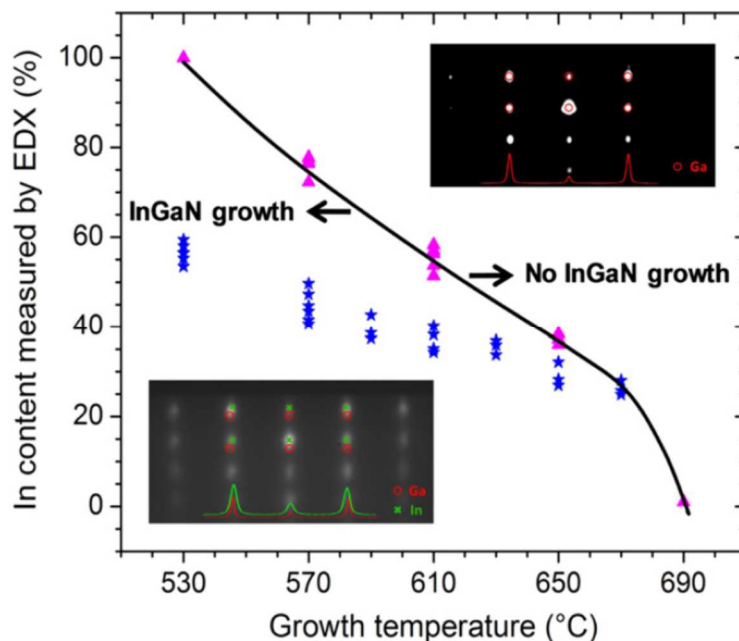


Figure 2-16 : Diagramme illustrant la température de stabilité des alliages $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ de polarité N selon leur composition (triangles) [9].

Ce diagramme permet ainsi d'illustrer le rôle critique de la température de croissance sur le teneur en In. Par exemple, à rapport de flux constant, l'augmentation de la température de croissance mène à une diminution du taux d'In incorporé et donc à un décalage vers le bleu de l'émission (cf Annexe A).

- Contraintes d'épitaxie

La nucléation de l'InGaN au sommet des fils GaN étant sensible à la contrainte générée par l'hétéroépitaxie, la morphologie de l'îlot d'InGaN et le taux d'In incorporé sont fortement liés aux mécanismes de relaxation élastique et /ou plastique. En particulier, la nucléation d'un îlot pyramidal au centre de la facette supérieure du nanofil est énergétiquement favorable [123]. L'incorporation d'In au cours de la croissance de cet îlot est également sensible à sa relaxation [124]. Nous détaillerons dans la Partie 4.1.1 le rôle de la relaxation sur l'incorporation de l'In au sein des fils InGaN/GaN.

- Diffusion des adatoms

De même que pour les nanofils de GaN, les flux d'adatoms contribuant à la croissance des nanofils InGaN/GaN se décomposent en deux contributions : le flux nominal et le flux d'adatoms diffusif. Sachant que les longueurs de diffusion varient selon les espèces et la température, les rapports de flux effectifs contribuant à la croissance ne sont pas égaux aux rapports de flux nominaux fixés par l'expérimentateur. En particulier, nous verrons dans la partie 4.2 que la différence de longueur de diffusion sur plan m entre les adatoms Ga et In agit sur la composition de l'InGaN [21], [22].

Notons également que la croissance axiale de nanofils InGaN/GaN implique une formation spontanée cœur-coquille avec une coquille d'InGaN à plus faible teneur en In [9], [125]. Cette formation tient son origine dans la différence d'efficacité d'incorporation des adatoms Ga et In sur les plans m. L'existence d'une fine couche d'InGaN à faible teneur en In présente l'avantage de former une couche passivante autour de l'InGaN de plus forte teneur en In et ainsi de limiter la perte de porteurs de charge par effet de bord.

- Recuit des échantillons

L'ensemble des échantillons réalisés dans cette thèse sont recuits *in-situ* à environ 120°C au-dessus de la température de croissance de l'InGaN. Afin de protéger l'InGaN de la décomposition thermique et de limiter les recombinaisons de surface non radiatives, l'InGaN est protégé par une fine couche de GaN. Ce recuit a pour but d'éliminer une partie des défauts ponctuels et améliorer la luminescence de l'InGaN [126].

2.4. Couplage MBE/MOCVD

2.4.1. Intérêts du couplage MBE/MOCVD

Pour la réalisation de LEDs nitrures axiales, les techniques MOCVD et MBE possèdent toutes deux leurs avantages et inconvénients. Comme il a été décrit précédemment, la MOCVD est une technique permettant une synthèse des échantillons bien plus rapide qu'en MBE. Cependant il est difficile en MOCVD de réaliser des structures axiales, ainsi que d'obtenir des InGaN à forte teneur en indium et de bonne qualité optique. En revanche, les mécanismes de diffusions en MBE (voir Partie

2.3.3) en font une méthode parfaitement adaptée pour la réalisation d'hétérostructures axiales. Il a de plus été démontré que la composition d'InGaN épitaxié sur nanofils GaN peut être ajustée entre le GaN et l'InN, i.e. la teneur en indium peut varier de 0% à 100% [9].

Pour ce projet, l'idée est de coupler les deux méthodes de croissance afin de bénéficier de leurs avantages. Alors que la croissance de piliers de GaN dopé n nécessiterait entre 1 et 4 heures en MBE, celle-ci prend quelques minutes en MOCVD. Les échantillons sont ensuite introduits dans la chambre MBE, dégazés et recuit pour éliminer un maximum d'oxyde formé sur le GaN lors de la transition à l'air ambiant entre les deux bâtis. La reprise de croissance MBE sur ces piliers permet alors de compléter la structure LED avec une zone active à base d'InGaN à haute teneur en indium, une couche fine d'AlGaIn et une couche de GaN dopé p. La structure est ensuite recuite *in-situ*.

2.4.2. Description des pseudo-substrats

2.4.2.1. Réalisation des nanofils et microfils MOCVD

Dans le but de travailler avec des échantillons de polarité Ga contrôlée, les nanofils MOCVD sont crûs sur des wafers 2 pouces de saphir sur lesquels est épitaxié 5 μ m de GaN polarité Ga. Sur cette couche épaisse de GaN, un masque de SiN_x est réalisé par lithographie par faisceau d'électron (e-beam lithography). Ceci permet d'avoir des trous réguliers de petites dimensions, pouvant descendre jusqu'à 30nm de diamètre (Figure 2-17a). Le substrat est ensuite introduit dans la chambre MOCVD pour la croissance des piliers de GaN dopé n ou non intentionnellement dopé, au niveau des trous réalisés dans le masque SiN_x. La vitesse de croissance latérale étant non nulle, le diamètre des fils après croissance MOCVD est en réalité plus large que celui des trous. Typiquement, les fils que nous utiliserons ont un diamètre allant de 120 nm à 510 nm.

Contrairement aux fils de polarité N, les fils de GaN de polarité Ga présentent généralement un sommet pyramidal avec des plans semi-polaires, car ceux-ci sont thermodynamiquement plus stables que le plan +c [127]. Cependant, le procédé de croissance des fils par MOCVD a été optimisé au court du travail de thèse. Initialement des fils avec un sommet semi-polaire ont été utilisés (Figure 2-17b), puis ont été remplacés par des fils à sommet plat (Figure 2-17c).

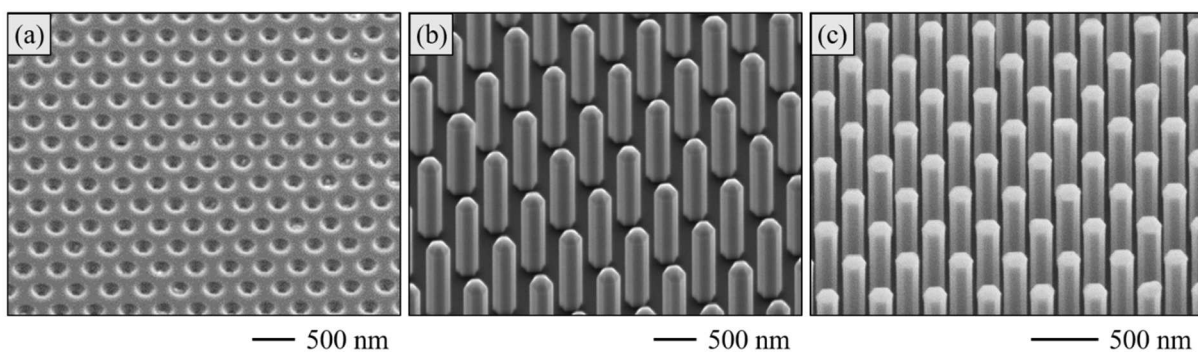


Figure 2-17 : Images MEB (a) du substrat après lithographie e-beam, (b-c) des pseudo-substrats après croissance MOCVD de fils GaN (b) avec sommet semi-polaire et (c) avec sommet plat.

Sachant que la lithographie e-beam est un procédé long et coûteux, la zone dédiée à la croissance sélective ne dépassera pas 1500x1500 μ m². Le saphir ayant une symétrie 6, nous avons choisi de réaliser 6 pseudo-substrats par wafer, puis de le cliver en six parts égales comme schématisé en Figure 2-18a,

afin de minimiser le coût du substrat. Les champs numérotés de A à F sur la Figure 2-18a correspondent aux zones de $1500 \times 1500 \mu\text{m}^2$ contenant les fils MOCVD reparti d'après un design choisi (cf partie suivante 2.4.2.2). Les pseudo-substrats sont ensuite placés sur un molybloc adapté pour ces dimensions (Figure 2-18b).

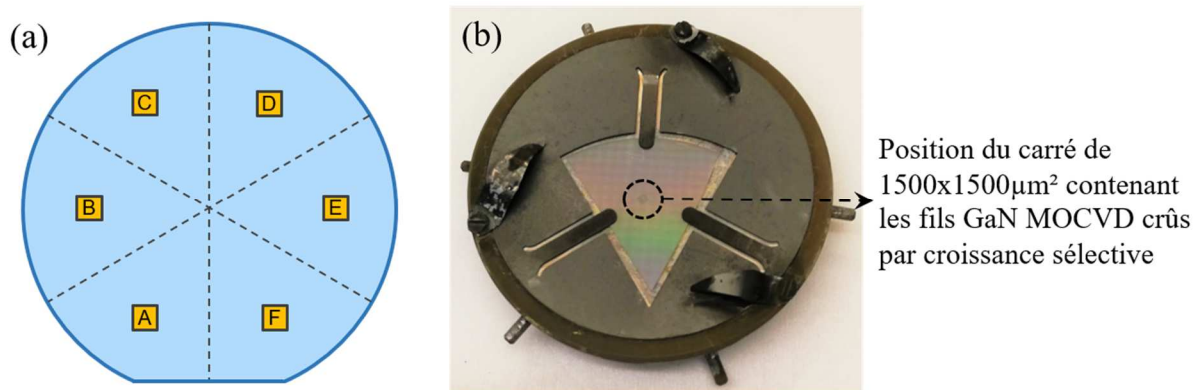


Figure 2-18 : (a) Schéma d'un wafer 2'' contenant six pseudo-substrats avant clivage (traits de clivage en pointillés) et (b) photographie d'un pseudo-substrat placé sur un molybloc.

2.4.2.2. Description des designs

Dans le but d'étudier l'influence du diamètre des fils et de leur espacement, les échantillons présentent différentes zones avec une variation de géométrie des fils. Les champs de $1500 \times 1500 \mu\text{m}^2$ sont ainsi divisés en plusieurs zones dont les caractéristiques (diamètre D et période P) sont données par le design choisi. Deux types de designs sont utilisés : le design appelé « multichip » possédants jusqu'à 79 zones et le design LED possédant 3 zones différentes. Les fils étudiés lors de ma thèse seront ainsi nommés **Nxxxx-Axx**, selon le nom de l'échantillon Nxxxx et la zone de l'échantillon étudiée Axx. Sauf mention contraire, les fils présentés seront par défaut réalisés sur le design multichip.

▪ Designs Multichip

Les designs multichips sont appelés ainsi car ils possèdent de nombreuses puces de taille $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ avec des diamètres de fils allant de 120 nm à 510 nm et une période située entre 200 nm et 800 nm. Les fils sont répartis de façon hexagonale, comme schématisé sur la Figure 2-19a. L'ensemble de ces zones offre une quantité importante d'information pour chaque échantillon et ne seront pas toutes présentées dans ce manuscrit. Les caractéristiques des zones les plus utilisées du design multichip sont résumées dans le Tableau 2-2.

Un autre type de puce est utilisé dans ce manuscrit : la puce A31, présentant des ensembles espacés de $6 \mu\text{m}$ contenant quatre fils de diamètre 120 nm, 180 nm, 260 nm, et 430 nm espacés de 800 nm (Figure 2-19b).

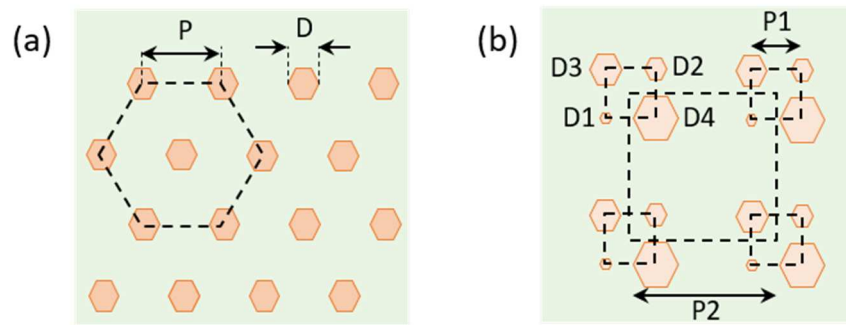


Figure 2-19 : Schéma de répartition des fils GaN des pseudo-templates. (a) Répartition hexagonales d'un ensemble de fils identiques dont la période P et le diamètre D varient selon la zone (voir Tableau 2-2) et (b) répartition des fils de la zone A31 avec D1=120 nm, D2=180 nm, D3=260 nm, D4=430 nm, P1=800 nm et P2= 6000 nm.

Zone	D (nm)	P (nm)
A00	170	800
A01	120	200
A02	120	400
A03	170	400
A04	200	400
A05	230	400
A15	450	800
A27	200	300
A28	280	400
A29	450	700

Tableau 2-2 : Caractéristiques des zones les plus utilisées du design multichip. D correspond au diamètre moyen des fils avec une incertitude de ± 10 nm, P à l'espacement entre les centres des ouvertures du masque (appelé période des fils dans ce manuscrit).

▪ Design LED

Le design LED possède seulement trois zones différentes. L'intérêt ici n'est pas d'étudier l'influence de la géométrie des fils mais d'obtenir des LEDs dont la prise de contacts électriques est facilitée par comparaison avec un design multichip. La répartition des fils est toujours de type hexagonal et les caractéristiques des zones du design LED sont résumées dans le Tableau 2-3.

Zone	D (nm)	P (nm)
A00	170	800
A01 à A25	200	300
A26 à A35	280	400

Tableau 2-3 : Caractéristiques des zones du design LED. D correspond au diamètre moyen des fils avec une incertitude de ± 10 nm et P à l'espacement entre les centres des ouvertures du masque (appelé période des fils dans ce manuscrit).

Chapitre 3

Homoépitaxie sur fils GaN et préparation à l'épitaxie de l'InGaN

Afin de réaliser et optimiser des hétérostructures à base de micro et nanofils pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques, il est nécessaire de comprendre les mécanismes d'épitaxie intervenant dans la croissance des fils. En particulier, nous allons démontrer dans cette partie que la nucléation d'une nouvelle couche atomique au sommet du nanofil aura préférentiellement lieu en périphérie du sommet plan c et que la rugosité de surface est directement affectée par le mode de nucléation. Nous verrons également que selon le rapport de flux effectifs Ga/N, différentes morphologies de fils GaN peuvent être obtenues, impliquant l'apparition de plan c ou plans semi-polaires. De plus, le contrôle de la morphologie du sommet des fils GaN est capital pour la préparation à l'épitaxie de l'InGaN. Nous verrons ainsi dans une seconde partie quels sont les effets des différentes morphologies de fils GaN sur l'épitaxie d'une couche épaisse d'InGaN, en vue de préparer une structure LED à émission monochromatique.

3.1.	Homoépitaxie du GaN sur micro et nanofils	58
3.1.1.	Contrôle de la morphologie de sommet des fils	58
3.1.2.	Effet du rapport de flux nominaux Ga/N.....	60
3.1.2.1.	Homogénéisation du diamètre des fils	60
3.1.2.2.	Longueur de diffusion et rugosité au sommet des fils.....	63
3.1.2.3.	Propriétés optiques	64
3.1.3.	Effet surfactant de l'indium.....	68
3.1.4.	Mécanismes d'élongation	70
3.2.	Epitaxie de l'InGaN sur des fils GaN de différentes morphologies	73
3.2.1.	Importance de la reprise d'épitaxie GaN MBE	73
3.2.2.	Epitaxie d'InGaN sur fils GaN facettés.....	74
3.2.3.	Epitaxie d'InGaN sur fils GaN de sommet plan-c.....	78
3.2.3.1.	Croissance d'InGaN sur plan c	78
3.2.3.2.	Effets de l'élargissement du GaN sur la luminescence de l'InGaN	79
3.2.3.3.	Croissance d'InGaN sur fils GaN coalescés.....	80
3.3.	Conclusion du chapitre	82

3.1. Homoépitaxie du GaN sur micro et nanofils

Afin d'optimiser les dispositifs basés sur des structures nitrures axiales, il est nécessaire de parfaitement comprendre les mécanismes associés à leur élaboration. Leur mécanisme de croissance reste cependant peu étudié. Plus particulièrement, concernant les fils GaN d'orientation [0001], leur mécanisme d'élongation, i.e. le mécanisme de nucléation d'une nouvelle couche atomique au sommet du fil, reste peu clair.

Dans le cas des structures bidimensionnelles, il a été montré que la croissance homoépitaxiale de GaN obéissait aux modes de croissance par avancée de marche ou par formation d'îlots, en fonction des conditions de croissance, à savoir la température de croissance et le rapport Ga/N. Ceci a été attribué à l'effet de la barrière de Ehrlich-Schwöbel sur la diffusion des adatoms de Ga [128]. Par similitude, le sommet d'un nanofil GaN auto-nucléé par PA-MBE, de diamètre 50 à 80 nm, peut être vu comme une terrasse hexagonale isolée et entourée de marches infiniment hautes avec une barrière de diffusion limitant le passage des adatoms de Ga depuis le sommet vers les flancs des nanofils. De plus, d'après le modèle de Debnath et al [119], le flux de Ga collecté sur les flancs et diffusant au sommet des nanofils serait également affecté par une barrière de diffusion depuis les plans m latéraux jusqu'au sommet des nanofils plan c. Ainsi, les nanofils auto-nucléés et/ou les nanofils crûs avec la technique SAG offrent une opportunité unique d'étudier l'impact de la barrière de diffusion de surface sur les mécanismes de croissance dans un système de dimensions réduites pouvant être comparé à une terrasse isolée. En particulier, nous nous proposons d'étudier les effets des conditions de croissance sur la nucléation d'une nouvelle couche atomique au sommet, ainsi que sur la morphologie et la rugosité du sommet des fils.

3.1.1. Contrôle de la morphologie de sommet des fils

Les travaux de Li et al, basés sur le calcul des énergies de surface et la méthode de construction de Wulff, ont montré que la stabilité des plans cristallins du GaN dépendait du potentiel chimique de l'azote ainsi que de l'orientation de la croissance selon l'axe [0001] ou [000 $\bar{1}$] [127] (Figure 3-1). Ces prédictions théoriques suggèrent la possibilité d'obtenir plusieurs géométries thermodynamiquement stables selon le potentiel chimique de l'azote, que l'on associe au rapport des flux nominaux Ga/N lors de la croissance MBE. Cependant, il est nécessaire de garder à l'esprit que la croissance MBE est réalisée dans des conditions très éloignées de l'équilibre thermodynamique, ce qui permet également d'obtenir des structures cinétiquement favorisées. Par la suite nous noterons rapport Ga/N le rapport des flux nominaux Ga/N où N se réfère au flux d'azote actif.

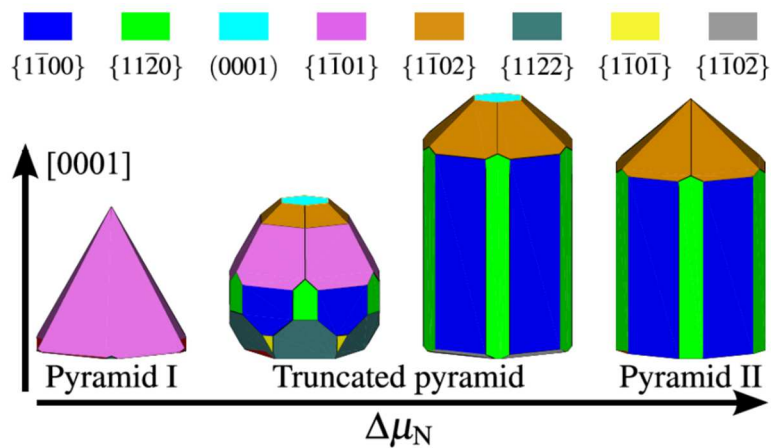


Figure 3-1 : Schémas représentatifs de la morphologie de cristaux de GaN sous conditions thermodynamiques selon le potentiel chimique de l'azote. La morphologie évolue de façon continue des conditions riche-Ga (gauche) aux conditions riche-N (droite). Figure d'après [127].

Il a été observé par Xin et al dans le cas de nanofils InGaN/GaN auto-nucléés de polarité N que l'augmentation du rapport (In+Ga)/N conduisait à la formation de nano-parapluie correspondant à un élargissement brutal de la section InGaN au sommet des nanofils [129]. Ces nanofils de polarité N sont toujours caractérisés par un sommet d'orientation $[000\bar{1}]$, avec ou sans étape d'élargissement. Nous allons voir que dans le cas des fils GaN de polarité Ga, l'élargissement des fils constitue un écart aux prédictions thermodynamique de Li et al et permet d'obtenir de nouvelles morphologies.

La Figure 3-2 illustre la variation de morphologie des fils GaN obtenue après une reprise de croissance MBE de 30 minutes, en jouant sur la température de croissance et le rapport Ga/N. Plus précisément, la Figure 3-2b et Figure 3-2c montre la formation de pyramides tronquées en accord avec les prédictions thermodynamiques pour des conditions riche-N et légèrement riche-Ga. En revanche, dans des conditions très riche-Ga, on observe un élargissement du fil avec un sommet (0001) plat en Figure 3-2d, alors qu'une pyramide complète était attendue d'après l'étude de Li et al (Figure 3-1). Ceci est attribué à la diminution de la barrière de diffusion des espèces Ga et N en condition riche-Ga permettant la formation de surface lisse dans le cas des croissance 2D [28], [130]. Dans le cas des nanofils, la diffusion de l'azote augmente sur la surface [0001] lorsque celle-ci est saturée en Ga, ce qui facilite la recombinaison N-N suivi de la désorption de la molécule N_2 formée. La diminution de la densité d'azote actif au sommet des nanofils réduit alors la vitesse de croissance axiale [28], [129], facilitant la formation d'une surface (0001) plate. De plus, la saturation de Ga au sommet des nanofils favorise la nucléation latérale sur les facettes non polaires, menant à l'élargissement des nanofils comme illustré en Figure 3-2d [131].

L'évolution de la morphologie en fonction de la température de croissance pour un rapport Ga/N fixé à 1,3 confirme le rôle de la diffusion des espèces. Pour une température de croissance de 900°C et 850°C , nous observons la formation de pyramides tronquées (Figure 3-2a et c) tel que prédit par les travaux de Li et al. En revanche, l'élargissement du fil accompagné d'une surface (0001) plate observé en Figure 3-2e pour une température de 800°C est attribué à une diminution du taux de désorption du Ga, basculant localement les conditions de croissance vers des conditions riche-Ga au sommet des nanofils. Nous pouvons ainsi conclure qu'il est possible d'obtenir des morphologies gouvernées

thermodynamiquement ou cinétiquement en jouant sur les deux paramètres de croissance : le rapport Ga/N et la température de croissance

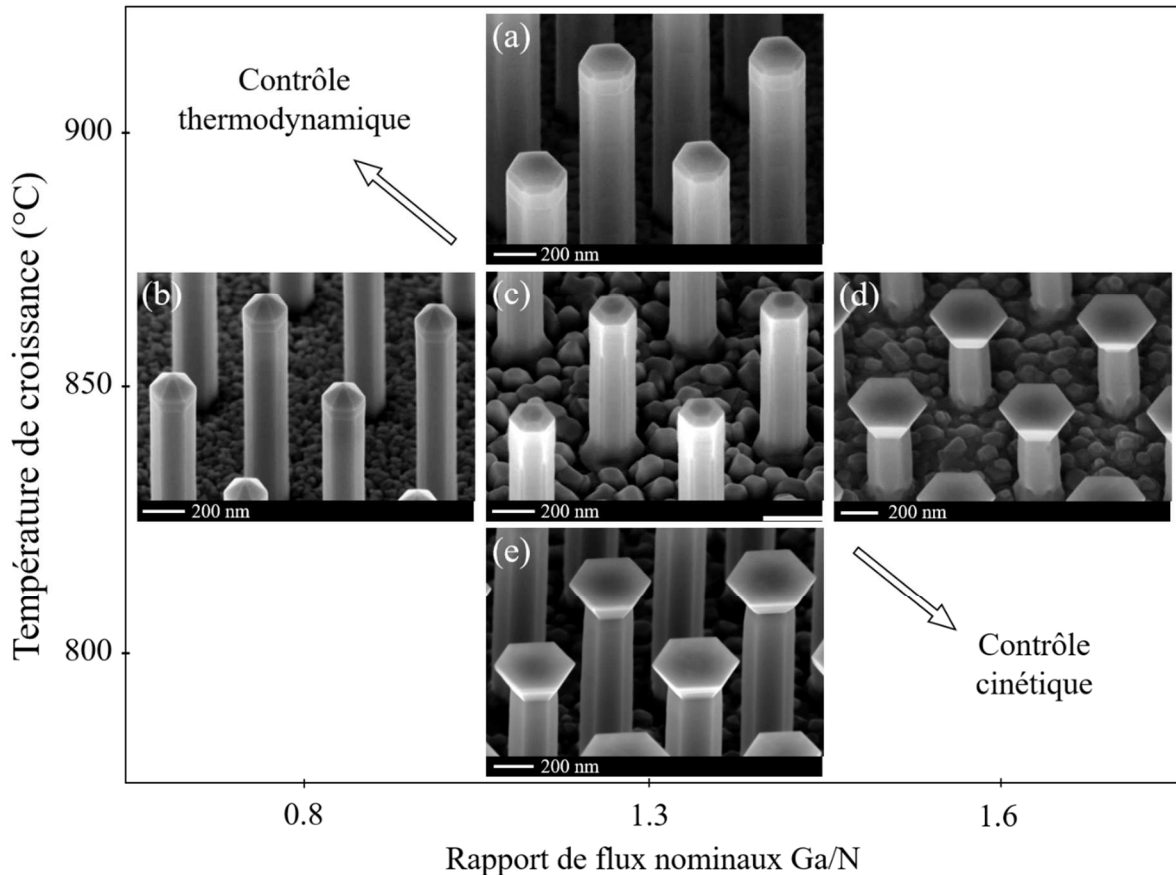


Figure 3-2 : Image MEB des fils GaN montrant l'évolution de la morphologie du sommet des fils en fonction du rapport de flux nominaux Ga/N et de la température de croissance après une reprise de croissance MBE de 30 minutes. Les échantillons sont crûs à (a) 900°C avec Ga/N=1,3 (N3022-A00), (b,c,d) 850°C avec Ga/N=0,8 (N3006-A00), Ga/N=1,3 (N2985-A00), Ga/N=1,6 (N2966-A00) respectivement et (e) 800°C avec Ga/N=1,3 (N3013-A00).

3.1.2. Effet du rapport de flux nominaux Ga/N

3.1.2.1. Homogénéisation du diamètre des fils

Nous avons vu précédemment que l'élargissement des fils se produit dans des conditions très riche-Ga. Cet élargissement est sensible au rapport de flux effectifs Ga/N arrivant au sommet des fils en suivant un mécanisme que nous détaillerons dans la Partie 3.1.4. Nous allons montrer ici que le rapport de ces flux effectifs dépend du diamètre des fils.

Rappelons que le flux effectif de Ga au sommet des nanofils diffère de son flux nominal du fait de la désorption thermique partielle du Ga et de la contribution des adatoms diffusant le long des flancs des nanofils jusqu'à leur sommet, participant de façon significative à la croissance verticale [132]. Le flux effectif d'adatoms Ga au sommet d'un fil plan c , noté n_{Ga} , fait ainsi intervenir deux composantes : le flux nominal arrivant au sommet du fil et le flux d'adatoms diffusant depuis les flancs des fils. Nous considérons que la longueur de diffusion λ_{Ga} du gallium le long des flancs des fils est uniquement affectée par la température indépendamment du diamètre et que le nombre d'adatoms est corrigé par

un facteur $k_{Ga}(T)$ tenant compte de la désorption thermique. Il peut alors être facilement établi dans une approximation cylindrique que n_{Ga} est relié au flux nominal Φ_{Ga} , à l'angle d'incidence θ_{Ga} du flux Ga par rapport à l'axe de croissance, i.e. l'axe c, ainsi qu'au diamètre D de la façon suivante :

$$n_{Ga} \approx \frac{\text{Flux nominal de Ga} \times \text{Surface supérieure du fil} + \text{Flux diffusif} \times \text{Surface latérale de collection}}{\text{Surface supérieure du fil}}$$

$$n_{Ga} \approx \frac{\Phi_{Ga} \cdot k_{Ga}(T) \times \pi \frac{D^2}{4} + \Phi_{Ga} \cdot k_{Ga}(T) \cdot \tan(\theta_{Ga}) \times \pi D \lambda_{Ga}}{\pi \frac{D^2}{4}}$$

$$n_{Ga} \approx \Phi_{Ga} \cdot k_{Ga}(T) \left[1 + \frac{4\lambda_{Ga} \tan(\theta_{Ga})}{D} \right] \quad \text{Équation 3-1}$$

Tandis que les adatoms de Ga sont très mobiles, les adatoms d'azote sont instables en raison de la formation et désorption de N_2 . Par conséquent, la diffusion des adatoms N le long des flancs des fils est très faible et nous la négligerons pour évaluer le flux effectif d'adatoms N au sommet, noté n_N . Celui-ci ne fait alors intervenir que le flux d'azote nominal arrivant au sommet du fil avec un facteur correctif $k_N(T)$ tenant compte de la désorption thermique. n_N s'exprime alors de la façon suivante :

$$n_N \approx \Phi_N \cdot k_N(T) \quad \text{Équation 3-2}$$

Le rapport des deux flux effectifs d'adatoms Ga et N devient alors :

$$\frac{n_{Ga}}{n_N} \approx \frac{\Phi_{Ga}}{\Phi_N} \cdot \frac{k_{Ga}(T)}{k_N(T)} \left(1 + \frac{4\lambda_{Ga}}{D} \tan(\theta_{Ga}) \right) \quad \text{Équation 3-3}$$

Le rapport n_{Ga}/n_N est ainsi d'autant plus grand que le diamètre du fil est petit. Il en résulte que le rapport de flux nominaux Ga/N critique permettant l'élargissement des fils varie selon le diamètre des fils. En augmentant le rapport Ga/N, l'élargissement sera ainsi observé en premier sur les fils de plus petit diamètre, comme nous avons pu l'observer sur l'échantillon N2999, crû à 850°C avec un rapport de flux nominaux Ga/N=1,4 (Figure 3-3). Sur la zone N2999-A31, présentant quatre fils de diamètre 120nm, 180nm, 260nm et 430nm, cet échantillon révèle un léger élargissement du fil à plus petit diamètre. En revanche, les fils plus larges présentent une morphologie droite ou à pyramide tronquée, du fait de la différence de rapport n_{Ga}/n_N selon le diamètre du fil. Il est de plus intéressant de noter que la section du fil de plus petit diamètre s'élargit puis se stabilise. Ceci est en accord avec le travail de Fernandez-Garrido et al [131], montrant que le diamètre d'un fil GaN auto-nucléé de polarité N augmente progressivement avec l'augmentation du rapport de flux nominaux Ga/N. Il est expliqué que lorsque la croissance axiale est limitée par l'azote, l'augmentation du rapport Ga/N ne conduit pas à de l'accumulation de Ga au sommet du fil mais induit une croissance latérale menant à une augmentation de diamètre. Sachant que le rapport de flux effectif Ga/N au sommet des fils diminue lorsque le diamètre des fils augmente, ce procédé est qualifié de procédé autorégulé. Il est ainsi expliqué dans cette étude que la croissance radiale cesse dès que la densité d'adatoms Ga au sommet atteint une valeur critique, permettant une stabilisation du diamètre du fil.

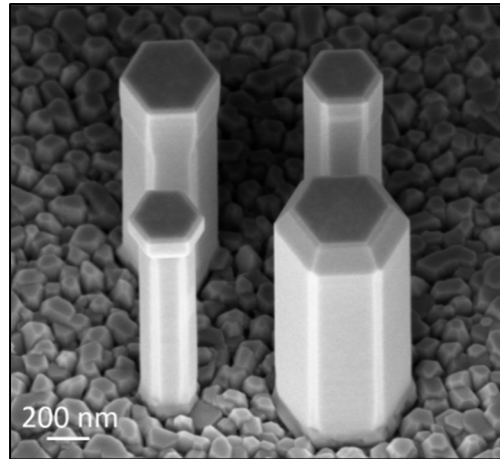


Figure 3-3 : Image MEB de l'échantillon N2999-A31 représentant quatre fils de différent diamètre initial D_0 ($D_{0NW1}=120\text{nm}$, $D_{0NW2}=180\text{nm}$, $D_{0NW3}=260\text{nm}$ et $D_{0NW4}=430\text{nm}$) après une croissance de GaN à 850°C tel que $Ga/N=1,4$.

Dans notre cas, nous n'avons pas observé d'augmentation progressive du diamètre mais plutôt des transitions abruptes se traduisant par un changement de morphologie du fil. Comme il est supposé dans l'étude de Fernandez-Garrido et al [131] que la croissance radiale apparaît lorsque la croissance est limitée par l'azote, nous assimilons les conditions d'élargissement du GaN à la transition d'une croissance riche-N vers une croissance riche-métal, i.e. $n_{Ga} > n_N$. Le diamètre critique mentionné dans l'étude correspondrait alors au diamètre pour lequel les flux effectifs sont à la stœchiométrie au sommet des nanofils. A partir de l'Équation 3-3, nous pouvons ainsi définir un diamètre critique D_c tel que les flux effectifs sont à la stœchiométrie, i.e. $n_{Ga}/n_N(D_c) = 1$:

$$D_c = \frac{\Phi_{Ga} k_{Ga}(T) \times 4\lambda_{Ga} \tan(\theta_{Ga})}{\Phi_N k_N(T) - \Phi_{Ga} k_{Ga}(T)} \quad \text{Équation 3-4}$$

Nous avons également pu constater que lorsque le rapport Ga/N est suffisamment grand pour induire un élargissement sur l'ensemble des fils, l'élargissement reste sensible aux dimensions des fils. Il apparaît clairement sur l'échantillon N2966, crû à 850°C avec $Ga/N=1,6$, que le pourcentage d'élargissement est d'autant plus important que le diamètre initial est petit (Figure 3-4).

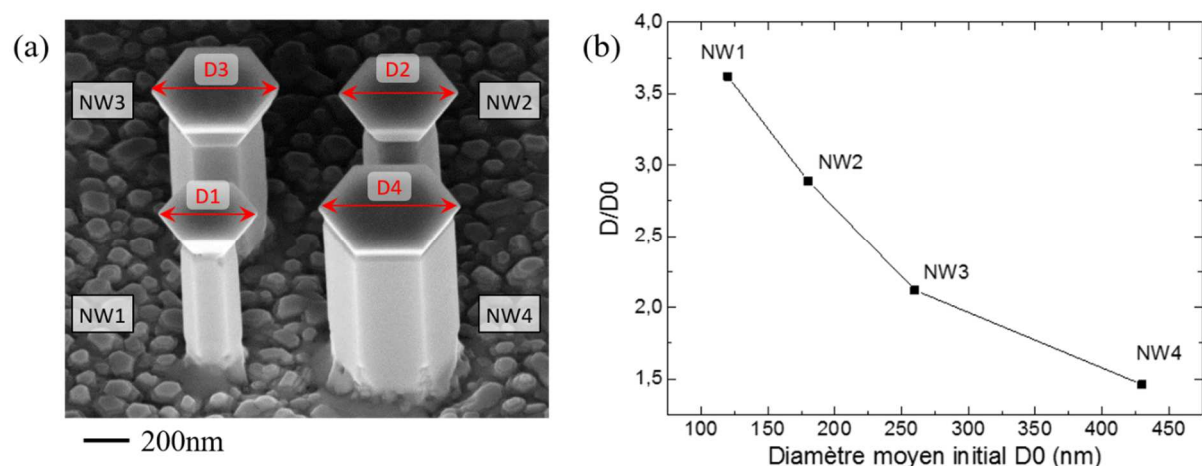


Figure 3-4 : (a) Image MEB de l'échantillon N2966-A31 représentant quatre fils élargis de différent diamètre initial D_0 ($D_{0NW1}=120\text{nm}$, $D_{0NW2}=180\text{nm}$, $D_{0NW3}=260\text{nm}$ et $D_{0NW4}=430\text{nm}$). (b) Evolution du rapport entre le diamètre final D et le diamètre initial D_0 en fonction de D_0 pour les mêmes quatre fils.

Sachant qu'une dispersion non contrôlée des diamètres des fils est source de dispersion de longueur d'onde d'émission de l'InGaN épitaxié au sommet, l'homogénéisation des diamètres présente un intérêt pour la réalisation de LEDs axiales monochromatiques. La compréhension et la mise en évidence de l'homogénéisation des diamètres des fils GaN lors d'une croissance MBE riche-Ga a ainsi donné lieu à un brevet intitulé : *Procédé d'homogénéisation de la section de nanofils pour diodes électroluminescentes* (Demande de brevet FR1906898).

3.1.2.2. Longueur de diffusion et rugosité au sommet des fils

Afin d'étudier l'effet du rapport Ga/N sur la nucléation des nouvelles couches atomiques au sommet des nanofils, il est nécessaire d'utiliser une technique d'observation à résolution nanométrique. Les cartographies et profils réalisés en microscopie à force atomique (AFM) sur une série d'échantillons crûs à 850°C démontrent une importante variation de la rugosité de surface en fonction du rapport Ga/N (Figure 3-5). Rappelons que pour une température de croissance donnée, la longueur de diffusion du Ga sur le plan c dépend du flux de N. Les conditions riche-N sont en effet associées à de courtes longueurs de diffusion, tandis que les conditions très riche-Ga permettent une significative diminution des barrières à la diffusion des adatoms sur la surface (0001), i.e. de grandes longueurs de diffusion [28]. Une rugosité prononcée associée à une nucléation aléatoire est en effet obtenue au sommet des nanofils de l'échantillon N3101 crû en conditions riche-N (Ga/N=0,35) (Figure 3-5a et f). Les îlots ayant nucléés sur le plan c au sommet des nanofils font en moyenne 5 nm de haut et sont espacés d'environ 50 nm, comme le montre la statistique en Figure 3-6. De plus, le profil AFM (Figure 3-5f) révèle une accumulation de matière préférentielle à la périphérie du fil. Sachant que la longueur de diffusion des adatoms Ga sur le plan c est très réduite devant celle sur le plan m [133], une nucléation en bord de fil est favorable. Cette accumulation de matière est ainsi en accord avec la quantité significative de Ga diffusant depuis les flancs pour une température de 850°C.

Lorsqu'on augmente le rapport Ga/N à 1 (Figure 3-5b et g), un anneau de nano-grains réguliers en taille et espacement est observé en périphérie des nanofils, mettant d'autant plus en évidence une nucléation de couches successives à la frontière entre le sommet et les flancs verticaux. Pour des rapports de flux Ga/N supérieurs à 1, i.e. en conditions riche-métal, le nombre de sites de nucléation diminue du fait de l'augmentation de la longueur de diffusion, menant à une surface (0001) de plus en plus lisse. Lorsque Ga/N = 1,3 (Figure 3-5c et h), le profil AFM met en évidence la formation de tranchées de 1 nm de profondeur entre les terrasses. La disparition de l'accumulation de matière en périphérie est attribuée au passage progressif des conditions riche-N vers riche-Ga, favorisant la diffusion des adatoms vers le centre du fil et ainsi homogénéisant la probabilité de nucléation sur toute la surface (0001). En augmentant le flux nominal de Ga tel que Ga/N=1,4, la longueur de diffusion du Ga devient égale ou supérieure au rayon des nanofils, permettant la formation d'une surface plate et lisse à l'échelle atomique (Figure 3-5d et i). Il est intéressant de noter que pour des conditions très riche-Ga, avec Ga/N=1,6, la morphologie du fil évolue de plat (Figure 3-5i) à concave (Figure 3-5j). Nous attribuons cette morphologie concave à l'accumulation préférentielle des adatoms Ga à la périphérie due à la présence d'une barrière de potentiel limitant la diffusion depuis le sommet vers les flancs de nanofils.

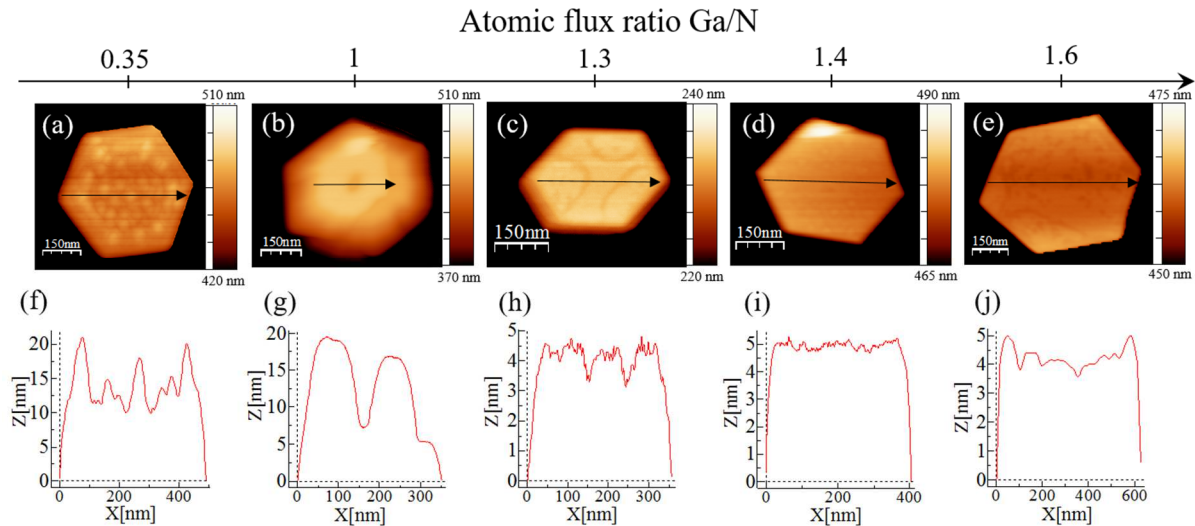


Figure 3-5 : Cartographies et profils AFM réalisés sur des nanofils de 430 nm de diamètre après une reprise de croissance MBE avec variation du rapport des flux nominaux Ga/N, à savoir (a,f) Ga/N=0,35 (N3101-A29), (b,g) Ga/N=1 (N2989-A29), (c,h) Ga/N=1,3 (N2985-A29), (d,i) Ga/N=1,4 (N2999-A29), (e,j) Ga/N=1,6 (N2966-A29).

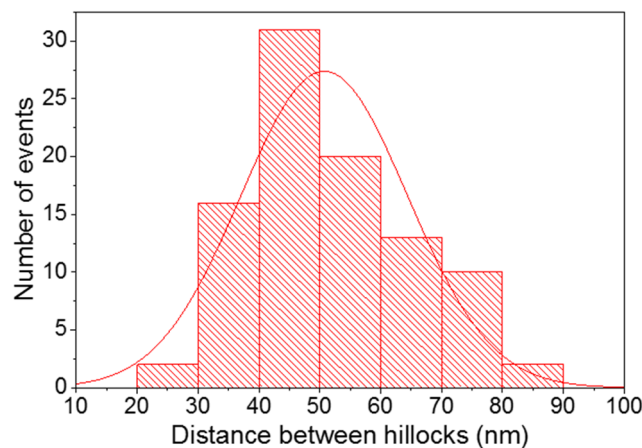


Figure 3-6 : Histogramme et distribution normale des distances entre îlots présents sur l'échantillon N3101-A29 crû en conditions riche-N, tel que Ga/N=0,35. Le maximum de la courbe de distribution est à 52 nm.

3.1.2.3. Propriétés optiques

Afin d'évaluer l'influence du rapport des flux Ga/N sur la qualité du GaN, nous proposons une étude centrée sur ses propriétés optiques. La cathodoluminescence (CL) à basse température (cf Annexe B) est une méthode adaptée pour cette analyse car il est possible de focaliser le faisceau d'électron sur des nanofils individuels. De plus, sachant que la tension appliquée au faisceau définit la profondeur de pénétration des électrons dans le matériau (cf Annexe B), en utilisant une tension accélératrice de 3 keV la mesure sera uniquement sensible à la section de GaN crûe par MBE. Les mesures ont été réalisées à température cryogénique ($T \approx 5K$) par Gwénoél Jacopin à l'institut Néel sur quatre échantillons dont le rapport Ga/N varie de 1 à 1,6. Douze mesures sur fils uniques ont été réalisées par échantillons afin de vérifier la reproductibilité des mesures, celles-ci pouvant varier de fil à fil sur le même échantillon. De plus, afin de mettre en avant l'influence du diamètre sur les propriétés optiques, les mesures ont été réalisées sur des fils avec 4 diamètres différents $D=120nm$, $D=180nm$, $D=260nm$ et $D=430nm$. Des

spectres typiques sont tracés en Figure 3-8 pour les quatre échantillons et les quatre diamètres de fil. Il est à noter que sur aucun des échantillons la bande jaune (YB) n'a été observée (Figure 3-7), attestant du faible taux de défauts profonds incorporés dans les fils GaN [134]–[138].

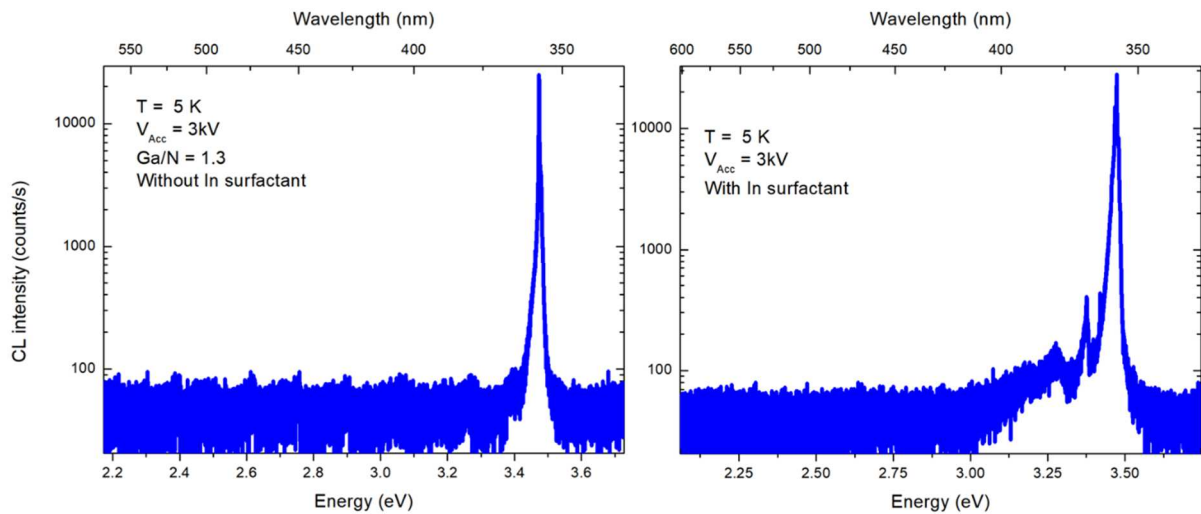


Figure 3-7 : Spectre CL (5K) de nanofils GaN crus (gauche) avec un rapport de flux nominaux Ga/N=1.3 (N2985) et (droite) avec un rapport de flux nominaux Ga/N=1 et un flux additionnel d'In (N2968), montrant l'absence d'émission de défauts profonds sur un large intervalle.

Pour un rapport Ga/N=1 (Figure 3-8a, e), nous observons une forte homogénéité de fil à fil indépendamment de leur diamètre. L'émission de bord de bande (NBE) est caractérisée par 3 pics d'émission principaux. Le pic d'émission prédominant est attribué à une recombinaison impliquant un exciton lié à un donneur silicium neutre ($\text{Si}^\circ\text{X}_A \approx 3,472$ eV). La largeur à mi-hauteur de ce pic, caractéristique de l'homogénéité de contrainte et du niveau d'impureté, est de 2meV, attestant de la bonne qualité du matériau. De plus, la signature des excitons libres ($\text{X}_A \approx 3,479$ eV et $\text{X}_B \approx 3,484$ eV) est également caractéristique d'un matériau de bonne qualité. Deux lignes supplémentaires à 3,476 eV et 3,468 eV sont visibles sur certains fils, pouvant être attribuées à l'état excité de la transition $\text{Si}^\circ\text{X}_A$ et à l'exciton lié à un accepteur magnésium neutre $\text{Mg}^\circ\text{X}_A$. Sur l'ensemble des 12 fils analysés, une forte et large contribution CL apparaît entre 3,0 et 3,3 eV, pouvant être attribuée aux transitions de paires donneur-accepteur (DAP) associées à des défauts ponctuels dans le matériau.

Sur le second échantillon, ayant un rapport Ga/N=1,3, apparaît une forte réduction de la contribution DAP, indiquant une réduction significative de l'incorporation de défauts ponctuels (Figure 3-8b, f). L'émission de bord de bande est à présent dominée par un doublet à $E \approx 3,473$ eV et $E \approx 3,474$ eV, pouvant être associé aux excitons liés à différents donneurs ($\text{Si}^\circ\text{X}_A$ et O°X_A), avec une largeur à mi-hauteur de 1,5meV (valeur limitée par la résolution spectrale du détecteur). Il est intéressant de noter que l'allure du spectre CL diffère pour le fil à plus petit diamètre ($D=120$ nm), pour lequel une forte luminescence autour de 3,418 eV est visible avec sa réplique de phonon optique LO à 3,325eV. Cette luminescence est également associée à une forte diminution de l'émission de bord de bande. Ce pic peut ainsi être attribué à la luminescence de fautes d'empilement (notées SF pour Stacking faults).

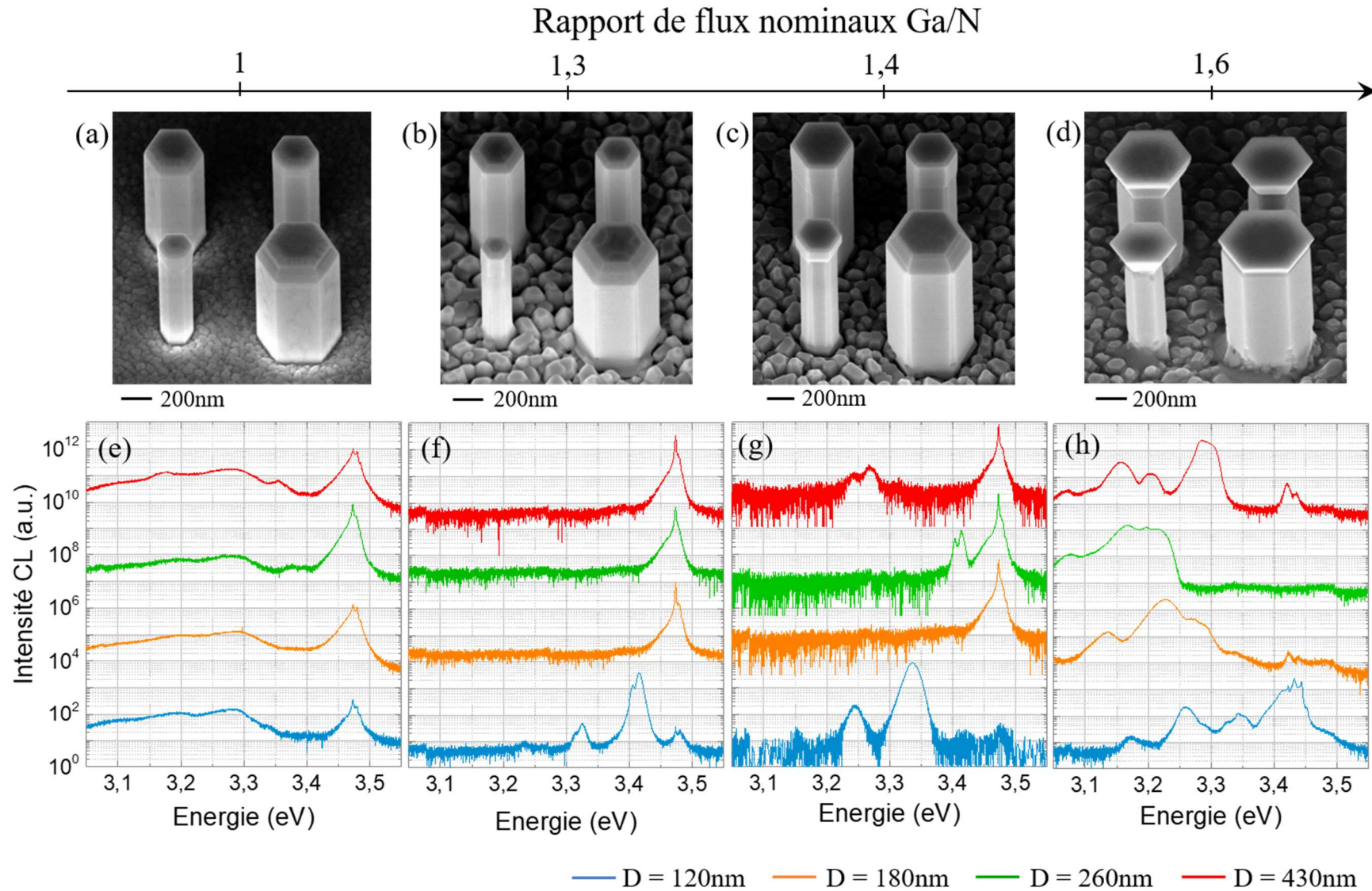


Figure 3-8 : Image MEB et spectres CL à 5K typiques pour les 4 différents échantillons avec leurs 4 différents diamètres $D=120$ nm, $D=180$ nm, $D=260$ nm et $D=430$ nm : (a,e) $Ga/N = 1$ (N2989-A31), (b,f) $Ga/N = 1,3$ (N2985-A31), (c,g) $Ga/N = 1,4$ (N2999-A31) et (d,h) $Ga/N=1,6$ (N2966-A31).

Lorsqu'on augmente à nouveau le rapport Ga/N à 1,4, la probabilité de création de SF augmente également, tandis que la contribution DAP reste absente (Figure 3-8c, g). A l'exception du fil à plus petit diamètre, l'émission de bord de bande est toujours dominée par les émissions $\text{Si}^\circ\text{X}_A$ ($\approx 3,472$ eV), FX_A ($\approx 3,479$ eV) et FX_B ($\approx 3,484$ eV). Quant au plus mince des fils, une contribution autour de 3,3eV avec une disparition totale du bord de bande est observée. D'après Rieger et al, cette émission pourrait provenir d'inclusions cubiques dans la structure WZ du GaN [24, 25]. Sachant que l'élargissement est favorisé par une augmentation de la vitesse de croissance latérale (cf Partie 3.1.4) et donc par une nucléation plan m favorable à la formation de SF, le seuil critique d'élargissement correspond également à celui de la formation de SF ou inclusion cubique dans la maille. Or, comme nous l'avons vu dans la partie 3.1.2.1, le mécanisme d'élargissement apparaît en premier sur les fils à plus petit diamètre lorsqu'on augmente le rapport Ga/N. Ainsi, les pics CL entre 3,3 eV et 3,24 eV correspondant à ces défauts sont observés en premier sur ces fils.

Enfin, pour un flux Ga/N de 1,6, l'ensemble des fils présente une morphologie avec élargissement et le nombre de fils présentant une émission de bord de bande décroît drastiquement (Figure 3-8d, h). Les spectres CL sont ici dominés par des émissions provenant des SF (3,40-3,42eV) et de GaN cubique émettant à 3,27eV. Les autres raies d'émission entre 3,0 et 3,25 eV sont attribuées à des inclusions cubiques dans la phase GaN WZ [139], [140].

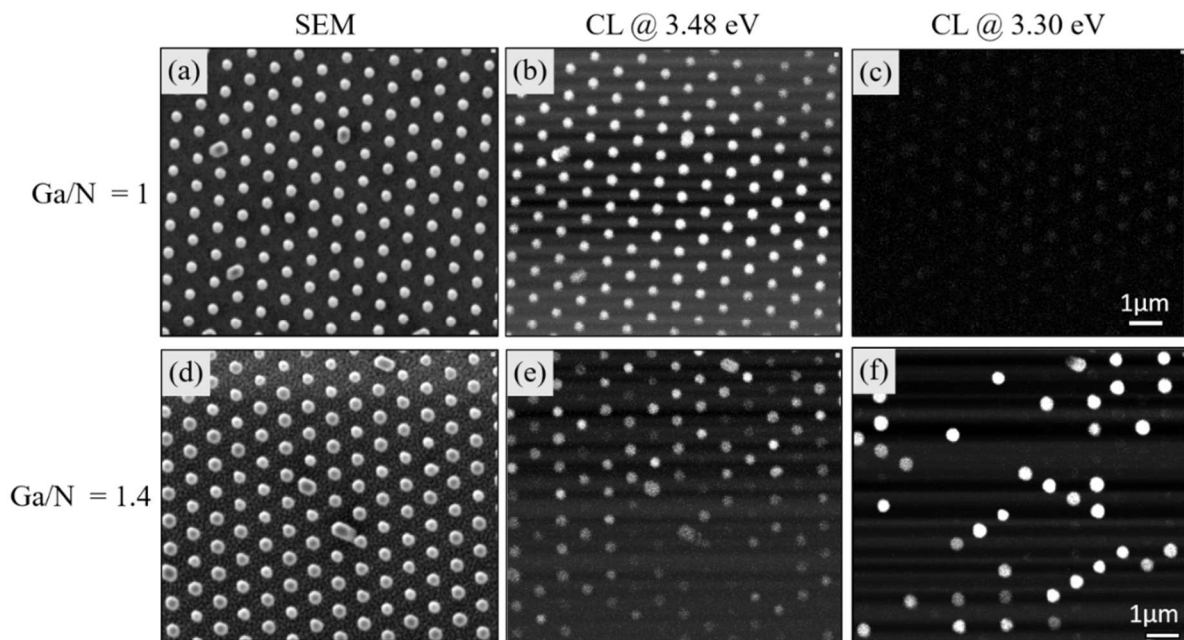


Figure 3-9 : (a) Image MEB de l'échantillon N2989 crû avec Ga/N=1 en vue de dessus. (b-c) Image CL monochromatique à 5K correspondant (b) à $3,48 \pm 0,04$ eV et (c) à $3,30 \pm 0,04$ eV. (d) Image MEB de l'échantillon N2999 crû avec Ga/N=1,4 en vue de dessus. (b-c) Image CL monochromatique correspondant (e) à $3,48 \pm 0,04$ eV et (f) à $3,30 \pm 0,04$ eV.

Afin de confirmer la statistique réalisée sur 12 nanofils, une région contenant plus de 140 nanofils de diamètre 170 nm a été analysée sur deux intervalles d'énergie spécifiques, à savoir $3,30 \pm 0,04$ eV et $3,48 \pm 0,04$ eV, pour les échantillons crûs avec Ga/N=1 et 1,4 (Figure 3-9). Ceci nous permet de différencier les fils dont l'émission est dominée par le bord de bande ou par des inclusions cubiques. Pour un faible rapport Ga/N (ici Ga/N=1), tous les fils sont dominés par l'émission de bord de bande à $3,48 \pm 0,04$ eV (Figure 3-9a-c). A contrario, pour un rapport Ga/N élevé (ici Ga/N=1,4), l'émission de

bord de bande varie fortement de fil à fil (Figure 3-9d-f). De plus nous pouvons observer une anti-corrélation entre l'intensité de la luminescence des inclusions cubiques ($3,30 \pm 0,04$ eV) et celle du bord de bande. Il apparaît qu'environ un tiers des fils présentent une signature claire d'inclusions cubiques.

Nous pouvons conclure à ce stade que le rapport Ga/N doit être suffisamment élevé pour limiter l'incorporation de défauts ponctuels (caractérisé par une augmentation de l'émission DAP). Cependant cela mène à la création d'inclusions cubiques, diminuant l'homogénéité fil à fil des propriétés optiques. Pour limiter la création de ces deux types de défauts, nous proposons ainsi de choisir un rapport de flux nominaux Ga/N compris entre 1,1 et 1,2.

3.1.3. Effet surfactant de l'indium

L'effet surfactant, ou tensio-actif, de l'indium lors de la croissance épitaxiale du GaN a été expérimentalement mis en évidence par Widmann et al [86]. Il a été démontré que la formation d'une couche continue d'In en surface diminue la barrière de diffusion du Ga lors d'une croissance en condition riche-N, permettant de lisser la surface du GaN épitaxié [87]. L'augmentation de la diffusion du Ga sur une couche 2D par l'indium limite ainsi la nucléation d'îlots entre les couches atomiques, i.e. s'oppose au mécanisme de nucléation de nanofils [141]. Dans cette étude, un flux additionnel est ajouté lors de la croissance de GaN sur des fils déjà formés. Nous nous intéressons donc ici à l'effet de l'In sur l'élongation des fils GaN. Pour cela la température de croissance doit être suffisamment élevée pour empêcher l'incorporation d'In et former un InGaN, sans pour autant favoriser une trop forte désorption des adatoms. Or la plage de croissance du GaN, située entre 800°C et 900°C, permet d'obtenir un effet surfactant lorsqu'un flux additionnel d'In est utilisé.

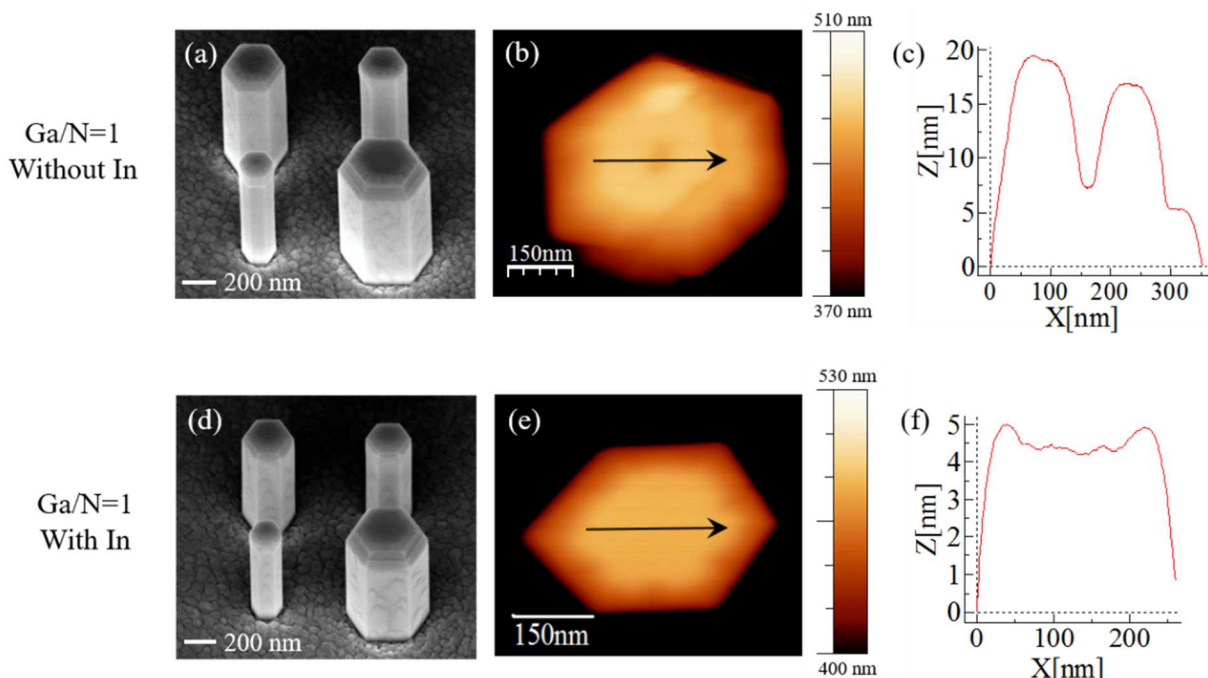


Figure 3-10 : Image MEB représentant 4 fils de différents diamètres avec cartographie et profile AFM réalisés sur le plus large des fils ($D=430$ nm). La reprise de croissance MBE est réalisée à 850°C avec un rapport des flux nominaux Ga/N=1 (a, b, c) sans indium (N2989-A31) et (d, e, f) avec un flux d'indium additionnel (N2968-A31).

L'effet surfactant nous permet ainsi d'avoir une nouvelle preuve de l'influence de la diffusion du Ga sur la morphologie et la rugosité du sommet des fils. La Figure 3-10 montre en effet la variation induite sur la surface supérieure d'un fil crû avec $Ga/N=1$ lorsqu'on ajoute un flux additionnel d'In. De même qu'il a été observé avec utilisation d'un fort flux de Ga ($Ga/N=1,6$), la surface du fil est significativement lissée et présente une morphologie concave avec utilisation de l'In (Figure 3-10c, f). Il est d'autant plus intéressant de remarquer que l'In contribue à lisser la surface mais ne modifie pas la morphologie pyramide tronquée du GaN quel que soit le diamètre des fils (Figure 3-10a, d). Ainsi l'indium ne contribue pas à l'accumulation de Ga sur les flancs des nanofils ni à l'augmentation de la vitesse de croissance latérale.

Des similitudes entre les croissances très riche-Ga et avec indium se retrouvent également au travers des propriétés optiques, puisque les deux régimes sont de type riche-métal. En effet, ajouter une faible quantité d'In pendant la croissance tout en gardant le rapport Ga/N égal à 1 permet de maintenir une excellente uniformité fil à fil de l'émission CL de bord de bande (Figure 3-11b) tout en augmentant par presque deux ordres de grandeur le rapport d'émission NBE/transition DAP (Figure 3-11a). Nous pouvons remarquer que deux pics additionnels apparaissent vers 3,36-3,37 eV pouvant être attribués à la première réplique phonon LO du NBE. De plus, l'absence de signal de SF et d'inclusions cubiques (Figure 3-11a, c) montre que ces conditions de croissance ne sont pas favorables à la formation de ces défauts structuraux.

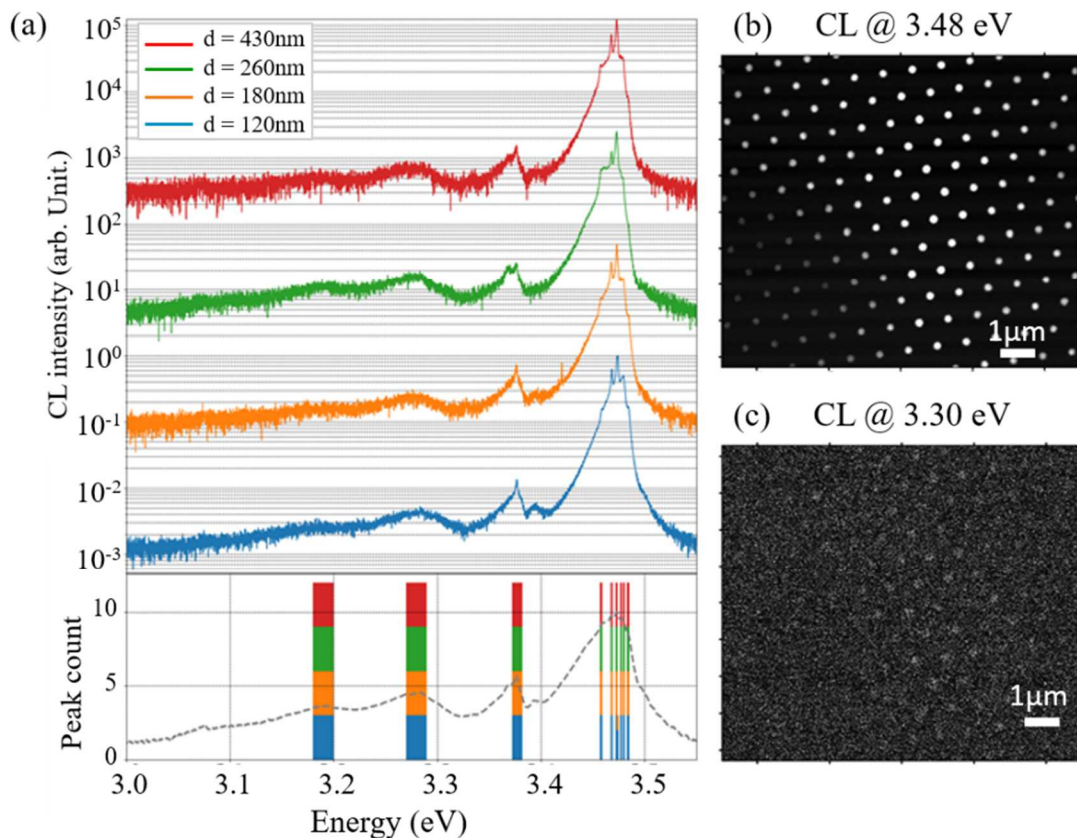


Figure 3-11 : (a) Spectres CL typiques réalisés sur l'échantillon N2968 crû avec un flux d'indium additionnel sur des fils de différents diamètres $D=120\text{ nm}$ (bleu), $D=180\text{ nm}$ (orange), $D=260\text{ nm}$ (vert) et $D=430\text{ nm}$ (rouge), la statistique des distributions d'énergie cumulées sur les 4 différents diamètres est représentée en bas de l'image. (b-c) Images CL monochromatiques mesurées à (b) $3,48 \pm 0,04\text{ eV}$ et (c) à $3,30 \pm 0,04\text{ eV}$. Les mesures sont réalisées à température cryogénique ($T \approx 5\text{ K}$).

3.1.4. Mécanismes d'élongation

En nous appuyant sur les résultats expérimentaux présentés tout au long de cette partie, nous proposons ici plusieurs mécanismes d'élongation liés aux conditions riche-N, riche-métal et avec utilisation d'un surfactant.

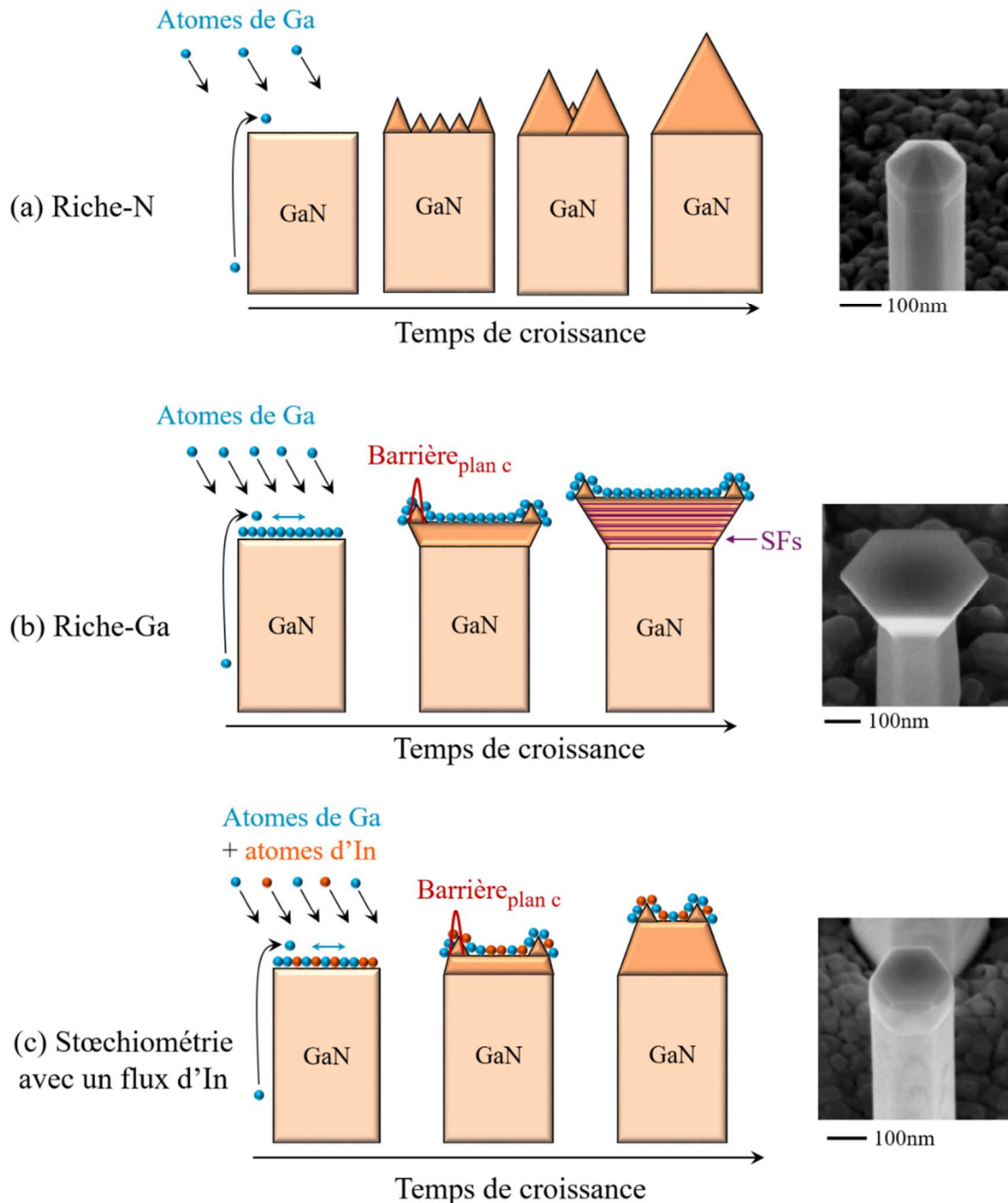


Figure 3-12 : Schémas illustrant les mécanismes d'élongation des fils GaN avec l'image MEB associée après 30 minutes de croissance en conditions (a) riche-N, (b) riche-Ga et (c) stœchiométriques avec un flux additionnel d'indium.

- Conditions riche-N

Il a été établi depuis longtemps que le flux effectif de Ga au sommet des fils est constitué de deux contributions : le flux direct de Ga arrivant sur le sommet des nanofils, ainsi que le flux arrivant sur les plans m et diffusant jusqu'au sommet [119]. Ceci a été validé expérimentalement en démontrant que la

vitesse de croissance axiale des nanofils était supérieure à celles des couches 2D pour des flux nominaux identiques, mettant en évidence que le flux effectif de Ga arrivant au sommet des fils est supérieur au flux nominal imposé [132]. Ces résultats expérimentaux sont en accord avec les calculs théoriques des barrières de diffusion du Ga sur les plans c [28] et m [133]. En particulier, il apparaît qu'en condition riche-N, la barrière de diffusion est significativement plus élevée sur le plan c que sur son homologue plan m. Comme schématisé dans la Figure 3-12a, il est alors attendu que les adatoms de Ga diffusant depuis les flancs des fils vont nucléer proche des bords du fil dès qu'ils atteignent le plan c du fait de leur courte longueur de diffusion. Ceci engendre ainsi une nucléation préférentielle en bord de fil de nano-pyramides de GaN. L'augmentation de la taille de ces pyramides au cours de la croissance, accompagnées par une nucléation aléatoire au sommet du fil mène à leur progressive coalescence et éventuellement à la formation d'une pyramide complète comme illustré en Figure 3-12a. Rappelons également que les cartographies et profils AFM (Figure 3-5) ont été réalisés sur des fils de diamètres 430 nm, permettant une bonne visibilité de la répartition des îlots, alors que les nanofils auto-nucléés par MBE ont un diamètre inférieur à 100 nm. Comme nous l'avons vu dans la Figure 3-6, les îlots sur fils larges sont séparés d'environ 50 nm, permettant la nucléation d'un ou deux îlots au maximum avant le remplissage complet de la monocouche dans le cas d'un NW auto-nucléé. Ceci suggère que l'élongation de nanofils auto-nucléés va obéir à un mécanisme de croissance couche par couche avec la nucléation de chaque couche successive ayant préférentiellement lieu en bord de fil.

- Conditions riche-Ga

Par contraste, les conditions riche-Ga étant associées à de grandes longueurs de diffusion des adatoms Ga sur plan c, la présence d'une barrière de potentiel limitant la diffusion depuis le plan c jusqu'aux plans m engendre une augmentation de la probabilité de présence des adatoms proche des bords de fil. Ainsi, cette barrière de diffusion favorise également une nucléation en bord de fil, tel qu'il est schématisé en Figure 3-12b. Soulignons toutefois qu'un tel mécanisme de nucléation préférentiel en périphérie est absolument différent de celui présenté en Figure 3-12a dans le cas des conditions riche-N. Concernant le régime de longueur de diffusion élevé, dans un premier temps le nanofil est plat, puis évolue vers une morphologie concave si la densité d'adatoms Ga est suffisamment élevée. Nous supposons que la formation de cette morphologie concave est similaire à celle observée sur des microfils ZnO, de diamètre bien plus large que ceux étudiés ici et pour lesquels ce diamètre est très supérieur à la longueur de diffusion des adatoms [142]. Dans notre cas, nous n'observons pas la même formation de marches concentriques car la longueur de diffusion doit être supérieure à la moitié du diamètre, soit environ 220 nm. Notons que la présence d'une unique gouttelette de Ga au sommet des nanofils, résultant de l'accumulation de Ga au cours d'une croissance riche-Ga (ici $Ga/N=1,6$) (N3159), est caractéristique de la forte mobilité des adatoms Ga couvrant l'ensemble de la surface supérieure (Figure 3-13). En effet dans le cas contraire, c'est-à-dire une longueur de diffusion inférieure au rayon du nanofil, plusieurs gouttelettes devraient être observées.

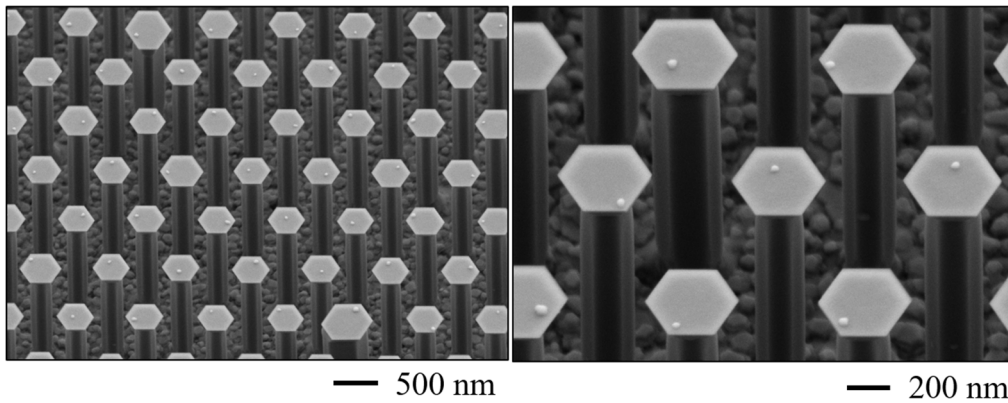


Figure 3-13 : Images MEB de nanofils GaN crû avec un rapport de flux nominaux Ga/N=1,6, montrant la formation d'une unique gouttelette de Ga issue de l'excès de métal lors de la croissance.

Dans de telles conditions riche-Ga au sommet, la saturation de la surface en adatoms Ga mène à l'accumulation de Ga en bord de fil, aussi bien sur le plan *c* que sur le plan *m*, augmentant ainsi la probabilité de nucléation plan *m*. Comme il a pu être discuté dans les parties 3.1.1 et 3.1.2.3, cette nucléation plan *m* mène à la géométrie cinétiquement favorisée de fil élargis et de sommet d'orientation [0001], contenant de nombreuses fautes d'empilement et insertion cubiques (Figure 3-12b). Ces défauts sont facilement visualisables en microscopie électronique à transmission (TEM) (Figure 3-14). On s'aperçoit en effet que la zone élargie du nanofil est traversée de multiples lignes horizontales correspondant aux fautes d'empilement. Ces fautes d'empilement sont également parfois accompagnées d'une rupture de pente dans l'élargissement du fil. Notons également que sur cet échantillon, la partie inférieure de la zone élargie, recouvrant le fil MOCVD à sommet semi-polaire (représenté en pointillé sur la Figure 3-14), ne présente pas de fautes d'empilement. La création de fautes d'empilement s'amorce dès que le fil MOCVD est totalement recouvert, i.e. dès qu'il n'y a plus de facettes semi-polaires au sommet du fil. Nous avons ainsi pu constater qu'il était possible d'élargir le fil GaN sans création de fautes d'empilement lorsque la nucléation latérale n'a pas lieu sur un plan *m* mais sur un plan semi-polaire, ce qui est uniquement possible avec des fils GaN de polarité Ga.

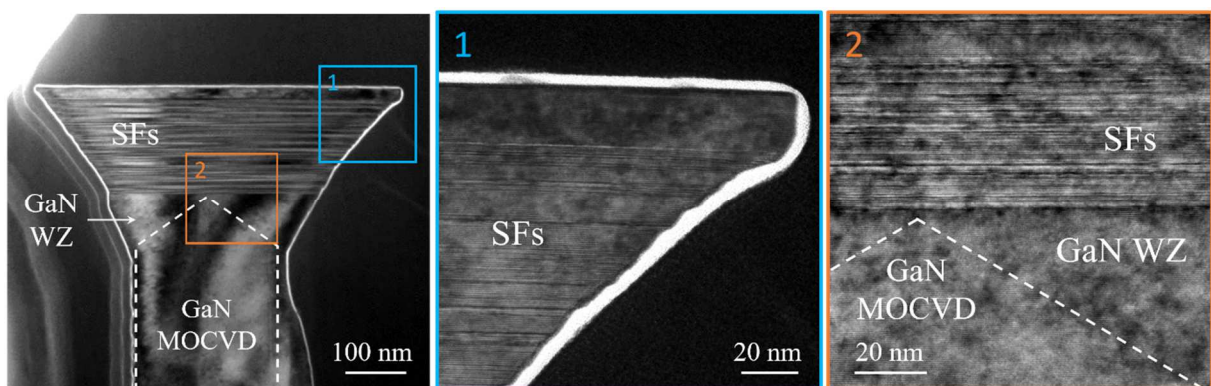


Figure 3-14 : Image TEM d'un fil GaN élargi (N2672) permettant de visualiser les nombreuses fautes d'empilement et inclusions cubiques présents dans la phase ZW. Les pointillés représentent la position du fil MOCVD à sommet semi-polaire. Une section droite WZ sans défauts apparents est présente au sommet du fil, correspondant à un changement de conditions dans la croissance.

- Avec un flux additionnel d'indium

Enfin, l'utilisation d'indium comme surfactant lors de la croissance du GaN nous a permis d'obtenir certaines propriétés retrouvées sur les croissances riche-N et d'autres retrouvées pour des

croissances riche-Ga. Il a été montré que la formation d'une couche continue d'In sur la surface (0001) diminue significativement la barrière de diffusion des adatoms Ga, aidant à lisser la couche épitaxiée de GaN [87]. Comme schématisé en Figure 3-12c, l'ajout d'In lors de la croissance de GaN, à température suffisamment élevée pour interdire toute incorporation d'indium, permet de former une surface lisse. La morphologie concave au sommet du fil est en accord avec l'augmentation de la longueur de diffusion due à la formation d'une couche continue d'In, ainsi qu'avec la barrière de diffusion vers les flancs des fils, représentée en Figure 3-12b. Cependant en absence de saturation de Ga au sommet, la nucléation latérale menant à l'élargissement du nanofil et favorisant la création de SF n'est pas observée. Ainsi, l'utilisation de l'In améliore notablement les propriétés optiques en diminuant l'incorporation de défauts ponctuels tout en évitant la formation de fautes d'empilement. De plus, l'In permet de lisser le sommet des fils sans en changer la morphologie.

3.2. Epitaxie de l'InGaN sur des fils GaN de différentes morphologies

Il a depuis longtemps été observé que la composition d'un InGaN épitaxié sur GaN dépendait de son orientation de croissance, c'est-à-dire du plan cristallographique du GaN sur lequel il est épitaxié. Ceci a été mis en évidence autant par croissance MBE [13], [143], [144] que MOCVD [145]–[148]. Or, la stabilité thermodynamique des plans cristallographiques varie selon la polarité du GaN : le plan $[000\bar{1}]$ est thermodynamiquement le plus stable au sommet des fils de polarité N, tandis qu'en polarité Ga le sommet est de forme pyramidale ou pyramidale tronquée, c'est-à-dire d'orientation semi-polaire avec ou sans plan $[0001]$ au sommet. Or nous avons vu dans la partie 3.1.1 que la croissance MBE de nanofils GaN polarité Ga offrait d'autres possibilités en basculant d'un contrôle thermodynamique à un contrôle cinétique de la morphologie des nanofils. Il devient alors possible de préparer la surface du GaN à la croissance de l'InGaN. Dans cette partie, nous allons détailler les différentes possibilités d'épitaxie de l'InGaN sur des fils GaN de sommet pyramidal, pyramidal tronqué, plat et élargi.

3.2.1. Importance de la reprise d'épitaxie GaN MBE

Dans notre cas, la reprise de croissance MBE sur les pseudo-substrats MOCVD est systématiquement initiée par une couche de GaN homoépitaxiée. Ceci permet d'éloigner la zone active de l'interface MOCVD/MBE pouvant contenir des impuretés non éliminées lors du recuit. De plus, la surface des fils n'est pas parfaitement uniforme après la croissance MOCVD, ce qui affecte l'uniformité fil à fil de la luminescence et de la morphologie de l'InGaN. Nous avons alors constaté qu'une reprise de croissance GaN en MBE avant la croissance d'InGaN permettait d'uniformiser ces deux dernières. La Figure 3-15 en donne un exemple au travers des échantillons N2737 et N2739, pour lesquels une même couche d'InGaN est épitaxiée respectivement sans et avec couche de GaN intermédiaire lors de la reprise MBE sur les fils MOCVD. Nous constatons dans un premier temps que pour l'échantillon N2737 sans reprise GaN, l'inhomogénéité de morphologie de l'InGaN est très marquée. Il existe en effet sur cet échantillon deux populations de fils de section droite d'une part et de section élargie d'autre part, menant à une forte disproportion en diamètre des fils (Figure 3-15a). L'échantillon N2739 contenant

une couche intermédiaire de GaN présente quant à lui une population de fils largement plus homogène en morphologie (Figure 3-15b).

L'homogénéité fil à fil de l'émission CL est également améliorée par l'introduction d'une reprise GaN MBE. En effet, nous verrons dans la Partie 4.1.1 que la morphologie de l'InGaN peut affecter sa relaxation et par conséquent, sa composition. Cette variation de composition mène à une forte disparité de l'émission CL (Figure 3-15c). L'échantillon N2739 ne présente quant à lui que des fils de structure élargie donnant une meilleure homogénéité de la luminescence de ces fils (Figure 3-15d). Notons également que l'intensité de la luminescence augmente lorsqu'il y a une reprise de croissance MBE, ce que nous associons à une diminution de défauts d'interface InGaN/GaN lorsque l'InGaN n'est pas épitaxié directement sur la surface de GaN MOCVD ayant été exposée à l'air avant introduction dans la chambre MBE. De plus, l'éloignement de l'InGaN par rapport au GaN MOCVD nous permet de caractériser optiquement nos échantillons sans être affecté par la bande jaune du GaN MOCVD (celle-ci n'apparaît pas dans nos sections MBE).

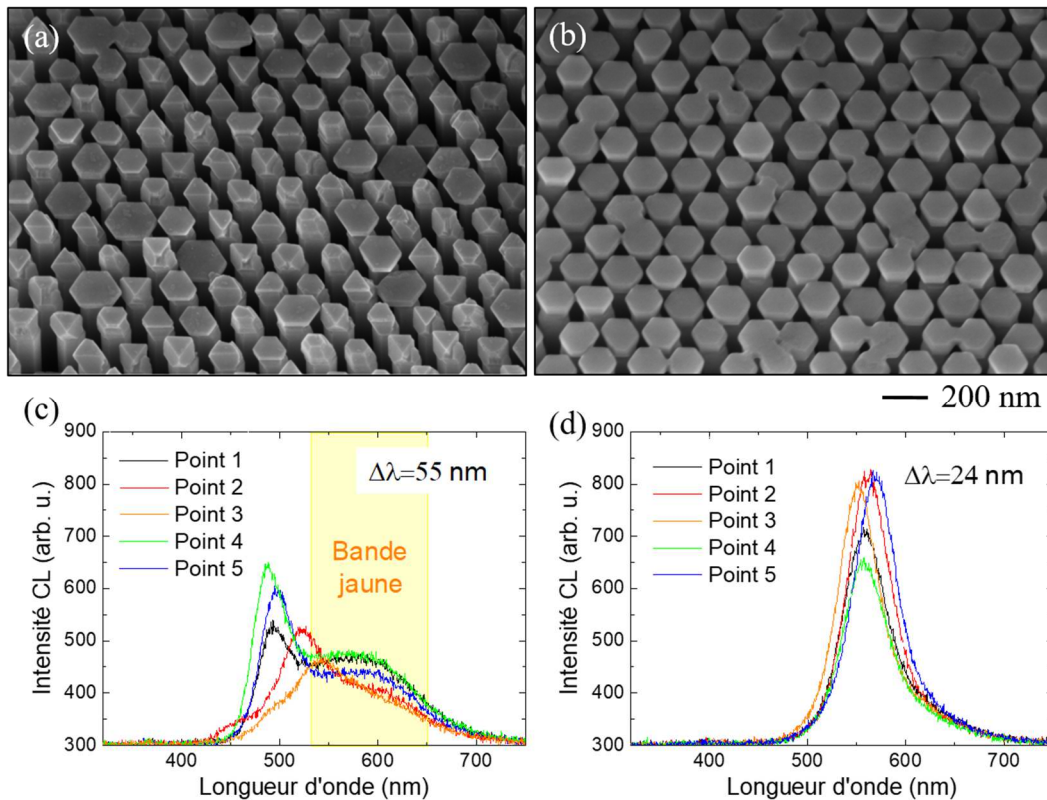


Figure 3-15 : (a,b) Images MEB en vue inclinée et (c,d) Spectres CL à 300K réalisés au centre de plusieurs fils des échantillons (a,c) N2737 et (b,d) N2739. Ces échantillons sont réalisés sans (a,c)(N2737) et avec (b,d)(N2739) reprise de croissance GaN MBE avant l'épitaxie de l'InGaN.

3.2.2. Epitaxie d'InGaN sur fils GaN facettés

Dans le cas des nanofils de polarité gallium, la croissance sur facettes semi-polaires est la plus courante du fait de la stabilité des plans semi-polaires $\{1\bar{1}01\}$ et $\{1\bar{1}02\}$ [127]. Il est alors essentiel de prendre en compte la totalité des familles de plans présentes en surface du GaN car celles-ci influencent l'efficacité d'incorporation de l'In et ainsi induisent des compositions d'InGaN différentes [13], [143]–[148].

Au cours de ce travail de thèse, nous n'avons pas spécifiquement visé la réalisation de plusieurs compositions d'InGaN au sein d'un même fil puisque l'objectif est de réaliser des LEDs à émission monochromatique. De nombreuses croissances ont tout de même été effectuées sur des fils GaN facettés avant d'être en mesure de contrôler parfaitement la morphologie du GaN. Nous avons ensuite choisi d'épitaxier la zone active à base d'InGaN sur fils à sommet plan c en ajoutant une étape de préparation de surface du GaN. Notons également que la proportion de plans semi-polaires devant le plan c varie avec le diamètre du fil, pouvant affecter la structure de la zone active.

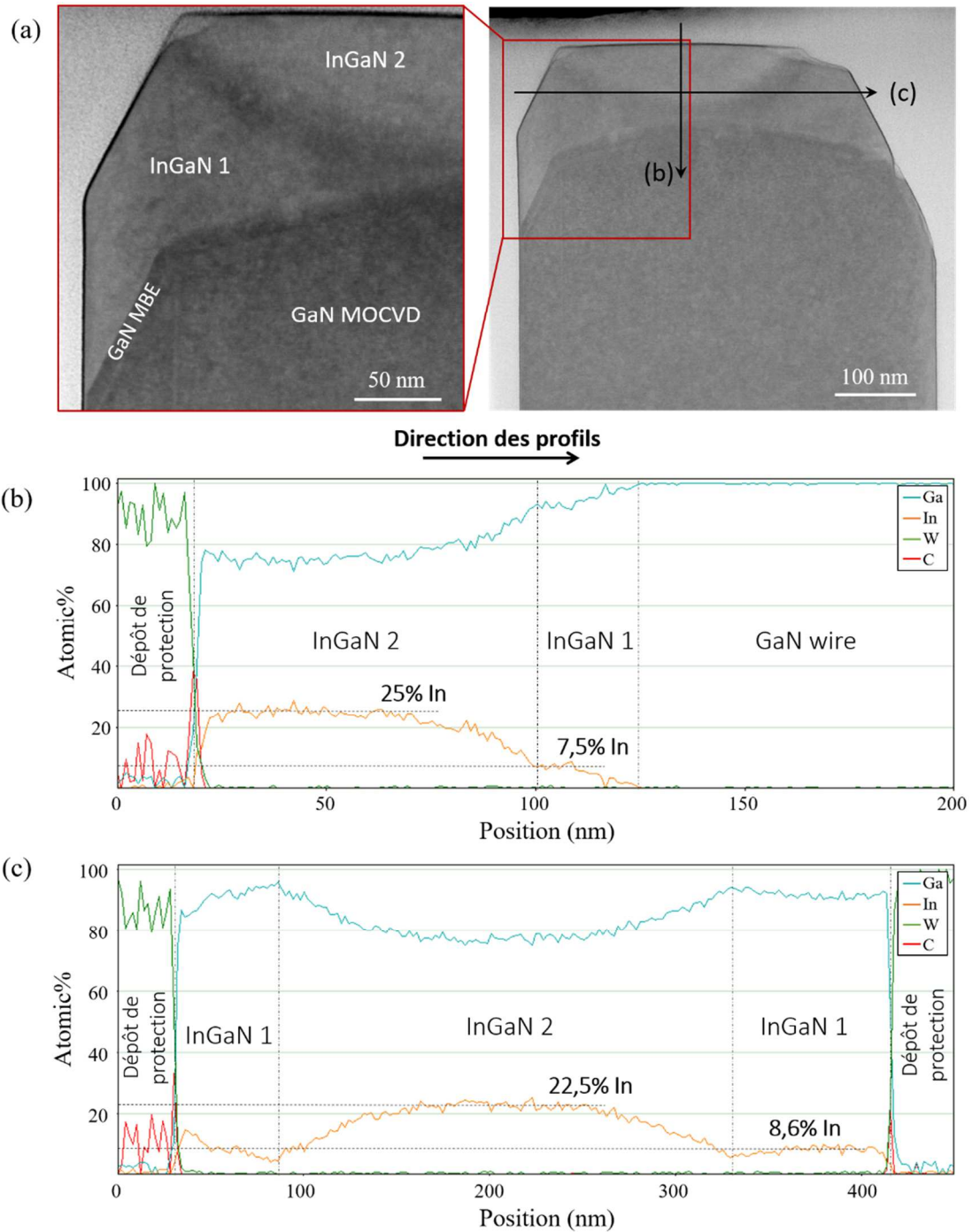


Figure 3-16 : (a) Images STEM-HAADF d'un microfil d'InGaN sur GaN facetté de l'échantillon N2739-A16, (b-c) profils EDX associés (b) axial et (c) latéral. Deux InGaN de compositions différentes sont mis en avant : l'InGaN 1 de composition saturant vers 9% en In est épitaxié sur plans semi-polaires et l'InGaN 2 de composition saturant à 25% en In est épitaxié sur plan c.

Prenons pour exemple l'échantillon N2739 réalisé à une température de croissance de 700°C et des rapports de flux nominaux $Ga/N=0,35$ et $In/N=0,5$. Les fils de la zone N2739-A16 ont un diamètre de 510 nm et possèdent un sommet pyramidal sans plan c apparent. Nous pouvons alors constater sur l'image STEM en Figure 3-16 accompagnée des profils EDX associés qu'il existe deux compositions d'InGaN distinctes. Un premier alliage InGaN de composition graduelle saturant à environ 9% en In apparaît en effet sur les facettes semi-polaires tandis qu'un second alliage de composition graduelle saturant à 25% en In est présent au centre du fil. Notons que l'évolution progressive de composition d'indium suggère une relaxation élastique de la contrainte d'épitaxie, comme nous le verrons dans la Partie 4.1.1.

Il est alors intéressant de noter que ce second alliage plus riche en In n'a pas nucléé directement sur une facette [0001] du GaN mais semble avoir nucléé sur le premier alliage InGaN d'orientation semi-polaire lorsque celui-ci a fait apparaître une facette [0001] lors de sa croissance. La transition entre ces deux sections d'InGaN est en particulier visible sur le profil EDX axial. Nous pouvons en effet constater que sur le sommet du fil, la teneur en In sature à 7,5% jusqu'à une épaisseur de 25 nm puis montre une évolution marquée de la composition que nous assignons à une transition vers une croissance d'orientation [0001]. Nous noterons que l'asymétrie de la morphologie du fil est due à un dysfonctionnement de la rotation lors de la croissance de cet échantillon mais ne perturbe pas l'expérience présentée ici.

La cathodoluminescence à température cryogénique (10K) et à température ambiante (300K) de ce même échantillon (N2739-A16) permet de mettre en évidence la différence de luminescence des deux alliages InGaN présents sur l'échantillon (Figure 3-17). Différents spectres ont été tracés depuis le centre (pt1) vers la périphérie du fil (pt5 ou pt6 selon le fil), afin de montrer la contribution relative de la luminescence de ces deux InGaN. Nous obtenons en effet deux pics distincts à 434 nm et 560 nm pour les mesures à 10K et 426 nm et 567 nm pour les mesures à 300K. Les différences d'émission entre les mesures à 10K et 300K ne peuvent être corrélées à une évolution du gap d'après la loi de Varshni ni à un effet de délocalisation car les deux mesures ne sont pas faites sur le même fil et sont donc soumises à la fluctuation de composition fil à fil. Les compositions en In estimées à partir de la luminescence sont d'environ 16% pour l'InGaN d'orientation semi-polaire et 28% pour l'InGaN d'orientation [0001]. Notons que le décalage de Stokes est important pour l'InGaN d'orientation semi-polaire car il y a un écart de 7%In entre les valeurs données par l'EDX et celle données par la CL. Dans le cas de l'InGaN d'orientation [0001], l'écart est en revanche de 3%In. Ceci suggère qu'il y a un effet de localisation plus prononcé sur l'InGaN d'orientation semi-polaire. Nous pouvons également constater que les rapports d'intensité entre les deux InGaN à 10K et 300K sont similaires. Nous n'observons donc pas de diffusion significative des porteurs vers l'InGaN à plus faible gap, i.e. plus forte teneur en In, lorsque la température augmente.

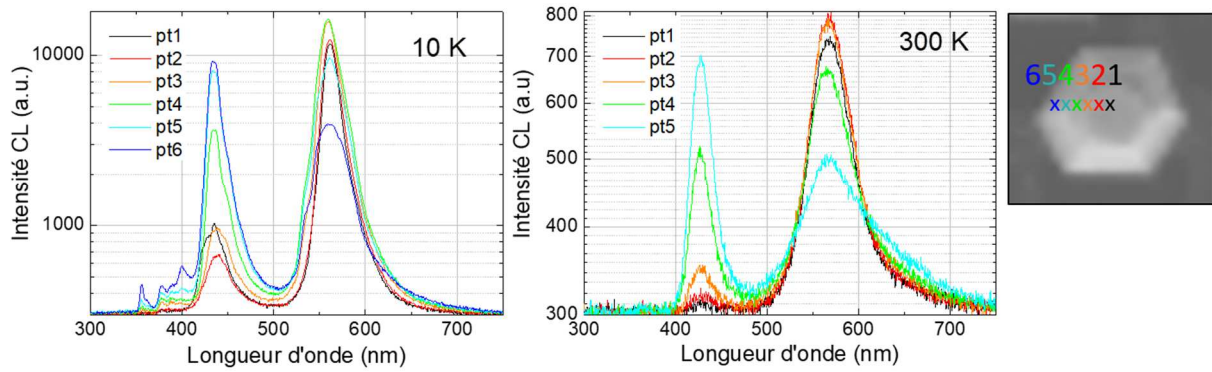


Figure 3-17 : Spectres de cathodoluminescence (gauche) à 10K et (droite) 300K de l'échantillon N2739-A16. Les différents points sont réalisés du centre vers la périphérie du fil, comme montré sur l'image MEB du fil dans l'encadré, afin de mettre en évidence la contribution des deux InGaN selon la position de réalisation du spectre.

En revanche, la contribution des deux InGaN en CL n'indique pas si l'électroluminescence d'une LED sera monochromatique. En effet, l'importance relative de l'électroluminescence des différents InGaN au sein d'une LED dépendra de l'injection de courant et de la diffusion des porteurs soumis à une différence de potentiel. Prenons l'exemple des LEDs N3009 et N3021 (Figure 3-18), réalisées suivant les mêmes conditions expérimentales. De même que pour l'échantillon N2739 décrit précédemment, deux alliages InGaN distincts sont identifiables. Un alliage InGaN de teneur en In de 20% crû selon la direction [0001] est entouré par un second alliage InGaN de teneur en In de 13% crû selon une direction semi-polaire (Figure 3-18b). L'électroluminescence d'une telle LED présente un pic principal à 570 nm correspondant à l'InGaN à plus forte teneur en In et un pic secondaire à 476 nm associé au second InGaN. Les compositions estimées de ces deux InGaN à partir de leur longueur d'onde d'émission EL sont de 20,5% et 30%. Notons que le décalage de Stokes est de 7,5% pour l'InGaN d'orientation semi-polaire et de 10% pour l'InGaN d'orientation [0001], ce qui est supérieur au décalage de Stokes observé dans l'échantillon N2739-A16. Il n'y a pas d'effet de localisation plus marqué sur l'InGaN d'orientation semi-polaire dans cet exemple. La différence de localisation selon l'orientation de croissance reste donc à confirmer.

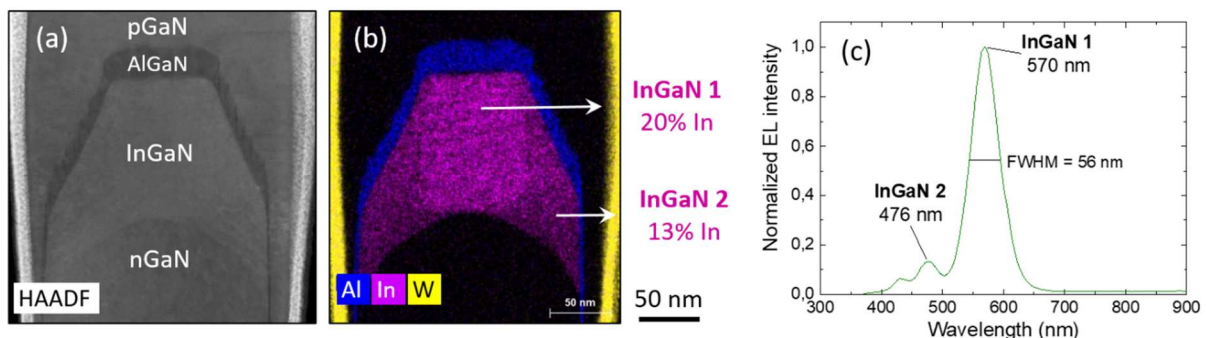


Figure 3-18 : (a) Image STEM HAADF et (b) cartographie EDX associée des éléments Al, In et W de l'échantillon N3009-A13. (c) Spectre d'électroluminescence de l'échantillon N3021-A23. Les deux échantillons correspondent à des structures LEDs dont la croissance de l'InGaN a eu lieu sur facettes semi-polaires, menant à deux compositions distincte d'InGaN.

Nous pouvons conclure à partir de ces échantillons qu'il y a recombinaison des porteurs au sein des deux InGaN et non uniquement dans l'InGaN à plus faible gap. Ceci est confirmé par les méthodes CL et EL impliquant différents mécanismes de diffusion des porteurs. L'existence d'une forte proportion

de plans semi-polaires au sommet des fils GaN est donc un problème pour la réalisation de LEDs monochromatiques.

3.2.3. Epitaxie d'InGaN sur fils GaN de sommet plan-c

Au cours de la thèse, nous avons exploré d'autres configurations que la croissance sur plans semi-polaires abordée précédemment. Nous avons vu dans la partie 3.1.1 que la morphologie du GaN lors de la reprise de croissance MBE pouvait basculer d'une morphologie pyramidale à une morphologie élargie à sommet plat en augmentant le flux de gallium et/ou en diminuant la température de croissance. Or dans la littérature, la croissance plan c n'a jusqu'à présent pas été étudiée sur les nanofils de polarité gallium. Il est également possible d'obtenir un sommet plat sans élargissement lorsque la section GaN MBE est trop mince pour donner lieu à un élargissement ou lorsque qu'elle est crûe dans une fine plage de croissance intermédiaire entre les conditions menant aux structures pyramidales et à élargissement.

3.2.3.1. Croissance d'InGaN sur plan c

L'épitaxie d'InGaN sur GaN plan c permet de former des structures axiales semblables à celles reportées dans la littérature en polarité azote. Nous verrons également dans cette partie qu'il est important de distinguer les cas de croissance d'InGaN sur plan c avec et sans élargissement de la section de GaN. L'échantillon N2852 est un exemple de structure LED dont la zone active est constituée d'un InGaN épais épitaxié sur le sommet d'un fil GaN ayant une faible proportion de plans semi-polaires devant le plan c. La superposition d'une image STEM-HAADF avec la cartographie EDX de l'In associée (Figure 3-19a) de cet échantillon confirme que la quantité d'InGaN épitaxié sur semi-polaire (pointé par une flèche rouge sur la Figure 3-19a) est très minoritaire devant celle épitaxiée sur le plan c. L'échantillon N3087 est un second exemple de structure LED semblable à l'échantillon N2852. L'électroluminescence de cet échantillon (Figure 3-19b) ne présente qu'un seul pic que nous pouvons associer à l'émission de l'InGaN épitaxié sur plan c. La présence d'alliage InGaN épitaxié sur plans semi-polaires n'a ici pas d'impact sur la luminescence car il est en quantité suffisamment minoritaire sur les bords des fils pour ne pas donner lieu à une quantité significative de recombinaisons radiative. Notons également que cet InGaN minoritaire est peu en contact avec le GaN de type p malgré la formation d'une fine coquille autour de la zone active, limitant l'injection de trous.

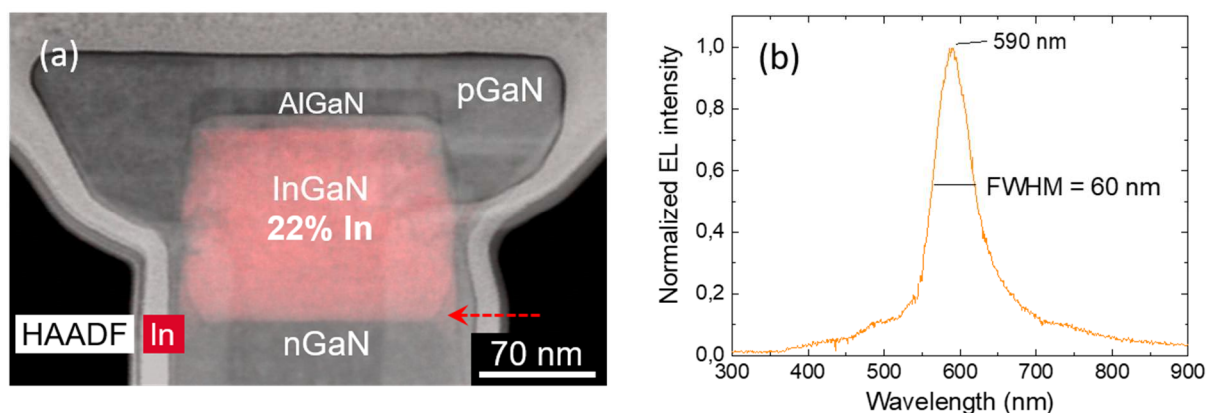


Figure 3-19 : (a) Superposition d'une image STEM-HAADF et de la cartographie EDX de l'In associée réalisées sur une structure LED axiale avec préparation de la surface GaN avant l'épitaxie de l'InGaN épais (N2852). La teneur en In a été mesurée sur un profil EDX non montré ici. (b) Spectre d'électroluminescence d'un échantillon similaire à celui de la figure (a) (N3087).

Ainsi, contrairement aux LEDs dont la zone active est réalisée sur des fils facettés, les LEDs dont la zone active est épitaxiée sur plan c ne présentent qu'un pic de luminescence. Le contrôle de la morphologie du GaN permet ainsi de préparer la surface à l'épitaxie de l'InGaN pour la réalisation de LEDs monochromatiques.

3.2.3.2. Effets de l'élargissement du GaN sur la luminescence de l'InGaN

Les fils GaN droit n'ayant qu'une facette [0001] sans élargissement au sommet sont en réalité difficiles à obtenir car ils correspondent à un état intermédiaire entre la structure élargie de sommet [0001] et la structure pyramidale. Ils sont ainsi réalisables sur une fine plage de conditions expérimentales. La réalisation d'InGaN sur fils GaN élargis permet quant à elle de garantir une épitaxie d'orientation [0001] sans présence de plans semi-polaires. L'obtention de cette structure est de plus facilement vérifiable en MEB, contrairement à la structure droite pouvant être confondue avec la structure pyramidale après la croissance de l'InGaN si des analyses TEM ou STEM ne sont pas réalisées. Nous verrons cependant que l'épitaxie d'InGaN sur GaN élargi est une configuration particulière que nous distinguerons de son équivalent sur GaN droit.

Sachant qu'il existe une forte contribution à la croissance des adatoms diffusant depuis les flancs des fils vers le sommet, l'impact de la section de GaN élargi sur la diffusion lors de la croissance de l'InGaN n'est pas négligeable. En effet, la section élargie de GaN ombrage une partie des flancs du fil, ce qui est d'autant plus accentué lorsque les fils sont rapprochés. Il devrait alors en résulter une contribution modérée de la diffusion des adatoms en comparaison avec une croissance d'InGaN sur GaN non élargi. De plus, chaque changement de plan cristallographique apparaissant en surface constitue une barrière de potentiel à la diffusion des atomes. Or nous avons pu constater que le flanc inférieur du GaN élargi n'est pas constitué d'un seul plan cristallographique, mais d'une succession de plans menant à un angle d'élargissement dépendant du flux de gallium (cf partie 3.1.4). La croissance d'InGaN sur fil GaN à sommet élargi se rapproche donc du cas de la croissance 2D car la surface d'épitaxie augmente et la contribution des flux diffusifs diminue.

Nous avons en particulier pu constater que l'élargissement des fils provoquait un décalage vers le rouge de la luminescence. Les échantillons N3030-A00 et N3035-A00 sont des exemples d'échantillons dont l'InGaN a été épitaxié sur du GaN d'orientation [0001] présentant ou non une morphologie élargie (Figure 3-20b, e). La croissance de l'InGaN a quant à elle été réalisée selon les mêmes conditions expérimentales pour les deux échantillons, à savoir une température de croissance de 700°C et des rapports de flux $Ga/N=0,35$ et $In/N=0,8$. La période des fils est de 800 nm, soit un espacement suffisamment grand pour que les effets d'ombrage soient uniquement associés à la section GaN élargi. Les propriétés optiques de ces deux échantillons ont été caractérisées par cartographie CL à température ambiante. L'émission de ces deux échantillons est d'environ 606 nm pour l'InGaN épitaxié sur GaN droit et 630 nm pour l'InGaN épitaxié sur GaN élargi, soit des compositions estimées de 33,5%In et 36%In. Il y a donc un décalage vers le rouge d'environ 25 nm lorsque l'InGaN est épitaxié sur GaN élargi (Figure 3-20c,d), soit une différence de teneur en In de 2,5%. Nous pouvons en conclure que le rapport de flux effectif In/Ga au sommet des fils augmente lorsqu'il y a élargissement du GaN. Sachant que la longueur de diffusion du Ga sur le plan m est supérieure à celle de l'In [21], le flux de Ga diffusant jusqu'au sommet des fils est supérieur à celui de l'In sur des nanofils de diamètre constant. Or, sur des nanofils possédant une section élargie de GaN, l'effet d'ombrage et la barrière de diffusion affecte de

manière équivalente les deux flux Ga et In (Figure 3-20a e, d). Il en résulte une augmentation du rapport In/Ga par comparaison avec la structure droite, d'où une augmentation de la teneur en In.

Rappelons que la section de GaN élargie contient de multiples fautes d'empilement et insertions cubiques (Partie 3.1.2.3). Sachant que ces défauts structuraux sont des défauts radiatifs et planaires, i.e. ils ne se propagent pas dans l'axe de croissance, ils n'impactent pas la luminescence de l'InGaN. Il a en revanche été constaté sur des nanofils GaAs et InAs que les fautes d'empilement constituent une barrière de diffusion aux porteurs, ce qui ajoute une résistance série dans une structure LED [149].

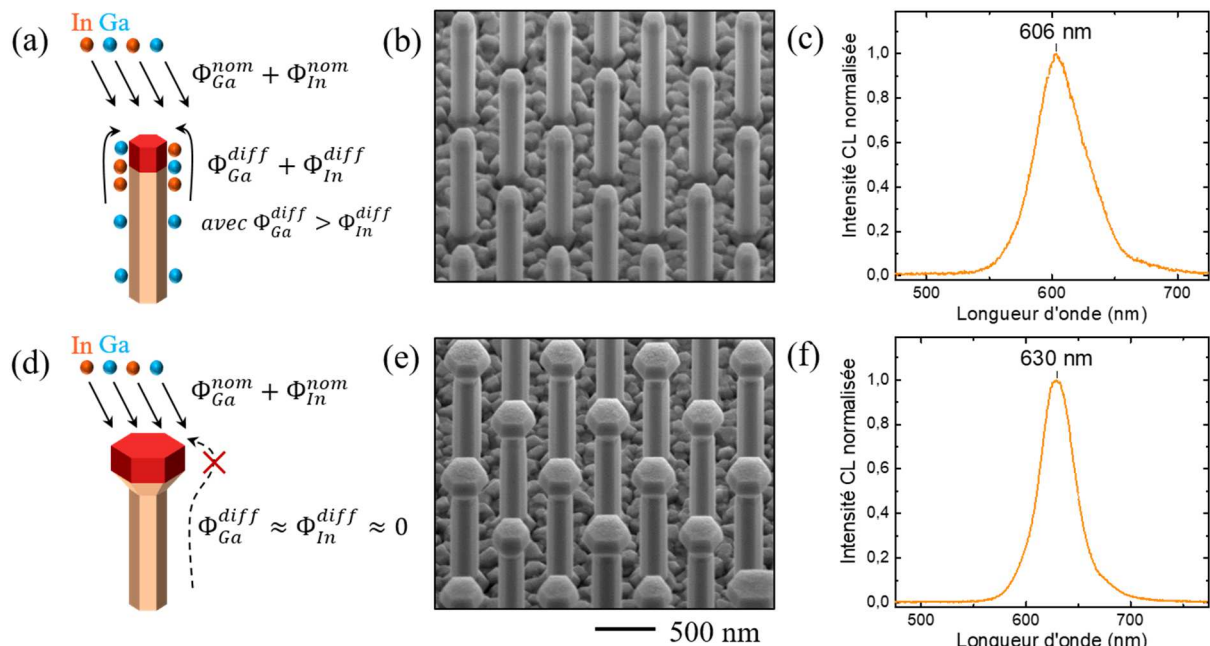


Figure 3-20 : (a,d) Schémas explicatifs de la contribution des différents flux atomiques à la croissance de l'InGaN (a) sans section de GaN élargie et (d) avec une section de GaN élargie. (b,e) Images MEB et (c,f) spectres de CL à 300K réalisés sur les échantillon (b,c) N3035-A00 et (e,f) N3030-A00. Ces échantillons correspondent à des sections d'InGaN épais épitaxiés au sommet de fils GaN de morphologie droite (N3035-A00) et élargie (N3030-A00).

3.2.3.3. Croissance d'InGaN sur fils GaN coalescés

Lorsque la base de GaN est très élargie, selon l'espacement entre les fils, il peut y avoir coalescence totale ou partielle des fils. Dans le cas de la coalescence totale, on obtient une surface 2D relativement lisse. Cette coalescence est illustrée en Figure 3-21, représentant un échantillon de fils GaN élargis sur deux zones dont la période des fils est de 800 nm (N3013-A00) (Figure 3-21a) et 400 nm (N3013-A28) (Figure 3-21b). Sachant que les dislocations provenant du substrat de GaN épitaxié sur saphir sont en grande partie filtrées lors de la croissance sélective des fils MOCVD, cette couche de GaN générée par coalescence de fils pourrait être d'un fort intérêt pour la réalisation de dispositifs III-N 2D.

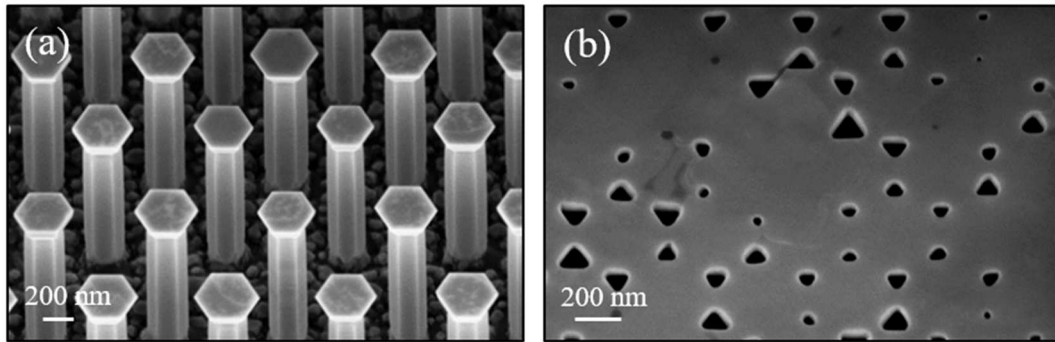


Figure 3-21 : Images MEB de fils GaN élargis avec une période de (a) 800 nm (N3013-A00) et (b) 400 nm (N3013-A28), menant ou non à la coalescence.

Hélas nous avons rapidement constaté que la luminescence de l'InGaN crû sur des fils coalescés était largement inférieure à celle de l'InGaN sur fils non coalescés. Sachant qu'une infime inclinaison relative entre deux cristaux est source de défauts structuraux à leur coalescence, il est peu surprenant de générer des défauts à la coalescence des fils de GaN bien que ceux-ci soient orientés selon l'axe c et épitaxiés sur GaN monocristallin. L'imagerie AFM révèle la formation de marches atomiques en spirale sur le GaN coalescé (Figure 3-22b, c). Cette formation spirale est caractéristique d'un mécanisme de croissance par avancée de marche autour d'une dislocation vis ou mixte $[150]$ – $[152]$, supportant l'idée que la coalescence des fils entraîne l'apparition de défauts structuraux. Ces spirales sont également visibles en MEB à faible tension (3 kV), ce qui nous a permis de constater sur une plus grande échelle que les positions des centres des spirales coïncidaient avec les zones de rencontre des fils, à savoir la rencontre entre deux pointes ou entre trois facettes des surfaces hexagonales (Figure 3-22a).

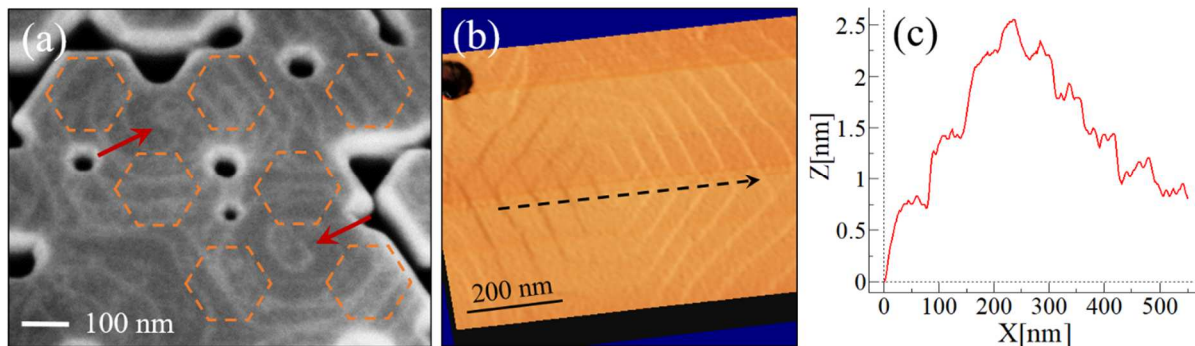


Figure 3-22 : (a) Images SEM à 3kV réalisées sur des fils GaN dont l'élargissement de la section GaN MBE a conduit à la coalescence (N3168). Les pointillés orange marquent la position des fils MOCVD et les flèches rouges montrent le centre de spirales observées sur l'échantillon. (b) Image 3D réalisée par AFM et centrée sur une spirale formée sur la surface de fils coalescés (N3013-A27) et (c) profil de hauteur associé.

La large surface 2D de GaN apparaissant à la coalescence des fils est ainsi hautement dégradée par ces dislocations constituant des centres de recombinaison non-radiatifs. La corrélation entre la luminescence et la coalescence des fils paraît d'autant plus évidente lorsqu'on s'intéresse à un échantillon partiellement coalescé tel que le N3030-A28 représenté en Figure 3-23. Cette figure représente quatre fils isolés et un fil partiellement coalescé au milieu d'un ensemble de fils coalescés, observés en MEB vue de dessus (Figure 3-23a) avec cartographies CL à température ambiante associées (Figure 3-23b). On s'aperçoit alors que l'InGaN crû sur les fils isolés présente un signal CL environ 10 fois plus intense que l'InGaN crû sur la zone coalescée. Notons également que le fil entouré sur la Figure

3-23a et présentant une coalescence partielle n'est affecté qu'au voisinage de la coalescence. Les parties du fil suffisamment éloignées du point de coalescence restent quant à elles optiquement actives car elles sont situées à une distance supérieure à la longueur de diffusion des excitons.

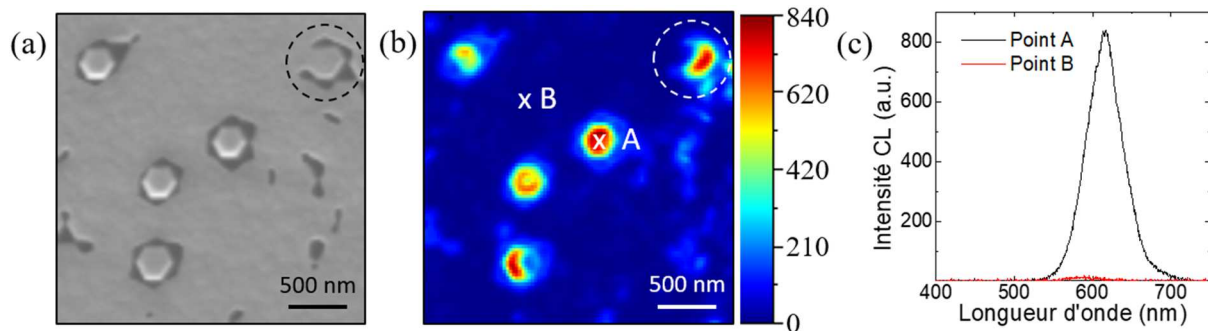


Figure 3-23 : (a) Image MEB en vue de dessus d'un échantillon d'InGaN sur fils de GaN partiellement coalescés (N3030-A28), (b) cartographie de l'intensité CL associée sur une gamme d'émission de 220 nm à 770 nm et (c) spectres CL correspondant aux points A et B issus de la cartographie.

Nous avons également pu observer que la coalescence des fils lors de la croissance de l'InGaN et non du GaN donnait un résultat similaire quant à la luminescence de l'InGaN. Par conséquent, pour la réalisation de LEDs InGaN, il faudra impérativement éviter toute coalescence des fils avant ou pendant la croissance de la zone active.

3.3. Conclusion du chapitre

- Homoépitaxie du GaN sur micro et nanofils

L'étude de l'homoépitaxie sur fils GaN a mis en évidence deux mécanismes distincts d'élongation des fils dépendant du rapport de flux effectifs n_{Ga}/n_N . Ce rapport n_{Ga}/n_N dépend quant à lui des flux nominaux Φ_{Ga} et Φ_N , de la température et de la géométrie des fils. En effet, alors que les grandes longueurs de diffusion mènent à des surfaces lisses et concaves du fait de la présence d'une barrière de diffusion limitant la diffusion vers les flancs des nanofils, les courtes longueurs de diffusion sont associées à une rugosification de la surface menant à une morphologie sous contrôle thermodynamique. Dans les deux mécanismes rencontrés, il a été montré que la nucléation du GaN a préférentiellement lieu en bord de fils.

- Épitaxie de l'InGaN sur des fils GaN de différentes morphologies

Nous avons pu voir dans ce chapitre que la reprise de croissance GaN MBE sur les fils MOCVD est un point clef dans la réalisation d'hétérostructures InGaN/GaN. En effet, le contrôle de la morphologie du GaN permet de préparer la surface à l'épitaxie de l'InGaN par sélection des plans cristallins présents en surface des fils. L'épitaxie d'InGaN sur des fils GaN de sommet pyramidal mène à la formation de deux alliages InGaN distincts dont la composition est affectée par l'orientation de croissance. L'InGaN épitaxié sur des fils GaN de sommet d'orientation [0001] donne en revanche une unique composition d'InGaN. De plus, nous avons vu que la réalisation d'une section élargie de GaN en sommet de fil affecte l'épitaxie de l'InGaN en supprimant la contribution des flux diffusif, induisant

une augmentation du rapport de flux effectif In/Ga. Rappelons également que la coalescence des fils GaN introduit une forte densité de défauts étendus réduisant l'intensité d'émission CL.

Avec pour objectif de réaliser une LED à émission monochromatique, nous recommandons ainsi de réaliser une reprise de croissance GaN en conditions riche-métal, afin d'obtenir une surface d'orientation [0001] et d'obtenir une unique orientation d'épitaxie de l'InGaN. Un élargissement de la section GaN peut être envisagé, à condition que celui-ci ne mène pas à la coalescence des fils.

- Perspectives

Nous avons pu constater que l'utilisation d'In comme surfactant permettait de réduire la création de défauts ponctuels (Partie 3.1.3). Un résultat similaire a été obtenu sur des structures LEDs planaires réalisées par MOCVD. Les études montrent une diminution de défauts ponctuels dans les puits quantiques lorsque leur croissance est précédée par la réalisation d'une sous-couche d'InGaN à faible taux d'In [153]. Cette diminution de défauts ponctuels est associée à la création de complexes entre les atomes d'In et les lacunes N, empêchant la diffusion des défauts ponctuels dans les puits quantiques. Dans notre cas, l'In joue le rôle de surfactant sans incorporation dans le réseau cristallin. Malgré la similitude entre les deux résultats, il est peu probable que le mécanisme permettant de diminuer le taux de défauts ponctuels soit le même. L'étude des mécanismes permettant limiter l'incorporation de défauts ponctuels par utilisation de surfactant serait ainsi intéressante afin de compléter ces résultats.

Nous avons également pu constater au cours de ma thèse que la forme de la pyramide de GaN varie avec le diamètre des fils, donnant une variation de rapport de surfaces semi-polaire/[0001] et donc une variation du rapport des intensités d'émission des deux InGaN épitaxié sur ces surfaces. De plus, la variation des conditions de croissance modifie les longueurs de diffusion et affecte la proportion d'InGaN d'orientation semi-polaire et d'InGaN d'orientation [0001]. Il existe donc différentes conditions de croissance permettant de jouer sur les rapports d'intensité des deux InGaN mais cela n'a pas été approfondi ici. Notons cependant que la suppression complète d'un des deux InGaN n'a pas été observée. Nous pouvons également envisager de développer une structure empêchant l'injection de courant dans un des deux InGaN. Ainsi, malgré la formation de deux InGaN distincts lorsque l'épitaxie a lieu sur des fils GaN de sommet pyramidal, la réalisation de LEDs monochromatiques reste une possibilité à explorer.

Chapitre 4

Croissance d'hétérostructures axiales à base d'InGaN épais

L'objectif de ce chapitre est de détailler différents phénomènes intervenant dans la croissance des InGaN épais épitaxiés au sommet de nano et micro-fils GaN. Nous avons vu dans le chapitre 3 que l'orientation cristalline et la morphologie du fil GaN font partis des facteurs influençant l'épitaxie de l'InGaN, en particulier l'efficacité d'incorporation d'In. Dans ce chapitre, nous compléterons l'étude en nous focalisant premièrement sur la relaxation de contraintes et la création de défauts structuraux impactant l'émission de l'InGaN ainsi que l'efficacité d'incorporation de l'In. La seconde partie de ce chapitre est quant à elle dédiée à l'obtention de l'émission RGB (Red Green Blue) après une unique étape d'épitaxie d'InGaN par variation des dimensions des fils. Nous verrons que le rapport de flux effectifs In/Ga au sommet des fils dépend du diamètre et de l'espacement entre fils, permettant de générer différentes compositions d'InGaN par variation de la géométrie des fils.

4.1.	Relaxation et défauts structuraux d'InGaN épais	85
4.1.1.	Influence de la contrainte sur l'incorporation d'In	85
4.1.1.1.	Gradient de composition spontané	85
4.1.1.2.	Elargissement de la section InGaN	87
4.1.1.3.	Effets d'une température de croissance graduelle	90
4.1.2.	Observation des défauts non-radiatifs par cathodoluminescence	94
4.2.	Effet de la dimension des fils sur la teneur en In.....	95
4.2.1.	Etat de l'art	95
4.2.2.	Calcul des flux effectifs contribuant à la croissance	98
4.2.2.1.	Croissance riche-N : $(n_{Ga}+n_{In}) < n_N$	99
4.2.2.2.	Croissance riche-métal : $(n_{Ga}+n_{In}) > n_N$	99
4.2.2.3.	Stœchiométrie	100
4.2.2.4.	Applications numériques.....	101
4.2.3.	Observations expérimentales et discussions.....	105
4.2.3.1.	Effets du diamètre et de la température de croissance	105
4.2.3.2.	Effet d'ombrage	107
4.2.3.3.	Effet de l'élargissement du GaN	109
4.2.3.4.	LEDs et électroluminescence	109
4.2.3.5.	Conclusion.....	110
4.3.	Conclusion du chapitre	111

4.1. Relaxation et défauts structuraux d'InGaN épais

Dans la perspective de réaliser une LED émettant à 620 nm (i.e. environ 2eV) la composition de l'InGaN doit avoisiner 35% en In. Le paramètre de maille moyen d'un tel InGaN est d'environ 3,315 Å, soit un désaccord de maille de 4% avec le GaN. Nous avons vu dans le chapitre 2 qu'un désaccord de maille au niveau d'une hétérojonction génère une contrainte d'épitaxie pouvant être relaxée élastiquement ou plastiquement. Sachant que dans le cas de la relaxation plastique, la création de défauts structuraux génère des centres de recombinaison non-radiatifs diminuant l'IQE, le mécanisme de relaxation de l'InGaN dans une hétérostructure InGaN/GaN est une problématique cruciale. De plus, les fils étudiés lors de ma thèse ont des diamètres situés entre 120 nm et 510 nm, alors que les diamètres des nanofils auto-nucléés sont de l'ordre de 50-100 nm. Ceci limite la relaxation latérale par comparaison avec les hétérostructures axiales auto-nucléées présentées dans la littérature.

4.1.1. Influence de la contrainte sur l'incorporation d'In

4.1.1.1. Gradient de composition spontané

Il a été observé que la composition d'un alliage InGaN au niveau d'une hétérojonction pouvait être limitée par l'existence de contraintes d'épitaxie. En particulier, G. Tourbot et al [124] a mis en évidence la formation d'un gradient de composition en indium lors de la croissance de nanofils InGaN/GaN. Pour des faibles teneurs en In, la composition de l'InGaN évolue progressivement, permettant une relaxation élastique sans création de défauts structuraux. En revanche, pour des teneurs en indium plus importantes, à savoir 60% d'In pour cette étude, la composition de l'InGaN évolue de façon abrupte et est accompagnée par la formation de dislocations de désaccord de maille. En dépit de la faculté des nanofils à faciliter la relaxation latérale, une relaxation plastique a ainsi été obtenue dans cette hétérostructure $\text{In}_{60}\text{Ga}_{40}\text{N}/\text{GaN}$.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons été amenés à réaliser différentes morphologies de sections d'InGaN épais². Des profils EDX ont été réalisés sur trois échantillons ayant des sections InGaN de différentes morphologies, se caractérisant par une diminution du diamètre en cours de croissance (Figure 4-1a) (N2711), un diamètre constant (Figure 4-1b) (N2739-A03) et une augmentation du diamètre en cours de croissance (Figure 4-1c) (N2737-A01). Ces trois échantillons ont été réalisés suivant les mêmes conditions expérimentales, à savoir une température de croissance de 700°C et des rapports de flux nominaux $\text{Ga}/\text{N}=0,35$ et $\text{In}/\text{N}=0,5$. La variation de la morphologie pyramidale à la morphologie élargie est quant à elle due à une variation des rapports de flux effectifs au sommet de ces fils GaN.

Les résultats EDX indiquent que le gradient de composition de ces sections InGaN diffère selon leur morphologie. Les sections d'InGaN de morphologie pyramidale (N2711) (Figure 4-1a) et de morphologie élargie (N2737-A01) (Figure 4-1c) présentent une évolution linéaire de la teneur en In avec une pente d'environ 44%In/100nm et 32%In/100nm respectivement. La contrainte d'épitaxie est ainsi relaxée progressivement dans un volume défini par le diamètre des fils et le gradient de composition. L'absence de saturation d'In au sommet des sections indique que l'augmentation du temps de croissance,

² Par opposition au cas des super-réseaux InGaN/GaN que nous aborderons dans le chapitre 5.

et donc de l'épaisseur de l'InGaN, aurait permis d'augmenter la composition finale de l'In jusqu'à atteindre une saturation définie par la température et les flux effectifs. La section d'InGaN de morphologie droite (N2739-A03) (Figure 4-1b) présente quant à elle une évolution rapide de la teneur en In avant d'atteindre une saturation en composition à 20%In.

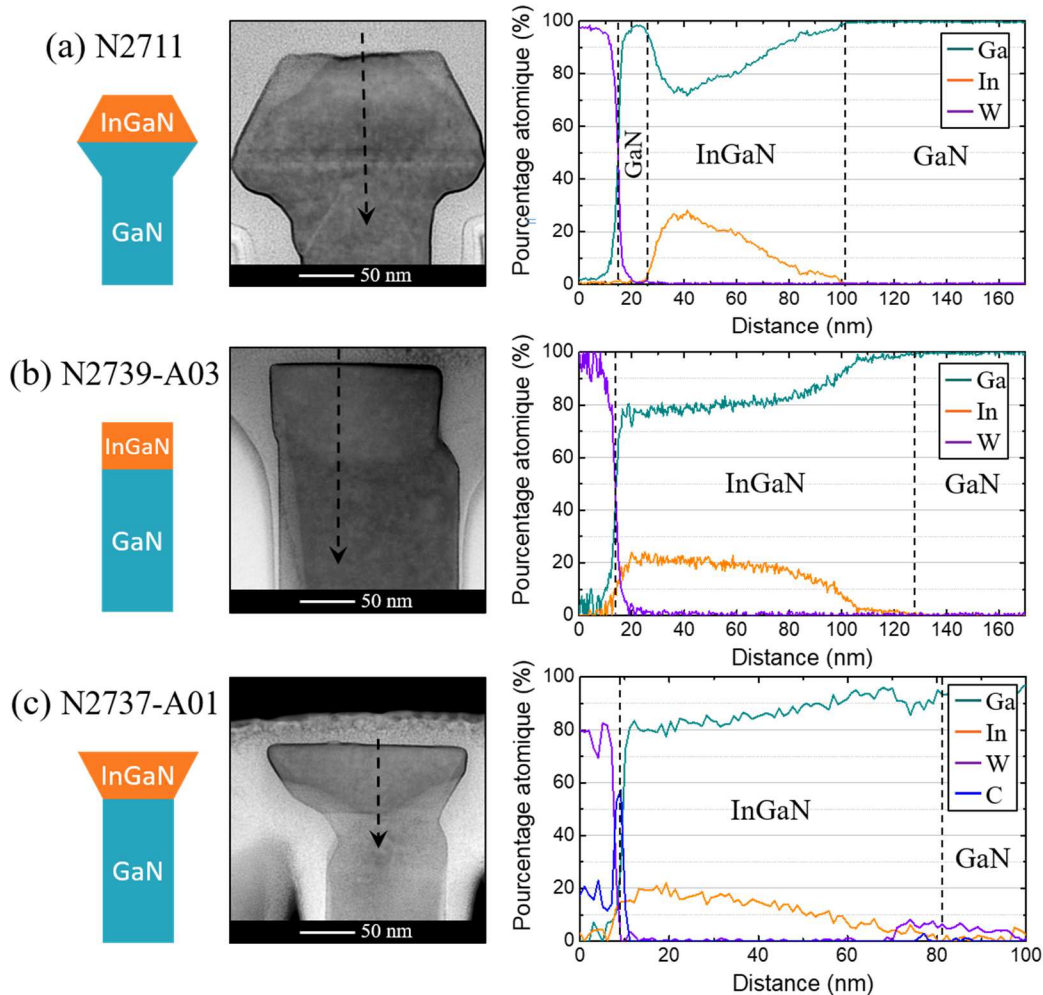


Figure 4-1 : Images STEM-HAADF d'hétérostructures InGaN/GaN de différentes morphologies et profils EDX associés réalisés sur des échantillons présentant différentes morphologies d'InGaN : (a) N2711, (b) N2739-A03 et (c) N2737-A01. La légère dissymétrie des échantillons est due à une absence de rotation lors de la croissance.

Nos résultats, ainsi que ceux de la littérature [124], [154], indiquent une corrélation entre la stabilisation du diamètre de l'InGaN et celle de sa composition (les échantillons N2739-A03 en Figure 4-1b et N2791 en Figure 4-6 en sont des exemples). Nous avons ainsi pu observer qu'une structure droite est une structure pour laquelle la composition de l'InGaN n'évolue plus. Par conséquent, si la structure est droite dès les premiers instants de l'épitaxie de l'InGaN, ceci implique une évolution brutale de la composition à l'interface InGaN/GaN. Cette évolution abrupte observée dans l'échantillon N2739-A03 suggère ainsi une relaxation plastique par la formation de dislocations, comme observé dans l'étude de G. Tourbot et al pour un InGaN de teneur en In de 60%.

Cependant, afin de confirmer le lien entre la morphologie de l'InGaN, l'évolution abrupte du gradient d'In et la création de dislocations de désaccord de maille, une analyse TEM haute résolution serait requise. Ces échantillons ne sont optiquement pas comparables du fait de la variation de volume,

de la localisation des porteurs loin de l'interface InGaN/GaN dans le cas du gradient progressif (N2711 et N2737-A01) ainsi que de l'absence de reprise de croissance GaN par MBE sur l'échantillon N2737-A01 (cf partie 3.2.1). Nous verrons par ailleurs dans la partie 4.1.1.2 que le cas particulier de l'élargissement de l'InGaN est favorable à la relaxation, ce qui est en accord avec l'absence d'évolution brutale de la composition sur l'échantillon N2737-A01.

Nous pouvons également remarquer que malgré des conditions de croissance identique, la teneur en In est plus élevée au sein de l'échantillon N2711. Ceci est attribué à l'épitaxie d'InGaN sur un fil GaN dont le sommet est élargi, induisant une augmentation du rapport de flux effectifs In/Ga (mécanisme détaillé dans la partie 4.2.3.3).

4.1.1.2. Elargissement de la section InGaN

La formation d'une section InGaN présentant une augmentation de diamètre abrupte au sein d'une hétérostructure axiale InGaN/GaN a pour la première fois été réalisée par Kouno et al, sous forme de nano-parasol sur nanofils GaN de polarité N [155]. Il a été observé que la température de croissance ainsi que la présence de dislocations influencent la formation de ces nano-parasols d'InGaN. L'origine du phénomène d'élargissement a ensuite été étudiée sur des structures similaires par Zhang et al [129]. L'élargissement de l'InGaN a été obtenu par augmentation du flux nominal d'In, conduisant à une accumulation d'In au sommet des fils. Cette accumulation a pour double conséquence d'augmenter la vitesse de croissance latérale et d'augmenter la diffusion des espèces au sommet du fil par effet surfactant, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3. En particulier, l'augmentation de la diffusion des adatoms N favorise la recombinaison N-N et la perte d'azote actif conduisant à une diminution de la vitesse de croissance axiale et menant à une géométrie d'InGaN sous forme de nano-parasol. De plus, une autre étude a mis en évidence une amélioration de la relaxation élastique lorsque l'InGaN croît sous forme de nano-parasol [129]. Dans cette étude, deux échantillons de nanofils InGaN/GaN de polarité N, réalisés avec un rapport Ga/In et une température de croissance identiques mais avec variation du rapport métal/N, ont donné deux compositions et morphologies de la section InGaN différentes (avec et sans élargissement). En effet, les résultats PL et EDX présentés dans cet article montrent une augmentation drastique de l'efficacité d'incorporation d'In associée à une amélioration de la relaxation au sein de l'InGaN de morphologie élargie.

Jusqu'à présent, l'élargissement de l'InGaN n'avait à notre connaissance pas été observé sur des fils de polarité métal. Il a par ailleurs été constaté que sur des ensembles de nanofils auto-nucléés présentant une polarité N ou une polarité mixte cœur-coquille, seuls les fils de polarité N mènent à une structure élargie de l'InGaN [9]. Or, nous avons pu observer de nombreuses similitudes sur les nanofils de polarité métal que nous étudions dans ce travail de thèse vis-à-vis du mécanisme d'élargissement de l'InGaN. En particulier, nous nous proposons de détailler un échantillon (N2737-A01) présentant une inhomogénéité fil à fil de morphologie d'InGaN. Cet échantillon présente en effet deux morphologies de fils InGaN : avec un élargissement progressif, et non abrupt comme il a pu être observé en polarité N, ou sans élargissement. L'origine de la disparité de morphologie est associée à l'absence de reprise de croissance GaN MBE pour cet échantillon, i.e. l'InGaN est directement crû sur les fils GaN MOCVD présentant eux-mêmes une dispersion de morphologie en sommet de fil. Ceci sera observé sur les images STEM-HAADF décrites ci-après. Rappelons que l'insertion d'une section GaN MBE avant l'épitaxie de l'InGaN permet d'uniformiser la morphologie fil à fil (cf Partie 3.2.1).

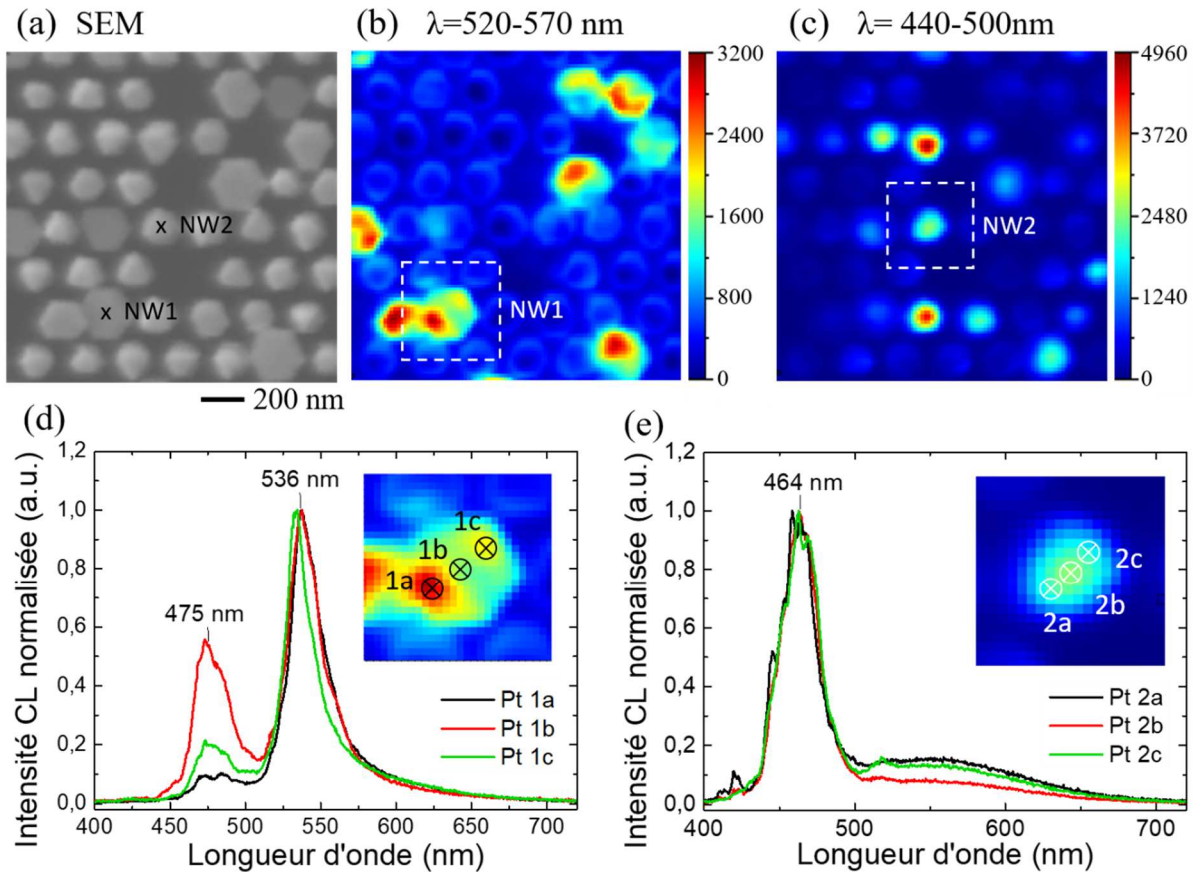


Figure 4-2 : (a) Image MEB en vue de dessus de l'échantillon N2737-A01, (b-c) cartographies des intensités CL à 10K (b) entre 520 et 570 nm et (c) entre 440 et 500 nm. (d-e) Spectres CL extraits des cartographies sur les nanofils (d) NW1 et (e) NW2.

La cartographie de cet échantillon par cathodoluminescence à température cryogénique (10K) (Figure 4-2) met en évidence une différence d'énergie d'émission entre les fils présentant un InGaN élargi et ceux présentant un InGaN non élargi. Ces deux types de fils sont facilement identifiables sur l'image MEB en Figure 4-2a, sur laquelle deux fils caractéristiques sont sélectionnés : NW1 est un fil dont l'InGaN est élargi et NW2 est un fil dont l'InGaN est non élargi. Les Figure 4-2b et Figure 4-2c représentent des cartographies d'intensité CL à 10K associées à cette même image MEB, réalisées pour des gammes de longueurs d'onde de 520-570 nm et 440-500 nm respectivement. Il apparaît une claire corrélation entre la morphologie des nanofils et leur gamme d'émission. En effet, les InGaN élargis présentent une luminescence autour de 540 nm tandis que les InGaN non élargis présentent une luminescence autour de 470 nm, donnant une différence de gamme d'émission entre les deux morphologies d'environ 70 nm.

Notons que sur la cartographie réalisée entre 440 et 500 nm (Figure 4-2c), nous pouvons également observer un signal issu du centre des fils élargis. Les spectres réalisés en différents points du fil NW1 (Figure 4-2d) nous permettent de distinguer avec plus de précision deux pics distincts de luminescence. Il apparaît une contribution plus importante du pic à faible longueur d'onde pour le spectre réalisé au centre du fil (point 1b). Dans le cas du fil NW2, les spectres réalisés en différents points ne possèdent quant à eux qu'un pic de luminescence sans variations majeures d'un spectre à l'autre. Nous supposons que sur les InGaN élargis, le pic de luminescence à plus faible longueur d'onde provient des premières couches d'InGaN contraintes ayant nucléé au sommet des fils GaN. Lors de cette

première étape d'épitaxie, l'accumulation de métal n'est pas suffisante pour permettre l'élargissement de la structure, associée à la relaxation de contraintes ainsi qu'à l'augmentation de la teneur en In. Le premier îlot d'InGaN possède ainsi une teneur en In plus faible que celle du nano-parasol d'InGaN. Nous retrouvons donc ici un effet direct entre l'efficacité d'incorporation d'In et la capacité de la structure à se relaxer. Nous pouvons également remarquer qu'il existe une importante inhomogénéité de l'intensité de luminescence de fil à fil, ce que nous détaillerons dans la Partie 4.1.2 sur un autre exemple.

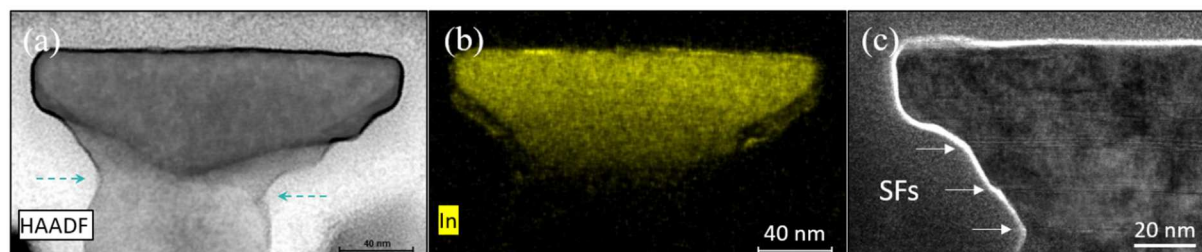


Figure 4-3 : (a) Image STEM-HAADF d'un fil InGaN/GaN dont la section InGaN est élargie sur l'échantillon N2737-A01 et (b) cartographie EDX associée de l'élément In permettant de visualiser la section InGaN. (c) Image TEM montrant la présence de fautes d'empilements (SFs) dans la section InGaN. Les flèches en pointillés sur l'image STEM-HAADF marquent la diminution de diamètre du fil GaN en-dessous de la section élargie d'InGaN.

Les images STEM-HAADF et les profils EDX réalisés sur le même échantillon (N2937-A01) permettent de confirmer que l'augmentation de la teneur en In est bien associée au mécanisme d'élargissement de l'InGaN. Il a dans un premier temps été observé que le sommet du fil GaN MOCVD présente une diminution de diamètre sous chaque section élargie d'InGaN (indiqué par des flèches en pointillés sur les Figure 4-3a et Figure 4-4a). En revanche, ce n'est pas le cas pour les sections d'InGaN non élargies (Figure 4-4b). L'étude de Zhang et al a montré que l'élargissement apparaît lorsqu'il y a augmentation du rapport de flux métal/N. Sachant que le rapport de flux effectifs métal/N au sommet des fils augmente lorsque le diamètre du fil diminue (cf. parties 3.1.2 et 4.2.2), ceci justifie l'apparition des deux structures, avec et sans élargissement, selon le diamètre du fil. Cependant, dans cette étude, nous n'observons pas de variations du diamètre initial des fils GaN sur l'échantillons N2737-A01. Nous observons uniquement une diminution de diamètre au sommet du fil GaN MOCVD, en amont de la croissance de l'InGaN élargi. Ceci suggère qu'il y a une augmentation locale du rapport de flux effectifs métal/N au sommet de ces fils. La dispersion de morphologie de l'InGaN sur cet échantillon est ainsi due à celle des fils GaN MOCVD et nous permet de comparer deux morphologies d'InGaN réalisées dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques.

L'épaisseur de la section d'InGaN élargie est d'environ 70 nm et celle de la structure non élargie est d'environ 85 nm, ce qui est en accord avec l'étude de Zhang et al, spécifiant qu'il y a réduction de la vitesse de croissance axiale par perte d'azote actif lors de la croissance d'un InGaN élargi. De plus, l'image TEM (Figure 4-3c) montre que la section d'InGaN élargi contient des fautes d'empilements, comme il a pu être observé dans les nano-parasols InGaN en polarité N [129] et également dans les sections élargies de GaN [140]. Ces fautes d'empilement sont associées à une nucléation sur plan m [156], [157] menant à l'augmentation de la croissance latérale. Les profils EDX (Figure 4-4a et Figure 4-4b) mettent en évidence l'existence d'une variation linéaire de la teneur en In dans les deux structures, comme il a pu être décrit dans la Partie 4.1.1.1 sur différentes morphologies d'InGaN. Nous pouvons constater que cette variation linéaire de composition possède une pente différente selon l'échantillon :

32%In/100nm dans la structure InGaN élargie et 20,9%In/100nm dans celle non élargie. Notons également que l'InGaN non élargi atteint un niveau de saturation en composition à 13,4%In, tandis que la structure élargie atteint une composition en In de 19% sans montrer de claire saturation. Ceci signifie que même par augmentation de l'épaisseur de l'InGaN, les deux structures ne peuvent pas atteindre un même niveau de saturation en In. Nous pouvons ainsi conclure que le mécanisme lié à l'élargissement de l'InGaN augmente l'efficacité d'incorporation de l'In ainsi que le niveau de saturation en In par rapport à une structure non élargie dans laquelle l'incorporation d'In est limitée par la contrainte.

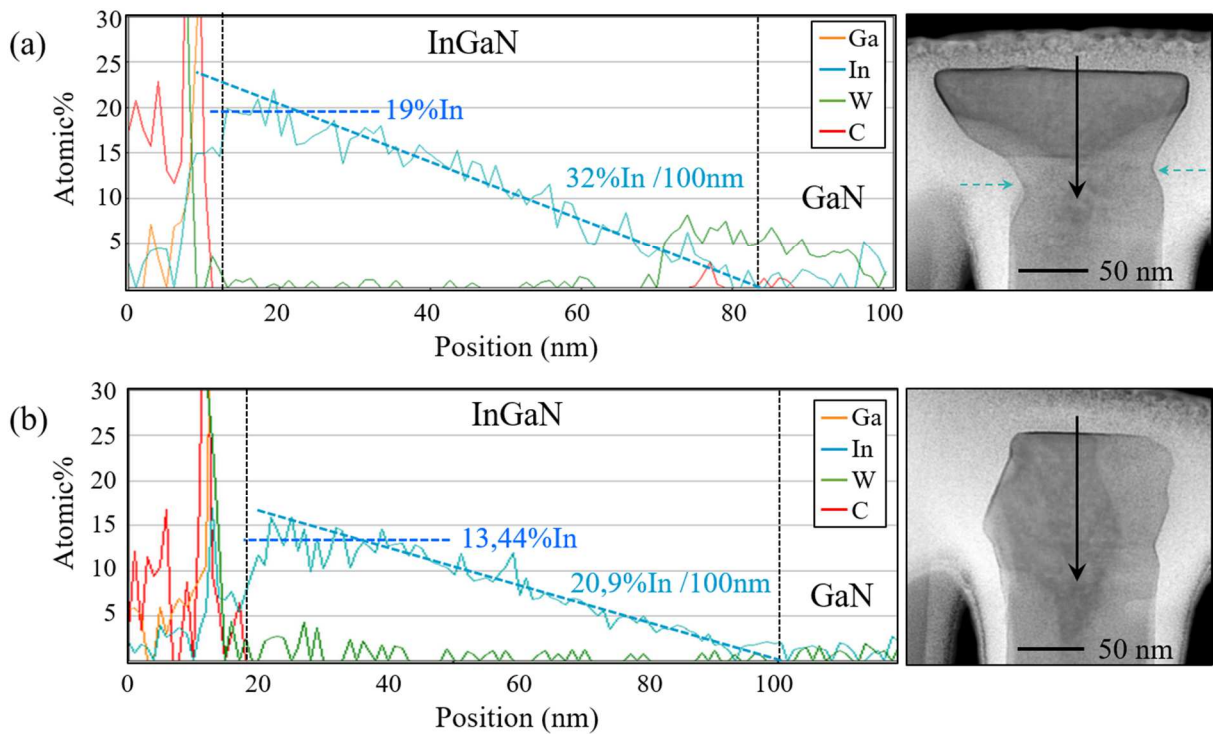


Figure 4-4 : Profils EDX des éléments Ga, In, W et C et images STEM-HAADF de fil InGaN/GaN de l'échantillon N2737-A01 pour lesquels la section InGaN a une morphologie (a) avec élargissement et (b) sans élargissement. Les flèches noires représentées sur les images STEM-HAADF correspondent à l'emplacement et la direction de réalisation des profils EDX. Les flèches en pointillés marquent la diminution de diamètre du fil GaN en-dessous de la section élargie d'InGaN. La présence de W sur le profil (a) entre 70 nm et 100 nm est dû à la préparation de la coupe FIB.

4.1.1.3. Effets d'une température de croissance graduelle

Rappelons que selon la composition moyenne d'un alliage InGaN, il existe une température de stabilité au-delà de laquelle l'alliage se décompose (voir Partie 2.3.4 et [9]). Sachant que maximiser la température de croissance permet de minimiser la formation de défauts structuraux, la température de stabilité d'un alliage InGaN correspond à sa température optimale de croissance. Or nous venons également de voir que la composition d'un InGaN évolue graduellement sur une épaisseur de plusieurs dizaines de nanomètres jusqu'à se stabiliser à une composition de saturation (partie 4.1.1.1). Ceci implique que lors d'une croissance d'InGaN à température constante, la section à composition graduelle n'est pas réalisée à sa température de stabilité. L'idée développée dans cette partie s'appuie sur le contrôle du gradient de composition de l'InGaN par évolution graduelle de la température de croissance afin de réaliser un InGaN à sa température de stabilité à chaque instant de la croissance. Ainsi, le gradient

en composition n'est plus uniquement imposé par la relaxation mécanique mais également par la stabilité thermodynamique de l'alliage à une température donnée.

Deux échantillons ont été réalisés avec et sans rampe en température de croissance. La section InGaN de l'échantillon N2846 est réalisée avec une rampe en température de 750°C à 650°C durant 30 min (Figure 4-5a2), tandis que la section InGaN de l'échantillon N2847 est réalisée à température constante de 650°C durant 30 min (Figure 4-5a1). Les rapports de flux sont Ga/N=0,35 et In/N=0,8 pour les deux échantillons. La croissance de l'InGaN est suivie par celle d'une couche passivante de GaN et d'un recuit à 800°C. Notons premièrement que les images MEB (Figure 4-5b1 et Figure 4-5b2) indiquent une variation de morphologie entre les deux échantillons : l'échantillon N2847 réalisé sans rampe en température présente une morphologie pyramidale tronquée tandis que l'échantillon N2846 possède une structure élargie. Nous attribuons ceci à une augmentation de la diffusion des adatoms lors de la croissance aux plus hautes températures sur l'échantillon N2846.

Des mesures PL en température ont été réalisées sur ces échantillons, avec un laser de 405 nm et une puissance de 200mW. Les spectres sont représentés en échelle semi-logarithmique en Figure 4-5c1 et Figure 4-5c2. L'émission de l'échantillon crû à température constante (N2847) évolue de 555,5 nm à 565,8 nm entre 10K et 290 K (Figure 4-5d1). L'émission de l'échantillon crû avec une rampe en température (N2846) évolue quant à elle de 583,1 nm à 595,8 nm entre 10K et 180 K, puis diminue jusqu'à 580,8 nm entre 180K et 290K (Figure 4-5d2). Le décalage de l'émission vers le rouge lorsque la température augmente est associé à la délocalisation des porteurs [49]. Celui-ci est plus marqué pour l'échantillon N2846, ce qui est cohérent avec un décalage de Stokes plus important dans le cas d'un InGaN à plus forte teneur en In. Le décalage de l'émission vers le bleu au-delà de 180K est associé à l'augmentation relative d'un second pic de plus basse énergie entraînant une déformation de l'émission PL.

D'autre part, l'intensité de l'échantillon N2846 est plus importante sur toute la plage de température mesurée. Les deux échantillons présentent cependant une importante chute d'intensité autour de 50 K (soit $1000/T = 20 \text{ mK}^{-1}$ sur les Figure 4-5e1 et Figure 4-5e2), associée à l'activation thermique de centres de recombinaison non-radiatifs. Ainsi, nous pouvons constater que l'utilisation d'une rampe en température mène à une augmentation de l'intensité d'émission PL ainsi qu'à un décalage de l'émission vers le rouge. Ceci suggère que ces conditions de croissance sont bénéfiques pour la relaxation de l'InGaN, permettant une meilleure efficacité d'incorporation d'In et une diminution des défauts structuraux. Une analyse PL résolue en temps serait cependant nécessaire pour affirmer l'effet d'une rampe en température sur la diminution du taux de centre de recombinaison non-radiatifs.

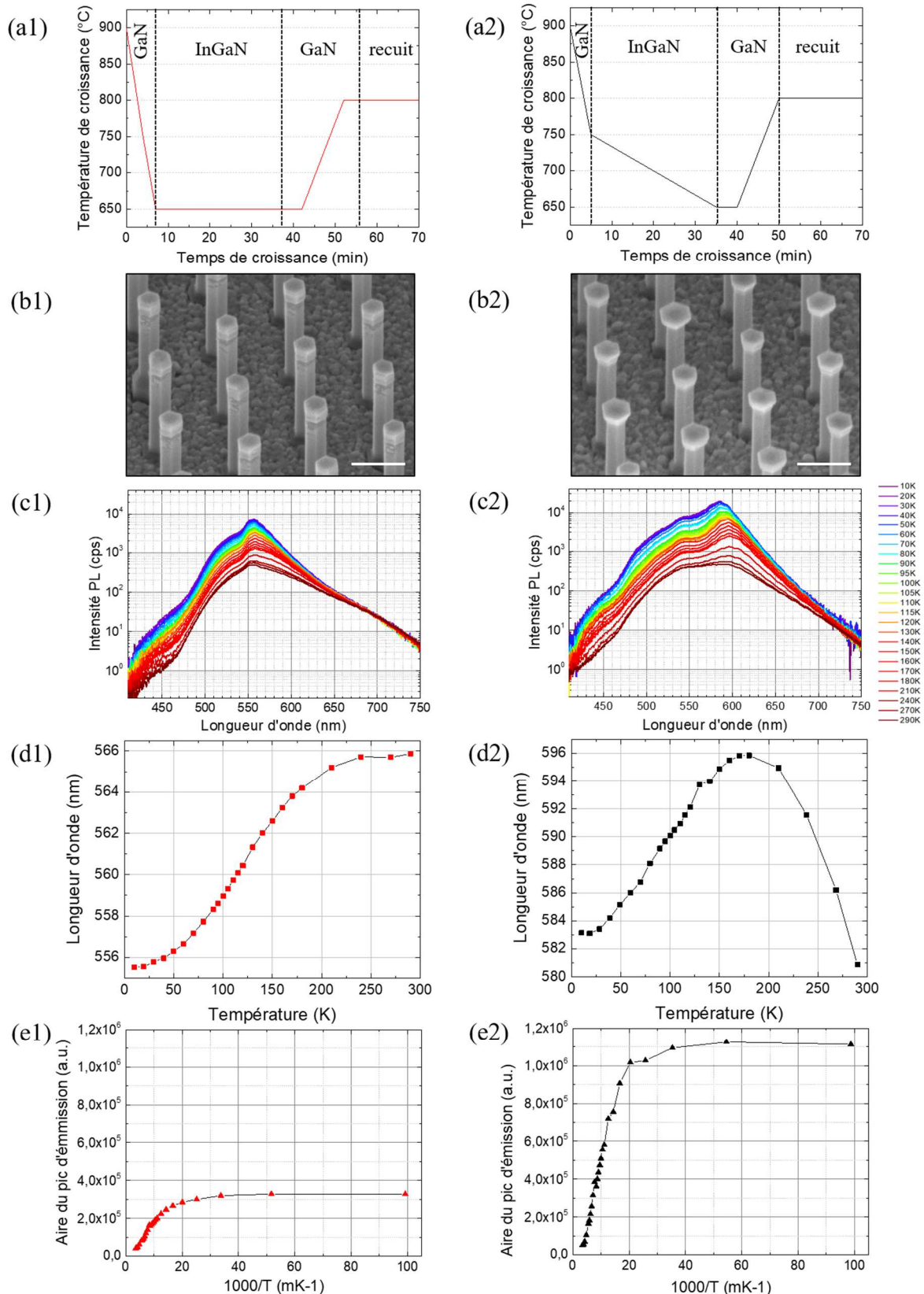


Figure 4-5 : Comparaison de deux échantillons dont l'InGaN est crû (gauche) à température constante (N2847-A27) et (droite) avec une rampe en température décroissante (N2846-A27). (a) Diagrammes d'évolution de la température de croissance au cours de la croissance. (b) Images MEB en vue inclinée à 35° (zone A00), l'échelle correspond à 1μm. (c) Spectres PL réalisés entre 10 K et 300K en échelle semi-logarithmique. (d) Evolution de la longueur d'onde du pic principal d'émission en fonction de la température de mesure. (e) Evolution de l'aire du pic d'émission en fonction de 1000/T.

Afin d'observer l'évolution de la composition d'un InGaN crû avec une rampe en température, un échantillon (N2791-A03) a été analysé par TEM, STEM-HAADF et EDX (Figure 4-6). Sur cet échantillon, une rampe en température décroissant de 800°C à 650°C est appliquée durant 1h avec des rapports de flux de Ga/N=0,35 et In/N=0,8. Nous pouvons constater que le gradient de composition reste visible sur le profil et la cartographie EDX, cependant nous ne pouvons pas distinguer de différences par rapport à un gradient de composition spontané d'un InGaN crû à température constante. Notons que la section InGaN présentée ici est de morphologie élargie. Ceci est en accord avec l'augmentation du rapport métal/N par augmentation de la diffusion des adatoms métalliques lors de l'utilisation d'une rampe en température. Les Images TEM montrent la création de fautes d'empilements, dont une inclusion cubique présente à la base de la zone élargie. De plus, nous pouvons remarquer que le diamètre de la section InGaN ainsi que la composition se stabilisent en fin de croissance alors que la température est continument décroissante. Ceci signifie que la saturation en composition observée en EDX n'est pas donnée par la température mais par les rapports de flux effectifs. Cet échantillon permet ainsi d'illustrer que le contrôle parfait d'un gradient de composition par la température de croissance nécessite également d'optimiser les rapports de flux afin d'éviter une limitation de la composition par les flux.

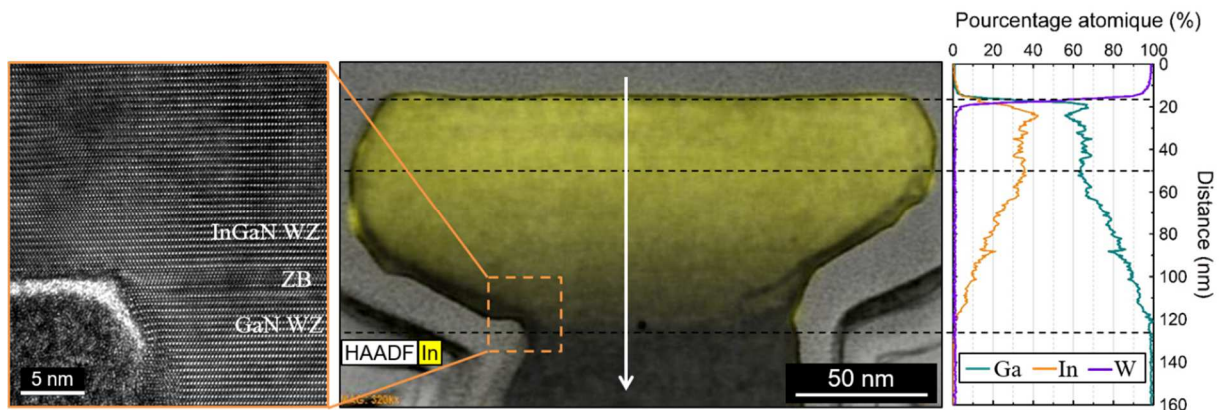


Figure 4-6 : (gauche) Image TEM, (centre) superposition d'une image STEM-HAADF et d'une cartographie EDX de l'In et (droite) profil EDX des éléments Ga, In et W de l'échantillon N2791-A03 réalisé avec une rampe en température. La flèche blanche représente la position et la direction du profil EDX.

Ainsi, nous pouvons conclure à partir de ces résultats que l'utilisation d'une rampe en température permet d'augmenter la diffusion des espèces, menant à une augmentation du rapport de flux effectifs métal/N. Le mode de croissance associé à l'élargissement de l'InGaN est alors favorisé. Or nous avons vu dans la Partie 4.1.1.2 que l'élargissement est favorable à la relaxation et à l'augmentation de l'incorporation d'In. Ceci justifie l'augmentation de la teneur en In lors de l'utilisation d'une rampe en température. Cependant, nous ne pouvons pas conclure si l'augmentation de l'intensité PL (Figure 4-5 e1 et Figure 4-5e2) est due à une diminution de défauts non-radiatifs grâce au contrôle de l'incorporation d'In par la température ou grâce au mode de croissance de l'InGaN élargi.

Par souci de simplification des recettes lors de l'exploration de nouvelles structures, en particulier les sections InGaN/GaN décrites dans le chapitre 5, nous avons cessé d'employer cette méthode par la suite.

4.1.2. Observation des défauts non-radiatifs par cathodoluminescence

La croissance sélective et le contrôle de la reprise de croissance MBE permettent de générer des hétérostructures InGaN/GaN avec une excellente homogénéité de morphologie fil à fil (cf Partie 3.2.1). Cependant, malgré l'homogénéité de morphologie de ces fils, les études par cartographie CL montrent une inhomogénéité marquée de la luminescence de l'InGaN. Il existe en effet une variation de l'intensité et de l'énergie de luminescence entre les fils sans apparence sur la morphologie. Sachant que la passivation est identique sur chaque fil, la recombinaison de surface est exclue pour justifier une telle variation d'émission. Ceci suggère qu'il existe une répartition aléatoire de défauts non-radiatifs, pouvant être des défauts ponctuels ou étendus. Des mesures CL en puissance ont été réalisées par Gwénolé Jacopin à l'institut Néel sur l'échantillon N3030 (Figure 4-7). Le courant du faisceau d'électron varie de 0,048 nA à 1,46 nA soit une concentration de porteurs estimée de $1.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $3.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (estimation de la densité de porteurs d'après [158]).

L'échantillon N3030 est constitué d'un InGaN épais épitaxié sur des fils GaN de sommet plat avec une température de croissance de 700°C et des rapports de flux $\text{Ga/N}=0,35$ et $\text{In/N}=0,8$. Les cartographies montrent d'une part une importante inhomogénéité de l'intensité de luminescence des fils, mais également une corrélation entre l'énergie et l'intensité d'émission. La comparaison à haute et basse excitation montre une tendance à la saturation des défauts non-radiatifs par augmentation de la densité de porteurs mais ne permet pas à ce stade d'identifier les types de défauts rencontrés ici. Ces résultats nécessiteraient donc d'être complétés par une recherche de défauts étendus tels les dislocations traversantes ou les dislocations de désaccord de maille par microscopie électronique en transmission.

Deux fils représentatifs ont été sélectionnés : un fil NW1 de faible émission et un fil NW2 d'émission plus marquée. Les spectres en Figure 4-7d et Figure 4-7e correspondent à l'intensité d'émission CL intégrée sur les zones sélectionnées sur les cartographies. Nous remarquons que l'augmentation d'intensité par augmentation du courant du faisceau d'électron est plus importante sur le fil NW1 émettant à faible intensité que sur le fil NW2, indiquant un début de saturation des centres de recombinaison non-radiatifs présents dans le fil NW1. Nous avons cependant atteint le courant maximum permis par l'installation CL et nous n'avons pas pu observer une saturation complète de ces défauts. Nous constatons également que l'énergie d'émission diffère entre les deux fils. Le fil NW1 émet à 2,02 eV à faible excitation et à 2,04 eV à haute excitation tandis que le fil NW2 émet à 1,97 eV et 1,98 eV à basse et haute excitation respectivement, soit une différence de 50 à 60 meV entre les deux fils, selon l'excitation. Il semblerait ainsi qu'il existe une corrélation entre la création de centres de recombinaison non-radiatifs et l'efficacité d'incorporation d'In. Cependant, ces défauts ne sont pas associés à une relaxation de contraintes car l'efficacité d'incorporation d'In diminue lorsque les fils contiennent ces défauts. Notons cependant qu'afin de certifier qu'il y a bien une différence de composition entre ces fils, justifiant un décalage de l'énergie d'émission, ces résultats nécessitent d'être complétés par des mesures EDX.

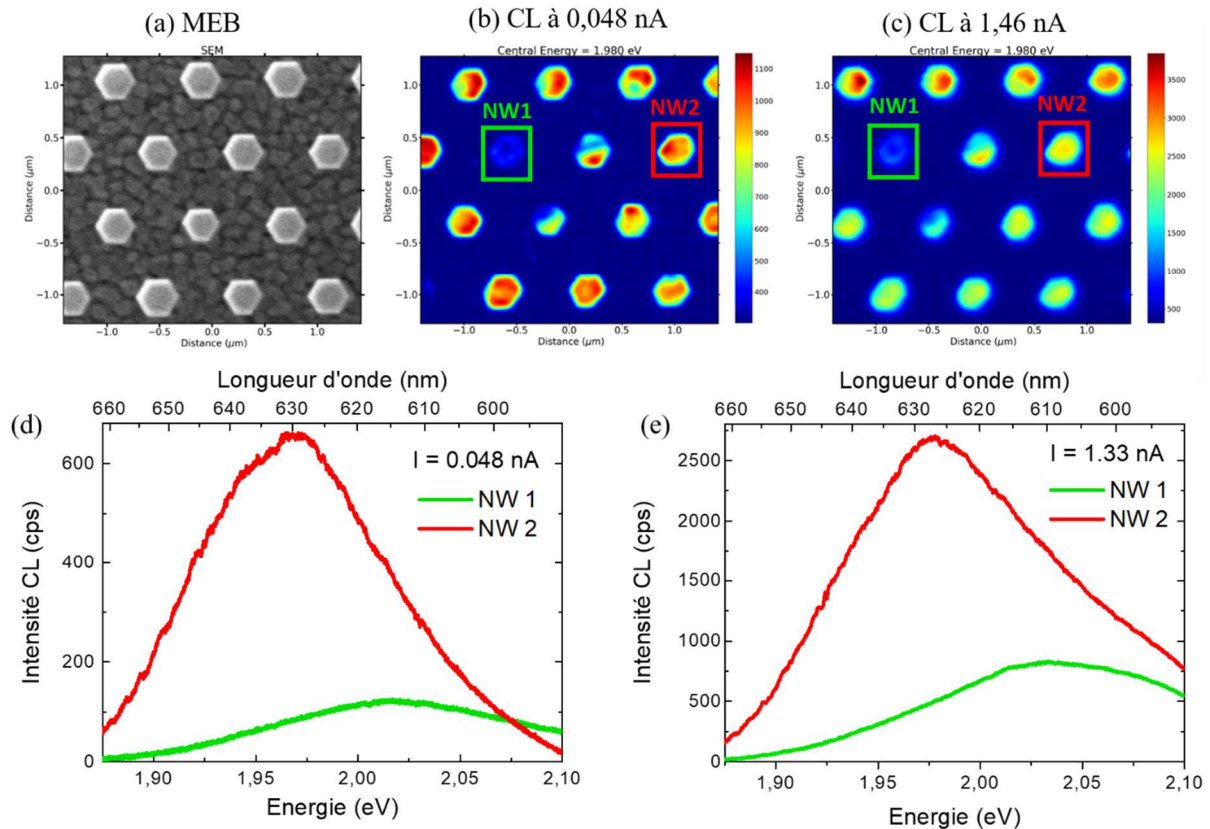


Figure 4-7 : (a) Image MEB en vue de dessus de l'échantillon N3030 et (b,c) cartographies CL réalisées avec un courant de faisceau d'électron (b) de 0,048 nA et (c) de 1,46 nA. (e,f) Spectres CL réalisés en intégrant le signal sur les zones sélectionnées sur les cartographies correspondant à deux fils de faible intensité (NW1) et de forte intensité (NW2).

4.2. Effet de la dimension des fils sur la teneur en In

4.2.1. Etat de l'art

L'effet du diamètre des fils GaN sur la croissance de l'InGaN a été premièrement exploré par H. Sekiguchi et al [21]. Il a été montré que la réalisation de colonnes de GaN par croissance sélective avec un diamètre variant d'environ 137 à 270 nm permettait de réaliser en une étape d'épitaxie des InGaN de composition en In variant linéairement de 23% à 35%, soit une augmentation de la teneur en In de 12% par augmentation du diamètre d'environ 127 nm. Il a en particulier été calculé qu'à la température de croissance de l'InGaN, à savoir 650°C dans cette étude, la longueur de diffusion du Ga sur plan m est de 1,2 μm tandis que celle de l'In est de 120 nm (Figure 4-8a). Cet écart de longueur de diffusion se justifie par la forte désorption de l'In à cette température tandis que celle du Ga est très faible. La surface de collection du Ga sur les flancs des nanofils contribuant à la croissance est ainsi bien plus importante que celle de l'In. Un argument développé dans cette étude pour justifier cette tendance s'appuie sur la variation d'effet d'ombrage générée par une variation de diamètre à période de fils constante. Le flux diffusif de Ga étant plus affecté que le flux d'In par l'effet d'ombrage, et donc par le diamètre des fils, il en résulte une variation du rapport de flux effectifs Ga/In selon le diamètre des fils. Afin de confirmer l'influence de l'effet d'ombrage, il a été montré dans cette même étude qu'une variation de la période

des fils de 400 nm à 1 μm à diamètre constant entraînait une variation de 3,4% en In, tandis qu'au-delà de 1 μm , les fils pouvant être considérés comme isolés, la teneur en In reste constante (Figure 4-8b). Nous pouvons cependant noter qu'une variation du diamètre des fils semble avoir un impact plus important qu'une variation de l'espacement entre fils, suggérant que l'effet d'ombrage seul ne suffit pas à expliquer l'effet du diamètre sur la teneur en In des fils. De plus, les spectres PL présentés dans l'article possèdent deux pics distincts dont l'intensité relative varie avec le diamètre ce qui complexifie l'interprétation des résultats.

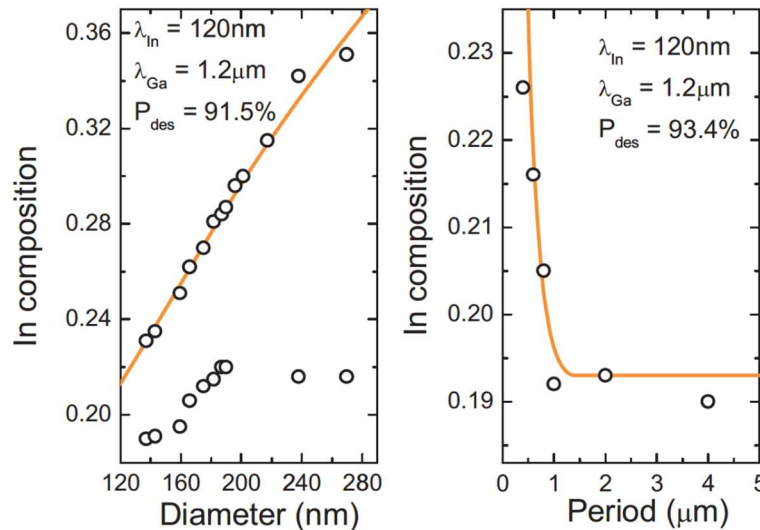


Figure 4-8 : Composition en In de nano-colonnes d'InGaN/GaN en fonction (gauche) du diamètre et (droite) de la période des nano-colonnes [21].

Une seconde étude menée par Y-H Ra et al [22] sur des fils isolés a montré une évolution inverse de la teneur en In en fonction du diamètre, à savoir un important décalage de l'émission vers le bleu par augmentation du diamètre des fils. En effet, une variation de 640 à 465 nm de l'émission μPL a été obtenue sur fils uniques de diamètre allant de 150 nm à 2 μm , malgré des conditions de croissance quasi 2D pour les plus grands diamètres. L'étude étant menée sur fils isolés, l'effet d'ombrage est exclu dans cette étude pour justifier les résultats obtenus. Il est expliqué que la contribution des flux d'adatoms diffusifs diminue lorsque le diamètre augmente, comme nous l'avons détaillé dans la partie 3.1.2.1. Cependant, la longueur de diffusion du Ga étant plus importante que la hauteur des fils, il est supposé que le flux diffusif de Ga est peu affecté par le diamètre du fil. Le flux diffusif d'In est quant à lui sensible au diamètre des fils du fait de sa faible longueur de diffusion. Il en résulte une dépendance vis-à-vis du diamètre du rapport des flux Ga/In diffusant jusqu'au sommet et ainsi une plus forte teneur en In dans les InGaN épitaxiés sur les fils à plus petit diamètre. Notons cependant que les images STEM-HAADF présentées dans cet article montrent une évolution de la structure de la zone active avec le diamètre des fils (Figure 4-9a). En effet, les fils de plus petit diamètre présentent une structure puits quantiques d'orientation +c au sommet des fils ainsi qu'une seconde structure d'orientation semi-polaire sur les facettes adjacentes, semblant être un InGaN épais ou des puits quantiques avec faible variation de composition entre puits et barrières. En revanche les fils de plus gros diamètre ne présentent qu'une structure d'InGaN épais d'orientation semi-polaire. Or, l'efficacité d'incorporation d'In est sensible à l'orientation de croissance [13], [143]–[148] et pourrait expliquer la différence d'énergie d'émission entre les fils présentant une structure puits quantiques d'orientation +c et ceux présentant une structure InGaN épais d'orientation semi-polaire. De plus, en comparant les deux fils à plus gros diamètre sur les

images bC et bD de la Figure 4-9, il est facilement observable que les InGaN sur ces deux fils sont dissymétriques et que les profils EDX ne sont pas réalisés dans les mêmes conditions. Ainsi, ces images STEM et profils EDX associés ne permettent pas de conclure directement quant à l'effet du diamètre sur les rapports de flux effectifs Ga/In justifiant la différence d'émission.

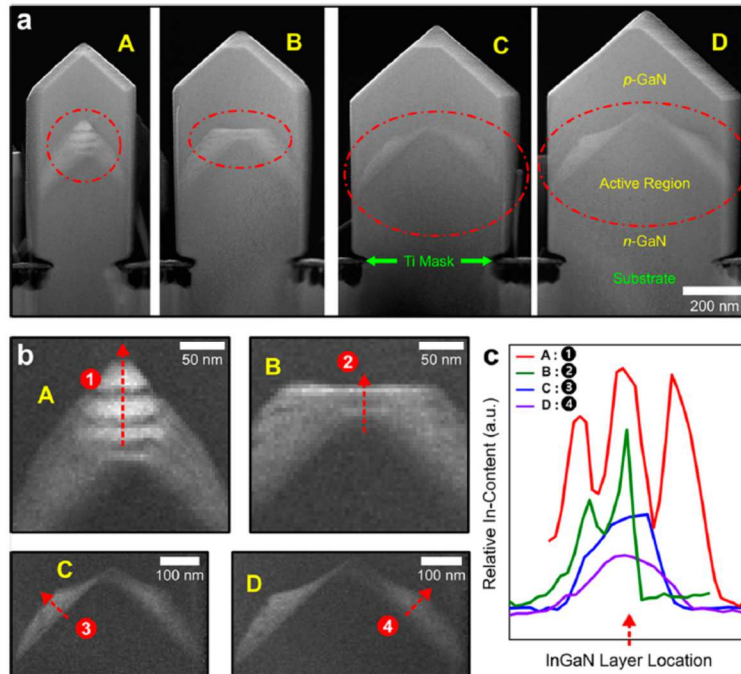


Figure 4-9 : (a) Images STEM-HAADF de boîtes quantiques InGaN/GaN épitaxiées sur nanofils de diamètres (A) ~320 nm, (B) ~420 nm, (C) ~500 nm et (D) ~595 nm. (b) Cartographies haute résolution STEM-EELS de la distribution d'In dans les zones actives A, B, C et D normalisées à l'épaisseur de l'échantillon. (c) Profils de la teneur relative en In réalisés à partir des analyses EELS [22].

Cependant, il est montré dans les informations supplémentaires de ce même article que la tendance inverse a été obtenue sur des fils non isolés, à savoir un décalage vers le rouge de l'émission en augmentant le diamètre des fils. La tendance est donc bien celle observée par H. Sekiguchi et al, sur des structures similaires, i. e. des puits quantiques InGaN/GaN sur fils GaN de polarité Ga et à sommet facettés. En revanche, à la différence de l'article de H. Sekiguchi et al, l'espacement entre fils est maintenu constant, ici à 72 nm et 56 nm, et non la distance entre les centres des fils voisins (i.e. la période du réseau). Dans ce cas, l'augmentation du diamètre des fils ne doit pas conduire à un changement sur l'effet d'ombrage. Pourtant un significatif décalage vers le rouge de l'émission par augmentation du diamètre est observé tandis qu'un faible décalage est obtenu entre les résultats avec espacement entre fils de 72 nm et de 54 nm, ce qui est cohérent avec une influence de l'effet d'ombrage observable mais légère.

Ainsi, en se basant sur ces deux études, les hypothèses que nous pouvons avancer permettant de justifier l'influence du diamètre sur la variation de l'énergie d'émission s'appuient sur l'évolution de la structure de la zone active ou sur l'évolution du rapport de flux effectif In/Ga. Nous nous proposons dans la suite de ce chapitre d'éclaircir les mécanismes liés à ce phénomène.

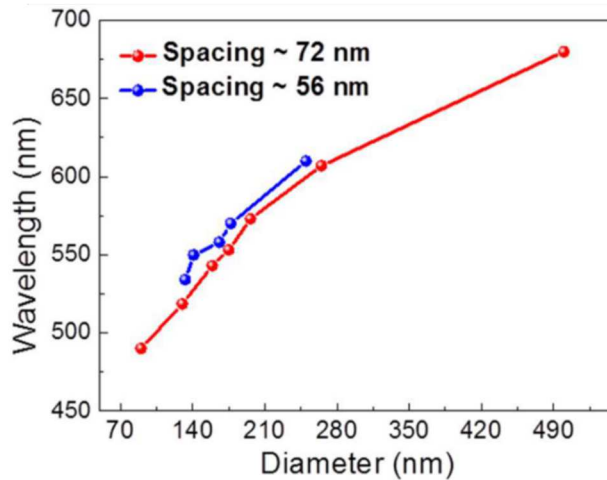


Figure 4-10 : Longueur d'onde d'émission PL de boîtes quantiques InGaN/GaN sur des fils GaN de différents diamètres avec un espacement moyen constant de 56 nm (courbe bleue) et 72 nm (courbe rouge) [22].

4.2.2. Calcul des flux effectifs contribuant à la croissance

Nous nous proposons dans cette partie d'évaluer la variation du rapport des adatoms métalliques incorporés N_{In}/N_{Ga} selon le diamètre des fils. Nous avons établi dans le chapitre 3 que dans une approximation cylindrique les flux effectifs des adatoms métalliques n_m et ceux des adatoms d'azote n_N s'écrivent de la façon suivante :

$$n_m \approx \Phi_m \cdot k_m(T) \left[1 + \frac{4\lambda_m \tan(\theta_m)}{D} \right] \quad \text{Équation 3-1}$$

$$n_N \approx \Phi_N \cdot k_N(T) \quad \text{Équation 3-2}$$

avec Φ_m et Φ_N les flux nominaux, D le diamètre du fil, λ_m la longueur de diffusion des flux d'adatoms métalliques, θ_m l'angle d'incidence du flux métallique et $k_m(T)$ et $k_N(T)$ des grandeurs tenant compte de la désorption thermique des adatoms. Les indices m et N réfèrent à l'espèce métallique considérée et à l'azote respectivement.

Dans la mesure où l'efficacité d'incorporation du Ga et de l'In ne sont pas identiques, l'évaluation seule des rapports de flux effectifs In/Ga n'est pas suffisante pour interpréter la variation d'incorporation d'In selon le diamètre des fils (cf Partie 2.3.4). Lorsque la croissance est limitée par l'azote, il y a alors accumulation de métal et l'incorporation d'In dépend de la différence entre les flux effectifs de N et de Ga. Il faudra alors distinguer deux cas : les croissances riche-N, pour lesquelles $(n_{Ga} + n_{In}) < n_N$, et les croissances riche-métal, pour lesquelles $(n_{Ga} + n_{In}) > n_N$ (Figure 4-11).

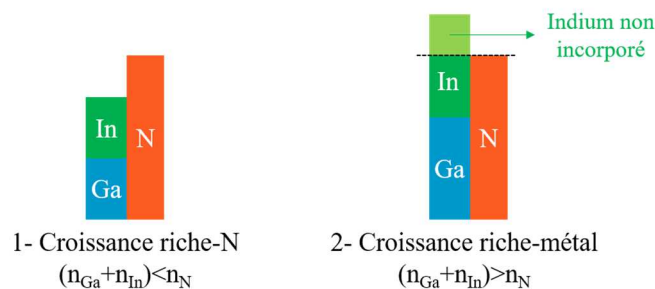


Figure 4-11 : Schématisation des rapports des flux effectifs dans les conditions riche-N et riche-métal.

Par la suite, nous évaluerons le rapport de flux incorporés N_{In}/N_{Ga} en tenant compte des conditions de croissance riche-N et riche-métal. La composition x de l'alliage $In_xGa_{1-x}N$ formé s'écrit de la façon suivante :

$$x = \frac{\frac{N_{In}}{N_{Ga}}}{1 + \frac{N_{In}}{N_{Ga}}} \quad \text{Équation 4-1}$$

4.2.2.1. Croissance riche-N : $(n_{Ga}+n_{In}) < n_N$

Dans le cas de la croissance riche-N, les adatoms métalliques arrivant au sommet des fils peuvent contribuer à la croissance par chemisorption, se désorber ou encore diffuser vers les flancs des fils. Nous négligerons la rétrodiffusion depuis le sommet vers les flancs des fils, car la barrière de diffusion du plan c vers le plan m la rend défavorable devant la chemisorption. Les flux effectifs d'adatoms métalliques n_m au sommet des fils, tenant compte de la désorption thermique, sont donc approximativement égaux aux flux d'adatoms métalliques incorporés N_m . Le rapport des flux d'adatoms métalliques incorporés y en fonction du diamètre D devient alors :

$$y(D) = \frac{N_{In}}{N_{Ga}} \approx \frac{n_{In}}{n_{Ga}} \approx \frac{\Phi_{In} k_{In}(T)}{\Phi_{Ga} k_{Ga}(T)} \times \frac{D + \overbrace{4\lambda_{In}\tan(\theta_{In})}^b}{D + \underbrace{4\lambda_{Ga}\tan(\theta_{Ga})}_c}$$

$$y(D) = a_1 \frac{D + b}{D + c}$$

Équation 4-2

La dérivée de y selon D nous donne la relation suivante :

$$\frac{dy}{dD} = a_1 \frac{(c - b)}{(D + c)^2} \quad \text{Équation 4-3}$$

Sachant que les constantes a_1 , b et c sont positives et que le diamètre D est toujours positif, la dérivée Dy/dD est positive quand $c > b$, soit $\lambda_{Ga}\tan(\theta_{Ga}) > \lambda_{In}\tan(\theta_{In})$. Nous avons donc :

$$\frac{dy}{dD} > 0 \text{ si } \frac{\lambda_{Ga}\tan(\theta_{Ga})}{\lambda_{In}\tan(\theta_{In})} > 1 \quad \text{Équation 4-4}$$

Il existe ici une condition sur les paramètres pour connaître l'évolution de la composition de l'InGaN selon le diamètre. Nous verrons dans la Partie 4.2.2.4 comment ces paramètres jouent sur l'évolution obtenue.

4.2.2.2. Croissance riche-métal : $(n_{Ga}+n_{In}) > n_N$

La croissance riche-métal est la plus couramment employée dans ce travail de thèse. Dans ce cas-ci, l'approximation précédente spécifiant que $N_{In}/N_{Ga} \approx n_{In}/n_{Ga}$ n'est plus acceptable car il y a accumulation de métal au sommet des fils. Sachant que les adatoms de Ga s'incorporent préférentiellement, nous supposons que le flux de Ga incorporé correspond au flux effectif de Ga mais que le flux d'In incorporé correspond à la différence entre le flux effectif d'azote et le flux effectif de Ga. Notons que si le flux effectif de Ga est supérieur au flux effectif d'azote, alors il y a formation de

GaN et N_{In} vaut 0. Or, comme nous l'avons dans le chapitre 3, le flux effectif de Ga dépend du diamètre. Il existe donc un diamètre critique D_c tel que $n_{Ga}=n_N$. Nous avons donc l'approximation suivante :

$$\begin{cases} \frac{N_{In}}{N_{Ga}} \approx \frac{n_N - n_{Ga}}{n_{Ga}}, \text{ si } D > D_c \\ \frac{N_{In}}{N_{Ga}} \approx 0, \text{ si } D < D_c \end{cases}$$

$$\text{Avec } D_c = \frac{\Phi_{Ga}k_{Ga}(T) \times 4\lambda_{Ga}\tan(\theta_{Ga})}{\Phi_Nk_N(T) - \Phi_{Ga}k_{Ga}(T)} \quad (\text{cf Partie 3.1.2.1}) \quad \text{Équation 4-5}$$

Dans le cas où $n_N - n_{Ga} > 0$, le rapport des flux d'adatoms métalliques incorporés devient alors :

$$y(D > D_c) = \frac{N_{In}}{N_{Ga}} \approx \frac{\Phi_Nk_N(T) - \Phi_{Ga}k_{Ga}(T) \left(1 + \frac{4\lambda_{Ga}\tan(\theta_{Ga})}{D}\right)}{\Phi_{Ga}k_{Ga}(T) \left(1 + \frac{4\lambda_{Ga}\tan(\theta_{Ga})}{D}\right)}$$

$$y(D > D_c) \approx \frac{\Phi_N}{\Phi_{Ga}} \cdot \frac{k_N(T)}{k_{Ga}(T)} \times \frac{D}{D + \underbrace{4\lambda_{Ga}\tan(\theta_{Ga})}_c} - 1$$

$$y(D > D_c) \approx a_2 \frac{D}{D+c} - 1$$

$$y(D < D_c) \approx 0$$

Équation 4-6

La dérivée de y selon D (pour $D > D_c$) nous donne la relation suivante :

$$\frac{dy}{dD} \Big|_{D > D_c} = \frac{a_2 c}{(D+c)^2} > 0 \quad \text{Équation 4-7}$$

Comme a_2 et c sont des grandeurs positives, la dérivée de $y(D)$ est strictement positive et la fonction $y(D)$ est strictement croissante. Nous pouvons en conclure que dans des conditions riche-métal, le rapport N_{In}/N_{Ga} augmente avec le diamètre D , sans conditions sur le rapport des longueurs de diffusion du Ga et de l'In.

4.2.2.3. Stœchiométrie

Le rapport n_m/n_N varie avec le diamètre des fils, comme nous l'avons vu dans le cas du GaN dans le chapitre 3. Ceci signifie que selon les conditions de croissance, il existe un diamètre D° tel que les flux effectifs d'azote et de métal sont à la stœchiométrie au sommet du fil. Il s'agit du point de rencontre entre les modèles précédemment établis en conditions riche-Ga et riche-N. Nous avons donc la condition suivante :

$$\text{Si } n_{Ga}(D^\circ) + n_{In}(D^\circ) = n_N(D^\circ), \text{ alors } \frac{N_{In}}{N_{Ga}}(D^\circ) \Big|_{\text{modèle riche-N}} = \frac{N_{In}}{N_{Ga}}(D^\circ) \Big|_{\text{modèle riche-Ga}}$$

On obtient alors :

$$\frac{N_{In}}{N_{Ga}}(D^\circ) = a_2 \frac{D^\circ}{D^\circ + c} - 1 = a_1 \frac{D^\circ + b}{D^\circ + c}$$

$$D^\circ = \frac{a_1 b + c}{a_2 - a_1 - 1}$$

$$\text{soit } D^\circ = \frac{\Phi_{In} k_{In}(T) \times 4\lambda_{In} \tan(\theta_{In}) + \Phi_{Ga} k_{Ga}(T) \times 4\lambda_{Ga} \tan(\theta_{Ga})}{\Phi_N k_N(T) - \Phi_{In} k_{In}(T) - \Phi_{Ga} k_{Ga}(T)}$$
Équation 4-8

Pour $D > D^\circ$, le rapport de flux effectifs n_m/n_N au sommet du fil est inférieur à 1 et les conditions sont riche-N. Réciproquement, pour $D < D^\circ$ les conditions sont riche-Ga.

Afin de déterminer le type de modèle, les applications numériques devront donc tenir compte des diamètres critiques D° et D_c de la manière suivante :

- Pour $D^\circ < D$: $n_{Ga} + n_{In} < n_N$, les conditions de croissance sont riche-N.
- Pour $D_c < D < D^\circ$: $n_{Ga} + n_{In} > n_N$, les conditions de croissance sont riche-métal.
- Pour $D < D_c$: $n_{Ga} > n_N$, les conditions de croissance sont riche-métal sans incorporation d'In ($y=0$).

4.2.2.4. Applications numériques

Afin d'évaluer les rapports N_{In}/N_{Ga} en conditions riche-N et riche-métal, nous avons inséré dans les précédentes équations les différents paramètres intervenant dans la croissance de l'InGaN. Les valeurs des angles θ_{In} et θ_{Ga} fluctuent entre 0° et 45° selon le bâti MBE, nous prendrons ici $\theta_{In} = \theta_{Ga} = 30^\circ$ correspondant au bâti MBE utilisé lors de ma thèse. Concernant les paramètres physiques λ_{Ga} , λ_{In} , k_{Ga} et k_{In} , nous prenons comme référence les valeurs calculées par H. Sekiguchi et al [21]. Sachant que les températures de croissance de l'InGaN sont proches de celles utilisées dans cette étude, à savoir environ 650°C , la constante de désorption k_{In} est prise égale à $1 - P_{des}$, avec P_{des} la probabilité de désorption des adatoms In mentionnée dans l'étude. Il est également supposé qu'à ces températures de croissance, la désorption des adatoms Ga est négligeable, nous prendrons donc $k_{Ga} = 1$. La constante de désorption de l'azote k_N est en revanche plus difficile à estimer. Nous avons choisi ici de négliger la désorption des adatoms N et de prendre $k_N = 1$. Rappelons cependant que la perte d'azote actif est observable lors de la croissance riche-métal de sections d'InGaN élargies, ce qui implique d'avoir $k_N < 1$ dans ces conditions [129]. Les grandeurs utilisées pour tracer l'évolution de N_{In}/N_{Ga} en fonction du diamètre des nanofils sont résumées dans le Tableau 4-1. Nous verrons par la suite comment la modification de ces paramètres impacte les résultats.

$\theta_{In} (^\circ)$	$\theta_{Ga} (^\circ)$	$\lambda_{Ga} \text{ (nm)}$	$\lambda_{In} \text{ (nm)}$	k_{Ga}	k_{In}	k_N
30	30	1200	120	1	0.085	1

Tableau 4-1 : Paramètres physiques utilisés pour le calcul du rapport N_{In}/N_{Ga} [21].

Afin de prendre en compte la dépendance du rapport métal/N vis-à-vis du diamètre nous calculerons les diamètres critiques D° et D_c , permettant de déterminer le type de modèle, à savoir riche-N, riche-métal ou croissance de GaN. En pratique, lorsque les conditions de croissance sont proches de la stœchiométrie, il est difficile de savoir si la croissance se déroule dans des conditions légèrement riche-N ou légèrement riche-métal.

▪ Flux nominaux en conditions riche-N : $(\Phi_{In}+\Phi_{Ga}) < \Phi_N$

La première application numérique est réalisée suivant des conditions de croissance riche-N, avec $(\Phi_{In}+\Phi_{Ga})/\Phi_N = 0,35$. Les paramètres physiques utilisés sont ceux détaillés dans le Tableau 4-1. La Figure 4-12 représente les évolutions obtenues du rapport de flux incorporés N_{In}/N_{Ga} et de la composition x en fonction du diamètre, pour des rapports de flux nominaux Φ_{In}/Φ_{Ga} de 0,1, 0,5, 1, 5 et 10. Nous avons ensuite calculé le diamètre critique D° tel que $n_{Ga}+n_{In}=n_N$, afin de tracer les évolutions uniquement dans le domaine de validité du modèle riche-N, i.e. $D > D^\circ$. Notons que contrairement au cas de la croissance riche-métal, le rapport $(\Phi_{In}+\Phi_{Ga})/\Phi_N$ n'intervient pas sur le calcul de la teneur en In de l'InGaN dans le cas riche-N. En revanche le rapport $(\Phi_{In}+\Phi_{Ga})/\Phi_N$ intervient dans le calcul de D° et joue donc sur la plage de validité du modèle.

L'analyse numérique révèle que pour les conditions riche-N, le rapport N_{In}/N_{Ga} augmente d'autant plus avec le diamètre que le rapport des flux nominaux Φ_{In}/Φ_{Ga} est grand. Pour maximiser l'écart de composition entre les petits et les larges fils, il est donc recommandé de maximiser le rapport Φ_{In}/Φ_{Ga} . Cependant, sachant qu'en réalité le diamètre des fils sera compris entre 100 nm et 1 μ m et que le diamètre critique D° diminue d'autant plus la plage d'analyse, cette variation de composition est limitée. Par exemple, avec un rapport de flux nominaux $\Phi_{In}/\Phi_{Ga}=5$, les teneurs en In au diamètre critique D° et à $D=1000$ nm sont $x(D=D^\circ=183 \text{ nm})=6,2\%$ et $x(D=1000 \text{ nm})=12,6\%$, soit une variation maximale de 6,4% en In sur la plage de conditions riche-N. Notons que la teneur en In est faible, nous supposons qu'il y a une surestimation du flux de Ga ou une sous-estimation de celui d'In au travers des paramètres physiques λ_{Ga} , λ_{In} , k_{Ga} et k_{In} choisis. De plus, sachant que ces grandeurs sont sensibles à la température de croissance, ces paramètres peuvent en réalité varier d'une croissance à l'autre.

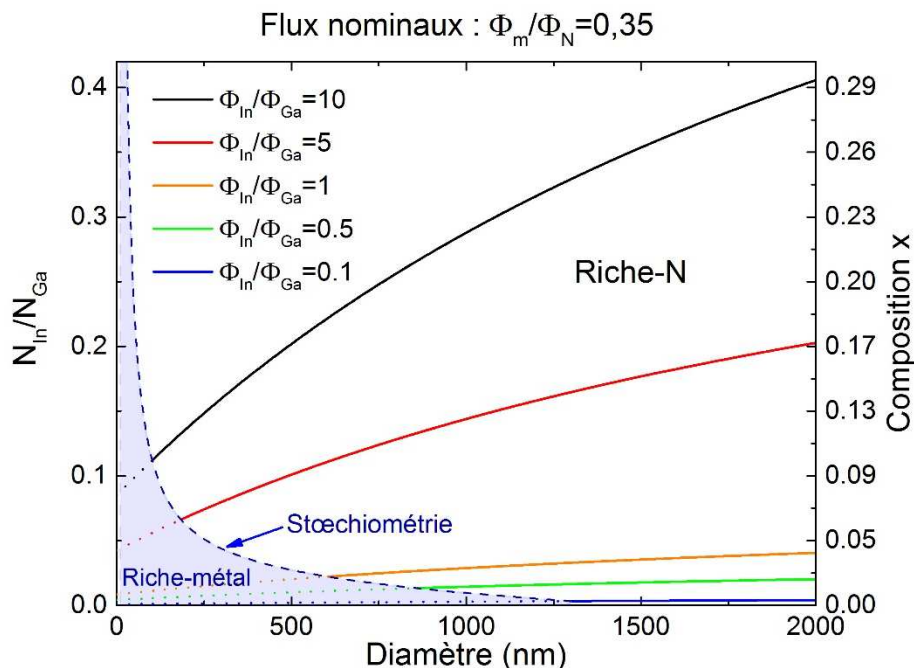


Figure 4-12 : Evolution du rapport de flux incorporés N_{In}/N_{Ga} et de la composition x en fonction du diamètre des fils, pour des rapports de flux nominaux Φ_{In}/Φ_{Ga} de 0,1, 0,5, 1, 5 et 10. La courbe en pointillée bleue correspond à l'évolution $N_{In}/N_{Ga}=f(D^\circ)$, soit les conditions de stoechiométrie en fonction du diamètre pour $\Phi_m/\Phi_N=0,35$. La zone bleutée correspond à des conditions riche-métal, i.e. $D < D^\circ$, soit des conditions extérieures au domaine de validité du modèle riche-N.

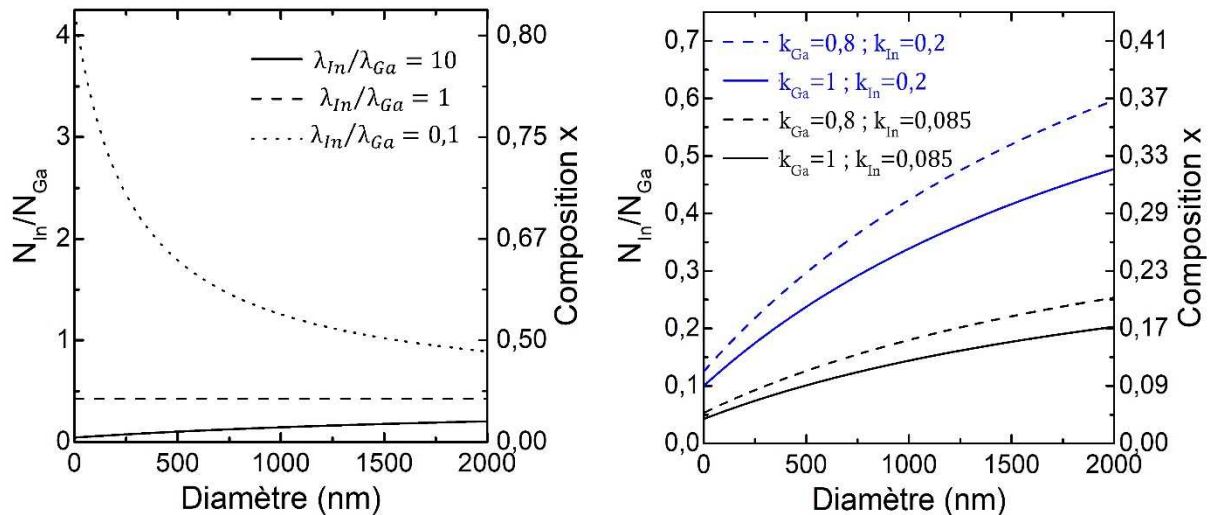


Figure 4-13 : (gauche) Influence du rapport de longueur de diffusion $\lambda_{In}/\lambda_{Ga}$ et (droite) influence des constantes de désorption k_{In} et k_{Ga} sur la composition de l'InGaN selon le diamètre des fils, d'après le modèle théorique établi dans le cas de la croissance riche-N. Le rapport des flux métalliques nominaux Φ_{In}/Φ_{Ga} est pris égal à 5.

Afin d'évaluer l'influence des paramètres λ_{Ga} , λ_{In} , k_{Ga} et k_{In} , nous avons calculé l'évolution du rapport N_{In}/N_{Ga} avec une variation de ces paramètres en prenant $\Phi_{In}/\Phi_{Ga}=5$ et $\Phi_m/\Phi_N=0,35$ (Figure 4-13). Afin de simplifier l'analyse, focalisée sur une évolution qualitative, nous n'avons pas représenté les diamètres critiques. Nous pouvons constater que la composition x de l'InGaN augmente avec le diamètre uniquement si $\lambda_{Ga} > \lambda_{In}$. Or nos résultats expérimentaux (cf partie 4.2.3.1) et ceux de la littérature [21], [22] montrent bien une augmentation de la teneur en In en fonction du diamètre. Nous pouvons donc en déduire que la longueur de diffusion du Ga est supérieure à celle de l'In, ce qui est en accord avec l'analyse de Sekiguchi et al. [21]. D'autre part, l'augmentation de la constante de désorption de l'In k_{In} , i.e. la diminution de la probabilité de désorption de l'In, mène à une augmentation de la teneur en In ainsi qu'à une augmentation de l'écart de composition entre fils de petits et grands diamètres. A l'inverse, cette tendance est obtenue par diminution de la constante de désorption k_{Ga} , i.e. en augmentant la probabilité de désorption du Ga.

- Flux nominaux en conditions riche-métal : $(\Phi_{In} + \Phi_{Ga}) > \Phi_N$

Pour les conditions riche-métal, nous tiendrons compte du diamètre critique D_c en-dessous duquel $n_{Ga} > n_N$. Ceci signifie qu'il y a suffisamment de Ga pour épitaxier du GaN sans incorporation d'In, donc $x=0$. Au-dessus de ce diamètre, $n_{Ga} < n_N$, il y a incorporation d'In et $x > 0$. Les évolutions obtenues du rapport de flux incorporés N_{In}/N_{Ga} et de la composition x en fonction du diamètre, pour des rapports de flux nominaux Φ_{In}/Φ_{Ga} de 0,1, 0,5, 1, 5 et 10 et $\Phi_m/\Phi_N=1,2$ sont représentées en Figure 4-14. Nous pouvons constater que pour Φ_{In}/Φ_{Ga} allant de 0,1, à 1, le diamètre D_c est inférieur à 2000 nm et les courbes théoriques se situent dans les valeurs négatives. En réalité la composition reste constante à $x=0$ lorsque $D < D_c$. Pour $\Phi_{In}/\Phi_{Ga}=5$ et pour $\Phi_{In}/\Phi_{Ga}=10$, D_c vaut respectivement 692 nm et 339 nm. Pour ces deux courbes, l'évolution est significative lorsque $D > D_c$. Ce diamètre critique varie selon les rapports de flux $\Phi_{m\acute{e}tal}/\Phi_N$ et Φ_{In}/Φ_{Ga} ainsi que selon les constantes de désorption. Cependant, la Figure 4-14 ne tient pas compte de la transition vers les conditions riche-N. La Figure 4-15 représente quant à elle les évolutions de N_{In}/N_{Ga} et x en fonction du diamètre pour $\Phi_{In}/\Phi_{Ga}=5$ et $\Phi_{In}/\Phi_{Ga}=10$, sur des intervalles correspondant à la réalité physique et tenant compte de la transition riche-métal à riche-N. Nous pouvons

constater que la variation de composition est moins prononcée lorsque la croissance bascule en conditions riche-N.

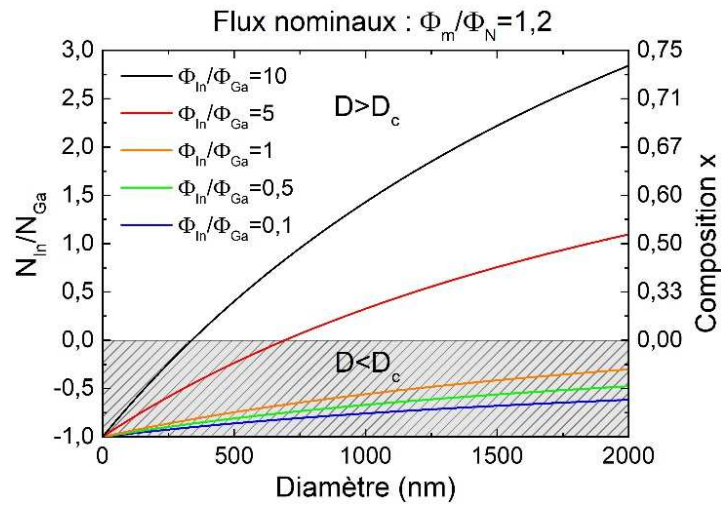


Figure 4-14 : Evolution théorique du rapport de flux incorporés N_{In}/N_{Ga} et de la composition x en fonction du diamètre, pour des rapports de flux nominaux Φ_m/Φ_N de 0,1, 0,5, 1, 5 et 10 et avec $\Phi_m/\Phi_N=1,2$. La zone grisée correspond au domaine pour lequel $D < D_c$, le modèle riche-métal n'est pas valide dans cette zone et la composition x vaut 0. Le diamètre critique D^o n'est ici pas pris en compte.

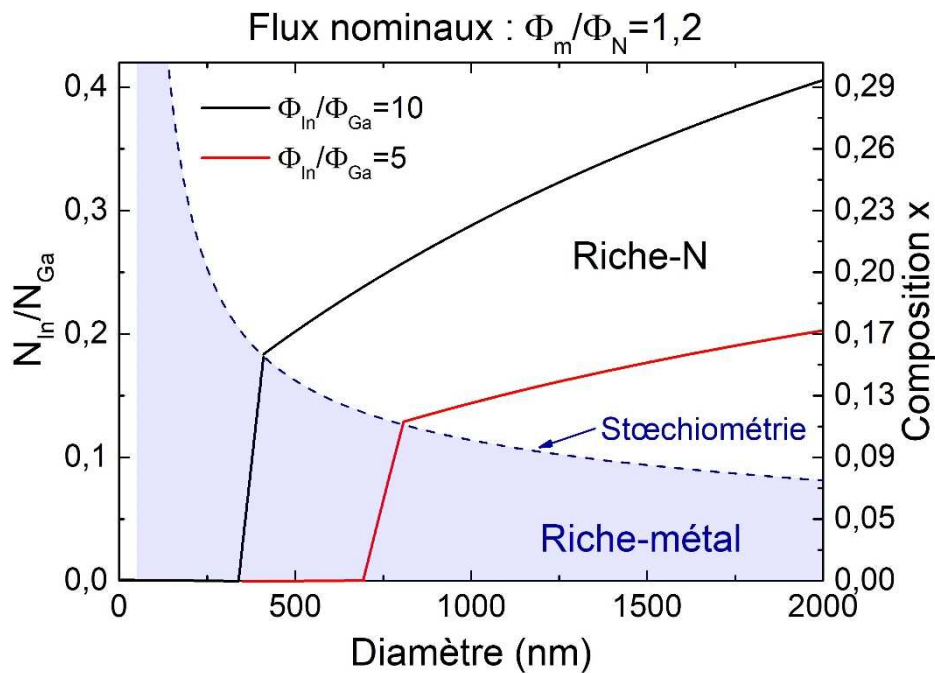


Figure 4-15 : Evolution théorique du rapport de flux incorporés N_{In}/N_{Ga} et de la composition x en fonction du diamètre, pour des rapports de flux nominaux Φ_m/Φ_N de 5 et 10 et avec $\Phi_m/\Phi_N=1,2$. La courbe en pointillés bleus correspond à l'évolution $N_{In}/N_{Ga}=f(D^o)$, soit les conditions de stœchiométrie en fonction du diamètre pour $\Phi_m/\Phi_N=1,2$. La zone bleutée correspond aux conditions riche-métal, i.e. $D < D^o$, et la zone blanche aux conditions riche-N, i.e. $D > D^o$.

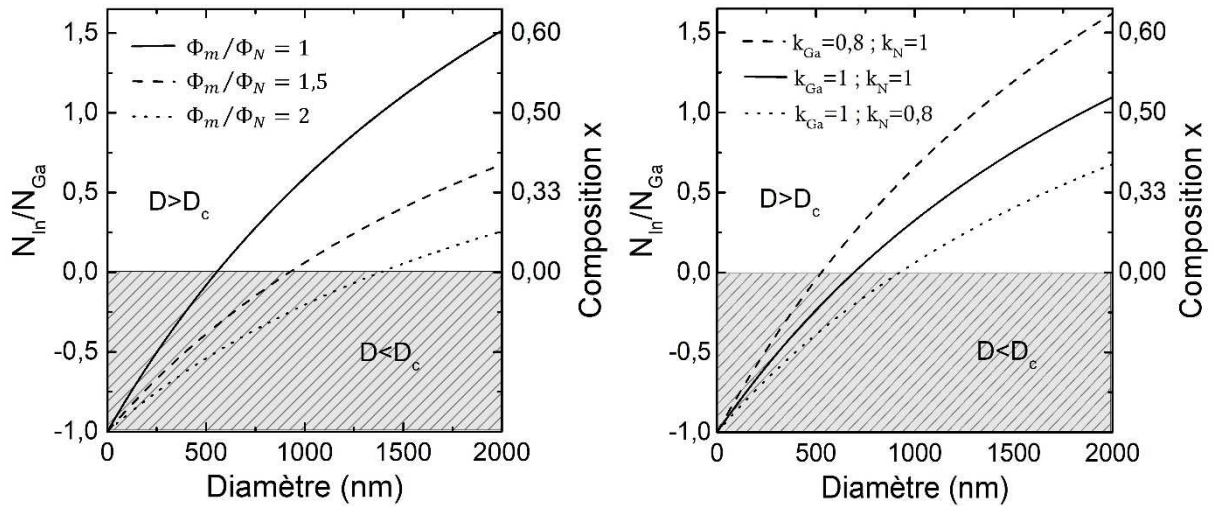


Figure 4-16 : (gauche) Influence du rapport de flux nominaux Φ_m/Φ_N et (droite) influence des constantes de désorption k_N et k_{Ga} sur la composition de l'InGaN selon le diamètre des fils d'après le modèle théorique établi dans le cas de la croissance riche-métal. Le rapport des flux métalliques nominaux Φ_{In}/Φ_{Ga} est pris égal à 5.

L'influence des rapports de flux Φ_m/Φ_N et des constantes de désorption pour un rapport $\Phi_{In}/\Phi_{Ga}=5$ est représentée en Figure 4-16. Nous pouvons constater que l'augmentation des flux métalliques mène à une diminution de la teneur en In et à l'augmentation du diamètre critique D_c . Les constantes de désorption k_{Ga} et k_N influencent quant à elles directement les flux effectifs n_{Ga} et n_N . Il apparaît que l'augmentation du rapport k_{Ga}/k_N , et donc de n_{Ga}/n_N , diminue la teneur en In. Contrairement au cas de croissance riche-N, il n'y a ici pas d'influence du rapport de longueur de diffusion $\lambda_{Ga}/\lambda_{In}$.

Finalement, il apparaît dans tous les cas de figure, riche-N comme riche-Ga, que minimiser le flux effectif de Ga permet non seulement d'incorporer plus d'In mais également d'augmenter la plage de composition x selon le diamètre des fils. En revanche, ce modèle ne tient pas compte de tous les phénomènes rencontrés lors de la croissance de l'alliage InGaN, en particulier de l'effet d'ombrage et de la stabilité thermique de l'InGaN. Nous verrons ainsi dans la partie suivante, dédiée à l'observation expérimentale, que d'autres facteurs peuvent interférer en maximisant ou minimisant l'effet du diamètre sur l'émission de l'InGaN.

4.2.3. Observations expérimentales et discussions

Afin de s'affranchir de l'influence du diamètre des fils sur la structure de la zone active comme c'est le cas avec les puits quantiques présentés dans les études de H. Sekiguchi et al et Y-H Ra et al [21], [22], nous étudierons dans cette partie uniquement des InGaN épais. Nous nous baserons sur des résultats de photoluminescence, cathodoluminescence et électroluminescence, mettant en avant l'effet des dimensions des fils GaN sur l'émission de l'InGaN. L'observation d'une évolution précise en cathodoluminescence est difficile car la variabilité d'énergie d'émission fil à fil est non négligeable devant la variation d'énergie d'émission due à l'évolution du diamètre des fils. L'étude par CL nécessite donc une étude statistique pour chaque diamètre de fil. La PL et l'EL sont des méthodes permettant de mesurer un grand ensemble de fils, l'étude statistique n'est donc pas nécessaire.

4.2.3.1. Effets du diamètre et de la température de croissance

Les modèles théoriques précédemment établis, basés sur les différences de diffusion et d'efficacité d'incorporation des adatoms Ga et In, mettent en avant une variation des rapports de flux effectifs In/Ga selon le diamètre des fils. Ces modèles permettent ainsi d'expliquer l'origine de la variation de composition des InGaN selon le diamètre des fils GaN. Cependant, il existe d'autres facteurs impactant la teneur en In des alliages InGaN, telles la stabilité thermique de l'InGaN (cf Partie 2.3.4) et la sensibilité à l'état de contrainte du matériau (cf Partie 4.1.1). Nous avons ainsi pu constater que selon les conditions de croissance, certains échantillons ne présentent pas ou peu d'effet du diamètre sur l'émission PL ou CL.

En comparant plusieurs séries d'échantillons crûs avec les mêmes rapports de flux nominaux mais avec des températures de croissance différentes, nous avons pu constater que la variation de la longueur d'onde d'émission était plus faible sur les échantillons crûs à plus haute température. En particulier, la composition de saturation en In diffère selon la température de croissance du fait de la dépendance de la stabilité thermique de l'alliage InGaN vis-à-vis de sa composition. Lorsque la composition de saturation est atteinte, l'émission de l'InGaN est alors constante indépendamment du diamètre. Pour illustrer ce phénomène, nous avons choisi deux échantillons, N2788 et N2790, crûs en conditions riche-métal avec les mêmes rapports de flux $Ga/N=0,35$ et $In/N=0,8$ mais avec des températures de croissance de $700^{\circ}C$ et $730^{\circ}C$ respectivement. Sur ces échantillons, nous comparons l'émission de nanofils de diamètre variant de 200 nm à 330 nm et de période 800 nm afin de limiter les effets d'ombrage. L'évolution de la longueur d'onde d'émission CL en fonction du diamètre des nanofils est représentée en Figure 4-17. Nous pouvons constater que pour les fils de diamètre 200 nm, les deux échantillons présentent une luminescence autour de 504 nm. En revanche, l'évolution de l'émission diffère pour les deux échantillons lorsque le diamètre augmente. L'émission de l'échantillon N2788 crû à $700^{\circ}C$ évolue jusqu'à 540 nm tandis que l'émission de l'échantillon N2790 crû à $730^{\circ}C$ évolue jusqu'à 523 nm pour un diamètre inférieur à 245 nm. La différence de pente peut se justifier par une augmentation de la désorption des adatoms In lorsque la température augmente. Ceci mène à une diminution du rapport de flux effectifs n_{In}/n_{Ga} et ainsi une diminution de la longueur d'onde d'émission. Pour des diamètres supérieurs à 245 nm, dans les deux cas la longueur d'onde reste constante indépendamment du diamètre. La gamme de variation de longueur d'onde est donc plus faible sur l'échantillon crû à $730^{\circ}C$, à savoir $\Delta\lambda=20$ nm contre $\Delta\lambda=37$ nm pour celui crû à $700^{\circ}C$. L'effet de la température sur la composition de saturation observée ici indique que cette saturation est liée à la stabilité thermique de l'alliage. Afin de maximiser les écarts d'énergie d'émissions entre les petits et gros fils, il faut ainsi s'assurer que la température de croissance est suffisamment basse pour qu'il n'y ait pas de saturation en composition sur les fils ayant les plus gros diamètres.

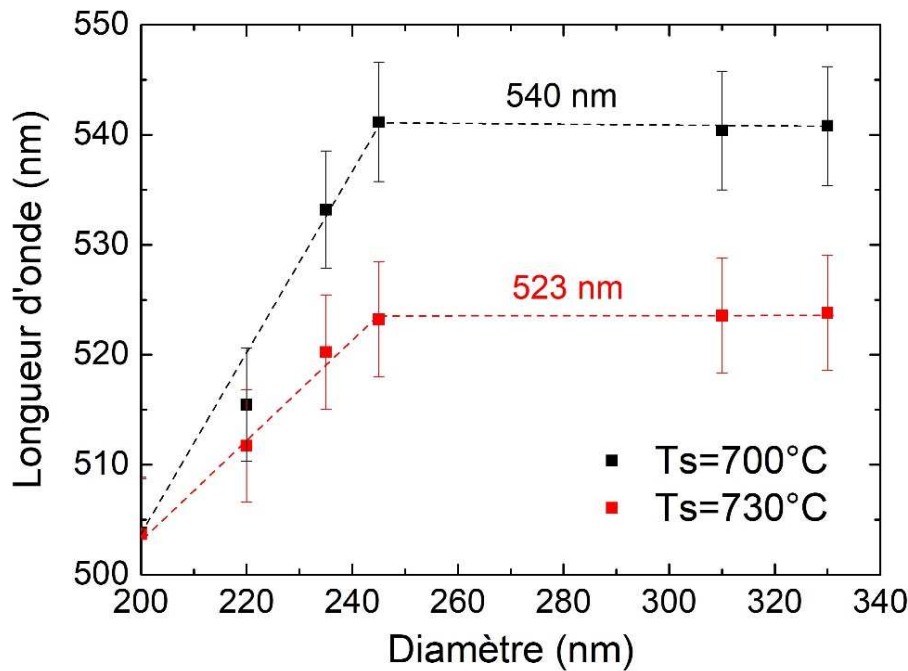


Figure 4-17 : Evolution de l'émission CL à température ambiante en fonction du diamètre des fils des échantillons N2788 et N2790 crûs à une température de substrat T_s de 700°C et 730°C respectivement. Les rapports de flux sont identiques pour les deux échantillons et sont fixés tels que $\text{Ga}/\text{N}=0,35$ et $\text{In}/\text{N}=0,8$. La période des fils est de 800 nm .

Les données expérimentales concernant l'évolution de la composition en InGaN selon le diamètre des fils sont en revanche trop peu nombreuses pour permettre de corrélérer avec les modèles théoriques. L'étude nécessite donc des variations sur une plus grande plage de diamètre et sans saturation par la température afin d'extraire de façon quantitative les grandeurs physiques utilisées dans le modèle théorique précédemment établi, à savoir λ_{Ga} , λ_{In} , k_{Ga} , k_{In} et k_{N} .

4.2.3.2. Effet d'ombrage

L'effet d'ombrage est à prendre en considération dès que les fils sont suffisamment rapprochés pour partiellement ombrager les flux atomiques incidents, ce qui diminue la contribution des flux diffusifs. L'étude de H. Sekiguchi et al. [21] a montré qu'il n'y avait pas de variation d'énergie d'émission en fonction de la distance entre fils dès que celle-ci est supérieure à $1\ \mu\text{m}$. Au-delà de $1\ \mu\text{m}$ d'espacement, les fils peuvent donc raisonnablement être considérés comme isolés. En pratique, la réalisation de micro-LEDs efficaces nécessite de maximiser la densité de fils et d'être ainsi confronté aux effets d'ombrage.

Rappelons que pour les températures de croissance d'InGaN de composition proche de 20-35%, autour de $600\text{-}700^\circ\text{C}$, les longueurs de diffusion des adatoms Ga et In sont respectivement d'environ $1,2\ \mu\text{m}$ et $120\ \text{nm}$ [21]. Le flux diffusif de Ga est donc le premier à être impacté par l'ombrage lorsque l'espacement entre fils diminue. Ainsi, tant que le flux d'In contribuant à la croissance n'est pas ombragé, l'effet d'ombrage diminue n_{Ga} et donc N_{Ga} , ce qui augmente d'autant plus le rapport $N_{\text{In}}/N_{\text{Ga}}$ et donc la teneur en In de l'InGaN. En revanche, dès que l'ombrage affecte également le flux diffusif d'In, les deux flux métalliques sont affectés identiquement et il n'y a plus de variation du rapport $N_{\text{In}}/N_{\text{Ga}}$ par effet d'ombrage. En pratique, l'effet d'ombrage sur le flux d'In nécessite des fils très rapprochés, à savoir un espacement inférieur à $70\ \text{nm}$ pour un flux d'In d'incidence 30° et une longueur de diffusion

de 120 nm. Nous ne l'observons donc pas ici sur des structures droites. Nous verrons en revanche dans la partie 4.2.3.3 qu'il est possible d'ombrager le flux d'In par modification de la morphologie des fils.

Afin d'illustrer l'effet d'ombrage sur l'émission de l'InGaN, reprenons les exemples des échantillons N2788 et N2790 décrits précédemment dans la Partie 4.2.3.1. Nous pouvons comparer les zones A03, A07 et A11 pour lesquelles les fils ont une période de 400 nm, 600 nm et 800 nm respectivement et une ouverture de masque identique. Le diamètre réel des fils varie entre ces trois zones malgré la réalisation d'une ouverture de masque identique car la croissance latérale lors de l'épitaxie MOCVD des fils GaN est très sensible à la densité de fils. Nous devons donc tenir compte de la variation de diamètre de ces fils. La longueur d'onde d'émission de ces fils est tracée en fonction de leur diamètre sur la Figure 4-18. Pour les deux échantillons, les longueurs d'onde d'émission sont inférieures aux longueurs d'onde associées à la saturation de composition en In présentés en Figure 4-17. Ceci nous confirme que la composition des fils InGaN présentés ici est bien contrôlée par le rapport des flux effectifs au sommet des fils et non par la température. Nous pouvons constater que l'évolution est l'inverse de celle observée dans l'étude réalisée sur des fils de période constante de 800 nm (Figure 4-17). Nous avons en effet un décalage de l'émission vers le rouge lorsque la période des fils diminue, c'est-à-dire lorsque l'ombrage des flux augmente, malgré la diminution de diamètre. Dans cette étude, l'impact de l'effet d'ombrage est donc prédominant devant la variation de diamètre des fils.

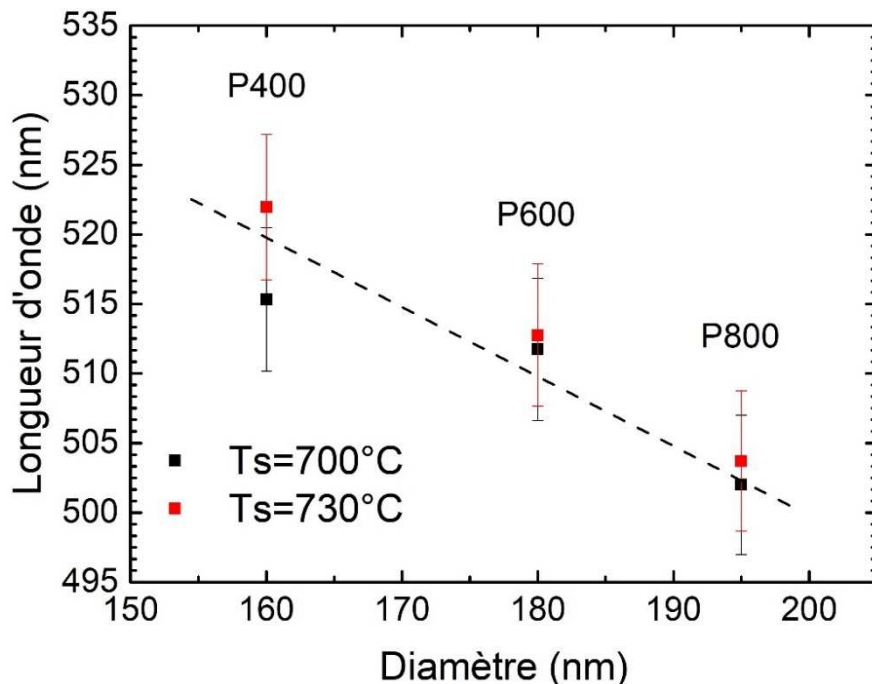


Figure 4-18 : Evolution de la longueur d'onde d'émission CL de nanofils de période 400 nm, 600 nm et 800 nm en fonction du diamètre de ces fils sur les échantillons N2788 ($T_s=700^\circ\text{C}$) et N2790 ($T_s=730^\circ\text{C}$).

Nous pouvons également remarquer que l'émission des échantillons N2788 et N2790 est très similaire malgré une différence de température de croissance de 30°C . Ceci suggère que la variation de désorption thermique de l'In n'affecte pas la composition de l'InGaN. Comme les diamètres sont ici très petits, il est possible que les flux effectifs au sommet des fils soient en conditions riche-métal. Dans ce cas, d'après le modèle théorique établi en conditions riche-métal, le coefficient de désorption de l'In k_{In} n'intervient pas dans le calcul de la composition. La variation observée ici serait alors uniquement due à la diminution du flux effectif de Ga lorsque l'effet d'ombrage augmente. Rappelons que la température

affecte peu la désorption du Ga sur ces gammes de température. Ceci justifie une évolution similaire des deux échantillons malgré la différence de température.

4.2.3.3. Effet de l'élargissement du GaN

Nous avons pu voir dans le chapitre 3 que l'élargissement du GaN affectait la croissance de l'InGaN par création d'effet d'ombrage et de barrière de diffusion, affectant les flux diffusifs de Ga et d'In (voir Figure 3-20). Il est alors attendu d'avoir une contribution à la croissance très modérée, voire inexistante, des flux diffusifs d'adatoms métalliques. Nous avons pu observer sur l'échantillon N3030, pour lequel un InGaN épais est crû sur une section élargie de GaN, que l'émission PL n'est pas parfaitement constante entre les fils de différents diamètres et périodes mais qu'il n'existe plus de corrélation entre l'émission et les dimensions des fils (Figure 4-19). Notons que le diamètre nous intéressant ici correspond au diamètre avant élargissement du fil car la surface de collection se trouve le long du fil sous la zone élargie. Ceci montre bien que le diamètre et la période des fils n'influence pas les rapports de flux effectifs, ni la composition de l'InGaN, lorsque celui-ci est crû sur une section de GaN élargie. La dispersion de longueur d'onde entre fils visible sur cet échantillon n'est en revanche pas claire.

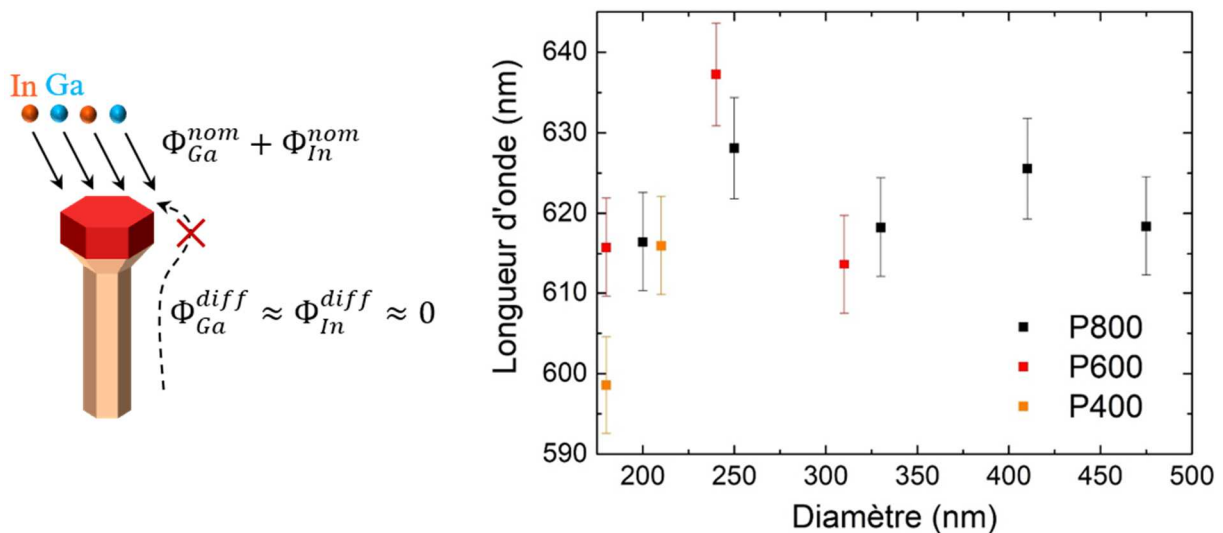


Figure 4-19 : (gauche) Schéma explicatif de l'influence d'une section GaN élargie sur la contribution à la croissance de l'InGaN des différents flux atomiques. (droite) Longueur d'onde d'émission PL de fils de différents diamètres et périodes réalisés sur des InGaN épais crû sur des sections GaN élargies (N3030). Il n'y a pas de corrélation entre l'émission et les dimensions des fils lorsque le GaN élargi ombrage identiquement les flux de Ga et d'In.

4.2.3.4. LEDs et électroluminescence

De même qu'en photoluminescence et cathodoluminescence, l'électroluminescence des LEDs est affectée par les dimensions des fils. Nous avons ainsi réalisé après une unique étape d'épitaxie des sections InGaN dont l'EL varie selon les dimensions des fils. L'échantillon N3290 présenté ici possède deux zones dont les fils ont un diamètre de 190 nm et 250 nm et une période de 300 nm et 400 nm. L'électroluminescence de cet échantillon montre quant à elle une différence de longueur d'onde de 32 nm entre les deux zones. L'effet des dimensions des fils, incluant le diamètre et l'effet d'ombrage, a ainsi permis de générer des LEDs de couleur jaune et orange comme il est visible sur les spectre EL (Figure 4-20b) et sur les images optiques en Figure 4-20c1 et Figure 4-20c2. Notons que l'InGaN est

épitaxié sur des fils de GaN dont le sommet est majoritairement plan c, comme le montre l'image STEM en Figure 4-20a. Par ailleurs, la présence d'un pic unique de luminescence et non de deux pics par échantillons nous indique que s'il y a présence d'un InGaN minoritaire de faible teneur en In et d'orientation semi-polaire, la recombinaison des porteurs n'a pas lieu dans cet InGaN. L'évolution de la luminescence selon le diamètre est donc bien celle d'un InGaN d'orientation [0001].

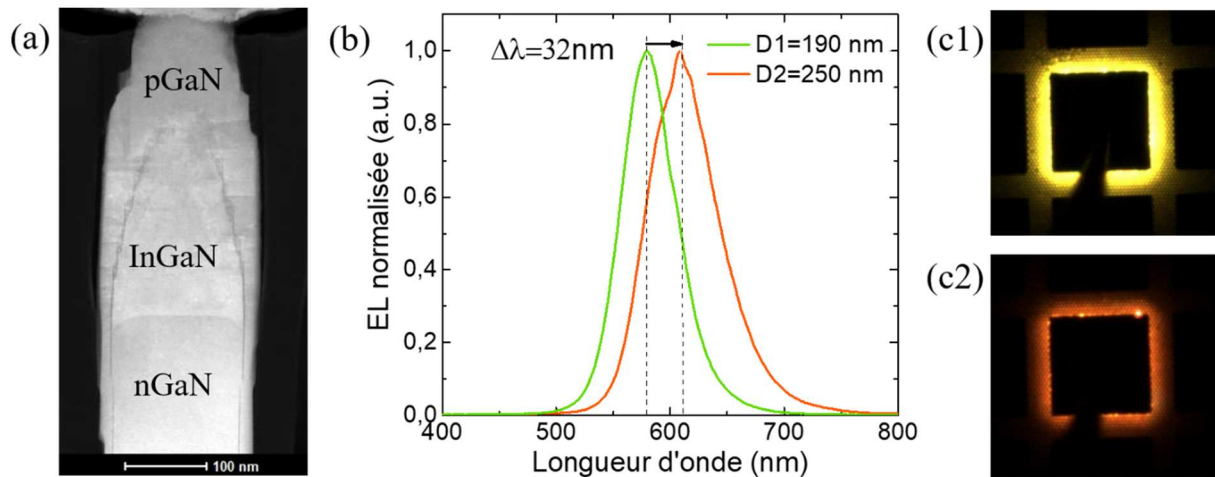


Figure 4-20 : (a) Image STEM-HAADF d'un fil de l'échantillon N3290 de diamètre $D1=190$ nm. (b-c) Spectres d'électroluminescence et images optiques des LEDs associées réalisés sur deux zones de l'échantillon N3290 dont le diamètre des fils est de (c1) $D1=190$ nm et (c2) $D2=250$ nm. L'électrode n'étant pas transparente, l'EL est visible sur les bords de celle-ci.

4.2.3.5. Conclusion

▪ Quels sont les effets des dimensions des fils GaN sur la teneur en In de l'InGaN ?

Nous avons pu constater que les effets impactant les rapports de flux effectifs N_{In}/N_{Ga} sont multiples. En particulier, nous avons identifié trois régimes :

- Effet du diamètre : l'augmentation du diamètre conduit à l'augmentation du rapport N_{In}/N_{Ga} . Nous avons alors un décalage de l'émission vers le rouge lorsque le diamètre augmente. Ceci est issu de la différence de longueur de diffusion entre les adatoms de Ga et d'In, justifiant une variation d'incorporation d'In selon le diamètre dans des conditions riche-N. En revanche, dans des conditions riche-métal, cette variation est influencée par l'incorporation préférentielle du Ga devant l'In.
- Effet d'ombrage : la diminution de l'espacement entre fils diminue le flux diffusif de Ga et par conséquent le rapport N_{In}/N_{Ga} également. Nous avons alors un décalage de l'émission vers le rouge lorsque l'espacement entre fils diminue.
- Suppression des flux diffusifs : la réalisation d'une section élargie de GaN élimine la contribution des flux diffusifs indépendamment de leur longueur de diffusion par effets d'ombrage et par ajout de barrières de diffusion. L'émission est alors indépendante du diamètre et de l'espacement entre fils.

Les modèles établis donnent des tendances en accord avec les résultats expérimentaux et permettent de comprendre les mécanismes menant à la variation de composition selon les dimensions des fils. Cependant, nous n'obtenons pas de bonnes corrélations entre les courbes théoriques et

expérimentales. Ceci se justifie par les nombreuses approximations faites permettant d'établir des modèles simples. En effet, nous avons déjà mentionné le fait que ces modèles sont basés sur les différences de diffusion et d'efficacité d'incorporation des adatoms Ga et In, sans tenir compte des effets de la stabilité thermique de l'InGaN (cf Partie 2.3.4) et la sensibilité à l'état de contrainte du matériau (cf Partie 4.1.1). Le modèle riche-métal suppose de plus que le flux d'In incorporé correspond à la différence entre le flux de Ga et le flux de N incorporés ($N_{in} = N_N - N_{Ga}$) car le Ga s'incorpore préférentiellement devant l'In. En pratique, nous supposons que cette incorporation préférentielle n'est pas absolue et que la quantité d'In incorporée est sous-estimée dans le modèle riche-métal.

Notons également que les résultats expérimentaux sont basés sur des mesures PL et CL soumises au décalage de Stokes. Sachant que l'augmentation du taux d'In conduit à une augmentation des inhomogénéités d'alliages, menant à un décalage vers le rouge, le taux d'In incorporé dans les fils de plus grand diamètre est surestimé. Il faudrait donc réaliser des mesures EDX pour améliorer la précision de détermination de la teneur en In en fonction des dimensions des fils.

- Comment maximiser l'écart de longueur d'onde entre les différents fils GaN ?

Dans le but de maximiser l'écart de longueur d'onde entre deux zones de l'échantillon, la température doit être ajustée pour ne pas donner de saturation en composition sur les fils de plus gros diamètre, i.e. sur les fils à plus forte teneur en In. La première zone doit contenir des petits fils espacés pour minimiser la longueur d'onde d'émission, tandis que la deuxième zone doit contenir des fils larges et rapprochés pour maximiser la longueur d'onde d'émission. Notons également que lorsque la température est ajustée pour la réalisation d'InGaN à forte teneur en In, cette même température est plus faible que la température de croissance optimale de l'InGaN à plus faible teneur en In. La qualité optique de ce dernier ne sera donc pas optimale.

Enfin, rappelons que le diamètre des fils influence également les structures à base de puits quantiques InGaN/GaN épitaxiées sur des fils de GaN pyramidaux, comme le suggèrent les résultats de Y-H Ra et al [22]. En particulier, les épaisseurs des puits et des barrières, ainsi que les proportions de surfaces semi-polaires et d'orientation [0001] peuvent varier avec le diamètre. Dans la mesure où notre étude a été réalisée sur des sections d'InGaN épais et d'orientation [0001], nous n'avons pas étudié ces paramètres ici.

4.3. Conclusion du chapitre

- Relaxation et défauts structuraux de l'InGaN

Nous avons pu retrouver sur nos hétérostructures de nombreuses similitudes avec les travaux réalisés sur des nanofils InGaN/GaN de polarité N et auto-nucléés par MBE. En particulier, nous avons constaté que la limitation de l'incorporation d'In par la contrainte se retrouve autour de deux phénomènes :

- L'existence d'un gradient de composition spontané dans les InGaN épais.
- L'amélioration de l'efficacité d'incorporation d'In dans une structure facilitant la relaxation : la formation d'InGaN élargi.

L'état de contraintes n'étant pas lié à la polarité, il était attendu de retrouver certaines tendances observées en polarité N, telle la formation de gradient d'In. La formation des plans cristallographiques est quant à elle sensible à la polarité et l'existence d'une morphologie InGaN élargie de polarité métal n'avait pas été observé jusqu'à présent à notre connaissance. Nous avons de plus constaté que la polarité métal ne permet pas la formation de nano-parasol caractérisés par un élargissement abrupt, mais engendre plutôt un élargissement progressif sous des conditions riche-métal. Rappelons également que la formation de cette structure élargie est favorisée lors de l'utilisation d'une rampe de température, augmentant la diffusion des espèces.

- Effet de la dimension des fils sur la teneur en In

Nous avons vu dans la deuxième partie de ce chapitre que l'obtention d'une variation d'émission selon les dimensions des fils est la résultante d'une variation de flux effectifs de Ga et d'In au sommet des fils. Cette variation de flux effectifs est quant à elle dépendante d'un large ensemble de phénomènes. En particulier, les flux diffusifs de Ga et d'In sont différemment impactés par les variations de diamètre et par l'effet d'ombrage du fait de leur différence de longueur de diffusion. La saturation de la composition par la température ou la création d'un effet d'ombrage additionnel par élargissement du sommet du fil GaN sont en revanche deux effets qui s'opposent à la variation de composition de l'InGaN selon les dimensions des fils.

De même que les études de H. Sekiguchi et al et Y-H Ra et al [21], [22], nous avons ainsi montré qu'un design « multichip » avec des puces contenant des fils de dimensions variables permet de générer des hétérostructures InGaN/GaN de différentes compositions et donc de différentes longueurs d'onde d'émission par la réalisation d'une unique étape d'épitaxie MBE. L'intérêt final d'une telle étude serait de produire des pixels RGB (Red Green Blue) dont la dimension peut facilement atteindre $6 \times 6 \mu\text{m}^2$, soit la résolution de l'œil humain, et permettre la réalisation d'écrans à haute résolution. Ceci présente un avantage par rapport aux technologies RGB utilisant un phosphore ou des boîtes quantiques comme convertisseur d'énergie d'émission car ces technologies ne permettent pas d'atteindre une telle résolution.

Chapitre 5

Améliorations de la structure LED

Ce chapitre est dédié à l'amélioration des propriétés optiques et électriques des structures LEDs axiales à base de micro et nanofils. En particulier, nous étudierons dans une première partie les propriétés électro-optiques de LEDs à base de super-réseaux InGaN/(In)GaN en vue de diminuer la quantité de défauts non-radiatifs et améliorer l'efficacité d'injection des porteurs. La seconde partie de ce chapitre est focalisée sur les problématiques liées aux propriétés électriques des LEDs. Nous verrons que le diamètre des fils impacte l'émission CL du GaN dopé n et nous chercherons les différentes sources de pertes électriques présentes dans nos structures.

5.	Améliorations de la structure LED.....	113
5.1.	Structures LEDs à base de super-réseaux.....	114
5.1.1.	Croissance et morphologie de super-réseaux InGaN/GaN.....	114
5.1.1.1.	Insertion de barrières (In)GaN dans la zone active.....	114
5.1.1.2.	Structure du super-réseau InGaN/GaN.....	116
5.1.2.	Effet de la morphologie du super-réseau sur les propriétés optiques.....	120
5.1.2.1.	Comparaison de super-réseaux pyramidaux et droits.....	121
5.1.2.2.	Micro-PL résolue en temps.....	122
5.1.3.	Caractéristiques électro-optiques d'une LED à base de super-réseaux.....	125
5.1.3.1.	Electroluminescence et caractéristiques photocourant-courant-tension.....	125
5.1.3.2.	Injection de courant dans un super-réseau pyramidal.....	127
5.2.	Effet de la structure de la LED sur les propriétés électriques.....	129
5.2.1.	Influence du diamètre des fils sur le dopage n.....	129
5.2.2.	Pertes électriques.....	133
5.2.2.1.	Suppression de la coquille de pGaN.....	134
5.2.2.2.	Transport tunnel assisté par les défauts.....	137
5.3.	Conclusion du chapitre.....	139

5.1. Structures LEDs à base de super-réseaux

5.1.1. Croissance et morphologie de super-réseaux InGaN/GaN

Dans cette partie, nous choisissons d'utiliser un super-réseau comme zone active. Pour cela, les conditions de croissance de l'InGaN sont identiques à celles utilisées pour la croissance d'InGaN épais. Dix barrières sont insérées dans la zone active, formant un super-réseau constitué de dix sections InGaN et dix barrières (Figure 5-1). Nous verrons dans cette partie en quoi la structure super-réseau est avantageuse par rapport à l'InGaN épais. Nous nous intéresserons en particulier à la formation de super-réseaux dont la morphologie globale est pyramidale, présentant un plus faible taux de défauts non-radiatifs qu'une structure droite et permettant une injection de courant axiale et latérale.

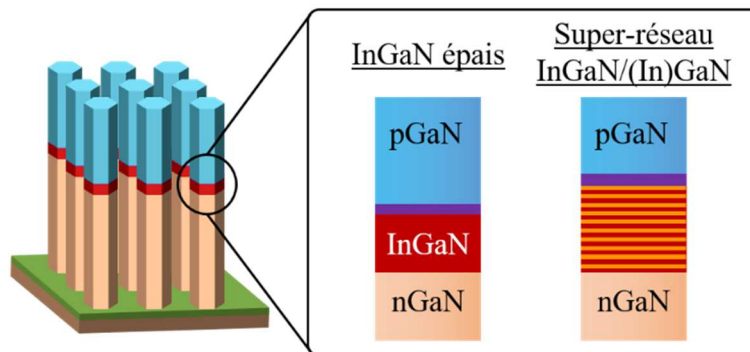


Figure 5-1 : Schéma représentatif des structures LEDs dont la zone active est constituée d'un InGaN épais ou d'un super-réseau InGaN/(In)GaN.

5.1.1.1. Insertion de barrières (In)GaN dans la zone active

Dans cette étude, les super-réseaux InGaN/(In)GaN sont constitués de 10 sections InGaN intercalées par 10 barrières. La croissance des sections InGaN se déroule en conditions riche-In dans le but de limiter la création de défauts ponctuels grâce aux conditions riches-métal (cf partie 3.1.3) et également de favoriser l'incorporation d'In. Afin d'éviter les arrêts de croissance dans la zone active, les barrières sont réalisées à la même température de croissance que les sections InGaN et avec une seconde cellule Ga permettant de varier si besoin le rapport Ga/N d'une section à une autre.

Afin d'évaluer les effets des barrières insérées dans la zone active, nous comparons ici deux échantillons sur lesquels ont été réalisés un InGaN épais (N3118) et un super-réseau (N3119). Le temps de croissance total de l'InGaN (excluant les barrières dans le cas du super-réseau), la température de croissance et les rapports de flux Ga/N et In/N sont identiques dans les deux échantillons.

Dans l'échantillon N3119, les barrières sont crûes en conditions riches-N en conservant le même flux de Ga que pour la réalisation des sections InGaN. Ceci a pour effet de consommer l'excès de métal accumulé pendant la croissance de la section InGaN. Il y a ainsi incorporation d'In dans la barrière malgré l'absence de flux nominal d'In, générant une barrière InGaN à faible teneur en In (cf partie 5.1.1.2). Notons qu'il est possible de générer des interfaces abruptes InGaN/GaN par MBE s'il n'y a pas d'In accumulé au moment de la croissance de la barrière GaN, mais ce n'est pas le cas ici.

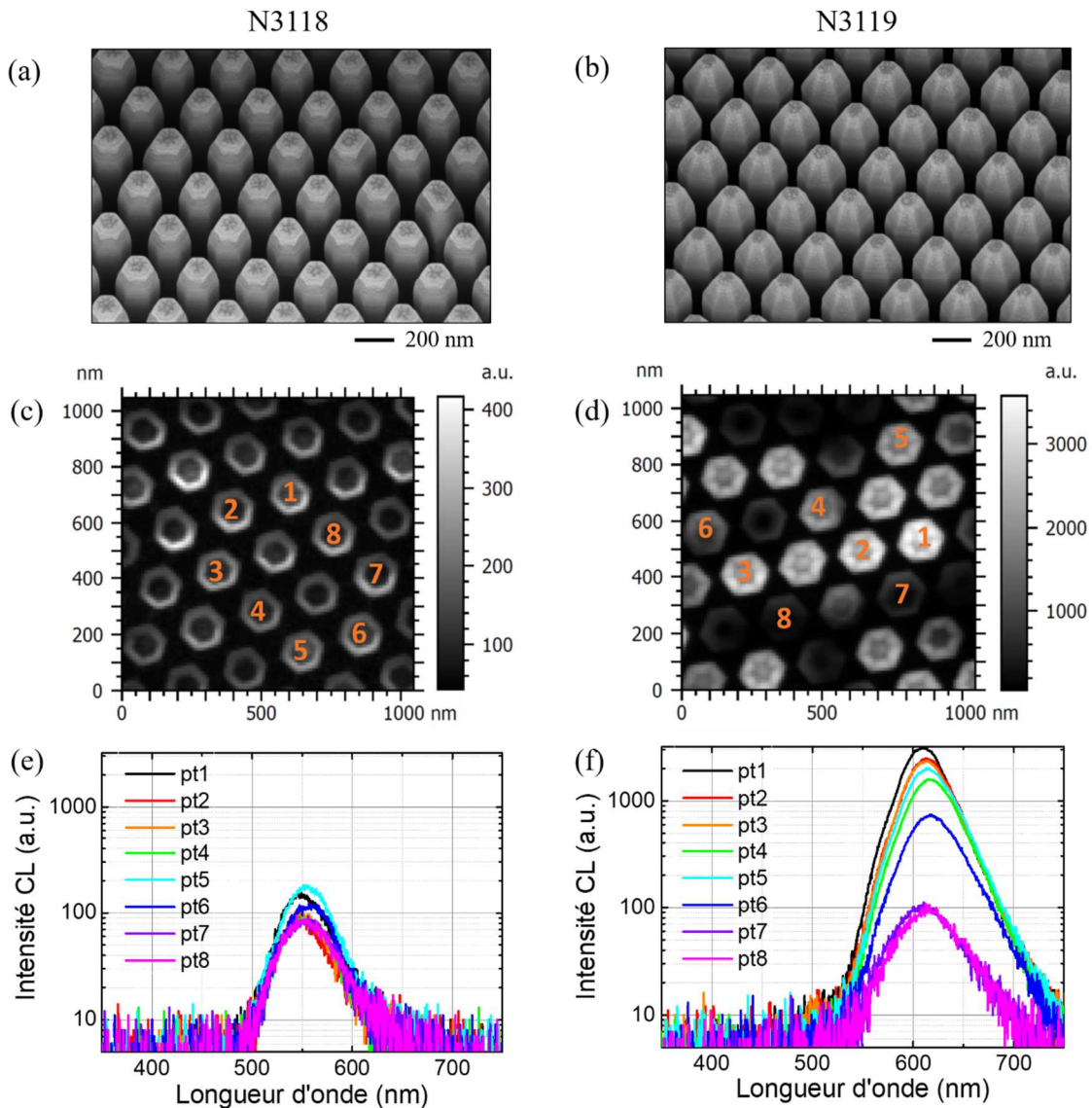


Figure 5-2 : (a,b) Images MEB des échantillons N3118-A27 et N3119-A27 (c,d) cartographies CL en intensité réalisées à 300K sur les gammes de longueur d'onde (c) 540-550 nm et (d) 600-620 nm et (e,f) spectres CL associés montrant les effets de l'insertion de barrières sur la morphologie et l'émission CL de l'InGaN. Les spectres sont réalisés au centre des fils suivant les positions indiquées sur les cartographies.

Nous pouvons constater que l'insertion de barrières crûes en conditions riche-N génère d'une part une modification de la morphologie de l'InGaN et d'autre part une augmentation de son intensité d'émission CL. L'effet sur la morphologie est assimilé à la diminution d'excès de métal lors de la croissance des barrières GaN, menant à une structure pyramidale avec un angle d'amincissement plus important que pour l'InGaN épais. Il a en effet été observé sur le GaN (voir partie 3.1.1) et sur l'InGaN (voir Annexe A et partie 4.1.1.2) que la morphologie du sommet de fil était directement liée au rapport de flux nominaux métal/N.

Les sections d'InGaN ont une épaisseur d'environ 15 nm (voir partie 5.1.1.2), ce qui exclut le confinement quantique des porteurs au sein d'un puits quantique [159]. Cependant, l'insertion des barrières impacte fortement la luminescence des fils. La cartographie CL à température ambiante montre une faible et homogène luminescence des fils de l'échantillon N3118 contenant un InGaN épais. En

revanche, l'émission est jusqu'à 30 fois plus intense sur certains fils aléatoirement répartis sur l'échantillon N3119 contenant un super-réseau. Une hypothèse justifiant l'amélioration de la qualité optique de l'émission de certains fils est associée à la capture des défauts ponctuels dans les premières sections, permettant de générer des sections InGaN de meilleure qualité au cours de la croissance. Cette hypothèse se base sur des travaux réalisés en MOCVD sur l'utilité d'une sous-couche d'InGaN à faible teneur en In en amont de la croissance de puits quantiques [153]. Les lacunes N présentes dans le GaN crû par MOCVD diffusent proche de la surface au cours de la croissance et impactent la luminescence des puits quantiques. La réalisation d'une sous-couche à faible teneur en In permet en revanche de capturer ces lacunes par formation de complexes In-lacunes N. Cette méthode est à présent reconnue pour la réalisation de puits quantiques de meilleure qualité par MOCVD. Notons cependant que certains fils de l'échantillon N3119 présentent une luminescence d'intensité similaire à celle de l'InGaN épais. Ceci est visible sur les spectres réalisés sur les points 7 et 8 de l'échantillon N3119, dont l'intensité est du même ordre de grandeur que celle des spectres de l'échantillon N3118. Cette tendance suggère l'existence de centres de recombinaisons non-radiatifs de même nature entre ces fils. Nous pouvons en conclure que la réalisation d'un super-réseau a permis de réduire le nombre moyen de défauts non-radiatifs de l'échantillon. Il semblerait en revanche que cette méthode n'ait pas été efficace sur l'ensemble des fils, suggérant que le « filtre » des défauts non-radiatifs n'est pas parfait ou qu'il y a création de nouveaux défauts sur certains fils au cours de la croissance.

Notons également que l'émission de l'échantillon N3119 est décalée vers le rouge d'environ 60 nm par rapport à celle de l'échantillon N3118. Ceci indique qu'il existe un effet de localisation plus important dans les super-réseaux ou que la structure est favorable à la relaxation et ainsi à l'incorporation d'In. Nous verrons en particulier dans la suite du chapitre que la longueur d'onde d'émission des super-réseaux est sensible aux conditions de croissance des barrières.

5.1.1.2. Structure du super-réseau InGaN/GaN

Dans le cas de la croissance d'InGaN épais, nous avons pu constater que la morphologie pyramidale de l'InGaN varie avec les rapports de flux nominaux métal/N et la température (cf Annexe A). En particulier, l'angle d'amincissement augmente lorsque le flux de Ga diminue. Dans le cas d'un super-réseau InGaN/(In)GaN, la morphologie peut être affectée par modification des flux lors de la croissance des sections InGaN et/ou des barrières (In)GaN. La Figure 5-3 compare deux structures LEDs, N3194-A18 et N3240-A13, dont les dix sections InGaN et les dix barrières sont réalisées à la même température avec différents rapports de flux. En particulier, l'échantillon N3194-A18 est réalisé avec un rapport de flux nominaux métal/N de 1,2 tandis que l'échantillon N3240-A13 est réalisé avec un rapport de flux nominaux métal/N de 1,6. Le design du masque est un design LED (voir Partie 2.4.2.2), les fils choisis ont des diamètres moyens de 220 nm (N3194-A18) et 190 nm (N3240-A13), avec une période de 300 nm.

▪ Structure du super-réseau

Les images STEM-HAADF et cartographies EDX nous indiquent que les super-réseaux sont de morphologies pyramidales, avec des angles d'amincissement α de 23° (N3194-A18) (Figure 5-3a) et de 9° (N3240-A13) (Figure 5-3b). Sur les deux échantillons, les compositions des sections InGaN augmentent de la première à la troisième section, indiquant une incorporation d'In progressive limitée

par la contrainte d'épitaxie (cf partie 4.1.1.1), puis se stabilisent à $24\pm 2\%$ In (N3194) et $23\pm 2\%$ In (N3240). L'épaisseur de ces dix sections est constante au cours de la croissance et vaut environ 14,5 nm (N3194) et 15,5 nm (N3240). Ces sections InGaN sont par conséquent trop épaisses pour générer un confinement quantique selon l'axe c et être qualifiées de puits quantiques. Notons que le profil EDX axial de l'échantillon N3194 (Figure 5-3a1) indique une diminution de l'épaisseur et de la teneur en In sur les trois dernières sections. En tenant compte de la diminution de la largeur des sections au court de la croissance, il est supposé que cette tendance est un artéfact de mesure par effet de volume.

Les barrières étant réalisées sous flux de Ga et N en conditions riche-N et à la température de croissance de l'InGaN, l'In accumulé lors de la croissance d'une section InGaN est incorporé dans la barrière. Il ne s'agit donc pas de barrières abruptes de GaN, mais de barrières à plus faible teneur en In dont la composition dépend de l'accumulation d'In. Les compositions exactes sont difficiles à déterminer ici car la résolution de la mesure n'est pas suffisante pour caractériser des barrières d'épaisseur en moyenne de 5,5 nm (N3194) et 6,5 nm (N3240). Nous pouvons en revanche constater que la teneur en In des barrières de l'échantillon N3240 est plus élevée, ce qui est cohérent avec l'augmentation du rapport métal/N menant à une augmentation de l'accumulation d'In.

Dimensions	N3194	N3240
Epaisseur totale du super-réseau	200 nm	220 nm
Epaisseur moyenne d'une section InGaN $c_{InGaN}(\sim 24\%In) = 2 ML = 0,5323 nm$	14,5 nm 54,5 ML	15,5 nm 58,2 ML
Epaisseur moyenne de la barrière (In)GaN $c_{InGaN}(\sim 10\%In) = 2 ML = 0,5425 nm$	5,5 nm 21,0 ML	6,5 nm 24,8 ML
Angle d'amincissement du super-réseau α	23°	9°
Epaisseur de la section AlGaN sur plan c	24 nm	24 nm
Epaisseur de la section AlGaN sur les facettes semi-polaires	20 nm	3 nm
Diamètre du fil	220 nm	190 nm

Tableau 5-1 : Dimensions des différentes sections des structures LEDs N3194 et N3240.

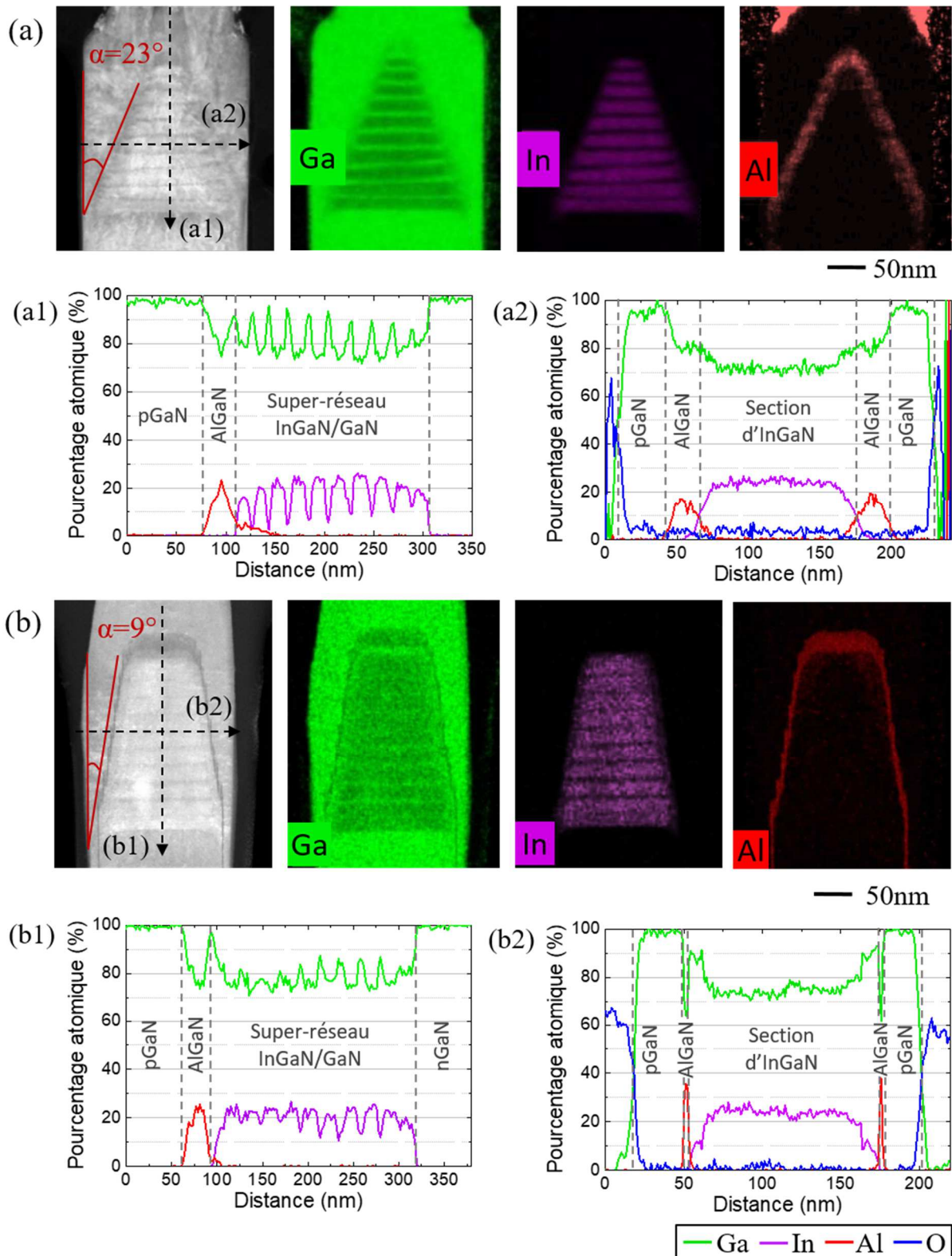


Figure 5-3 : Images STEM-HAADF, cartographies EDX et profils EDX associés des éléments Ga, In et Al des échantillons (a) N3194 et (b) N3240. Les profils EDX (a1,b1) sont des profils axiaux et (b1,b2) latéraux, dont la position est représentée par une flèche en pointillé sur les images STEM-HAADF.

Ainsi, l'échantillon N3240 étant réalisé avec un rapport métal/N plus important lors de la croissance des sections InGaN et des barrières GaN que l'échantillon N3194, plusieurs conséquences sont observées sur la structure de son super-réseau. De même qu'il a été constaté sur le cas de l'InGaN

épais (Annexe A), l'angle d'amincissement α est plus faible, formant une structure presque droite. Les différentes sections sont plus épaisses, car les adatoms de métal ne sont pas limitants. De plus, l'augmentation du rapport métal/N conduit à une augmentation de l'accumulation de métal lors de la croissance de chaque section d'InGaN. La consommation d'une quantité plus importante d'In lors de la croissance de la barrière mène alors à une teneur en In plus élevée dans les barrières. Il a par ailleurs été observé que la composition entre les sections InGaN et les barrières peut être constante lorsque l'accumulation d'In est trop importante pour être entièrement consommée lors de la croissance de la barrière. Il y a alors croissance d'un InGaN épais, comme c'est le cas de l'échantillon N3291 (Figure 5-4), pour lequel les sections InGaN sont crûes avec un rapport métal/N d'environ 2. L'émission PL de ces trois échantillons (N3194, N3240 et N3291) sera discutée dans la partie suivante.

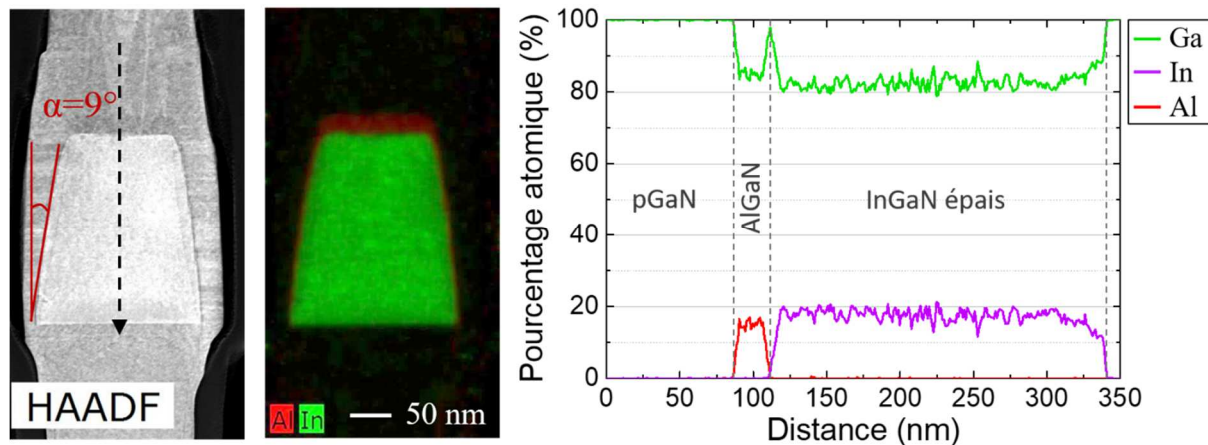


Figure 5-4 : (gauche) Images STEM-HAADF, (centre) cartographies EDX des éléments Al et In et (droite) profil axial EDX associé des éléments Ga, In et Al de l'échantillon N3291, montrant la formation d'un InGaN épais lorsque l'accumulation d'In est trop importante pour être entièrement consommée dans les barrières. La position du profil EDX est représentée par la flèche en pointillé sur l'image STEM-HAADF.

▪ Effets sur l'épitaxie de l'EBL

Une couche d'AlGaN dopée Mg limitant la diffusion des électrons vers le pGaN (nommée EBL pour Electron Blocking layer) recouvre la zone active. Celle-ci est visible sur les cartographies et les profils EDX de l'Al. Il est important de noter que l'InGaN croît selon l'axe [0001] en faisant apparaître des plans semi-polaires, l'AlGaN est quant à lui épitaxié sur ces facettes semi-polaires et sur le sommet plan c. L'InGaN ne possède donc qu'une orientation de croissance, tandis que l'AlGaN en possède plusieurs. Or, de même que pour les alliages InGaN, l'épitaxie d'un alliage AlGaN est sensible à l'orientation de croissance. Nous avons ainsi pu constater que selon la morphologie de la zone active, l'épaisseur et la composition de l'AlGaN varient d'un échantillon à l'autre alors que les conditions de croissance AlGaN sont identiques. En particulier, lorsque l'angle d'amincissement α diminue, i.e. plus la structure est droite, l'épaisseur de la couche d'AlGaN sur les plans semi-polaires diminue et sa teneur en Al augmente. Concernant l'échantillon N3194, dont α vaut 23° , l'AlGaN d'orientation [0001] et celui d'orientation semi-polaire ont respectivement des épaisseurs de 24 nm et 20 nm et des teneurs en Al d'environ 17%. La couche d'AlGaN est donc relativement homogène. La différence entre l'AlGaN d'orientation c et semi-polaire est en revanche très marquée sur l'échantillon N3240. Celui-ci présente une couche d'AlGaN sur plan c de 24 nm et 20% en Al tandis que la couche latérale d'orientation semi-polaire se caractérise par une épaisseur de 4 nm et 35% en Al. Il est important de noter que malgré

l'augmentation de teneur en Al sur la couche latérale, celle-ci peut générer des fuites par effet tunnel si son épaisseur devient trop fine ou inhomogène. Notons que cette tendance est issue de la morphologie pyramidale et non de l'existence d'une structure super-réseau. Nous retrouvons donc également plusieurs compositions et épaisseurs d'AlGaIn lorsque celui-ci est épitaxié sur un InGaIn épais de morphologie pyramidale, tel l'échantillon N3291 (Figure 5-4).

5.1.2. Effet de la morphologie du super-réseau sur les propriétés optiques

Les spectres d'émission PL des échantillons N3194, N3240 et N3291 (Figure 5-5) mettent en avant plusieurs phénomènes. Les mesures sont réalisées dans les mêmes conditions expérimentales sur des fils de périodes et diamètres identiques afin de comparer des échantillons possédant les mêmes densités de fils sur lesquels la zone active est épitaxiée sur des fils de même dimension, offrant donc la même capacité de relaxation latérale.

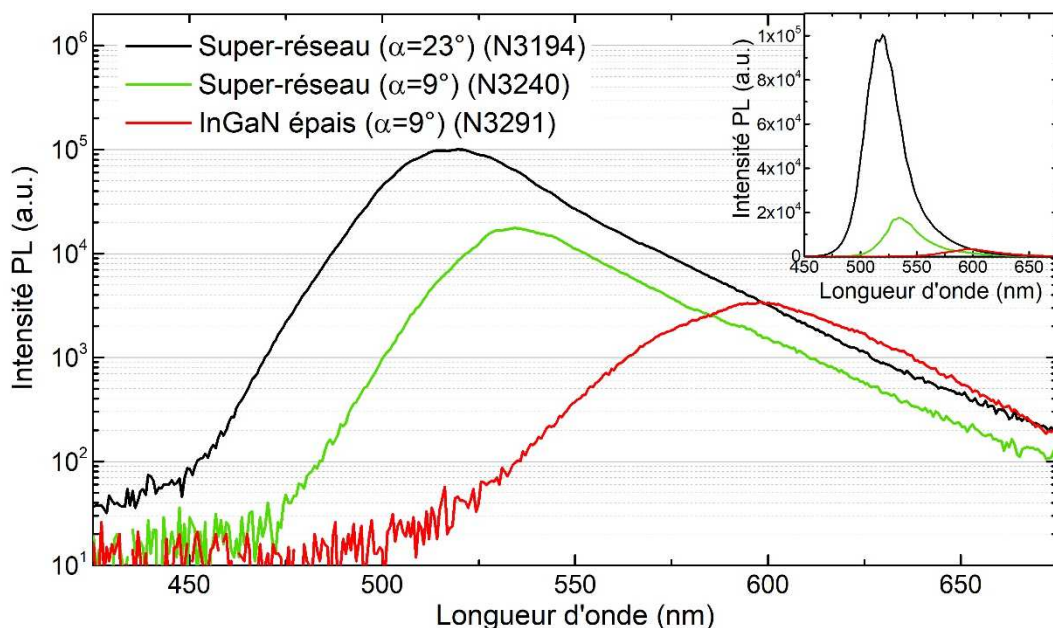


Figure 5-5 : Comparaison de l'émission PL en échelle semi logarithmique d'échantillons à base d'InGaIn épais pyramidal d'angle d'amincissement $\alpha=9^\circ$ (N3291-A13) et de super-réseaux pyramidaux d'angle d'amincissement $\alpha=9^\circ$ (N3240-A13) et $\alpha=23^\circ$ (N3194-A18), montrant l'effet de la structure sur l'intensité d'émission PL. Les mêmes spectres sont représentés en échelle linéaire dans l'encadré.

Premièrement, les zones actives des échantillons N3240 et N3291, à base de super-réseaux et d'InGaIn épais respectivement, possèdent tous deux un angle d'amincissement de 9° et une épaisseur d'environ 220 nm, soit un volume et une morphologie équivalente. Cependant l'intensité d'émission de l'échantillon N3240 est environ 5,2 fois supérieure à celle du N3291. Ceci est en accord avec les observations CL faites dans la partie 5.1.1.1 montrant que la réalisation d'un super réseau permettait d'augmenter l'intensité d'émission de certains fils aléatoirement répartis.

Deuxièmement, nous constatons qu'il y existe un facteur 5,6 entre l'intensité de luminescence des échantillons N3194 et N3240 tous deux à base de super-réseaux. Ces échantillons contiennent dix sections d'InGaIn d'épaisseur et composition relativement similaires, mais possèdent différentes barrières et angles d'amincissement. La zone active de l'échantillon N3194 avec un angle d'amincissement de 23° possède ainsi un volume plus faible mais luminesce avec une intensité

supérieure à celle du N3240. Ces résultats PL suggèrent ainsi que la modification de la morphologie du super-réseau affecte sa qualité optique. Notons également que l'échantillon N3194 luminesce à 520 nm, soit une composition estimée de 25%, ce qui est en accord avec la composition $24 \pm 2\% \text{In}$ donnée par l'EDX présenté en Figure 5-3. En revanche, l'échantillon N3140 luminesce à 535 nm, soit une composition estimée de 26,5% alors que l'EDX indique une composition de $23 \pm 2\% \text{In}$. Cet écart de composition obtenu entre les deux techniques indique qu'il existe un décalage de Stokes plus marqué dans l'échantillon N3240, induisant un décalage vers le rouge de la luminescence par effet de localisation. Malgré la similitude de ces deux structures, de nombreux paramètres ont été modifiés lors des croissances, tels les rapports de flux dans les barrières et les sections InGaN engendrant une modification de morphologie. Il est donc difficile de déterminer avec certitude quelle est l'origine de la différence d'émission PL par comparaison de ces échantillons. Pour cela, nous nous intéresserons dans la suite à deux échantillons dont la morphologie du super-réseau a été modifiée uniquement par modification du rapport de flux Ga/N dans la barrière, tout en gardant de conditions de croissance identiques pour la réalisation des sections InGaN.

5.1.2.1. Comparaison de super-réseaux pyramidaux et droits

Afin d'évaluer les effets de la morphologie du super-réseau par modification des conditions de croissance des barrières uniquement, nous nous proposons de comparer deux échantillons de structure droite (N3367) et pyramidale (N3371). La reprise de croissance GaN sur les fils MOCVD est réalisée à une température de croissance de 800°C avec un rapport de flux Ga/N=1,6, afin de réaliser une section de GaN élargie et de sommet [0001] (cf Partie 3.1.1). Les sections InGaN sont réalisées dans les mêmes conditions de flux, température et temps de croissance pour les deux échantillons. Les barrières ont quant à elles été volontairement réalisées avec des flux Ga/N différents, afin de générer des super-réseaux de morphologies différentes. L'échantillon N3371 est réalisé avec des barrières crues en conditions riche-N, menant à un super-réseau de morphologie pyramidale (Figure 5-6b). Les barrières de l'échantillon N3367 sont en revanche réalisées en trois étapes : une étape de croissance en condition stœchiométrique, i.e. Ga/N=1, comprise entre deux étapes de courte durée en conditions riche-N permettant de consommer l'excès de métal au début et à la fin de la croissance de la barrière GaN. Ceci permet de former un super-réseau de morphologie droite ayant un angle d'amincissement α proche de 0° (Figure 5-6a). Dans le but de limiter les recombinaisons de surface, la zone active est ensuite recouverte d'environ 5 nm de GaN.

De même que sur les échantillons N3194 et N3240 pour lesquels la luminescence est plus intense sur l'échantillon ayant un plus grand angle d'amincissement, nous constatons ici que l'émission PL est plus intense sur l'échantillon de structure pyramidale (Figure 5-7). Ceci suggère qu'il existe bien une corrélation entre la qualité optique de l'échantillon et la morphologie du super-réseau. Notons également que malgré les conditions de croissance des sections InGaN identiques, il existe une différence de longueur d'onde d'émission d'environ 40 nm entre les deux échantillons. L'échantillon N3367 émet en effet à 600 nm tandis que l'échantillon N3371 émet à 560 nm. Nous attribuons cela à la différence de relaxation entre les structures, induisant une différence d'efficacité d'incorporation d'In (voir Partie 4.1.1.1).

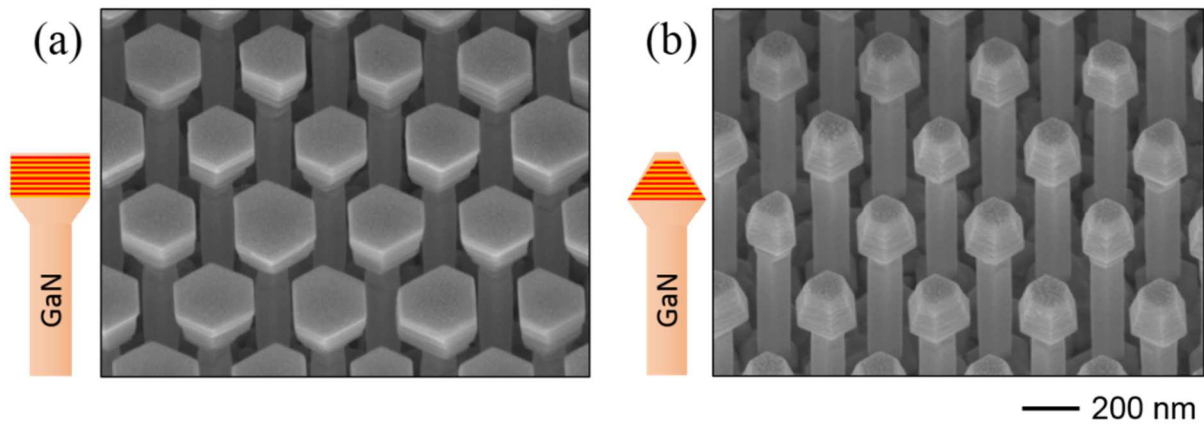


Figure 5-6 : Images MEB des échantillons (a) N3367-A03 et (b) N3371-A03 dont le super-réseau est de morphologie droite et pyramidale respectivement.

Une baisse d'incorporation d'In peut également avoir lieu s'il reste du gallium en surface après la croissance des barrières. Cet excès de Ga contribue alors à la croissance des sections InGaN et diminue le rapport de flux effectif In/Ga. Afin d'éviter la présence d'adatoms résiduels de Ga au moment de l'épitaxie des sections InGaN, la croissance de la barrière est terminée par 20s de GaN en conditions riche-N.

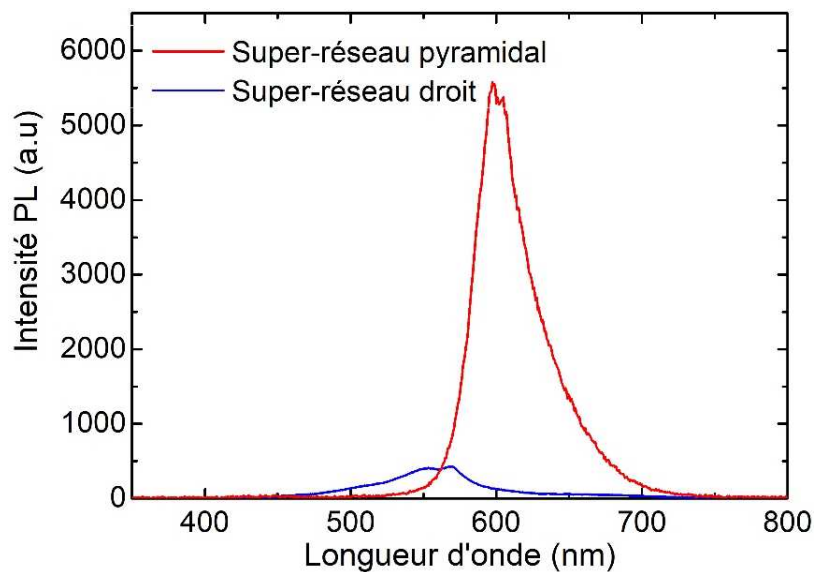


Figure 5-7 : Spectres PL réalisés dans des conditions identiques sur deux échantillons dont la zone active est constituée de super-réseaux de morphologie pyramidale (N3371-A03) et droite (N3367-A03).

5.1.2.2. Micro-PL résolue en temps

Des mesures de micro-PL résolue en temps (μ -TRPL) ont été réalisées afin d'étudier l'impact de la morphologie du super-réseau sur la dynamique de la photoluminescence dans les échantillons N3367 et N3371. En particulier, des mesures en températures de 6K à 300K permettent de comparer la perte de porteurs par recombinaisons non-radiatives thermiquement activées dans les deux structures. Les mesures μ -TRPL ont été réalisées au laboratoire NPSC avec l'aide de Joël Bleuse, en utilisant un laser de longueur d'onde 400nm pulsé à une fréquence de 76MHz et une puissance d'environ 18-20mW. Notons que l'étude TRPL sur un ensemble de fils est différente d'une étude sur une couche 2D car l'émission PL est indépendante d'un fil à l'autre, contrairement au cas de la couche 2D pour laquelle les

défauts peuvent impacter la recombinaison sur une distance dépendant de la longueur de diffusion des excitons.

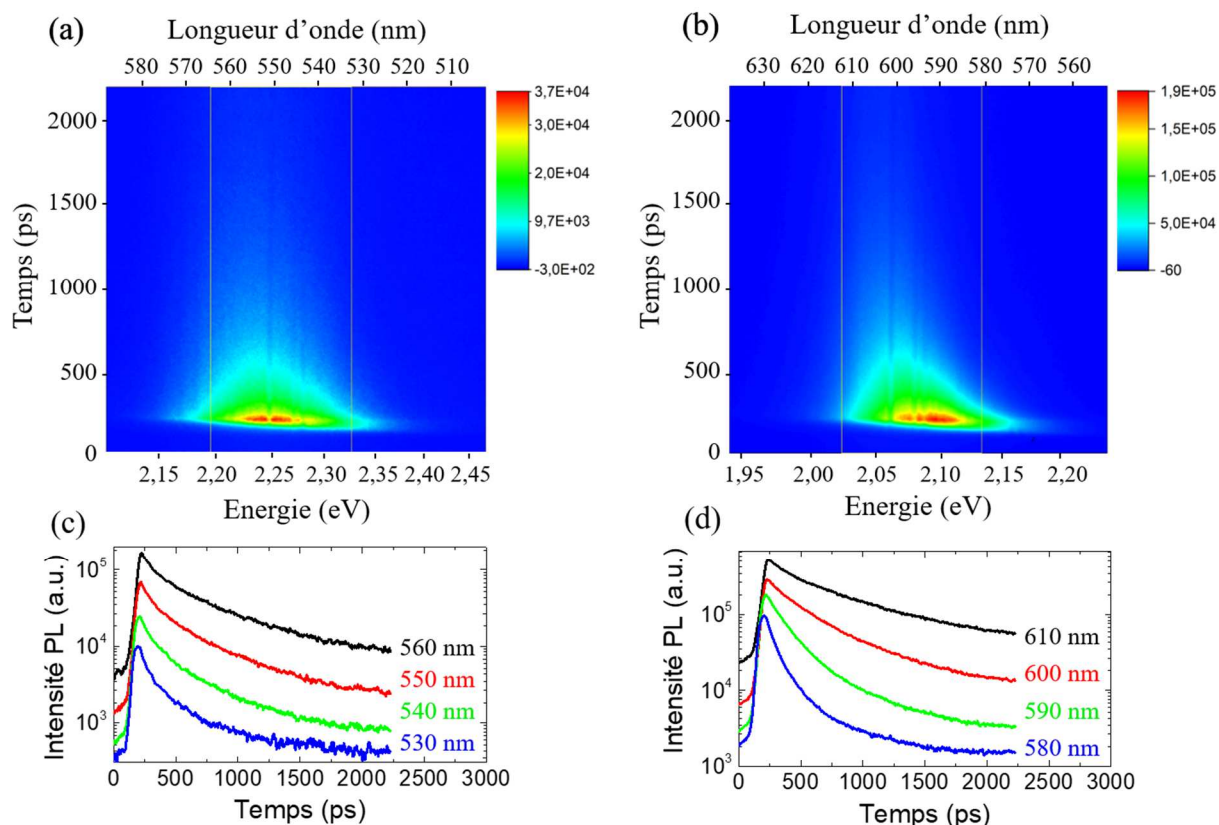


Figure 5-8 : (a,b) Spectres PL résolus en temps réalisés à 12K sur les échantillons (a) N3367-A03 de structure droite et (b) N3371-A03 de structure pyramidale. (c,d) Evolutions de l'intensité PL en fonction du temps pour différentes longueurs d'onde, réalisées sur les échantillons (c) N3367-A03 et (d) N3371-A03, montrant le lien entre le temps de vie des porteurs et la longueur d'onde d'émission. Les intensités PL sont intégrées sur une largeur spectrale de 4 nm et sont verticalement décalées pour la lisibilité.

La Figure 5-8 représente deux spectres PL résolus en temps réalisés à 12K sur les échantillons N3367 (Figure 5-8a) et N3371 (Figure 5-8b). Nous retrouvons bien une différence d'intensité et de longueur d'onde d'émission entre les deux échantillons comme nous avons pu le voir sur les spectres PL présentés en Partie 5.1.2.1. Il apparaît en effet que l'échantillon N3367 de structure droite émet autour de 545 nm tandis que l'échantillon N3371 de structure pyramidale émet autour de 595 nm avec une intensité environ 5 fois supérieure à celle du N3367. La différence d'intensité à basse température suggère que l'échantillon N3367 de structure droite contient une quantité plus importante de défauts non-radiatifs et non thermiquement activés, telles les recombinaisons de surface ou les défauts étendus. Nous ne pouvons en revanche pas déterminer ici si l'émission PL est réduite sur l'ensemble des fils ou s'il existe une proportion de fils défectueux diminuant l'intensité totale du signal émis. Cette étude nécessiterait ainsi d'être complétée par une cartographie CL permettant de caractériser l'homogénéité fil à fil de l'émission. La diminution de l'intensité de l'échantillon N3367 peut également être due à une perte de porteurs avant leur thermalisation ou à une différence d'efficacité d'extraction entre les deux échantillons.

Il est visible sur chaque spectre résolu en temps que le temps de déclin de la luminescence augmente lorsque la longueur d'onde d'émission augmente. Cet effet est en particulier visible sur les

Figure 5-8c et d, représentant l'évolution de l'intensité PL en fonction du temps pour différentes longueurs d'onde. Nous associons ceci à la dépendance du temps de vie des excitons vis-à-vis de la taille du confinement induit par la fluctuation de composition. En effet, plusieurs études montrent que le temps de vie radiatif des excitons augmente lorsque la taille du confinement diminue, c'est-à-dire lorsque le rayon de l'exciton diminue [160]–[162]. Cet effet est particulièrement visible dans l'échantillon N3371 (Figure 5-8b et d) pour lequel l'émission est décalée vers le rouge par rapport à l'échantillon N3367, ce qui est en accord avec un effet de confinement plus important dans une structure ayant des fluctuations de composition plus marquées. Comme le temps de vie radiatif des excitons varie avec l'énergie d'émission, nous avons choisi d'intégrer le signal PL sur une largeur spectrale de 32 nm afin de tenir compte de la majorité du signal. La Figure 5-9 représente l'intensité PL intégrée sur les gammes de longueur d'onde 532-565 nm (N3367) et 580-612 nm (N3371) en fonction du temps, aux températures de 6K, 12K, 25K, 50K, 100K, 200K et 300K.

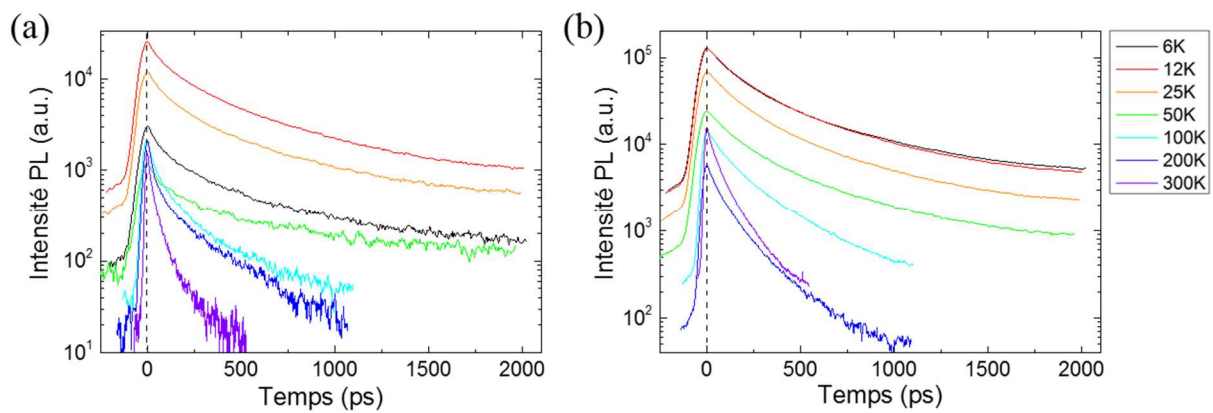


Figure 5-9 : Evolution de l'intensité PL en fonction du temps à 6K, 12K, 25K, 50K, 100K, 200K et 300K des échantillons (a) de structure droite (N3367-A03) et (b) de structure pyramidale (N3371-A03).

La décroissance du signal PL en fonction du temps ne suit pas de lois exponentielles, indiquant que la décroissance du taux de porteurs ne s'effectue pas suivant le modèle monomoléculaire. Afin de simplifier le traitement de données, nous avons extrait un temps de déclin équivalent au modèle exponentiel en prenant le temps τ_e tel que $I(\tau_e) = I_0/e$, avec I_0 l'intensité maximale de la courbe à $t=0$. Cette méthode permet de comparer qualitativement les temps caractéristiques des deux structures sans donner d'informations quantitatives sur les taux de recombinaison radiatives et non-radiatives pour l'estimation de l'IQE des super-réseaux. Notons également que cette méthode favorise les mécanismes intervenant aux temps courts. L'évolution du temps de déclin équivalent τ_e en fonction de la température de réalisation des spectres est représentée en Figure 5-10. Nous pouvons constater que sur l'ensemble de la gamme de température étudiée, le temps de déclin de la luminescence est plus grand pour l'échantillon N3371. L'augmentation du temps de vie radiatif des porteurs dans le cas de la structure pyramidale associée à une intensité d'émission supérieure indique que cette structure contient moins de défauts non-radiatifs. Nous constatons que le temps de déclin équivalent τ_e est constant jusqu'à 50K puis diminue, indiquant une perte de porteurs par activation thermique des centres de recombinaison non-radiatifs. Il apparaît alors que l'écart entre les temps τ_e des deux échantillons augmente au-delà de 50K. Ceci indique que l'échantillon N3367 de structure droite contient un taux plus important de défauts non-radiatifs thermiquement activés. Notons qu'en dessous de 50K, les temps de déclin τ_e sont proches, indiquant un comportement similaire de la luminescence à basse température.

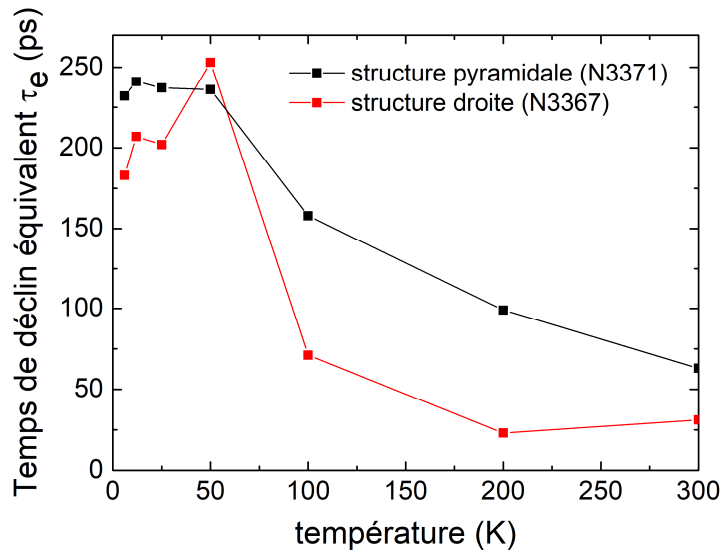


Figure 5-10 : Evolution du temps de déclin équivalent τ_e de l'émission PL en fonction de la température de mesure des échantillons N3367-A03 et N3371-A03.

Nous pouvons conclure à partir de ces résultats de μ -TRPL que la structure pyramidale contient moins de défauts non-radiatifs thermiquement activés que la structure droite. Nous pouvons ainsi confirmer que la morphologie du super-réseau impacte sa qualité optique. La caractérisation des défauts non-radiatifs nécessite cependant d'être complétée par des cartographies CL permettant de regarder l'homogénéité de luminescence des fils. Dans le cas de la structure droite, les cartographies CL peuvent être corrélées par des cartographies AFM afin de localiser des dislocations traversantes. La cartographie AFM n'est en revanche pas envisageable sur les structures pyramidales malgré l'existence d'une étroite surface [0001] au sommet des fils car la rugosité de surface, générée par les conditions riche-N, est importante devant celle créée par une dislocation. Des observations par microscopie électronique à transmission peuvent alors être envisagées pour montrer la formation de dislocations.

5.1.3. Caractéristiques électro-optiques d'une LED à base de super-réseaux

Nous décrivons ici un exemple de LED à base de super-réseaux InGaN/GaN de morphologie pyramidale : l'échantillon N3194-A18, dont la structure a été étudiée par étude STEM et EDX (Partie 5.1.1.2) et ses propriétés optiques par photoluminescence (Partie 5.1.2.). Nous nous focaliserons à présent sur ses caractéristiques électro-optiques. Les électrodes et les mesures électro-optiques (I-V, photocourant-courant, EL et EBIC) ont été réalisées par notre collaborateur industriel (cf Annexe B). Notons que le photocourant désigne le courant généré par la photodiode mesurant l'électroluminescence de la LED, il est donc lié à l'intensité EL.

5.1.3.1. Electroluminescence et caractéristiques photocourant-courant-tension

La caractéristique courant-tension (I-V) en échelle semi-logarithmique de l'échantillon N3194-A18 (Figure 5-11a) présente en polarisation directe une rupture de pente à une tension d'environ 5V pour un courant de $2 \cdot 10^{-5}$ A. Ces valeurs correspondent à l'apparition du signal d'électroluminescence sur la caractéristique photocourant-courant (Figure 5-11b). Le changement de régime associé à l'apparition du signal EL de la LED suggère qu'à environ 5V, il y a saturation des défauts non-radiatifs.

En polarisation inverse nous remarquons également qu'il existe un courant de fuite important. Cette caractéristique I-V est semblable à celle de LEDs à base de puits quantiques présentant un courant de fuite par conduction tunnel assistée par les défauts [163]–[165]. Nous reviendrons sur ce point dans la Partie 5.2.2.

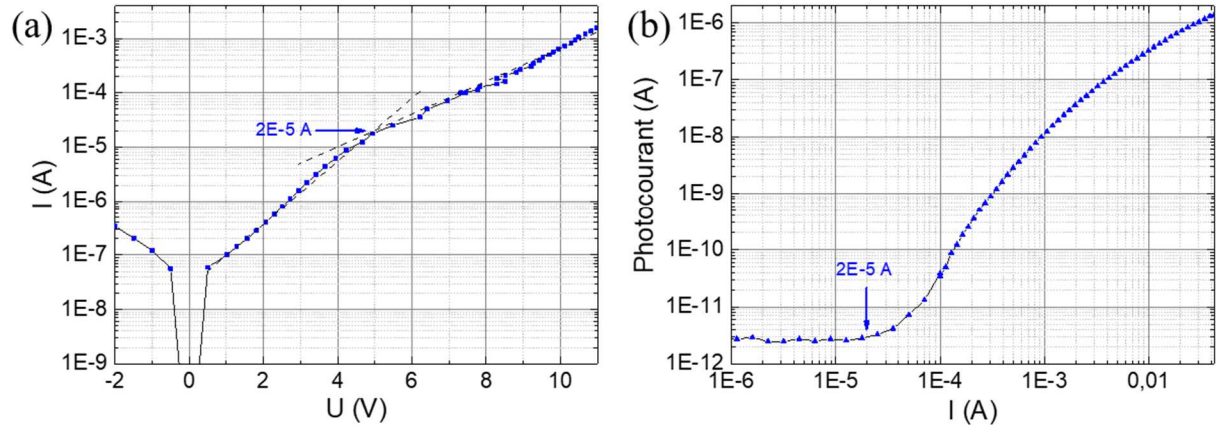


Figure 5-11 : (a) Caractéristique I-V tracée en échelle semi-logarithmique et (b) caractéristique photocourant-courant tracée en échelle logarithmique d'une LED de taille $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ de l'échantillon N3194-A18.

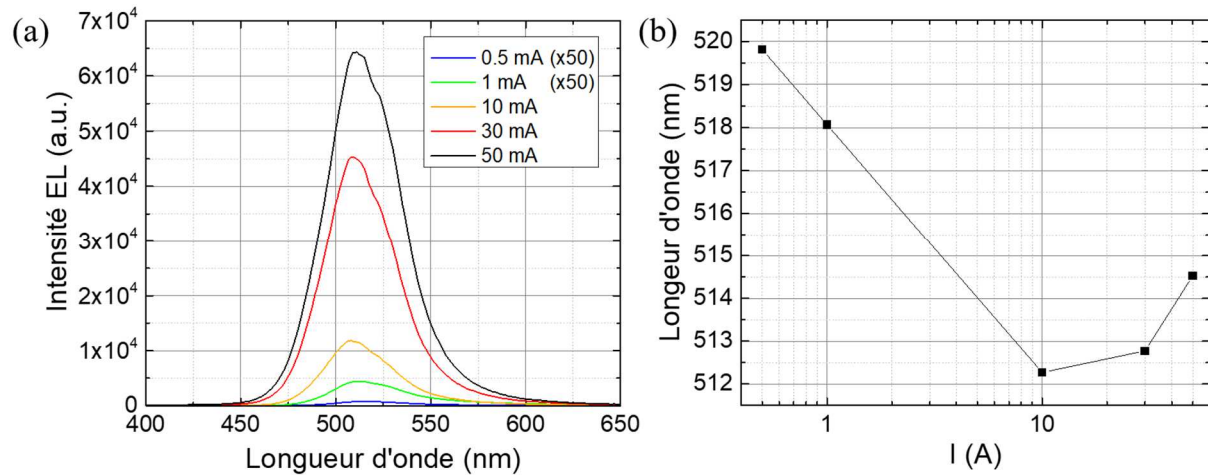


Figure 5-12 : (a) Spectres EL réalisés à 1, 10, 30 et 50 mA sur une LED de $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ (N3194-A23) et (b) longueur d'onde d'émission EL en fonction du courant injecté. L'intensité des spectres EL à 0,5 mA et 1 mA a été multipliée par 50 pour la lisibilité.

L'électroluminescence de cette LED apparaît à 519,8 nm à faible courant d'excitation (0,5mA) (Figure 5-12), ce qui est en accord avec l'émission PL obtenue à 520 nm avec une puissance d'excitation de 200mW (Figure 5-5). Ceci suggère que les densités de porteurs injectés sont proches lors des mesures EL à 0,5mA et PL à 200mW. L'augmentation de courant conduit à un décalage de l'émission EL vers le bleu jusqu'à 512,3 nm à 10mA. Ce décalage de l'émission vers le bleu par augmentation de la densité de porteurs est communément observé dans les alliages InGaN du fait de la saturation des centres de recombinaison de plus basse énergie formé dans un alliage désordonné. Le décalage vers le rouge pour $I > 10$ mA est quant à lui peu clair. Afin de visualiser l'échantillon émettant dans la gamme verte lors des mesures d'électroluminescence, celui-ci est imagé en Figure 5-13. L'électrode déposée pour le contact p étant métallique, donc non-transparente (cf Annexe B), l'électroluminescence en face avant est observée de part et d'autre de l'électrode.

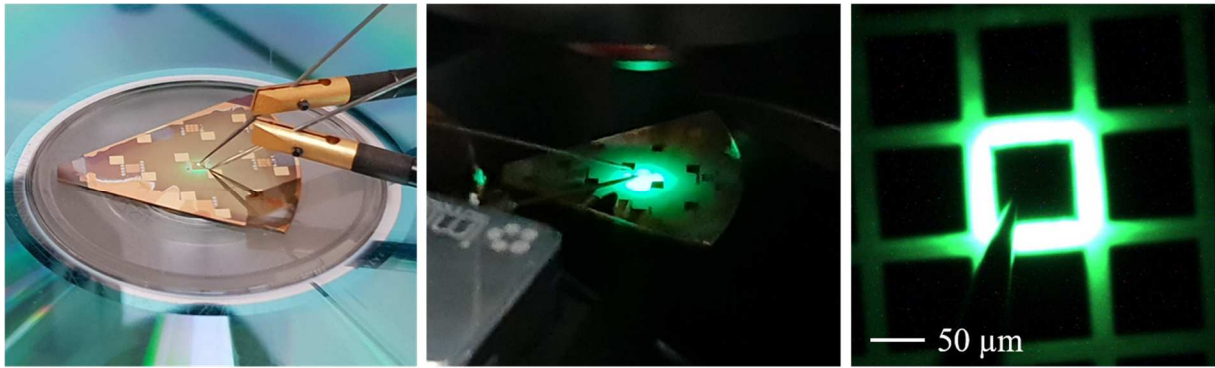


Figure 5-13 : Photographies de l'échantillon N3194 lors des mesures d'EL. L'image de droite est prise sous un microscope optique, montrant l'émission de part et d'autre de l'électrode non transparente.

5.1.3.2. Injection de courant dans un super-réseau pyramidal

Le super-réseau pyramidal est une structure particulière du point de vue de l'injection de courant. Dans la mesure où la zone active pyramidale est recouverte sur son sommet et ses facettes latérales par l'EBL et le pGaN, la structure n'est pas purement axiale. Lorsque la LED est polarisée, les trous peuvent diffuser depuis le pGaN vers le super-réseau par son sommet et par ses flancs. L'injection d'électrons se fait quant à elle uniquement selon l'axe de croissance par l'interface entre la première section InGaN et le nGaN (Figure 5-14). Ainsi, un super-réseau pyramidal possède une surface d'injection du côté de type p plus importante que celle d'une structure droite, ce qui est bénéfique vis-à-vis de l'injection électrique.

De plus, le super-réseau pyramidal permet une injection de trous dans l'ensemble des sections InGaN. Or, lorsque l'injection de trous se fait uniquement par l'interface entre le dernier puit quantique et la partie dopée p d'une LED, la faible longueur de diffusion des trous limite le nombre de puits quantiques actifs. A titre d'exemple, pour une LED planaire contenant 6 paires $\text{In}_{14}\text{Ga}_{86}\text{N}/\text{GaN}$ d'épaisseur 3nm/7nm, seuls les deux derniers puits quantiques les plus proches du pGaN donnent lieu à des recombinaisons électron-trou [166]. Les premiers puits quantiques peuvent contribuer à l'accommodation des contraintes et à la diminution des défauts ponctuels, mais ils ne donneront pas d'électroluminescence. La structure pyramidale permet ainsi de s'affranchir de la limitation du nombre de puits quantiques ou sections d'InGaN due à la faible diffusion des trous.

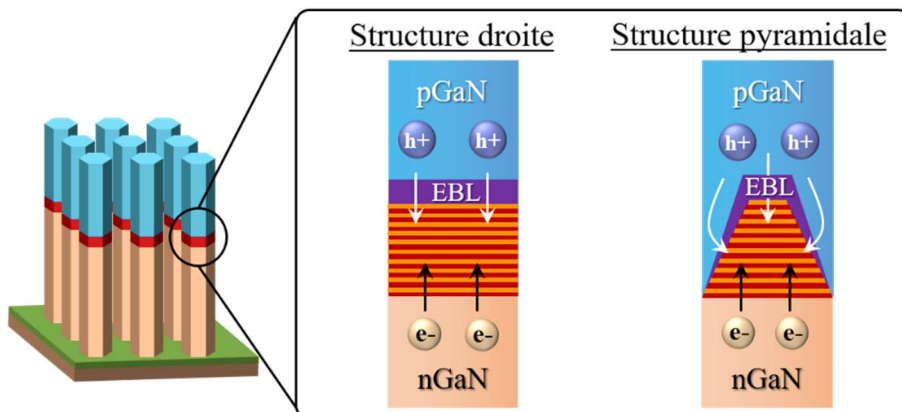


Figure 5-14 : Schématisation de l'injection de courant dans des LEDs à base de super-réseaux droits et pyramidaux.

Afin d'observer le champ électrique présent dans ces structures, des mesures EBIC (Electron-Beam Induced Current) ont été réalisées sur l'échantillon N3194. La technique EBIC consiste à former des paires électron-trou par excitation d'un semi-conducteur sous le faisceau d'électrons d'un MEB. Si le faisceau d'électrons balaye une zone de l'échantillon soumise à un champ électrique, comme c'est le cas au niveau d'une jonction pn, les électrons et les trous sont séparés, diffusent vers les régions n et p de la diode et engendrent la formation d'un courant EBIC. La cartographie de ce courant EBIC en fonction de la position de balayage du faisceau d'électrons permet ainsi de localiser un champ électrique.

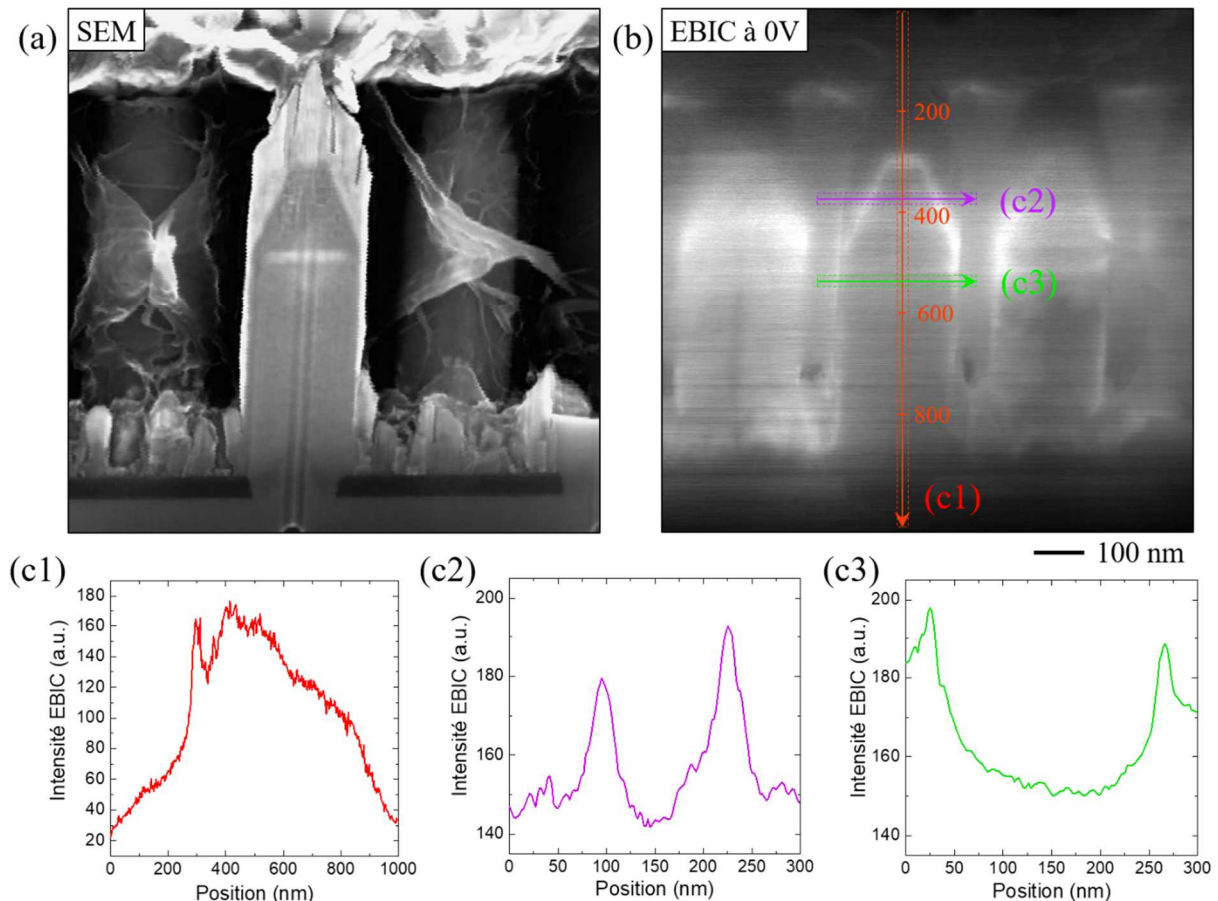


Figure 5-15 : (a) Image MEB d'un fil clivé de l'échantillon N3194 après le dépôt de l'électrode au sommet des fils. (b) Image EBIC à 0V associée. Profils EBIC (c1) axial et (c2, c3) latéraux réalisés aux positions indiquées sur l'image EBIC en figure (b). La graduation du profil c1 sur l'image EBIC est en nanomètre.

L'échantillon a été clivé après le dépôt de la cathode, afin de visualiser la structure par sa tranche. La Figure 5-15a présente une image MEB d'un fil clivé en son centre, sur laquelle nous pouvons identifier le super-réseau de morphologie pyramidale épitaxié sur un fil GaN dopé n, ainsi que le pGaN apparaissant sous un contraste plus clair. La Figure 5-15b montre l'image EBIC réalisée à 0V à la même position, sur laquelle le courant EBIC apparaît en blanc. Nous pouvons constater que le signal EBIC est visible sur les facettes latérales et supérieures du super-réseau, montrant que la zone active est entourée d'un champ électrique. Ceci est cohérent avec l'hypothèse d'une injection de trous axiale et latérale dans chaque sections d'InGa_N. Le profil axial (Figure 5-15c1) et le profil latéral (Figure 5-15c2) mettent d'autant plus en évidence la présence du champ électrique à la frontière entre la zone active et le pGaN. Notons que l'image est la projection du signal EBIC produit dans le volume d'un fil clivé. Le signal

EBIC issu de l'interface InGaN/pGaN forme en réalité un demi-cône et se superpose donc à la position de la zone active. Enfin, dans le but d'enrichir l'étude, une simulation serait envisageable pour évaluer la variation d'injection de courant le long du super-réseau.

Notons que le champ est également visible sur les flancs du fil, comme le montre le profil EBIC en Figure 5-15c3. Ceci met en avant l'existence d'une jonction pn sur les flancs des fils et illustre une problématique de pertes électriques que nous détaillerons dans la partie 5.2.2 de ce chapitre. Par ailleurs, les caractéristiques I-V montrent bien un courant de fuite important lorsque la diode est polarisée négativement (Figure 5-11). Pour cette même raison, nous n'avons pas pu réaliser d'images EBIC en polarisation inverse, car le courant de fuite était trop important devant le courant EBIC.

5.2. Effet de la structure de la LED sur les propriétés électriques

5.2.1. Influence du diamètre des fils sur le dopage n

Dans le cas des nanofils de GaN fortement dopé n, le silicium tend à ségréger sur les flancs des nanofils, menant à une concentration inhomogène de dopants au sein du fil [167]. Cette ségrégation du Si est attribuée à la relaxation en périphérie du nanofil de la contrainte de tension due à l'introduction de Si [168]. Il en résulte une limite de solubilité du Si supérieure dans le cas des nanofils (2.8×10^{20} at.cm⁻³) [167] que celle prédite dans les couches 2D (5×10^{19} at.cm⁻³) [168]. Nous pouvons alors supposer que le facteur de forme d'un fil influence également sa concentration de dopant n. En particulier, nous nous intéresserons dans cette partie à l'effet du diamètre sur la concentration en dopants n.

Sachant que les dopants introduisent des niveaux d'énergie dans le gap d'un semi-conducteur et agissent comme des centres de recombinaison radiatifs, ils affectent les émissions PL et CL. L'émission de bord de bande (NBE pour Near Band Edge emission) du GaN non intentionnellement dopé (nid) est dominée par la recombinaison d'excitons liés aux donneurs, appelée transition D°X. Si le GaN nid est relaxé, l'émission D°X est située à 3,472 eV (357 nm) à 5-10 K [169]. Dans le cas du GaN dopé n, il a été montré que le dopage impacte de façon significative la position et la largeur à mi-hauteur du NBE, par l'introduction de contraintes [170], par effet de normalisation de la bande interdite (*band gap normalization*) et par remplissage des niveaux électroniques dû à l'introduction de porteurs (*band filling effect*, également appelé effet de Burstein-Moss) [171]. La combinaison de ces différents effets rend difficile l'analyse quantitative du niveau de dopage par caractérisation optique [172]. En revanche, la CL à 5K est une technique adaptée à nos échantillons pour observer une évolution qualitative du niveau de dopage n selon le diamètre des fils. Notons que dans notre cas, les résultats ne peuvent pas être complétés par une étude de spectroscopie Raman car le signal du GaN MOCVD est prédominant devant celui du GaN MBE.

Nous étudions ici deux échantillons sur lesquels environ 200 nm de GaN est épitaxié par MBE à une température de croissance 850°C et un rapport de flux nominaux Ga/N=1 : un échantillon de référence non intentionnellement dopé (N2989) et un échantillon dopé Si (N3208) avec une température de cellule de Si à 950°C. Sur ces deux échantillons, des mesures CL à 5K ont été réalisées à l'institut Néel par Gwénoél Jacopin sur quatre fils de diamètre 120 nm, 180 nm, 260 nm et 430 nm (zone A31 du

design multichip). La tension d'accélération est choisie à 3kV pour ne sonder que la section GaN crûe par MBE (cf annexe B).

▪ Effet du diamètre sur le dopage résiduel

Les spectres CL à 5K représentatifs de quatre fils de l'échantillon GaN nid (N2989-A31) sont présentés en Figure 5-16b. Ces spectres sont normalisés par rapport à l'émission de l'exciton libre FX ($X_A \approx 3,479$ eV) afin de s'affranchir de l'effet du volume excité sur l'intensité d'émission. De plus, afin de tenir compte d'une variation statistique, chaque spectre est intégré sur trois fils de même diamètre. L'ensemble des spectres est dominé par l'émission $D^\circ X$ située à 3,472 eV, caractéristique du GaN nid relaxé. Nous constatons qu'il apparaît une claire corrélation entre le diamètre du fil et l'intensité de la raie $D^\circ X$: l'émission $D^\circ X$ est d'autant plus intense que le diamètre est important. La morphologie pyramidale tronquée sur l'ensemble des quatre fils (Figure 5-16a) nous indique que la croissance au sommet des fils se déroule en conditions riche-N ou proche de la stœchiométrie, du fait de la désorption thermique du Ga. Rappelons que la contribution des flux diffusifs de Ga est d'autant plus grande que le diamètre des fils est petit, conduisant à une augmentation de la vitesse de croissance axiale lorsque le diamètre diminue, dans le cas de la croissance riche-N (cf Partie 3.1.2.1). Or, pour un flux de dopant fixé, la concentration en dopant augmente lorsque la vitesse de croissance diminue [173], [174]. En ne tenant compte que de l'incorporation de dopants sur le plan c, l'augmentation de dopage résiduel par augmentation du diamètre des fils est en accord avec la diminution de vitesse de croissance axiale. La Figure 5-16c représente l'évolution de l'intensité de la raie $D^\circ X$ après normalisation par rapport à l'exciton libre ainsi que la vitesse de croissance obtenue d'après l'Équation 3-1 pour des flux de Ga et N correspondant à 0,3 ML/s, une longueur de diffusion de Ga de 1200 nm et une incidence de flux de Ga de 30° . La constante de désorption $k_{Ga}(T)$ est choisie arbitrairement à 0,05 pour tenir compte d'une forte désorption de Ga à haute température. Avec ces paramètres, la croissance est riche-Ga pour des diamètres inférieurs à 145 nm, induisant une vitesse de croissance constante. Au-delà de 145 nm de diamètre, la vitesse de croissance diminue lorsque le diamètre augmente. La Figure 5-16c permet ainsi de visualiser l'anti-corrélation entre la vitesse de croissance axiale et le niveau de dopage résiduel.

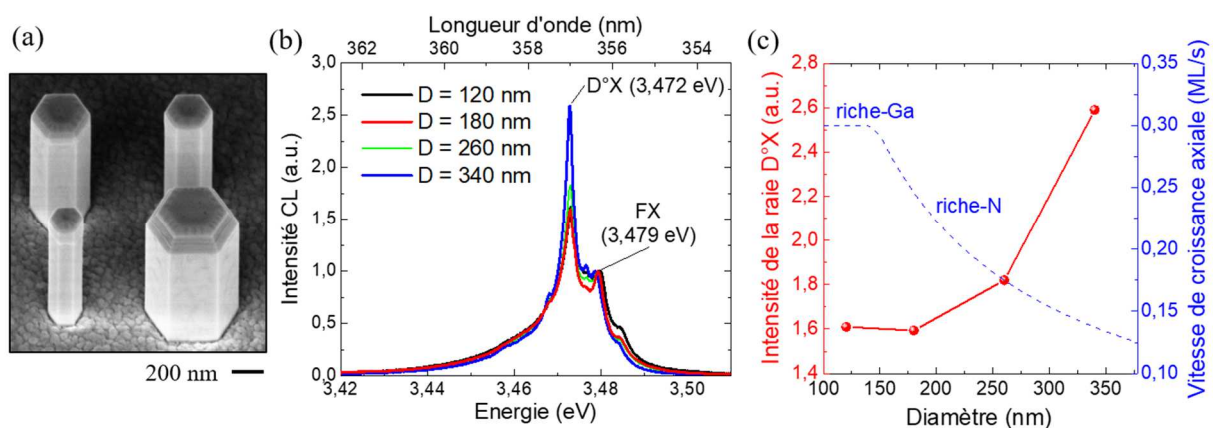


Figure 5-16 : (a) images MEB en vue inclinée à 35° de quatre fils de diamètre 120 nm, 180 nm, 260 nm et 340 nm sur lesquels environ 200 nm de GaN nid est épitaxié (N2989-A31). (b) Spectres CL à 5K normalisés par rapport à l'exciton libre (FX) réalisés au sommet des quatre fils. (c) Intensité de la raie $D^\circ X$ après normalisation par rapport à l'exciton libre en fonction du diamètre des fils (courbe rouge) et vitesse de croissance (courbe bleue) calculée à partir de l'Équation 3-1 pour des flux de Ga et N correspondant à 0,3 ML/s, une constante de désorption $k_{Ga}(T)$ de 0,05, une longueur de diffusion de Ga de 1200 nm et une incidence de flux de Ga de 30° .

▪ Effet du diamètre sur le dopage n

L'émission des excitons libres n'étant pas visible sur l'échantillon nGaN (N3208) du fait de l'augmentation du niveau de dopage, nous ne pouvons pas normaliser l'émission comme il a été fait précédemment. Nous nous baserons ainsi sur l'évolution de la largeur à mi-hauteur et de la position du pic Si°X . Les résultats CL à 5K de l'échantillon N3208 sont résumés en Figure 5-17. Nous constatons que la largeur à mi-hauteur de la raie Si°X est d'autant plus grande que le diamètre du fil est petit, indiquant une augmentation du niveau de dopage lorsque le diamètre du fil diminue (Figure 5-17e). De plus, un décalage de -2,7 meV de la raie Si°X est observé sur le fil de plus petit diamètre (Figure 5-17b), en accord avec l'introduction de contraintes dues à l'augmentation de la concentration en Si. Il apparaît ainsi clairement que la dépendance du niveau de dopage silicium vis-à-vis du diamètre suit la tendance inverse de celle du dopage résiduel.

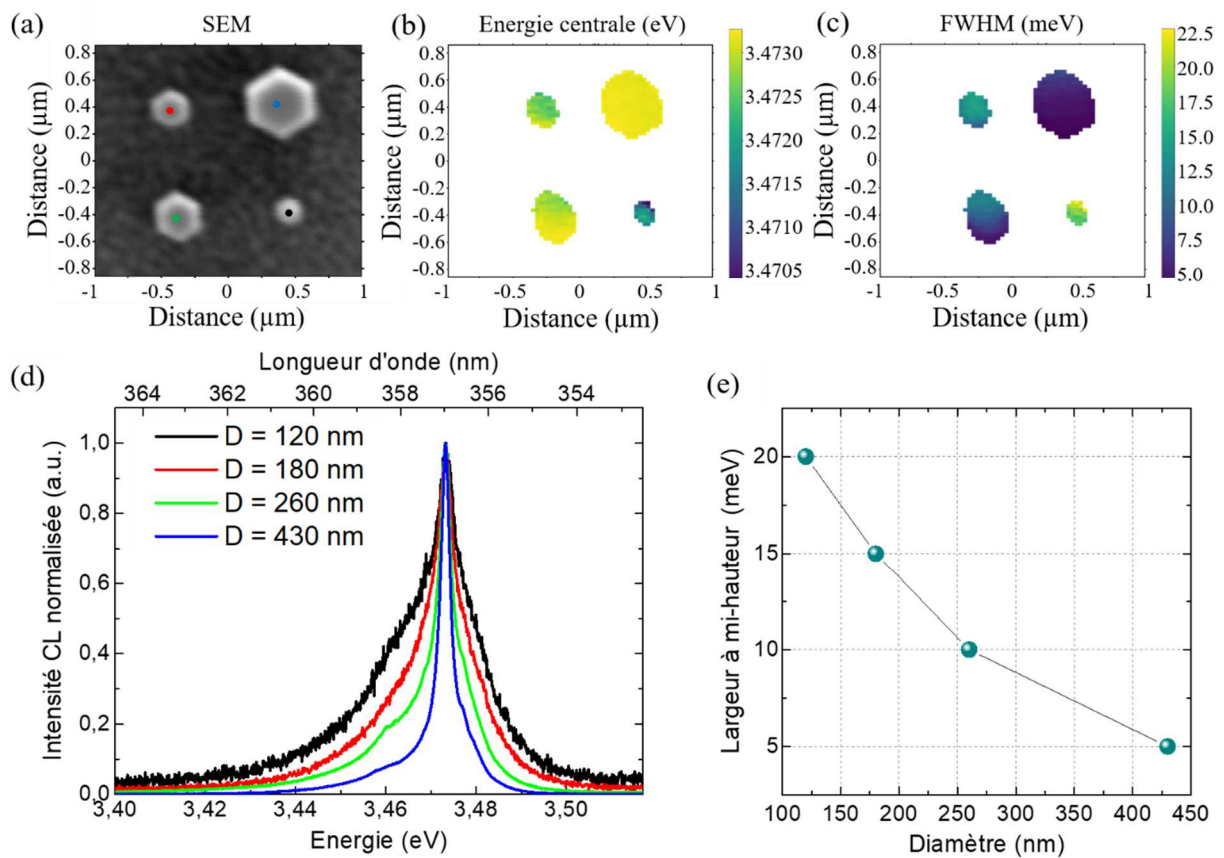


Figure 5-17 : (a) Images MEB en vue de dessus de quatre fils de diamètre 120 nm, 180 nm, 260 nm et 430 nm sur lesquels environ 200 nm de GaN dopé Si est épitaxié (N3208-A31). (b-c) Cartographies CL à 5K associées (b) de l'énergie d'émission de raie Si°X et (c) de sa largeur à mi-hauteur. (d) Spectres CL à 5K normalisés réalisés au centre des quatre fils et (e) évolution de la largeur à mi-hauteur de ces spectres selon le diamètre du fil.

▪ Conclusion

Ces résultats indiquent que le processus d'incorporation des dopants diffère entre un échantillon GaN nid et un échantillon GaN dopé Si. Le GaN nid présente une augmentation du taux de dopants lorsque le diamètre augmente, ce que nous associons à une dépendance de la vitesse de croissance axiale vis-à-vis du diamètre (cf Partie 3.1.2.1). Le GaN intentionnellement dopé au Si ne suit pourtant pas cette tendance. L'augmentation du niveau de dopage lorsque le diamètre diminue suggère que le facteur de

forme des fils influence l'incorporation des dopants. Sachant que le rapport entre la surface latérale des fils et leur volume augmente lorsque le diamètre diminue, ce résultat peut se justifier par une contribution de l'incorporation des dopants sur le plan m d'autant plus grande que le diamètre est petit. Plusieurs hypothèses sont à considérer pour justifier la différence d'incorporation sur plan m et plan c entre un dopage Si et un dopage résiduel :

- Effet de la nature chimique du dopant sur son incorporation : Le dopage nid provient des atomes O, C et Si résiduels dans le bâti MBE tandis que le dopage intentionnel provient du flux de Si imposé lors de la croissance et s'ajoutant au dopage nid. Les différences d'adsorption et d'incorporation des dopants selon leur nature chimique et l'orientation cristallographique du GaN ont été étudiées par plusieurs approches. En particulier, il a été montré par croissance MOCVD [175], [176] et NH_3 -MBE [177] que l'oxygène et le carbone s'incorporent préférentiellement sur le plan m devant le plan c tandis que le silicium s'incorpore de façon identique sur les deux types de plan du GaN. Les différences d'incorporation selon la nature chimique des éléments ne nous permettent pas de conclure car nos résultats indiquent une incorporation préférentielle sur plan m du Si et non des dopants résiduels. Notons tout de même que ces études dépendent des conditions de croissance et que de telles études n'ont pas été réalisées par PA-MBE à notre connaissance. De plus, ces études ont été menées sur du GaN 2D et ne tiennent pas compte de la différence de vitesse de croissance axiale et latérale des fils III-N, ni de la différence d'état de contrainte en sommet et en périphérie de fil.
- Sensibilité à l'état de contrainte : Pour un faible niveau de dopage, tel le dopage résiduel, la contrainte introduite est faible et peut être élastiquement relaxée dans le volume de GaN. Pour des forts niveaux de dopage, l'effet de la contrainte n'est en revanche pas négligeable. Il est d'ailleurs visible sur le fil le plus fortement dopé ($D=120$ nm) que la raie $D^{\circ}X$ est décalée de $-2,7$ meV du fait de la contrainte de tension introduite par le fort niveau de dopage. Or, nous avons mentionné au début de cette partie que la relaxation des contraintes au sein des nanofils permettait d'atteindre une concentration de saturation en Si supérieure dans les nanofils que dans les couches 2D de GaN. En particulier, une coquille riche en Si et d'épaisseur 25 nm sur les bords des nanofils a été mise en évidence par Fang et al. [167], dans notre équipe, pour la même température de cellule de Si. Par analogie, les spectres CL obtenus sur nos fils serait alors la somme de deux contributions cœur et coquille, pour laquelle la coquille riche Si est la zone la plus perturbée élastiquement. Nous supposons que l'épaisseur de cette coquille est indépendante du diamètre est reste environ égale à 25nm, car elle est liée à la relaxation latérale en bord de fils. La contribution de cette coquille riche Si est alors d'autant plus importante que le diamètre est petit, induisant un élargissement du bord de bande lorsque le diamètre diminue.
- Incidence des flux : Enfin, nous pouvons supposer que l'incidence des flux jouera également un rôle dans le taux d'incorporation plan m et plan c des dopants. Le flux de dopants résiduels étant non directionnels, il impactera de façon identique les différents plans cristallographiques. Le flux Si est quant à lui directionnel, son angle d'incidence joue sur le flux reçu par les différentes facettes.

En conclusion, nous privilégions la sensibilité à l'état de contrainte comme hypothèse pour justifier une accumulation du Si sur les facettes latérales des fils, menant à un élargissement du signal CL d'autant plus élevée que le diamètre est petit. Nous ne pouvons en revanche pas conclure s'il y a une variation du taux de dopage dans le cœur des fils. Nous retenons tout de même de cette étude deux conclusions importantes :

- L'augmentation du taux d'impureté dans les fils GaN n'augmente pas lorsque leur diamètre augmente devrait également avoir lieu lors de la croissance de l'InGaN. L'augmentation du diamètre des fils n'affecterait donc pas uniquement leur capacité à relaxer la contrainte et leur composition (voir Partie 4.2), mais également le taux d'impuretés résiduelles incorporées.
- La réalisation de LEDs à base de fils de diamètres variables peut présenter une différence de résistivité selon le diamètre des fils. Il est ainsi nécessaire d'optimiser le flux de dopant n pour avoir une bonne conductivité quel que soit le diamètre des fils. Nous pouvons également nous demander si la réalisation d'une section élargie de nGaN affecte le niveau de dopage. Cependant, le signal de bord de bande n'est pas visible sur ces structures à cause des nombreuses fautes d'empilement et inclusions cubiques contenues dans la zone élargie (cf Partie 3.1.2.3). La PL et la CL ne permettent donc pas d'analyser le niveau de dopage n dans une section de GaN élargie et la spectroscopie Raman n'est pas compatible avec nos structures car le signal du GaN MOCVD masque celui du GaN MBE. Une analyse électrique serait alors envisageable mais n'a pas été réalisée dans ce travail de thèse.

5.2.2. Pertes électriques

La réalisation de contacts électriques sur un ensemble de nano ou micro-fils à hétérostructures axiales est difficile par comparaison avec les structures planaires et cœur-coquilles. Dans le cas des structures axiales, si la cathode entre en contact avec la partie nGaN des fils, la diode est court-circuitée. Or, les résultats I-V obtenus dans nos LEDs présentent de façon général un courant important en polarisation inverse, traduisant l'existence de court-circuit dans nos structures. Nous détaillerons dans cette partie différentes sources de pertes électriques identifiées.

Nous avons pu constater au cours de ce travail de thèse qu'il est possible d'élargir les fils de GaN jusqu'à leur coalescence. Ceci présenterait l'intérêt de transformer une structure à base de fils en structure planaire et faciliter la prise de contact p. La coalescence des fils au niveau du GaN dopé n mène à la formation de centres de recombinaisons non-radiatifs réduisant fortement l'émission des LEDs (voir Partie 3.2.3.3). Nous verrons que les défauts formés induisent également une augmentation du courant de fuite (Partie 5.2.2.2). La coalescence des fils en amont de la zone active est donc à proscrire.

La possibilité de coalescer les fils lors de la croissance de la couche de pGaN a été abordée par Kikuchi et al. [11]. Ceci permet d'éviter une étape de planarisation des fils à l'aide d'un matériau isolant (généralement un polymère déposé entre les fils afin d'éviter un court-circuit entre l'électrode p et le flanc des fils). Cependant, les conditions de croissance permettant l'élargissement du pGaN jusqu'à sa coalescence sont associées à une augmentation de vitesse de croissance latérale, menant à la formation d'une coquille de pGaN entrant en contact avec le nGaN. La jonction pn ainsi formée sur les flancs des

fil est un chemin de diffusion des porteurs hors de la zone active, engendrant des pertes électriques. Nous verrons dans la partie suivante comment éliminer cette jonction pn.

5.2.2.1. Suppression de la coquille de pGaN

- Recouvrement des parties nGaN et pGaN

La croissance de LEDs à base de nanofils à hétérostructures axiales par MBE fait face à une problématique de pertes électriques intrinsèque aux mécanismes de croissance. La réalisation d'une structure axiale idéale implique d'avoir une vitesse de croissance latérale nulle. En pratique la vitesse de croissance latérale est non nulle et dépend des conditions de croissance. En particulier, une diminution de la température de croissance implique une diminution de la longueur de diffusion des adatoms métalliques. Ceci mène à une augmentation du taux de croissance latéral ainsi qu'à la formation d'une coquille entourant le nanofil. Or les conditions de croissance permettant de maximiser l'incorporation de Mg lors de la croissance du pGaN impliquent une diminution de la température et la formation d'une coquille de pGaN. Cette fine coquille de pGaN recouvre ainsi la zone active et le nGaN, créant un chemin de diffusion des porteurs en dehors de la zone active. Notons que la jonction pn ainsi formée sur les flancs des fils n'est pas source de court-circuit, puisqu'une jonction pn ne permet pas le transport électrique en polarisation inverse. Le sujet est peu documenté mais a été observé sur des fils III-N MBE de polarité N et Ga par différents groupes. La diminution de l'espacement entre fils pour générer de l'ombrage sur les flancs de fils est une solution envisagée par l'équipe de K. Kishino pour répondre à cette problématique.

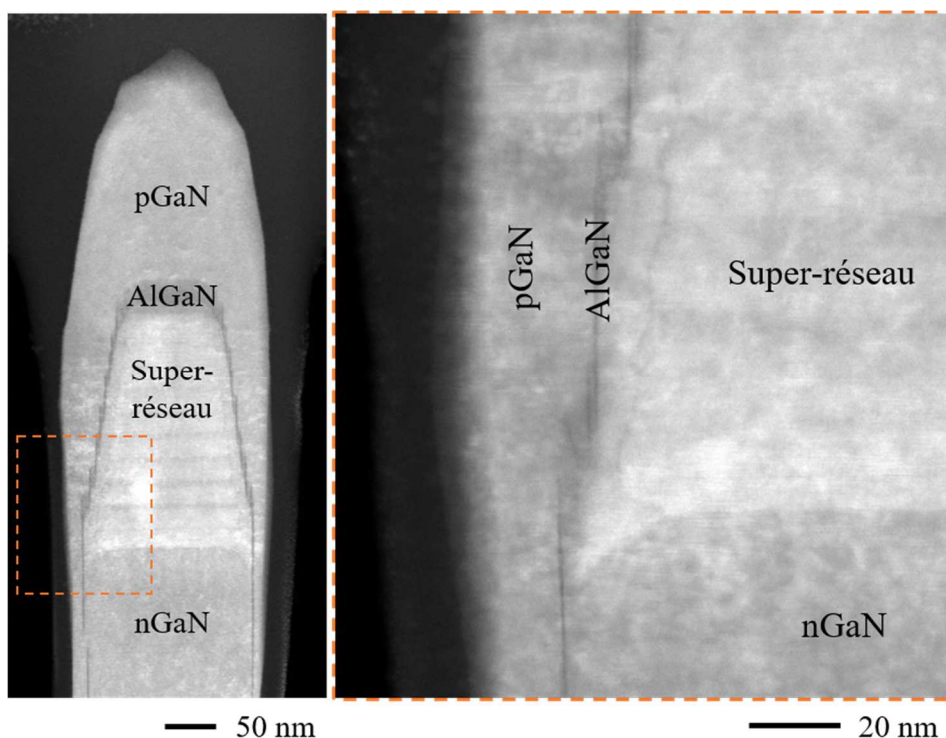


Figure 5-18 : Images STEM-HAADF d'un fil montrant la formation d'une coquille de pGaN recouvrant la section nGaN (N3240-A13).

Durant ma thèse, la formation d'une coquille de pGaN a été observée sur de nombreux échantillons et présentent une épaisseur d'environ 10-15 nm au sommet du nGaN. Un exemple d'échantillon (N3240-A13) est présenté en Figure 5-18, sur lequel les différentes sections de

l'hétérostructure sont visibles et montrent un recouvrement du nGaN par les couches d'AlGaIn et de pGaIn.

- Effet d'ombrage par élargissement du nGaIn

Afin d'éviter la formation d'une coquille de pGaIn créant une jonction pn sur les bords des fils, nous avons développé une structure permettant de générer de l'ombrage au sommet du GaIn dopé n. L'idée est de réaliser une section élargie de nGaIn lors de la reprise d'épitaxie sur les fils MOCVD. L'obtention d'une section élargie implique des conditions de croissance riche-Ga, comme expliqué dans le chapitre 3 sur du GaIn nid. La présence d'un flux de Si lors de la croissance ne joue pas sur la morphologie car celui-ci s'incorpore dans le GaIn sans jouer le rôle de surfactant. L'élargissement est donc réalisé dans les mêmes conditions que pour le GaIn nid, avec un rapport de flux Ga/N supérieur à 1,4 et une température de croissance inférieure à 850°C. Afin de garantir un élargissement des fils quel que soit leur diamètre (cf partie 3.1.2.1), nous avons utilisé un rapport Ga/N=1,6 et une température de croissance de 800°C. La section de nGaIn élargie pourra alors ombrager les flux si l'angle d'élargissement α est supérieur à l'angle d'incidence θ des flux. Notons qu'il n'y a pas de croissance de GaIn sur la partie ombragée seulement s'il n'y a pas de diffusion des adatoms. Or les adatoms N ont une très faible longueur de diffusion sur plan m, du fait de leur recombinaison et de la désorption de la molécule N₂ favorable sur le plan m. Les adatoms de Ga ont quant à eux une longueur de diffusion pouvant dépasser 1 μ m [21]. Pour éviter la croissance sur le sommet de la section nGaIn, c'est donc le flux d'azote qu'il est nécessaire d'ombrager.

Notons l la hauteur de nGaIn « protégé », sur lequel l'effet d'ombrage empêche la croissance latérale, L la hauteur de la section de nGaIn élargie, α l'angle d'élargissement, θ_N l'angle d'incidence du flux de N et λ_N la longueur de diffusion de N sur le plan m (Figure 5-19a). Nous avons alors la relation suivante :

$$l = L \left(\frac{\tan \alpha}{\tan \theta_N} - 1 \right) - \lambda_N \quad \text{Équation 5-1}$$

En négligeant la diffusion des adatoms N, i.e. $\lambda_N=0$, il y a effet d'ombrage lorsque :

$$l > 0 \text{ soit } \alpha > \theta_N$$

La réalisation de telles structures a donné lieu à un brevet intitulé *Procédé de fabrication d'un dispositif optoélectronique à diodes électroluminescentes de type axial* (Demande de brevet FR1906899).

Rappelons que ce même effet d'ombrage affecte également la croissance de l'InGaIn en supprimant la contribution des flux diffusifs. Nous avons vu dans la partie 3.2.3.2 que ceci engendre une augmentation de la teneur en In lors de la croissance d'un InGaIn épais. De plus, la suppression des flux diffusifs empêche la réalisation d'émission RGB par variation du diamètre des fils (cf partie 4.2.3.3). Rappelons également que le sommet de la section de GaIn élargie est d'orientation +c (ou -c lorsque les fils sont de polarité N). Nous éliminons ainsi les surfaces semi-polaires et la possibilité d'avoir d'autres orientations de croissance pour l'épitaxie de l'InGaIn. Ceci n'est pas un désavantage pour ce travail de thèse car nous avons choisi de réaliser des zones actives constituées de super-réseaux InGaIn/GaIn d'orientation [0001] pour éliminer la croissance d'InGaIn sur plans semi-polaires et réaliser des LEDs monochromatiques.

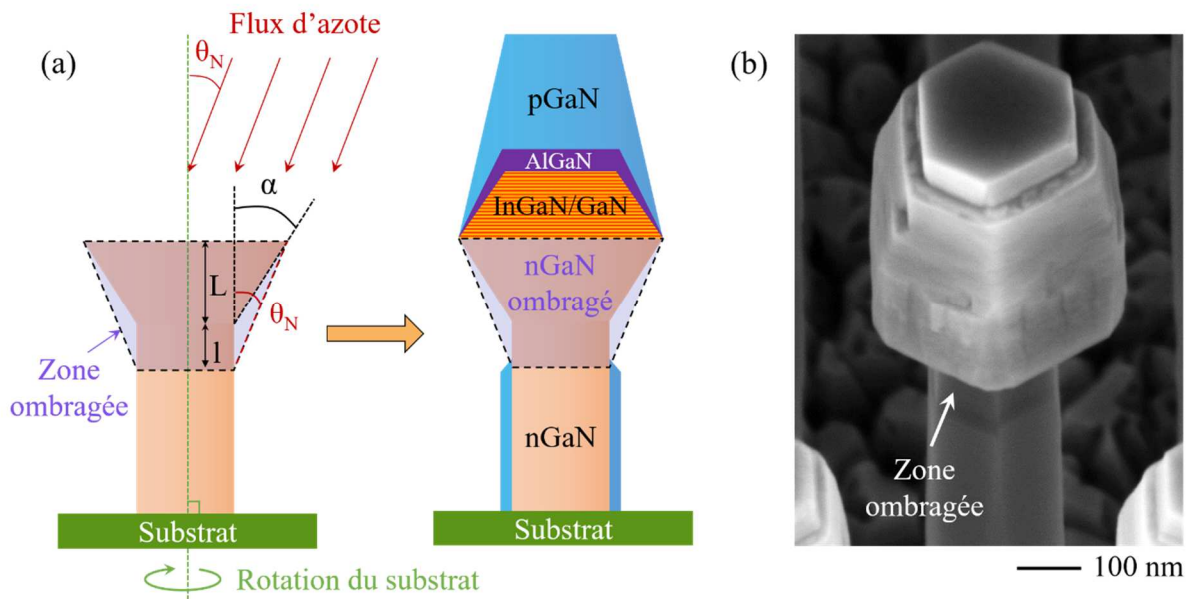


Figure 5-19 : (a) Représentation schématique de l'ombrage créé par la section de nGaN élargie permettant de protéger la partie supérieure du nGaN de la croissance d'une coquille de pGaN lors de la réalisation d'une structure LED axiale à base de micro et nanofils. (b) Image MEB d'un échantillon (N3318-A00) présentant une structure LED réalisée avec une section de nGaN élargie.

▪ Propriétés électriques de la structure LED axiale avec élargissement de la section nGaN

Afin de s'affranchir des effets des défauts macroscopiques du pseudo-substrat ou de courts-circuits pouvant être générés par le dépôt de la cathode, des mesures électriques ont été réalisées sur fils uniques par Fabrice Donatini à l'institut Néel (Figure 5-20). Nous comparons deux échantillons présentant une section nGaN avec élargissement (N3321) et sans élargissement (N3328). Les étapes suivant l'épitaxie MBE du nGaN, à savoir le super-réseau InGaIn/GaN, la couche d'AlGaIn et le pGaN, sont identiques dans les deux échantillons. Nous avons tenté de déposer 10 nm de Ni/Au au sommet des fils pour diminuer la résistance au niveau de la prise de contact avec la pointe W au sommet des fils. Ce dépôt semble inhomogène sur les images MEB, suggérant une prise de contact non optimale au sommet des fils.

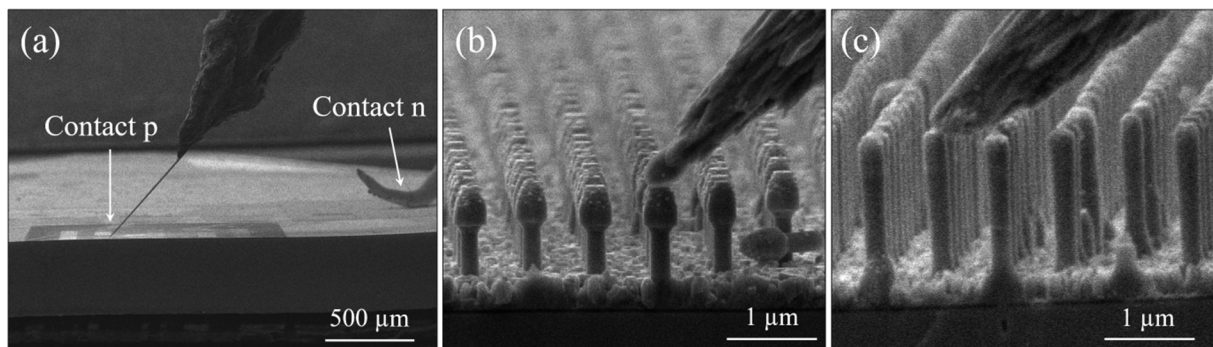


Figure 5-20 : Images MEB en vue inclinée à 80° lors de la réalisation des mesures électriques et EBIC. (a) visualisation des contacts n et p. (b-c) Prise de contact p au sommet d'un fil des échantillons (b) N3321 et (c) N3328.

La Figure 5-21 représente deux caractéristiques I-V représentatives de chaque échantillon. Ces caractéristiques I-V montrent un important courant de fuite dans les deux structures. Nous pouvons

cependant constater que la différence entre le courant en polarisation inverse et en polarisation directe est plus importante dans le cas de l'échantillon N3321. La comparaison des intensités à -10V et 10V de ces deux échantillons, moyennée sur cinq fils afin de tenir compte d'une variation statistique, nous donne :

- Base élargie (N3321) : $I(10V)/I(-10V)=7,31$.
- Base non élargie (N3328) : $I(10V)/I(-10V)=1,31$.

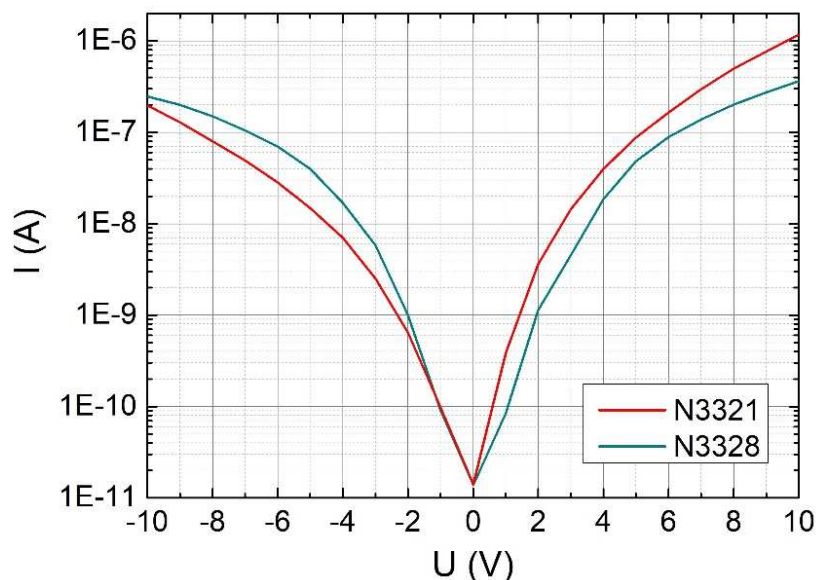


Figure 5-21 : Caractéristiques I-V réalisées sur fils uniques sur deux échantillons possédant une section nGaN avec élargissement (N3321) et sans élargissement (N3328).

Ceci suggère que la réalisation d'une section nGaN élargie améliore les caractéristiques électriques de la diode, tout en maximisant le courant traversant la zone active. Cette structure est donc bénéfique pour l'efficacité d'injection électrique. Ces mesures électriques nous permettent également de mettre en avant un important courant de fuite dans l'échantillon N3321, pour lequel la totalité du courant traverse la zone active. Ceci indique qu'il existe une source de court-circuit intrinsèque à la zone active, dont nous parlerons dans la partie suivante.

5.2.2.2. Transport tunnel assisté par les défauts

Dans les semi-conducteurs à grand gap, tel le GaN, le courant tunnel entre la bande de valence et la bande de conduction est totalement négligeable. Cependant, l'apparition d'états localisés dans le gap par introduction de défauts dans la ZCE, ou zone active d'une LED p-i-n, peut donner lieu à un courant tunnel significatif. On parle alors de transport tunnel assisté par les défauts. Ce mécanisme, schématisé en Figure 5-22, dépend directement de la quantité d'états localisés dans la zone active de la LED. Le courant tunnel est donc lié à la qualité de la zone active, i.e. à son IQE. L'existence d'un courant de fuite par transport tunnel assisté par défaut a été observé dans des LEDs à base d'InGaN par différents groupes [163]–[165], [178], [179]. En particulier, l'étude de P. Lavenus est réalisée sur une LED dont la zone active est constituée d'un InGaN d'épaisseur 13 nm [165], ce qui est proche de l'épaisseur d'une section InGaN des super-réseaux réalisés durant ma thèse.

Des mesures I-V en températures auraient permis de confirmer l'existence du transport tunnel. En effet la circulation des porteurs sur les états localisés peut être assistée par les phonons, permettant à un porteur d'absorber une énergie allant jusqu'à quelques kT (statistique de Bose-Einstein) et de se déplacer vers un état localisé d'énergie supérieure. L'augmentation de l'énergie des phonons par augmentation de la température ouvre donc des chemins de diffusion entre les états localisés, ce qui accroît le courant tunnel assisté par les défauts. Malheureusement je n'ai pas eu l'opportunité de réaliser ces mesures I-V en température durant ma thèse. J'ai cependant pu remarquer que la création de défauts non-radiatifs additionnels par coalescence des fils affecte le courant de fuite, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

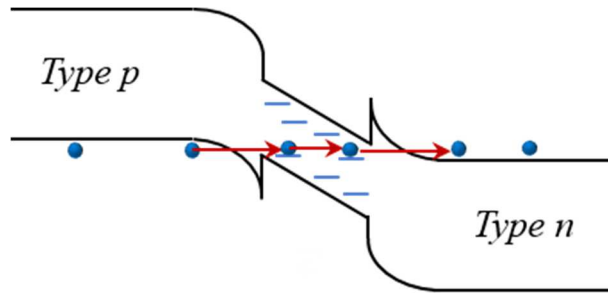


Figure 5-22 : Schéma de la structure de bande d'une jonction p-i-n polarisée en inverse illustrant le mécanisme de conduction tunnel sur les états localisés dans la zone active d'une LED.

▪ Effets de la coalescence sur les propriétés électriques

Nous avons vu que la coalescence était une source importante de création de défauts non-radiatifs car la luminescence de l'InGaN perd un ordre de grandeur en comparaison avec un fil isolé (cf partie 3.2.3.3). En gardant l'hypothèse que certains défauts non-radiatifs constituent des chemins de diffusion pour les porteurs, nous pouvons comparer les propriétés électriques de fils isolés et de fils coalescés. Des mesures I-V ont été réalisées sur l'échantillon N3321 dont l'élargissement de la section nGaN a conduit à la coalescence de fils faiblement espacés. Rappelons que l'élargissement de la section nGaN a pour but d'éliminer des pertes électriques hors de la zone active issue de la formation de la coquille de pGaN. Or nous constatons ici que ce même élargissement augmente le courant de fuite s'il mène à la coalescence des fils. Les caractéristiques I-V de fils isolés (N3321-A04) et de fils coalescés (N3321-A05) sont représentés en Figure 5-23. En comparant les intensités de courant à 2V et -2V pour les 2 zones de l'échantillon, nous obtenons :

- Zone non coalescée (A04) : $I(2V)/I(-2V)=2,03$.
- Zone coalescée (A05) : $I(2V)/I(-2V)=0,39$.

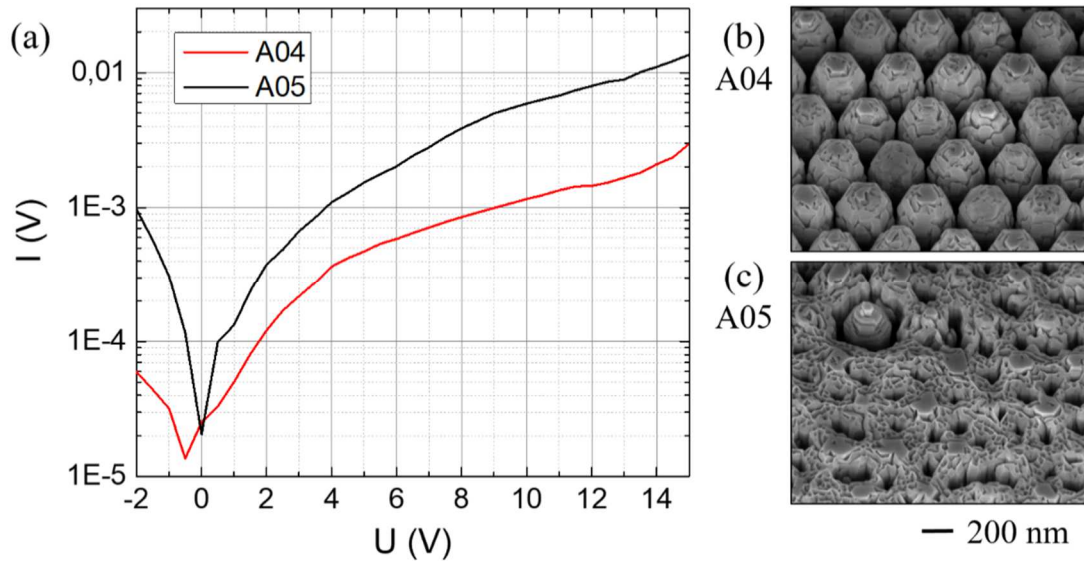


Figure 5-23 : (a) Caractéristiques I-V et (b,c) images MEB des échantillons (b) N3321-A04 et (c) N3321-A05 montrant l'effet de la coalescence des fils sur les propriétés électriques.

Il est surprenant de constater que le courant en polarisation inverse est supérieur à celui de la polarisation directe dans le cas de la zone coalescée. Ce résultat est tout de même en accord avec l'hypothèse d'une augmentation du niveau de fuite par création de défauts non-radiatifs. Notons que sur la zone coalescée (N3321-A05), le courant circule dans un plus grand nombre de fils du fait de leur connexion électrique. Le courant est en conséquence plus élevé que sur la zone non coalescée sur laquelle la caractéristique I-V est réalisée sur des fils uniques. Nous pouvons conclure de cette étude que l'élargissement de la section nGaN diminue les pertes électriques uniquement s'il n'y a pas coalescence des fils. Ceci nécessite un bon contrôle de l'augmentation de diamètre selon la période des fils.

5.3. Conclusion du chapitre

- Structures LEDs à base de super-réseaux InGaN/GaN

La réalisation de LEDs à base de super-réseaux de morphologie pyramidale offre une structure originale et prometteuse. Nous avons montré qu'un super-réseau pyramidal présente une intensité d'émission supérieure à celle d'un InGaN épais ou d'un super-réseau de structure droite. De plus, les résultats EBIC montrent la formation d'un champ électrique entourant la zone active pyramidale, mettant en avant une large surface d'injection électrique. Sur la base de ces résultats, plusieurs LEDs à base de super-réseaux ont été réalisées avec variation de température de croissance, rapport de flux et diamètre de fils, menant à une électroluminescence allant du bleu (450 nm) au rouge-orange (610 nm) comme illustré en Figure 5-24.

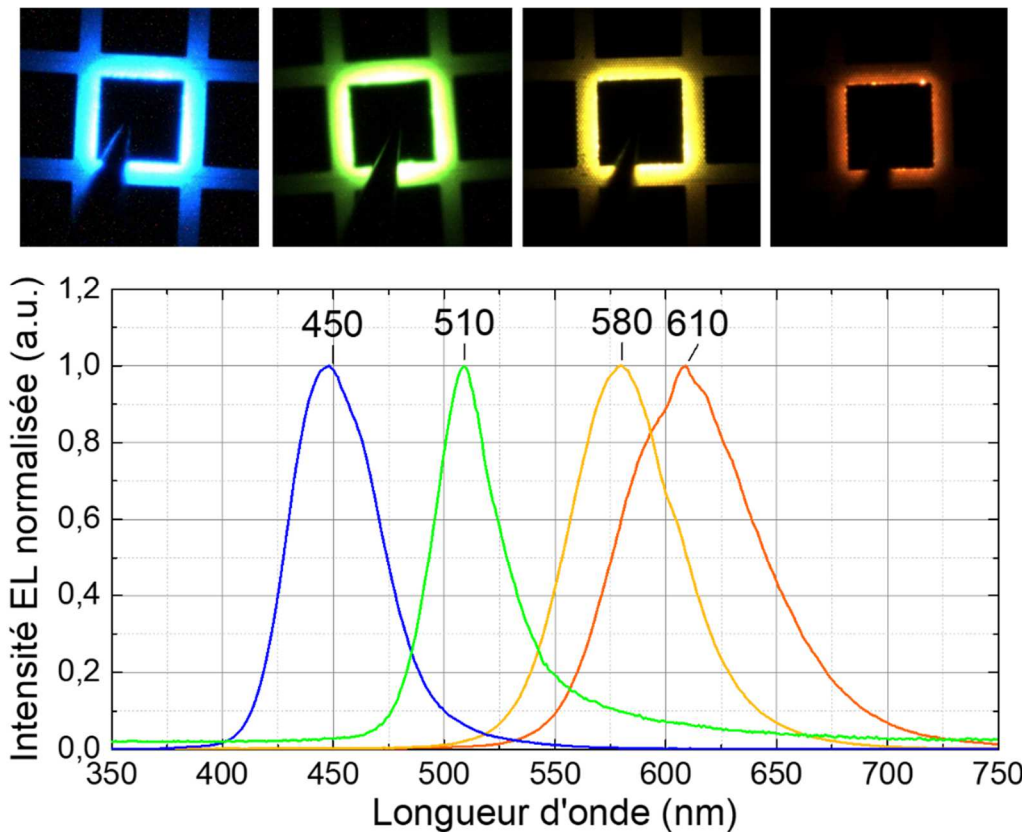


Figure 5-24 : Spectres d'électroluminescence et images optiques associées montrant une émission du bleu au rouge de LEDs de taille $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ à base de super-réseaux pyramidaux.

- Effet de la structure de la LED sur les propriétés électriques

L'élimination des courants de fuite dans les structures axiales reste un obstacle à leur développement. Nous avons vu que des pertes électriques peuvent apparaître à différentes échelles. Premièrement, un défaut dans le réseau périodique de fils ou lors du dépôt de l'électrode est source de court-circuit, permettant au courant de circuler hors des fils. Ensuite, l'existence d'une jonction pn sur les flancs des fils, issue de la croissance latérale du pGaN recouvrant le nGaN, offre un chemin de diffusion pour les porteurs en dehors de la zone active. Enfin, après avoir éliminé ces deux sources de pertes électriques, nos structures LEDs présentent toujours un courant de fuite important. Ceci nous amène à la conclusion qu'il existe un court-circuit dans la zone active par l'intermédiaire de courant tunnel assisté par les défauts.

- Perspectives

La principale difficulté quant au développement des LEDs axiales à fort taux d'In par PA-MBE reste le taux important de défauts non-radiatifs. Une étude plus approfondie sur la nature et la formation de ces défauts, à l'aide de microscopie électronique en transmission et de mesures optiques en puissance ou résolues en temps, est donc essentiel dans la continuité de ce travail. Une optimisation du nombre et des épaisseurs des sections InGaN/(In)GaN des super-réseaux vis-à-vis de la création de ces défauts et de l'injection électrique serait également envisageable.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était de contribuer au développement de LEDs visibles à base de micro et nanofils par PA-MBE, ainsi qu'à la compréhension des mécanismes intervenant dans la croissance de ces structures. Afin de conclure ce travail, nous nous proposons dans un premier temps de résumer les principaux résultats, puis de nous focaliser sur une question ouverte concernant la structure de LED à choisir et enfin de mettre en avant les perspectives de développement de cette étude.

Résultats principaux

Mécanismes d'élongation des fils GaN

Les mécanismes d'élongation des fils GaN, en conditions riche-N ou riche-Ga, favorisent une nucléation en périphérie du sommet du fil. Cette probabilité de nucléation est liée à une augmentation de la densité d'adatoms Ga en périphérie du fil, dont l'origine s'explique par deux phénomènes distincts selon les conditions de croissance. En conditions riche-N, la longueur de diffusion des adatoms Ga sur plan c est faible, inférieure à 50 nm d'après nos résultats AFM (Figure 3-6). Les adatoms issus des flux diffusifs de Ga et diffusant jusqu'au sommet depuis les flancs des fils ont donc une plus forte probabilité de nucléer en bord de fil. En conditions riche-Ga, la longueur de diffusion est supérieure au diamètre des fils (430 nm pour les diamètres de fils étudiés en AFM). La diffusion des adatoms de Ga est principalement limitée par une barrière de diffusion en bord de fil due au changement de plan cristallographique. Cette barrière de diffusion engendre une accumulation en bord de fil et ainsi une probabilité de nucléation supérieure.

Contrôle de la morphologie des fils de GaN

La morphologie du sommet des fils de GaN de polarité Ga est contrôlable en ajustant les rapports de flux $\Phi_{\text{Ga}}/\Phi_{\text{N}}$ et/ou la température de croissance. Les plans cristallographiques du GaN sont alors formés sous contrôle cinétique ou thermodynamique. En choisissant les plans cristallographiques présents au sommet des fils GaN, il est alors possible de préparer la surface à l'épitaxie de l'InGaN en sélectionnant son orientation de croissance (polaire et/ou semi-polaire).

Variation de composition d'InGaN épais après une unique étape d'épitaxie

Trois paramètres indépendants peuvent générer une variation de composition d'InGaN épais après une unique étape d'épitaxie : l'ombrage des flux, le diamètre des fils et l'orientation cristallographique du plan d'épitaxie.

Les variations de diamètre et d'ombrage agissent sur le rapport de flux diffusifs $\Phi_{\text{In}}^{\text{diff}}/\Phi_{\text{Ga}}^{\text{diff}}$. En effet, la longueur de diffusion du Ga étant supérieure à celle de l'In aux températures de croissance de l'InGaN, le flux diffusif de Ga $\Phi_{\text{Ga}}^{\text{diff}}$ est plus impacté que le flux diffusif d'In $\Phi_{\text{In}}^{\text{diff}}$ par les variations de diamètre et d'effet d'ombrage. Une modification du rapport de flux diffusifs $\Phi_{\text{In}}^{\text{diff}}/\Phi_{\text{Ga}}^{\text{diff}}$ d'une zone à l'autre de l'échantillon induit une modification du rapport de flux effectifs $\Phi_{\text{In}}/\Phi_{\text{Ga}}$ au sommet du fil, pouvant conduire à différentes compositions d'InGaN. Rappelons que l'effet d'ombrage est généré par interactions entre fils, i.e. lorsque les fils voisins ombragent les flux incidents, et dépend donc de

l'espace entre fils. Il peut aussi avoir lieu au sein d'un fil lorsqu'une section élargie ombrage la partie sous-jacente.

L'orientation cristallographique agit quant à elle sur l'efficacité d'incorporation de l'In dans le réseau cristallin. La croissance PA-MBE d'InGaN sur fils GaN étant uniquement axiale, nous ne parlerons pas ici de croissance sur plans apolaires sur les flancs des fils. Le sommet des fils peut offrir une surface uniquement d'orientation polaire [0001] (morphologie droite ou avec élargissement), uniquement d'orientations semi-polaires (morphologie pyramidale), ou mixte (morphologie pyramidale tronquée). Selon cette orientation, différentes compositions d'InGaN seront obtenues, pouvant mener à la formation de plusieurs alliages InGaN distincts lorsque les fils GaN possèdent plusieurs types de plans cristallins à leur sommet.

Ajoutons à ces trois paramètres une quatrième information : l'état de contrainte de l'InGaN. La capacité de l'InGaN à relaxer élastiquement ou plastiquement la contrainte d'épitaxie agit sur l'efficacité d'incorporation de l'In et donc sur la composition finale de l'InGaN. En fonction du diamètre des fils et de la morphologie de l'InGaN, différentes compositions peuvent être obtenues par variation d'état de contrainte d'un fil à l'autre.

Rappelons également que la température de croissance joue un rôle critique quant à la composition de l'InGaN obtenue. Alors que toutes les conditions abordées ci-dessus peuvent être optimisées pour maximiser l'écart de composition entre deux zones de fils, une unique composition peut être obtenue si celle-ci est limitée par sa stabilité thermique. La température de croissance doit donc être inférieure ou égale à la température de stabilité de l'InGaN le plus riche en In visé.

Zone active sous forme de super-réseau pyramidale

La réalisation d'une zone active sous forme de super-réseau pyramidale permet de diminuer le taux de recombinaisons non-radiatives par rapport à l'InGaN épais ainsi qu'au super-réseau de structure droite. C'est donc une structure prometteuse pour la réalisation de LEDs à fort taux d'In.

Sachant que l'EBL et le pGaN recouvrent l'ensemble des facettes libres de l'InGaN, cette même structure pyramidale augmente la surface d'injection des trous en permettant une injection axiale et latérale dans la zone active. Notons qu'une telle structure permet une injection de trous dans chaque section InGaN. L'épaisseur de la zone active n'est alors plus limitée par la diffusion des trous. Un super-réseau pyramidal permet ainsi de diminuer la perte de porteurs par diminution des recombinaisons non-radiatives et par augmentation de l'efficacité d'injection des trous.

Pertes électriques et courts-circuits

La réalisation de LEDs à base de fils à hétérostructures axiales connectés en parallèle fait face à différentes problématiques de pertes électriques. Premièrement, la connexion des fils en parallèle nécessite que ceux-ci soient parfaitement identiques sans défauts majeurs lors de la croissance sélective. Deuxièmement, la formation d'une coquille de pGaN engendre une jonction pn sur les flancs des fils et offre un chemin de diffusion des porteurs hors de la zone active. Cette connexion électrique entre nGaN et pGaN est possible à éliminer en jouant sur l'ombrage généré par l'élargissement du nGaN. Cette structure améliore donc l'injection électrique. Pour finir, une densité suffisamment élevée de défauts

ponctuels dans la zone active peut engendrer un courant de fuite par transport tunnel assisté par les défauts.

Proposition d'une structure LED

Dans l'objectif de réaliser une LED monochromatique à fort taux d'In (environ 35% pour une émission dans la gamme rouge), ce travail de thèse a permis de réaliser une structure novatrice avec un travail d'optimisation sur différentes sections de la LED. Tenant compte de nos résultats, nous proposons la structure LED suivante (Figure C-1) :

- 1- Fils nGaN avec sommet élargi
 - ⇒ Diminution des pertes électriques.
 - ⇒ Sélection d'une unique orientation de croissance [0001].
 - ⇒ Elimination de l'effet des dimensions des fils sur la composition de l'InGaN, ce qui est favorable à la réalisation de LEDs monochromatiques.
- 2- Zone active à base de super-réseaux de morphologie pyramidale
 - ⇒ Diminution du taux de centres de recombinaisons non-radiatifs.
 - ⇒ Injection dans l'ensemble des sections InGaN (grande surface d'injection).
- 3- Partie dopée p recouvrant la zone active et constituée d'une couche bloquante pour les électrons (EBL), faite d'AlGaN dopée Mg, et d'une couche de pGaN.

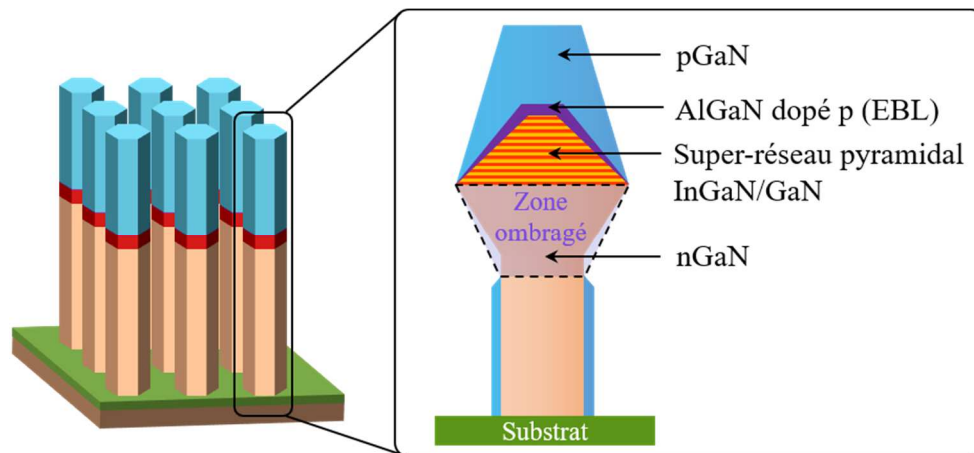


Figure C-1 : Schéma illustrant une proposition de structure LED à base de fils InGaN/GaN pour l'émission monochromatique dans la gamme visible.

Perspectives

Un certain nombre d'interrogations ont été soulevées durant ma thèse sans avoir pu être approfondies. Nous mentionnerons ici les principaux axes de recherches laissés en suspens, offrant différentes perspectives d'études et de développements.

Etude des défauts non-radiatifs :

Eviter la formation des défauts non-radiatifs implique de comprendre leur mécanisme de formation. Pour cela, il faut dans un premier temps comprendre leur nature, ce qui nécessite une étude approfondie. En particulier, de la microscopie électronique en transmission à haute résolution est

nécessaire pour rechercher des dislocations traversantes ou de désaccord de maille. Ceci permet d'identifier le centre de création de la dislocation et éventuellement de déduire la cause de cette formation. Des mesures CL ou PL en puissance serait également envisageables pour mettre en évidence une différence de saturation des défauts ponctuels entre les différentes structures de zone active. Par exemple, une comparaison des structures à base d'InGaN épais et à base de super-réseau InGaN/GaN, ou encore une comparaison des structures droite et pyramidale, permettrait de compléter l'étude.

Nous avons constaté qu'un super-réseau pyramidal permettait de diminuer la quantité de défauts non-radiatifs, sans en définir la nature. Cependant, les effets des conditions de croissance sur ces défauts restent peu clairs. En particulier, le nombre et les épaisseurs des sections InGaN et des barrières n'a pas été étudié ici. En d'autres termes, nous supposons qu'il est encore possible d'améliorer les propriétés du super-réseau par rapport à ceux obtenus durant ma thèse.

L'étude des défauts non-radiatifs soulève également une autre question : peut-on réduire le courant de fuite par réduction de courant tunnel assisté par les défauts ? Dans ce cas-ci, il faudrait étudier les propriétés électro-optiques (I-V et photocourant-courant) de différentes structures dont le taux relatif de défauts non-radiatifs est connu. Ainsi, la diminution des défauts non-radiatifs reste un point clef de l'étude offrant une perspective d'amélioration de l'IQE des LEDs mais également de la diminution du courant de fuite.

Utilisation du cristal photonique

Sachant que nos structures sont faites d'un agencement périodique de fils III-N, elles peuvent donner lieu à un effet cristal photonique. Si la longueur d'onde, la période des fils et les indices de réfraction permettent un couplage des photons avec le cristal photonique, alors celui-ci agit sur la diffusion des photons [180]. Ceci permet d'augmenter la directivité de l'émission et minimiser les interactions entre sous-pixels, tout en maximisant l'extraction. Or la faible efficacité d'extraction reste une problématique importante quant au développement des LEDs, à cause du fort indice de réfraction des semiconducteurs ($n_{SC} = 2.5-3.5$) par rapport au milieu ambiant (typiquement l'air avec $n_{amb} = 1$). De plus, la zone active de nos structures étant intégrée dans le cristal photonique, il est possible d'obtenir un effet Purcell favorisant la création des photons d'une certaine longueur d'onde. Notons également que le couplage avec cristal photonique peut donner lieu à une émission avec une faible largeur à mi-hauteur, ce qui est particulièrement intéressant pour les LEDs rouge. En effet, l'augmentation du taux d'In génère des inhomogénéités d'alliage élargissant le pic d'émission [45]. Or, la largeur à mi-hauteur dans la gamme rouge est particulièrement critique vis-à-vis de la perception de l'œil humain [48]. Par exemple, une LED émettant à 630 nm, i.e. dans la gamme rouge, avec une largeur à mi-hauteur de 65 nm sera perçue orange par l'œil humain. La réduction de la largeur à mi-hauteur permet alors de réduire l'émission de photons de longueur d'onde inférieure à 630 nm et donner une LED que notre œil verra bien rouge. Notons également que la longueur d'onde des photons en interaction avec le cristal photonique ne dépend pas des conditions d'injection de porteurs dans la zone active. La longueur d'onde d'émission d'une LED bénéficiant d'un cristal photonique est ainsi très stable sur toute sa plage de fonctionnement.

Le cristal photonique peut être réalisé par approche top-down en effectuant une gravure sélective sur une LED planaire [181] ou par approche bottom-up en effectuant une croissance sélective de fils

[182], [183] comme c'est le cas dans ce travail de thèse. Il est alors nécessaire d'optimiser la période des fils III-N selon la longueur d'onde d'émission visée. Or, dans le cas de la croissance PA-MBE, nous avons vu également que l'espacement entre fils agit sur la composition de l'InGaN et donc sur l'émission obtenue. L'utilisation du cristal photonique est donc étude complexe mais fortement prometteuse.

Emission RGB

Pour finir, nous avons discuté dans cette conclusion d'une structure envisageable pour l'émission monochromatique. Cependant, une application importante de ces dispositifs concerne la création d'écran à haute résolution, s'appuyant sur la production de pixel avec émission rouge, verte et bleue (émission RGB). L'obtention de différentes émissions après une unique étape d'épithaxie d'InGaN a été abordé dans la Partie 3.2 concernant l'effet de l'orientation cristallographique et dans la Partie 4.2 concernant la variation de flux diffusifs selon les dimensions des fils sur la composition de l'InGaN.

Pour cela, l'élargissement du nGaN offrant un unique plan d'épithaxie [0001] et supprimant la contribution des flux diffusifs n'est pas compatible avec le développement de pixel RGB. Nous avons également constaté que la variation seule du diamètre et de l'espacement entre fils offrait une variation de longueur d'onde d'émission trop faible pour aller du bleu au rouge. Il paraît alors nécessaire d'ajouter l'effet de l'orientation cristalline et d'avoir des fils de sommet polaire et semi-polaire, tout en limitant l'existence de plusieurs types de plans par fil. Ceci constitue un nouveau défi quant à l'épithaxie de telles structures.

Annexes

Annexe A- Effet des conditions de croissance PA-MBE sur l'InGaN épais épitaxié au sommet de fils GaN.

Nous avons pu voir tout au long de ce manuscrit que la composition de l'InGaN épitaxié sur fils de GaN était sensible à de nombreux paramètres. Dans un premier temps, des plans expérimentaux ont été réalisés pour observer l'influence de la température de croissance et des rapports des flux métal/N et Ga/In. La variation de l'énergie et de l'intensité d'émission de l'InGaN nous permet d'optimiser les conditions de croissance. Ces plans expérimentaux sont également un repère précieux pour retrouver les conditions expérimentales après modification d'un facteur extérieur (ouverture de la chambre MBE, changement de porte échantillon, variation des flux au cours du temps, ect...).

Les deux plans expérimentaux suivants présentent l'évolution de l'émission CL et de la morphologie d'InGaN épais épitaxié au sommet de fils GaN par variation des rapports In/N (Figure A-1) et Ga/N (Figure A-2) en fonction de la température de croissance. Nous pouvons tirer plusieurs constats de ces plans expérimentaux. Premièrement, l'augmentation de la température réduit le taux d'In incorporé, du fait de l'augmentation de la désorption d'In et de la stabilité thermodynamique de l'alliage InGaN variant avec la température [9]. Nous observons deuxièmement que l'augmentation du rapport Ga/N induit un décalage de l'émission vers le bleu, i.e. une diminution du taux d'In. L'augmentation du rapport In/N ne conduit en revanche pas systématiquement à une augmentation du taux d'In incorporé. En effet, l'augmentation du rapport In/N peut induire un décalage vers le bleu. Nous associons ceci à l'augmentation de la recombinaison N-N menant à une perte d'azote actif lorsque l'In est présent en quantité suffisante pour augmenter les longueurs de diffusion par effet surfactant [129].

Enfin, ces plans expérimentaux mettent en avant l'effet des conditions expérimentales sur la morphologie de l'InGaN épais. Nous avons montré dans la Partie 3.1.1 que le rapport des flux Ga/N et la température de croissance menait à différentes morphologies de GaN. Nous retrouvons ici les mêmes tendances, sans pour autant explorer les conditions menant à l'élargissement de la section InGaN³. L'InGaN forme ici une pyramide tronquée dont l'angle d'amincissement α varie avec les trois paramètres Ga/N, In/N et température. La diminution des rapports In/N et Ga/N conduisent à un amincissement de la pyramide, i. e. α augmente, jusqu'à obtenir une pyramide complète dans le cas des échantillons N2983 et N2979. L'augmentation de la température conduit quant à elle à une diminution de α que nous associons à une augmentation du rapport métal/N par augmentation de la diffusion des adatoms le long des flancs des fils. En revanche, une augmentation trop élevée de la température induit une augmentation de α et un fort décalage vers le bleu, associé à une perte d'In par désorption.

³ L'élargissement de l'InGaN est possible à fort rapport métal/N (voir Partie 4.1.1.2).

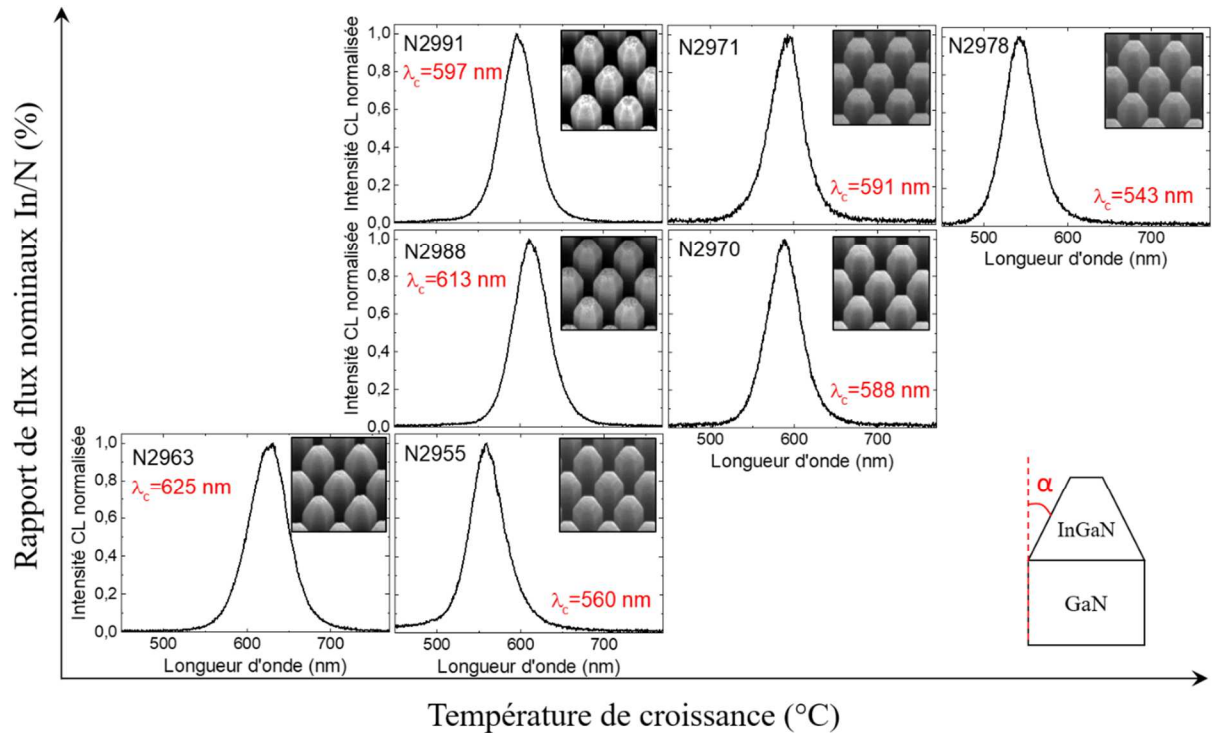


Figure A-1 : Plan expérimental présentant l'évolution de l'émission CL et de la morphologie d'InGaN épais épitaxié au sommet de fils GaN par variation du rapport de flux nominaux In/N en fonction de la température de croissance (la zone présentée correspond à la zone A27 du design multichip).

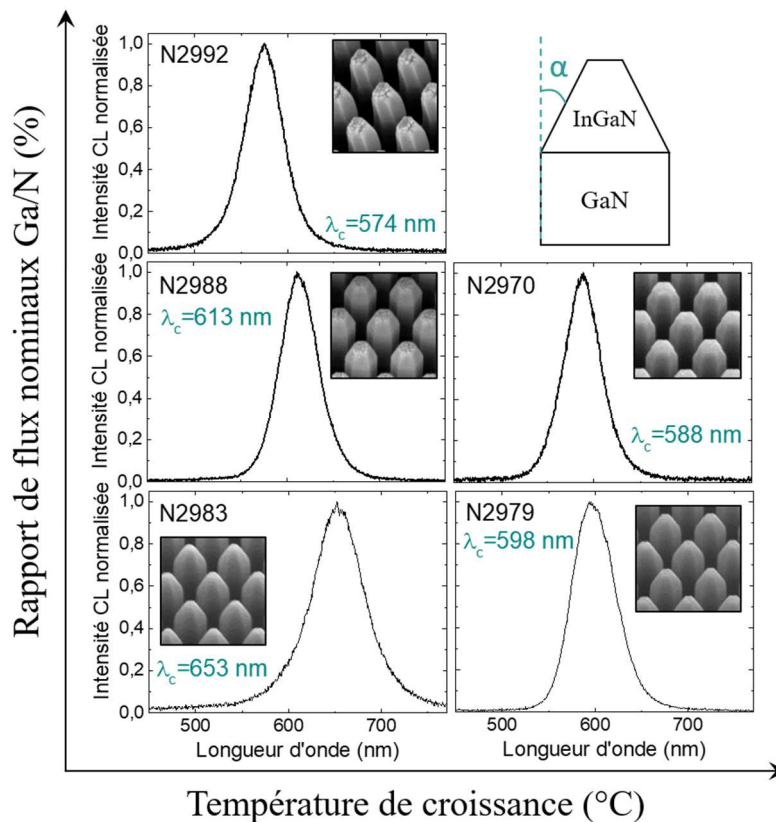


Figure A-2 : Plan expérimental présentant l'évolution de l'émission CL et de la morphologie d'InGaN épais épitaxié au sommet de fils GaN par variation du rapport de flux nominaux Ga/N en fonction de la température de croissance (la zone présentée correspond à la zone A27 du design multichip). La morphologie de l'échantillon N2992 est asymétrique du fait d'un dysfonctionnement de la rotation lors de cette croissance.

Annexe B- Techniques de caractérisation optiques, électriques et électro-optiques appliquées aux LEDs

Les caractérisations optiques (photoluminescence et cathodoluminescence), électriques (I-V et EBIC) et électro-optiques (électroluminescence) sont indispensables à l'analyse de dispositifs telles les LEDs. Nous allons détailler dans cette annexe comment ces mesures sont réalisées sur nos échantillons.

Photoluminescence et cathodoluminescence

La photoluminescence (PL) et cathodoluminescence (CL) sont deux techniques qui consistent à créer des paires électron-trous dans le volume d'un semiconducteur sous l'effet d'une source excitatrice. Cette source excitatrice est soit un laser d'énergie supérieures au gap du semi-conducteur dans le cas de la PL, soit un faisceau d'électron dans le cas de la CL. Un spectre est tracé à partir des photons collectés issus de recombinaisons radiatives des porteurs de charge. Les recombinaisons sont dites excitoniques s'il y a formation d'un exciton par interaction coulombienne d'un électron et d'un trou avant leur recombinaison (voir Partie 1.1.3.2).

Dans notre cas, nous cherchons à analyser des zones de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ contenant les fils InGaN/GaN (voir Partie 2.4.2.2.). Concernant la photoluminescence, le ciblage de ces zones nécessite une installation μPL avec un microscope optique. Nous avons également choisi d'utiliser un laser résonant à 405 nm afin de ne sonder que l'InGaN et non le GaN. Ces analyses sont réalisées par notre collaborateur industriel. La μPL étant une caractérisation rapide et accessible, elle est effectuée par défaut sur chaque échantillon. La CL est quant à elle privilégiée lorsque qu'une meilleure résolution spatiale est nécessaire. En effet, la CL se déroulant dans un microscope électronique à balayage, elle permet de focaliser la source excitatrice, i.e. le faisceau électronique du MEB, avec une résolution de l'ordre de 1 à 10 nm. Le volume sondé dépend quant à lui de la profondeur de pénétration des électrons et de la diffusion des porteurs formés. Une simulation Monte Carlo Casino a été réalisée par Gwénolé Jacopin à l'institut Néel afin d'estimer la profondeur de pénétration du faisceau électronique dans le GaN sous une tension d'accélération de 3keV (Figure B-1). Cette tension est choisie pour garantir une analyse de la section crûe par MBE uniquement et ne pas ajouter un signal issu du fil GaN MOCVD.

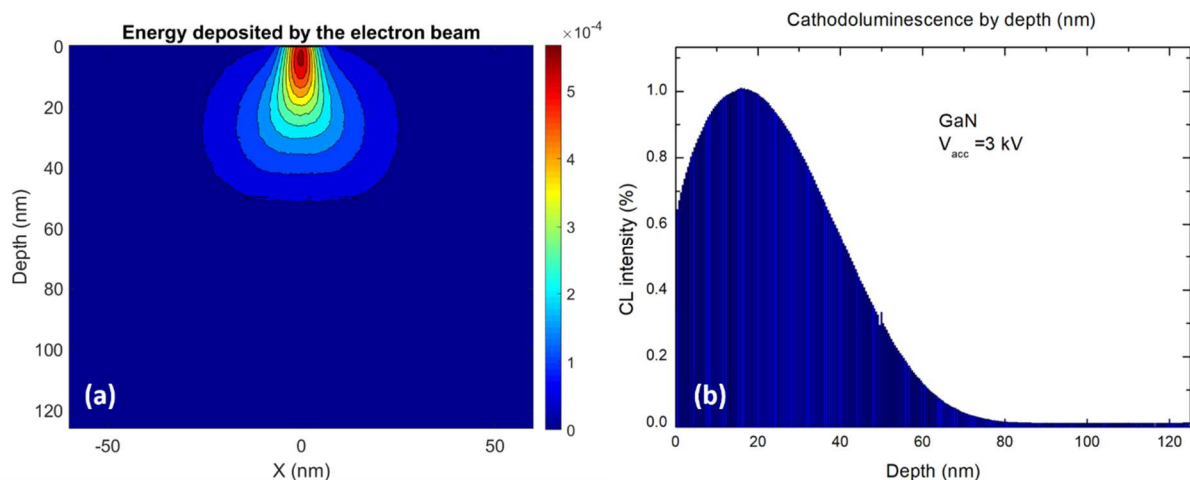


Figure B-1 : Simulation Monte Carlo Casino (a) de l'énergie déposée dans du GaN par la pénétration d'un faisceau d'électron accéléré à 3keV et (b) signal CL en fonction de la profondeur du GaN, montrant que 93% de l'énergie est déposée dans les premiers 50 nm.

En balayant le faisceau électronique, la CL permet également de réaliser des cartographies d'émission CL. Ceci est un outil précieux pour cibler les zones émettrices et observer l'homogénéité fil à fil de l'émission, ce qui n'est pas possible en μ PL. De façon générale, l'analyse de l'InGaN a été effectuée par notre collaborateur industriel et celle du GaN a été réalisée par Gwénoél Jacopin à l'institut Néel.

Prises de contacts électriques et mesures électro-optique

Les caractérisations électriques et électro-optiques des fils peuvent se faire selon deux approches : avec une prise de contact électrique sur un ensemble des fils connectés en parallèle ou avec une mesure sur fil unique dans un MEB.

La première approche est celle utilisée par défaut sur nos structures, selon un procédé élaboré par notre collaborateur industriel. Les différentes zones des designs, contenant un ensemble de fils supposés identiques, ont une taille de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Au centre de ces zones une surface de $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ est contactée pour former une LED faite de fils connectés en parallèle. Le contact n est obtenu par lithographie et gravure en face avant du masque jusqu'à révéler le substrat nGaN. Une électrode est ensuite déposée sur la zone gravée. Le contact p s'effectue au sommet des fils. Pour cela, l'espace entre fils est rempli de polymère diélectrique permettant d'isoler électriquement les flancs des fils et éviter un court-circuit lors du dépôt de l'électrode métallique (Figure B-2). Les mesures ensuite sont faites sous pointes à l'aide d'un microscope optique. Notons que le contact p est fait à l'aide d'une électrode non transparente. L'extraction de photons est donc réalisée en face arrière au travers du substrat transparent. La réalisation d'images optiques est quant à elle faite en face avant et permet de visualiser l'électroluminescence grâce aux photons diffusant par les bords des électrodes opaques (Figure B-3).

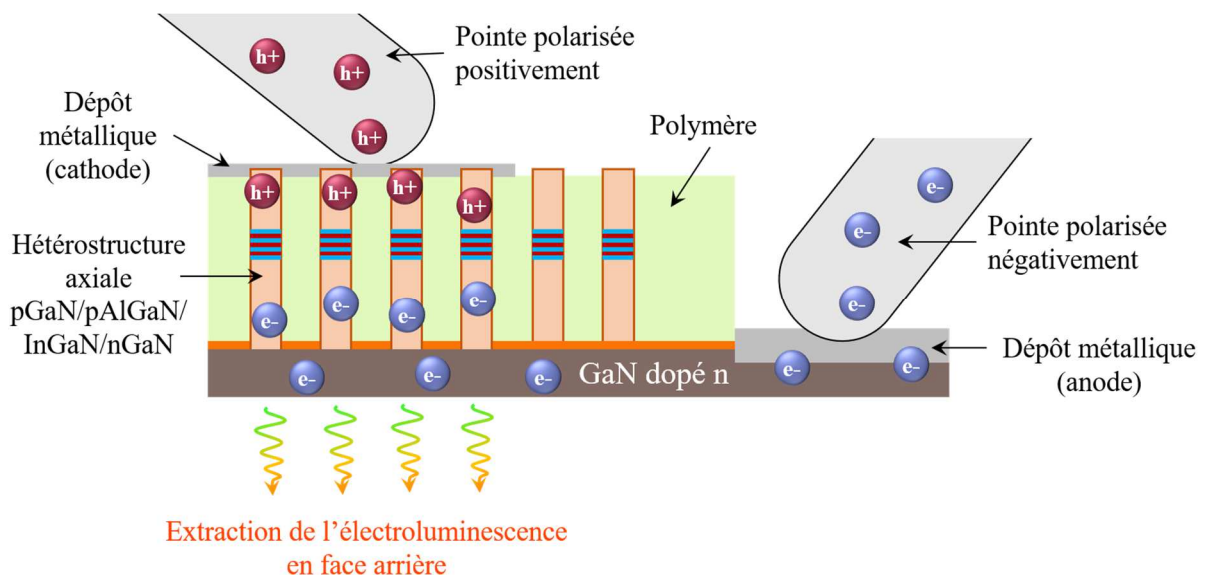


Figure B-2 : Schéma illustrant la prise de contact électrique sur un ensemble de fils connectés en parallèle.

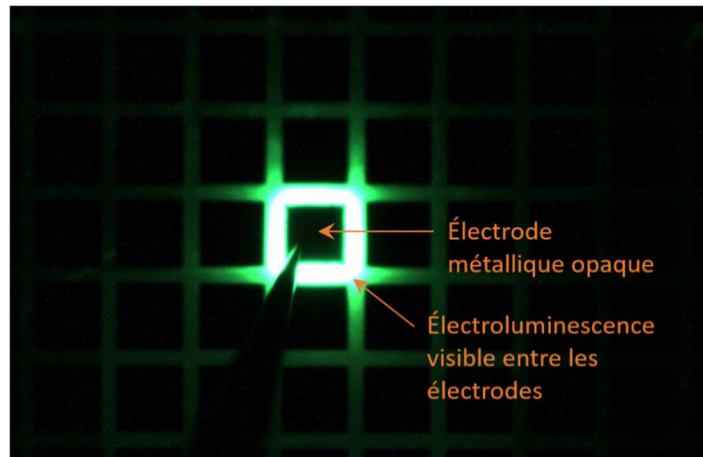


Figure B-3 : Image optique en vue de dessus d'une LED lors des mesures d'électroluminescence.

La seconde approche consiste à contacter un fil unique dans un MEB. Pour cela, le contact n est réalisé par la même approche que précédemment, tandis que la cathode n'est pas réalisée. Une pointe tungstène de faible rayon de courbure est posée au sommet du fil à l'aide d'un nano-manipulateur dans le MEB (Figure 5-20). Cette technique permet de s'affranchir de courts-circuits extérieurs aux fils (par exemple les défauts de pseudo-substrat ou l'existence de court-circuit entre la cathode et le nGaN). En revanche, le contact électrique entre la pointe W et le pGaN n'est pas optimal, ce qui introduit une résistance série importante.

Valorisation scientifique

Publications

- M. Gruart, G. Jacopin, B. Daudin, “Role of Ga Surface Diffusion in the Elongation Mechanism and Optical Properties of Catalyst-Free GaN Nanowires Grown by Molecular Beam Epitaxy”. *Nano Lett.*, 2019.
- B. Daudin, A-M. Siladie, M. Gruart, M. den Hertog, C. Bougerol, B. Haas, J-L. Rouvière, E. Robin, M-J Recio-Carretero, N. Garro, A. Cros, “The role of surface diffusion in the growth mechanism of III-nitride nanowires and nanotubes”. *Nanotechnology*, manuscript accepté.

Conférences

- M. Gruart, W. Chikhaoui, G. Jacopin, B. Daudin, Catalyst-free GaN nanowire growth mechanism and control of morphology by molecular beam epitaxy.
Présentation poster à Nanowire Week, juin 2018, Hamilton, Canada.
- M. Gruart, G. Jacopin, B. Daudin, Catalyst-free GaN wire growth mechanism and control of morphology by molecular beam epitaxy.
Présentation orale à ICPS (International Conference on the Physics of Semiconductors), juillet 2018, Montpellier, France.
- M. Gruart, G. Jacopin, B. Daudin, Catalyst-free GaN wire elongation mechanism and control of morphology by molecular beam epitaxy.
Présentation orale à JMC (Journée de la Matière Condensée), août 2018, Grenoble, France.
- M. Gruart, W. Chikhaoui, G. Jacopin, B. Daudin, The role of Ga surface diffusion in the elongation mechanism of catalyst-free GaN nanowires grown by molecular beam epitaxy.
Présentation orale donnée par B. Daudin à IWN2018 (International Workshop on Nitride semiconductors), novembre 2018, Kanazawa, Japon.
- M. Gruart, G. Jacopin, B. Daudin, Control of catalyst-free GaN nanowire morphology and effect on optical properties by molecular beam epitaxy.
Présentation orale à EuroMBE, février 2019, Lenggries, Allemagne.
- M. Gruart, A. Concordel and B. Daudin, Which morphology for axial nanowire based InGaN LEDs by PA-MBE?
Présentation orale à ICNS-13 (International Conference on Nitride Semiconductors), juillet 2019, Bellevue, Etats-Unis.

Brevets

- *Procédé de fabrication d'un dispositif optoélectronique à diodes électroluminescentes de type axial.*

Demande de brevet FR1906899. Date de dépôt : 25 juin 2019.

- *Procédé d'homogénéisation de la section de nanofils pour diodes électroluminescentes.*

Demande de brevet FR1906898. Date de dépôt : 25 juin 2019.

- *Dispositif optoélectronique à diodes électroluminescentes de type axial et son procédé de réalisation.*

Demande de brevet PCT/EP2020/067969. Date de dépôt : 25 juin 2020.

- *Procédé de fabrication d'un dispositif optoélectronique à diodes électroluminescentes de type axial.*

Demande de brevet PCT/EP2020/067970. Date de dépôt : 25 juin 2020.

Bibliographie

- [1] H. J. Round, « A Note on Carborundum », *Electrical World*, p. 309, 1907.
- [2] « MicroLED 2018 ». Yole Développement.
- [3] « MicroLED 2019 ». Yole Développement.
- [4] A. David, C. A. Hurni, N. G. Young, et M. D. Craven, « Electrical properties of III-Nitride LEDs: Recombination-based injection model and theoretical limits to electrical efficiency and electroluminescent cooling », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, n° 8, p. 083501, août 2016, doi: 10.1063/1.4961491.
- [5] M. Funato *et al.*, « Blue, Green, and Amber InGaN/GaN Light-Emitting Diodes on Semipolar {11-22} GaN Bulk Substrates », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 45, n° No. 26, p. L659-L662, juin 2006, doi: 10.1143/JJAP.45.L659.
- [6] M. Yamada, Y. Narukawa, et T. Mukai, « Phosphor Free High-Luminous-Efficiency White Light-Emitting Diodes Composed of InGaN Multi-Quantum Well », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, n° Part 2, No. 3A, p. L246-L248, mars 2002, doi: 10.1143/JJAP.41.L246.
- [7] P. Tchoulfian, « Propriétés électriques, optiques et électro-optiques de microfilms GaN pour la réalisation de LEDs », p. 227.
- [8] F. Olivier, « Etude des caractéristiques électro-optiques de micro-LED GaN pour application aux micro-écrans haute-luminance », p. 193.
- [9] X. Zhang *et al.*, « InGaN nanowires with high InN molar fraction: growth, structural and optical properties », *Nanotechnology*, vol. 27, n° 19, p. 195704, mai 2016, doi: 10.1088/0957-4484/27/19/195704.
- [10] F. Glas, « Critical dimensions for the plastic relaxation of strained axial heterostructures in free-standing nanowires », *Phys. Rev. B*, vol. 74, n° 12, sept. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.74.121302.
- [11] A. Kikuchi, M. Kawai, M. Tada, et K. Kishino, « InGaN/GaN Multiple Quantum Disk Nanocolumn Light-Emitting Diodes Grown on (111) Si Substrate », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, n° No. 12A, p. L1524-L1526, nov. 2004, doi: 10.1143/JJAP.43.L1524.
- [12] K. Kishino, A. Kikuchi, H. Sekiguchi, et S. Ishizawa, « InGaN/GaN nanocolumn LEDs emitting from blue to red », San Jose, CA, févr. 2007, p. 64730T, doi: 10.1117/12.695168.
- [13] K. Kishino et K. Yamano, « Green-Light Nanocolumn Light Emitting Diodes With Triangular-Lattice Uniform Arrays of InGaN-Based Nanocolumns », *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 50, n° 7, p. 538-547, juill. 2014, doi: 10.1109/JQE.2014.2325013.
- [14] R. Wang, H. P. T. Nguyen, A. T. Connie, J. Lee, I. Shih, et Z. Mi, « Color-tunable, phosphor-free InGaN nanowire light-emitting diode arrays monolithically integrated on silicon », *Opt. Express*, vol. 22, n° S7, p. A1768, déc. 2014, doi: 10.1364/OE.22.0A1768.
- [15] J.-I. Hwang, R. Hashimoto, S. Saito, et S. Nunoue, « Development of InGaN-based red LED grown on (0001) polar surface », *Appl. Phys. Express*, vol. 7, n° 7, p. 071003, juill. 2014, doi: 10.7567/APEX.7.071003.
- [16] M. R. Philip, D. D. Choudhary, M. Djavid, K. Q. Le, J. Piao, et H. P. T. Nguyen, « High efficiency green/yellow and red InGaN/AlGaIn nanowire light-emitting diodes grown by molecular beam epitaxy », *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 2, n° 2, p. 150-155, juin 2017, doi: 10.1016/j.jsamd.2017.05.009.
- [17] H. P. T. Nguyen, K. Cui, S. Zhang, S. Fatholouloumi, et Z. Mi, « Full-color InGaN/GaN dot-in-a-wire light emitting diodes on silicon », *Nanotechnology*, vol. 22, n° 44, p. 445202, nov. 2011, doi: 10.1088/0957-4484/22/44/445202.
- [18] F. Limbach *et al.*, « Current path in light emitting diodes based on nanowire ensembles », *Nanotechnology*, vol. 23, n° 46, p. 465301, nov. 2012, doi: 10.1088/0957-4484/23/46/465301.

- [19] A.-L. Bavencove *et al.*, « Submicrometre resolved optical characterization of green nanowire-based light emitting diodes », *Nanotechnology*, vol. 22, n° 34, p. 345705, août 2011, doi: 10.1088/0957-4484/22/34/345705.
- [20] M. Musolino *et al.*, « Understanding peculiarities in the optoelectronic characteristics of light emitting diodes based on (In,Ga)N/GaN nanowires », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, n° 8, p. 083505, août 2014, doi: 10.1063/1.4894241.
- [21] H. Sekiguchi, K. Kishino, et A. Kikuchi, « Emission color control from blue to red with nanocolumn diameter of InGaN/GaN nanocolumn arrays grown on same substrate », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, n° 23, p. 231104, juin 2010, doi: 10.1063/1.3443734.
- [22] Y.-H. Ra *et al.*, « Full-Color Single Nanowire Pixels for Projection Displays », *Nano Lett.*, vol. 16, n° 7, p. 4608-4615, juill. 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b01929.
- [23] B. J. Min, C. T. Chan, et K. M. Ho, « First-principles total-energy calculation of gallium nitride », *Phys. Rev. B*, vol. 45, n° 3, p. 1159-1162, janv. 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.45.1159.
- [24] C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, et A. Zunger, « Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors », *Phys. Rev. B*, vol. 46, n° 16, p. 10086-10097, oct. 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.46.10086.
- [25] Y.-N. Xu et W. Y. Ching, « Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals », *Phys. Rev. B*, vol. 48, n° 7, p. 4335-4351, août 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.48.4335.
- [26] S. Kasap et P. Capper, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer, 2017.
- [27] C. M. Bertoni, « The electronic structure of gallium nitride », p. 6.
- [28] T. Zywietz, J. Neugebauer, et M. Scheffler, « Adatom diffusion at GaN (0001) and (000 $\bar{1}$) surfaces », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, n° 4, p. 487-489, juill. 1998, doi: 10.1063/1.121909.
- [29] A. I. Duff, L. Lymperakis, et J. Neugebauer, « Understanding and controlling indium incorporation and surface segregation on In_xGa_{1-x}N surfaces: An *ab initio* approach », *Phys. Rev. B*, vol. 89, n° 8, févr. 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.89.085307.
- [30] P. J. Schuck *et al.*, « Spatially resolved photoluminescence of inversion domain boundaries in GaN-based lateral polarity heterostructures », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, n° 7, p. 952-954, août 2001, doi: 10.1063/1.1390486.
- [31] R. Kirste *et al.*, « Temperature dependent photoluminescence of lateral polarity junctions of metal organic chemical vapor deposition grown GaN », *J. Appl. Phys.*, vol. 110, n° 9, p. 093503, nov. 2011, doi: 10.1063/1.3656987.
- [32] P. M. Coulon *et al.*, « Dual-polarity GaN micropillars grown by metalorganic vapour phase epitaxy: Cross-correlation between structural and optical properties », *J. Appl. Phys.*, vol. 115, n° 15, p. 153504, avr. 2014, doi: 10.1063/1.4870950.
- [33] K. Hestroffer, C. Leclere, C. Bougerol, H. Renevier, et B. Daudin, « Polarity of GaN nanowires grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on Si(111) », *Phys. Rev. B*, vol. 84, n° 24, p. 245302, déc. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.245302.
- [34] L. Largeau, E. Galopin, N. Gogneau, L. Travers, F. Glas, et J.-C. Harmand, « N-Polar GaN Nanowires Seeded by Al Droplets on Si(111) », *Cryst. Growth Des.*, vol. 12, n° 6, p. 2724-2729, juin 2012, doi: 10.1021/cg300212d.
- [35] O. Romanyuk *et al.*, « Non-destructive assessment of the polarity of GaN nanowire ensembles using low-energy electron diffraction and x-ray photoelectron diffraction », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, n° 2, p. 021602, janv. 2015, doi: 10.1063/1.4905651.
- [36] O. Romanyuk, P. Jiříček, T. Paskova, I. Bieloshapka, et I. Bartoš, « GaN polarity determination by photoelectron diffraction », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, n° 9, p. 091601, août 2013, doi: 10.1063/1.4819761.

- [37] J. Zúñiga-Pérez *et al.*, « Polarity in GaN and ZnO: Theory, measurement, growth, and devices », *Appl. Phys. Rev.*, vol. 3, n° 4, p. 041303, déc. 2016, doi: 10.1063/1.4963919.
- [38] A. Minj, A. Cros, N. Garro, J. Colchero, T. Auzelle, et B. Daudin, « Assessment of Polarity in GaN Self-Assembled Nanowires by Electrical Force Microscopy », *Nano Lett.*, vol. 15, n° 10, p. 6770-6776, oct. 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b02607.
- [39] X. Kong, J. Ristić, M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, et A. Trampert, « Polarity determination by electron energy-loss spectroscopy: application to ultra-small III-nitride semiconductor nanocolumns », *Nanotechnology*, vol. 22, n° 41, p. 415701, oct. 2011, doi: 10.1088/0957-4484/22/41/415701.
- [40] J. Wu, « When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives », *J. Appl. Phys.*, vol. 106, n° 1, p. 011101, juill. 2009, doi: 10.1063/1.3155798.
- [41] H. Morkoç et H. Morkoç, *Handbook of nitride semiconductors and devices*. Weinheim : [Chichester: Wiley-VCH ; John Wiley, distributeur], 2008.
- [42] A. Pierret, « Propriétés structurales et optiques de nanostructures III-N semiconductrices à grand gap: nanofils d'Al_xGa_{1-x}N synthétisés par épitaxie par jets moléculaires et nanostructures de nitrure de bore. », p. 241.
- [43] E. F. Schubert, *Light-Emitting Diodes Second Edition*. Cambridge University Press, 2006.
- [44] R. R. Pelá, C. Caetano, M. Marques, L. G. Ferreira, J. Furthmüller, et L. K. Teles, « Accurate band gaps of AlGa_N, InGa_N, and AlIn_N alloys calculations based on LDA-1/2 approach », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, n° 15, p. 151907, avr. 2011, doi: 10.1063/1.3576570.
- [45] M. Moret *et al.*, « Optical, structural investigations and band-gap bowing parameter of GaIn_N alloys », *J. Cryst. Growth*, vol. 311, n° 10, p. 2795-2797, mai 2009, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2009.01.009.
- [46] R. W. Martin, P. G. Middleton, K. P. O'Donnell, et W. Van der Stricht, « Exciton localization and the Stokes' shift in InGa_N epilayers », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, n° 2, p. 263-265, janv. 1999, doi: 10.1063/1.123275.
- [47] B. Damilano et B. Gil, « Yellow-red emission from (Ga,In)_N heterostructures », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 48, n° 40, p. 403001, oct. 2015, doi: 10.1088/0022-3727/48/40/403001.
- [48] Y. Robin, M. Pristovsek, H. Amano, F. Oehler, R. A. Oliver, et C. J. Humphreys, « What is red? On the chromaticity of orange-red InGa_N/Ga_N based LEDs », *J. Appl. Phys.*, vol. 124, n° 18, p. 183102, nov. 2018, doi: 10.1063/1.5047240.
- [49] Q. Li, S. J. Xu, M. H. Xie, et S. Y. Tong, « Origin of the 'S-shaped' temperature dependence of luminescent peaks from semiconductors », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, n° 30, p. 4853-4858, août 2005, doi: 10.1088/0953-8984/17/30/011.
- [50] Q. Dai *et al.*, « Internal quantum efficiency and nonradiative recombination coefficient of GaIn_N/Ga_N multiple quantum wells with different dislocation densities », *Appl Phys Lett*, p. 3.
- [51] D. S. Meyaard *et al.*, « Asymmetry of carrier transport leading to efficiency droop in GaIn_N based light-emitting diodes », *Appl Phys Lett*, p. 4, 2011.
- [52] D. S. Meyaard *et al.*, « Identifying the cause of the efficiency droop in GaIn_N light-emitting diodes by correlating the onset of high injection with the onset of the efficiency droop », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n° 25, p. 251114, juin 2013, doi: 10.1063/1.4811558.
- [53] ü Özgür *et al.*, « Ballistic transport in InGa_N-based LEDs: impact on efficiency », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 26, n° 1, p. 014022, janv. 2011, doi: 10.1088/0268-1242/26/1/014022.
- [54] J. Iveland, L. Martinelli, J. Peretti, J. S. Speck, et C. Weisbuch, « Direct Measurement of Auger Electrons Emitted from a Semiconductor Light-Emitting Diode under Electrical

- Injection: Identification of the Dominant Mechanism for Efficiency Droop », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, n° 17, avr. 2013, doi: 10.1103/PhysRevLett.110.177406.
- [55] A. Laubsch *et al.*, « Improving the high-current efficiency of LEDs », *SPIE Newsroom*, 2009.
- [56] P. Harrison, *Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics of Semiconductor Nanostructures, Second Edition*. John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [57] M. Belloeil, « Molecular beam epitaxy growth and optical characterization of GaN/AlGaIn nanowire heterostructures emitting in the ultraviolet », p. 270.
- [58] S. P. DenBaars *et al.*, « Development of gallium-nitride-based light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes for energy-efficient lighting and displays », *Acta Mater.*, vol. 61, n° 3, p. 945-951, févr. 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2012.10.042.
- [59] A. Hospodková *et al.*, « InGaIn/GaN Structures: Effect of the Quantum Well Number on the Cathodoluminescent Properties », *Phys. Status Solidi B*, vol. 255, n° 5, p. 1700464, mai 2018, doi: 10.1002/pssb.201700464.
- [60] R. Zhou *et al.*, « Total-InGaIn-thickness dependent Shockley-Read-Hall recombination lifetime in InGaIn quantum wells », *J. Appl. Phys.*, vol. 127, n° 1, p. 013103, janv. 2020, doi: 10.1063/1.5131716.
- [61] T. J. Badcock, M. Ali, T. Zhu, M. Pristovsek, R. A. Oliver, et A. J. Shields, « Radiative recombination mechanisms in polar and non-polar InGaIn/GaN quantum well LED structures », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, n° 15, p. 151110, oct. 2016, doi: 10.1063/1.4964842.
- [62] T. Schulz *et al.*, « Recombination dynamics in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ quantum wells—Contribution of excited subband recombination to carrier leakage », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, n° 18, p. 181109, nov. 2014, doi: 10.1063/1.4901256.
- [63] O. Svensk *et al.*, « Enhanced electroluminescence in 405nm InGaIn/GaN LEDs by optimized electron blocking layer », *J. Cryst. Growth*, vol. 310, n° 23, p. 5154-5157, nov. 2008, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2008.07.025.
- [64] X. Ni *et al.*, « InGaIn staircase electron injector for reduction of electron overflow in InGaIn light emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, n° 3, p. 031110, juill. 2010, doi: 10.1063/1.3465658.
- [65] Tsao, J. Y., *Light Emitting Diodes (LEDs) for General Illumination—An OIDA Technology Roadmap Update*. OIDA, 2002.
- [66] Y.-R. Wu, R. Shivaraman, K.-C. Wang, et J. S. Speck, « Analyzing the physical properties of InGaIn multiple quantum well light emitting diodes from nano scale structure », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, n° 8, p. 083505, août 2012, doi: 10.1063/1.4747532.
- [67] K. P. O'Donnell, R. W. Martin, et P. G. Middleton, « Origin of Luminescence from InGaIn Diodes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, n° 1, p. 237-240, janv. 1999, doi: 10.1103/PhysRevLett.82.237.
- [68] V. Liuolia *et al.*, « Carrier localization in m-plane InGaIn/GaN quantum wells probed by scanning near field optical spectroscopy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, n° 15, p. 151106, oct. 2010, doi: 10.1063/1.3502482.
- [69] S. Schulz, M. A. Caro, C. Coughlan, et E. P. O'Reilly, « Atomistic analysis of the impact of alloy and well-width fluctuations on the electronic and optical properties of InGaIn/GaN quantum wells », *Phys. Rev. B*, vol. 91, n° 3, p. 035439, janv. 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.91.035439.
- [70] H.-M. Kim *et al.*, « High-Brightness Light Emitting Diodes Using Dislocation-Free Indium Gallium Nitride/Gallium Nitride Multiquantum-Well Nanorod Arrays », *Nano Lett.*, vol. 4, n° 6, p. 1059-1062, juin 2004, doi: 10.1021/nl049615a.
- [71] S. Jahangir, M. Mandl, M. Strassburg, et P. Bhattacharya, « Molecular beam epitaxial growth and optical properties of red-emitting ($\lambda = 650$ nm) InGaIn/GaN disks-in-nanowires

- on silicon », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n° 7, p. 071101, févr. 2013, doi: 10.1063/1.4793300.
- [72] T. Sugahara *et al.*, « Direct Evidence that Dislocations are Non-Radiative Recombination Centers in GaN », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, n° Part 2, No. 4A, p. L398-L400, avr. 1998, doi: 10.1143/JJAP.37.L398.
- [73] J. S. Speck et S. J. Rosner, « The role of threading dislocations in the physical properties of GaN and its alloys », *Phys. B*, p. 9, 1999.
- [74] S. Raychaudhuri et E. T. Yu, « Critical dimensions in coherently strained coaxial nanowire heterostructures », *J. Appl. Phys.*, vol. 99, n° 11, p. 114308, juin 2006, doi: 10.1063/1.2202697.
- [75] P. Frigeri, L. Seravalli, G. Trevisi, et S. Franchi, « 3.12 Molecular Beam Epitaxy: An Overview », p. 43.
- [76] G. Patriarche et I. Florea, « Observation in-situ dans un microscope électronique à transmission de la croissance par Epitaxie par Jets Moléculaires de nanostructures de semiconducteurs III-V », p. 1.
- [77] G. B. Stringfellow, *Organometallic vapor-phase epitaxy: theory and practice*, 2nd ed. San Diego: Academic Press, 1999.
- [78] W. C. Johnson, J. B. Parsons, et M. C. Crew, « Nitrogen Compounds of Gallium. III », *J. Phys. Chem.*, p. 2651-2654, 1932.
- [79] E. Nakamura, K. Ueno, J. Ohta, H. Fujioka, et M. Oshima, « Dramatic reduction in process temperature of InGaN-based light-emitting diodes by pulsed sputtering growth technique », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, n° 5, p. 051121, févr. 2014, doi: 10.1063/1.4864283.
- [80] K. Hestroffer, « Croissance et caractérisation de nanofils de GaN et d'hétérostructures filaires de GaN/AlN », p. 211.
- [81] Y. G. Cao *et al.*, « *In situ* revelation of a zinc-blende InN wetting layer during Stranski-Krastanov growth on GaN(0001) by molecular-beam epitaxy », *Phys. Rev. B*, vol. 71, n° 15, p. 155322, avr. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.155322.
- [82] Y. F. Ng, Y. G. Cao, M. H. Xie, X. L. Wang, et S. Y. Tong, « Growth mode and strain evolution during InN growth on GaN(0001) by molecular-beam epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, n° 21, p. 3960-3962, nov. 2002, doi: 10.1063/1.1523638.
- [83] J. M. Myoung, O. Gluschenkov, K. Kim, et S. Kim, « Growth kinetics of GaN and effects of flux ratio on the properties of GaN films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 17, n° 5, p. 3019-3028, sept. 1999, doi: 10.1116/1.581975.
- [84] E. Monroy *et al.*, « Growth kinetics of N-face polarity GaN by plasma-assisted molecular-beam epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, n° 18, p. 3684-3686, mai 2004, doi: 10.1063/1.1739511.
- [85] R. M. Feenstra *et al.*, « Surface Morphology of GaN Surfaces during Molecular Beam Epitaxy », p. 11.
- [86] F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, N. Pelekanos, et J. L. Rouvière, « Improved quality GaN grown by molecular beam epitaxy using In as a surfactant », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, n° 18, p. 2642-2644, nov. 1998, doi: 10.1063/1.122539.
- [87] J. Neugebauer, « Surfactants and antisurfactants on group-III-nitride surfaces », *Phys. Status Solidi C*, vol. 0, n° 6, p. 1651-1667, sept. 2003, doi: 10.1002/pssc.200303132.
- [88] J. Neugebauer, T. K. Zywietz, M. Scheffler, J. E. Northrup, H. Chen, et R. M. Feenstra, « Adatom Kinetics On and Below the Surface: The Existence of a New Diffusion Channel », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, n° 5, févr. 2003, doi: 10.1103/PhysRevLett.90.056101.

- [89] C. Adelman, J. Brault, G. Mula, B. Daudin, L. Lymperakis, et J. Neugebauer, « Gallium adsorption on (0001) GaN surfaces », *Phys. Rev. B*, vol. 67, n° 16, avr. 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.67.165419.
- [90] C. Adelman *et al.*, « Dynamically stable gallium surface coverages during plasma-assisted molecular-beam epitaxy of (0001) GaN », *J. Appl. Phys.*, vol. 91, n° 12, p. 9638, 2002, doi: 10.1063/1.1471923.
- [91] J. S. Brown, G. Koblmüller, F. Wu, R. Averbeck, H. Riechert, et J. S. Speck, « Ga adsorbate on (0001) GaN: *In situ* characterization with quadrupole mass spectrometry and reflection high-energy electron diffraction », *J. Appl. Phys.*, vol. 99, n° 7, p. 074902, avr. 2006, doi: 10.1063/1.2181415.
- [92] J. E. Northrup, J. Neugebauer, R. M. Feenstra, et A. R. Smith, « Structure of GaN(0001): The laterally contracted Ga bilayer model », *Phys. Rev. B*, vol. 61, n° 15, p. 9932-9935, avr. 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.9932.
- [93] C. B. Lim, « GaN/AlGaN heterostructures for infrared optoelectronics: polar vs nonpolar orientations », p. 190.
- [94] S. Yoshida, H. Okumura, G. Feuillet, P. Hacke, et K. Balakrishnan, « Growth of Cubic GaN by MBE and Its Properties », *MRS Proc.*, vol. 449, p. 173, 1996, doi: 10.1557/PROC-449-173.
- [95] A. L. Corrion, F. Wu, et J. S. Speck, « Growth regimes during homoepitaxial growth of GaN by ammonia molecular beam epitaxy », *J. Appl. Phys.*, vol. 112, n° 5, p. 054903, sept. 2012, doi: 10.1063/1.4749262.
- [96] S. Fernández-Garrido, J. Grandal, E. Calleja, M. A. Sánchez-García, et D. López-Romero, « A growth diagram for plasma-assisted molecular beam epitaxy of GaN nanocolumns on Si(111) », *J. Appl. Phys.*, vol. 106, n° 12, p. 126102, déc. 2009, doi: 10.1063/1.3267151.
- [97] N. Grandjean, J. Massies, F. Semond, S. Yu. Karpov, et R. A. Talalaev, « Erratum: “GaN evaporation in molecular beam epitaxy environment” [Appl. Phys. Lett. **74**, 1854 (1999)] », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, n° 19, p. 3035-3035, nov. 1999, doi: 10.1063/1.125226.
- [98] S. Mariana *et al.*, « Vertical GaN Nanowires and Nanoscale Light-Emitting-Diode Arrays for Lighting and Sensing Applications », *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 2, n° 7, p. 4133-4142, juill. 2019, doi: 10.1021/acsnm.9b00587.
- [99] M. Hugues *et al.*, « Strain evolution in GaN nanowires: From free-surface objects to coalesced templates », *J. Appl. Phys.*, vol. 114, n° 8, p. 084307, août 2013, doi: 10.1063/1.4818962.
- [100] R. G. Hobbs, N. Petkov, et J. D. Holmes, « Semiconductor Nanowire Fabrication by Bottom-Up and Top-Down Paradigms », *Chem. Mater.*, vol. 24, n° 11, p. 1975-1991, juin 2012, doi: 10.1021/cm300570n.
- [101] B. Damilano, S. Vézian, J. Brault, B. Alloing, et J. Massies, « Selective Area Sublimation: A Simple Top-down Route for GaN-Based Nanowire Fabrication », *Nano Lett.*, vol. 16, n° 3, p. 1863-1868, mars 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b04949.
- [102] S. Fernández-Garrido, T. Auzelle, J. Lähnemann, K. Wimmer, A. Tahraoui, et O. Brandt, « Top-down fabrication of ordered arrays of GaN nanowires by selective area sublimation », *Nanoscale Adv.*, vol. 1, n° 5, p. 1893-1900, 2019, doi: 10.1039/C8NA00369F.
- [103] V. Schmidt, J. V. Wittemann, S. Senz, et U. Gösele, « Silicon Nanowires: A Review on Aspects of their Growth and their Electrical Properties », *Adv. Mater.*, vol. 21, n° 25-26, p. 2681-2702, juill. 2009, doi: 10.1002/adma.200803754.
- [104] L. Chen, W. Lu, et C. M. Lieber, « Chapter 1. Semiconductor Nanowire Growth and Integration », in *Smart Materials Series*, W. Lu et J. Xiang, Éd. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2014, p. 1-53.

- [105] V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, J. C. Harmand, et F. Glas, « Growth kinetics and crystal structure of semiconductor nanowires », *Phys. Rev. B*, vol. 78, n° 23, déc. 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.78.235301.
- [106] Yoshisawa, M., Kikuchi, A., Mori, M., Fujita, N., et Kishino, K., « Growth of Self-Organized GaN Nanostructures on Al₂O₃(0001) by RF-Radical Source Molecular Beam Epitaxy », *Jpn J Appl Phys*, vol. 36, p. L459, 1997.
- [107] E. Calleja *et al.*, « Growth, morphology, and structural properties of group-III-nitride nanocolumns and nanodisks », *Phys. Status Solidi B*, vol. 244, n° 8, p. 2816-2837, août 2007, doi: 10.1002/pssb.200675628.
- [108] S. Fernández-Garrido *et al.*, « Spontaneous Nucleation and Growth of GaN Nanowires: The Fundamental Role of Crystal Polarity », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 12, p. 6119-6125, déc. 2012, doi: 10.1021/nl302664q.
- [109] T. Stoica *et al.*, « Interface and Wetting Layer Effect on the Catalyst-Free Nucleation and Growth of GaN Nanowires », *Small*, vol. 4, n° 6, p. 751-754, juin 2008, doi: 10.1002/sml.200700936.
- [110] F. Schuster *et al.*, « Self-Assembled GaN Nanowires on Diamond », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 5, p. 2199-2204, mai 2012, doi: 10.1021/nl203872q.
- [111] S. Nakagawa, T. Tabata, Y. Honda, M. Yamaguchi, et H. Amano, « GaN Nanowires Grown on a Graphite Substrate by Radio Frequency Molecular Beam Epitaxy », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 52, n° 8S, p. 08JE07, août 2013, doi: 10.7567/JJAP.52.08JE07.
- [112] G. Calabrese *et al.*, « Molecular beam epitaxy of single crystalline GaN nanowires on a flexible Ti foil », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, n° 20, p. 202101, mai 2016, doi: 10.1063/1.4950707.
- [113] B. J. May, A. T. M. G. Sarwar, et R. C. Myers, « Nanowire LEDs grown directly on flexible metal foil », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, n° 14, p. 141103, avr. 2016, doi: 10.1063/1.4945419.
- [114] G. Calabrese *et al.*, « Effect of surface roughness, chemical composition, and native oxide crystallinity on the orientation of self-assembled GaN nanowires on Ti foils », *Nanotechnology*, vol. 28, n° 42, p. 425602, oct. 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa84a1.
- [115] D. van Treeck *et al.*, « Self-assembled formation of long, thin, and uncoalesced GaN nanowires on crystalline TiN films », *Nano Res.*, vol. 11, n° 1, p. 565-576, janv. 2018, doi: 10.1007/s12274-017-1717-x.
- [116] S. Fernández-Garrido *et al.*, « Molecular Beam Epitaxy of GaN Nanowires on Epitaxial Graphene », *Nano Lett.*, vol. 17, n° 9, p. 5213-5221, sept. 2017, doi: 10.1021/acs.nanolett.7b01196.
- [117] V. Kumaresan *et al.*, « Epitaxy of GaN Nanowires on Graphene », *Nano Lett.*, vol. 16, n° 8, p. 4895-4902, août 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b01453.
- [118] M. Gruart *et al.*, « Impact of kinetics on the growth of GaN on graphene by plasma-assisted molecular beam epitaxy », *Nanotechnology*, vol. 31, n° 11, p. 115602, mars 2020, doi: 10.1088/1361-6528/ab5c15.
- [119] R. K. Debnath, R. Meijers, T. Richter, T. Stoica, R. Calarco, et H. Lüth, « Mechanism of molecular beam epitaxy growth of GaN nanowires on Si(111) », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n° 12, p. 123117, mars 2007, doi: 10.1063/1.2715119.
- [120] E. Galopin, L. Largeau, G. Patriarche, L. Travers, F. Glas, et J. C. Harmand, « Morphology of self-catalyzed GaN nanowires and chronology of their formation by molecular beam epitaxy », *Nanotechnology*, vol. 22, n° 24, p. 245606, juin 2011, doi: 10.1088/0957-4484/22/24/245606.
- [121] K. Kishino, H. Sekiguchi, et A. Kikuchi, « Improved Ti-mask selective-area growth (SAG) by rf-plasma-assisted molecular beam epitaxy demonstrating extremely uniform

- GaN nanocolumn arrays », *J. Cryst. Growth*, vol. 311, n° 7, p. 2063-2068, mars 2009, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2008.11.056.
- [122] H. Sekiguchi, K. Kishino, et A. Kikuchi, « Ti-mask Selective-Area Growth of GaN by RF-Plasma-Assisted Molecular-Beam Epitaxy for Fabricating Regularly Arranged InGaN/GaN Nanocolumns », *Appl. Phys. Express*, vol. 1, p. 124002, déc. 2008, doi: 10.1143/APEX.1.124002.
- [123] G. Tourbot *et al.*, « Growth mechanism and properties of InGaN insertions in GaN nanowires », *Nanotechnology*, vol. 23, n° 13, p. 135703, avr. 2012, doi: 10.1088/0957-4484/23/13/135703.
- [124] G. Tourbot *et al.*, « Structural and optical properties of InGaN/GaN nanowire heterostructures grown by PA-MBE », *Nanotechnology*, vol. 22, n° 7, p. 075601, févr. 2011, doi: 10.1088/0957-4484/22/7/075601.
- [125] C. Leclere, N. A. Katcho, G. Tourbot, B. Daudin, M. G. Proietti, et H. Renevier, « Anisotropic In distribution in InGaN core-shell nanowires », *J. Appl. Phys.*, vol. 116, n° 1, p. 013517, juill. 2014, doi: 10.1063/1.4886756.
- [126] N. A. K. Kaufmann *et al.*, « Thermal annealing of molecular beam epitaxy-grown InGaN/GaN single quantum well », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 27, n° 10, p. 105023, oct. 2012, doi: 10.1088/0268-1242/27/10/105023.
- [127] H. Li, L. Geelhaar, H. Riechert, et C. Draxl, « Computing Equilibrium Shapes of Wurtzite Crystals: The Example of GaN », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 115, n° 8, août 2015, doi: 10.1103/PhysRevLett.115.085503.
- [128] Nils. A. K. Kaufmann, L. Lahourcade, B. Hourahine, D. Martin, et N. Grandjean, « Critical impact of Ehrlich–Schwöbel barrier on GaN surface morphology during homoepitaxial growth », *J. Cryst. Growth*, vol. 433, p. 36-42, janv. 2016, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2015.06.013.
- [129] X. Zhang, B. Haas, J.-L. Rouvière, E. Robin, et B. Daudin, « Growth mechanism of InGaN nano-umbrellas », *Nanotechnology*, vol. 27, n° 45, p. 455603, nov. 2016, doi: 10.1088/0957-4484/27/45/455603.
- [130] G. Mula, C. Adelman, S. Moehl, J. Oullier, et B. Daudin, « Surfactant effect of gallium during molecular-beam epitaxy of GaN on AlN (0001) », *Phys. Rev. B*, vol. 64, n° 19, oct. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.64.195406.
- [131] S. Fernández-Garrido *et al.*, « Self-Regulated Radius of Spontaneously Formed GaN Nanowires in Molecular Beam Epitaxy », *Nano Lett.*, vol. 13, n° 7, p. 3274-3280, juill. 2013, doi: 10.1021/nl401483e.
- [132] R. Songmuang, T. Ben, B. Daudin, D. González, et E. Monroy, « Identification of III–N nanowire growth kinetics via a marker technique », *Nanotechnology*, vol. 21, n° 29, p. 295605, juill. 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/29/295605.
- [133] L. Lymperakis et J. Neugebauer, « Large anisotropic adatom kinetics on nonpolar GaN surfaces: Consequences for surface morphologies and nanowire growth », *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 24, juin 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.241308.
- [134] H. Liao, J. Li, T. Wei, P. Wen, M. Li, et X. Hu, « First-principles study of CN point defects on sidewall surface of [0 0 0 1]-oriented GaN nanowires », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 467-468, p. 293-297, févr. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.10.106.
- [135] J. Rodrigues *et al.*, « Towards the understanding of the intentionally induced yellow luminescence in GaN nanowires », *Phys. Status Solidi C*, vol. 10, n° 4, p. 667-672, avr. 2013, doi: 10.1002/pssc.201200714.
- [136] M. A. Reshchikov, D. O. Demchenko, A. Usikov, H. Helava, et Yu. Makarov, « Carbon defects as sources of the green and yellow luminescence bands in undoped GaN », *Phys. Rev. B*, vol. 90, n° 23, p. 235203, déc. 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.90.235203.

- [137] J. Neugebauer et C. G. Van de Walle, « Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, n° 4, p. 503-505, juill. 1996, doi: 10.1063/1.117767.
- [138] P. Kamyczek, E. Placzek-Popko, Vl. Kolkovsky, S. Grzanka, et R. Czerniecki, « A deep acceptor defect responsible for the yellow luminescence in GaN and AlGaIn », *J. Appl. Phys.*, vol. 111, n° 11, p. 113105, juin 2012, doi: 10.1063/1.4725484.
- [139] G. Jacopin *et al.*, « Optical properties of wurtzite/zinc-blende heterostructures in GaN nanowires », *J. Appl. Phys.*, vol. 110, n° 6, p. 064313, sept. 2011, doi: 10.1063/1.3638698.
- [140] J. Lähnemann, U. Jahn, O. Brandt, T. Flissikowski, P. Dogan, et H. T. Grahn, « Luminescence associated with stacking faults in GaN », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 47, n° 42, p. 423001, oct. 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/42/423001.
- [141] O. Landré, R. Songmuang, J. Renard, E. Bellet-Amalric, H. Renevier, et B. Daudin, « Plasma-assisted molecular beam epitaxy growth of GaN nanowires using indium-enhanced diffusion », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, n° 18, p. 183109, nov. 2008, doi: 10.1063/1.3013840.
- [142] X. Yin, D. Geng, et X. Wang, « Inverted Wedding Cake Growth Operated by the Ehrlich-Schwoebel Barrier in Two-Dimensional Nanocrystal Evolution », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 55, n° 6, p. 2217-2221, févr. 2016, doi: 10.1002/anie.201510376.
- [143] D. A. Browne, E. C. Young, J. R. Lang, C. A. Hurni, et J. S. Speck, « Indium and impurity incorporation in InGaIn films on polar, nonpolar, and semipolar GaN orientations grown by ammonia molecular beam epitaxy », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 30, n° 4, p. 041513, juill. 2012, doi: 10.1116/1.4727967.
- [144] T. Oto *et al.*, « Influence of GaN column diameter on structural properties for InGaIn nanocolumns grown on top of GaN nanocolumns », *AIP Adv.*, vol. 6, n° 11, p. 115214, nov. 2016, doi: 10.1063/1.4968176.
- [145] T. Wunderer *et al.*, « Three-dimensional GaN for semipolar light emitters », *Phys. Status Solidi B*, vol. 248, n° 3, p. 549-560, mars 2011, doi: 10.1002/pssb.201046352.
- [146] M. Funato *et al.*, « Monolithic Polychromatic Light-Emitting Diodes Based on InGaIn Microfacet Quantum Wells toward Tailor-Made Solid-State Lighting », *Appl. Phys. Express*, vol. 1, n° 1, p. 011106, janv. 2008, doi: 10.1143/APEX.1.011106.
- [147] G. F. Yang *et al.*, « InGaIn/GaN multiple quantum wells on selectively grown GaN microfacets and the applications for phosphor-free white light-emitting diodes », *Rev. Phys.*, vol. 1, p. 101-119, nov. 2016, doi: 10.1016/j.revip.2016.06.001.
- [148] Y.-H. Ko, J. Song, B. Leung, J. Han, et Y.-H. Cho, « Multi-color broadband visible light source via GaN hexagonal annular structure », *Sci. Rep.*, vol. 4, n° 1, p. 5514, mai 2015, doi: 10.1038/srep05514.
- [149] J. L. Webb *et al.*, « Imaging Atomic Scale Dynamics on III-V Nanowire Surfaces During Electrical Operation », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, p. 12790, déc. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-13007-w.
- [150] K. Hestroffer *et al.*, « Relaxed *c* -plane InGaIn layers for the growth of strain-reduced InGaIn quantum wells », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 30, n° 10, p. 105015, oct. 2015, doi: 10.1088/0268-1242/30/10/105015.
- [151] B. Heying, E. J. Tarsa, C. R. Elsass, P. Fini, S. P. DenBaars, et J. S. Speck, « Dislocation mediated surface morphology of GaN », *J. Appl. Phys.*, vol. 85, n° 9, p. 6470-6476, mai 1999, doi: 10.1063/1.370150.
- [152] C. Skierbiszewski *et al.*, « Role of dislocation-free GaN substrates in the growth of indium containing optoelectronic structures by plasma-assisted MBE », *J. Cryst. Growth*, vol. 305, n° 2, p. 346-354, juill. 2007, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2007.04.002.
- [153] C. Haller, J.-F. Carlin, G. Jacopin, D. Martin, R. Butté, et N. Grandjean, « Burying non-radiative defects in InGaIn underlayer to increase InGaIn/GaN quantum well efficiency », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, n° 26, p. 262101, déc. 2017, doi: 10.1063/1.5007616.

- [154] X. Zhang, M. Belloeil, P.-H. Jouneau, C. Bougerol, B. Gayral, et B. Daudin, « Chemical composition fluctuations and strain relaxation in InGaN nanowires: The role of the metal/nitrogen flux ratio », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 55, p. 79-84, nov. 2016, doi: 10.1016/j.mssp.2016.03.006.
- [155] Kouno, T. et Kishino, K., « Well-arranged novel InGaN hexagonal nanoplates at the tops of nitrogen-polarity GaN nanocolumn arrays », *AIP Adv.*, vol. 2, n° 1, p. 012140, mars 2012, doi: 10.1063/1.3687237.
- [156] M. B. McLaurin, A. Hirai, E. Young, F. Wu, et J. S. Speck, « Basal Plane Stacking-Fault Related Anisotropy in X-ray Rocking Curve Widths of *m*-Plane GaN », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, n° 7, p. 5429-5431, juill. 2008, doi: 10.1143/JJAP.47.5429.
- [157] A. Hirai *et al.*, « Defect-mediated surface morphology of nonpolar *m*-plane GaN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n° 12, p. 121119, mars 2007, doi: 10.1063/1.2715126.
- [158] M. Tchernycheva *et al.*, « Core-shell InGaN/GaN nanowire light emitting diodes analyzed by electron beam induced current microscopy and cathodoluminescence mapping », *Nanoscale*, vol. 7, n° 27, p. 11692-11701, 2015, doi: 10.1039/C5NR00623F.
- [159] J. Bai, T. Wang, et S. Sakai, « Influence of the quantum-well thickness on the radiative recombination of InGaN/GaN quantum well structures », *J. Appl. Phys.*, vol. 88, n° 8, p. 4729, 2000, doi: 10.1063/1.1311831.
- [160] A. V. Kavokin, « Exciton oscillator strength in quantum wells: from localized to free resonant state », *Phys Rev. B*, vol. 50, n° 11, p. 8000-8003, 1994.
- [161] L. C. Andreani, G. Panzarini, et J.-M. Gérard, « Strong-coupling regime for quantum boxes in pillar microcavities: Theory », *Phys. Rev. B*, vol. 60, n° 19, p. 13276-13279, nov. 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.60.13276.
- [162] J. Hours, P. Senellart, E. Peter, A. Cavanna, et J. Bloch, « Exciton radiative lifetime controlled by the lateral confinement energy in a single quantum dot », *Phys. Rev. B*, vol. 71, n° 16, p. 161306, avr. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.161306.
- [163] M. Mandurrino *et al.*, « Physics-based modeling and experimental implications of trap-assisted tunneling in InGaN/GaN light-emitting diodes: Physics-based modeling and experimental implications of TAT in InGaN/GaN LEDs », *Phys. Status Solidi A*, vol. 212, n° 5, p. 947-953, mai 2015, doi: 10.1002/pssa.201431743.
- [164] C. De Santi *et al.*, « Evidence for defect-assisted tunneling and recombination at extremely low current in InGaN/GaN-based LEDs », *Appl. Phys. Express*, vol. 12, n° 5, p. 052007, mai 2019, doi: 10.7567/1882-0786/ab10e3.
- [165] P. Lavenus, « Propriétés optoélectroniques de LEDs à nanofils coeur-coquille InGaN/GaN », p. 183.
- [166] C.-K. Li *et al.*, « Localization landscape theory of disorder in semiconductors. III. Application to carrier transport and recombination in light emitting diodes », *Phys. Rev. B*, vol. 95, n° 14, p. 144206, avr. 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.95.144206.
- [167] Z. Fang *et al.*, « Si Donor Incorporation in GaN Nanowires », *Nano Lett.*, vol. 15, n° 10, p. 6794-6801, oct. 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b02634.
- [168] A. L. Rosa, J. Neugebauer, J. E. Northrup, C.-D. Lee, et R. M. Feenstra, « Adsorption and incorporation of silicon at GaN(0001) surfaces », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n° 11, p. 2008-2010, mars 2002, doi: 10.1063/1.1452785.
- [169] K. Kornitzer *et al.*, « Photoluminescence and reflectance spectroscopy of excitonic transitions in high-quality homoepitaxial GaN films », *Phys. Rev. B*, vol. 60, n° 3, p. 1471-1473, juill. 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.60.1471.
- [170] M. Leroux *et al.*, « Luminescence and reflectivity studies of undoped, n- and p-doped GaN on (0001) sapphire », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 50, n° 1-3, p. 97-104, déc. 1997, doi: 10.1016/S0921-5107(97)00143-8.

- [171] M. Yoshikawa *et al.*, « Band-gap renormalization and band filling in Si-doped GaN films studied by photoluminescence spectroscopy », *J. Appl. Phys.*, vol. 86, n° 8, p. 4400-4402, oct. 1999, doi: 10.1063/1.371377.
- [172] M. Feneberg *et al.*, « 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, n° 7, p. 075203, août 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.90.075203.
- [173] T. Ciarkowski *et al.*, « Connection between Carbon Incorporation and Growth Rate for GaN Epitaxial Layers Prepared by OMVPE », *Materials*, vol. 12, n° 15, p. 2455, août 2019, doi: 10.3390/ma12152455.
- [174] G. Parish, S. Keller, S. P. Denbaars, et U. K. Mishra, « SIMS investigations into the effect of growth conditions on residual impurity and silicon incorporation in GaN and Al_xGa_{1-x}N », *J. Electron. Mater.*, vol. 29, n° 1, p. 15-20, janv. 2000, doi: 10.1007/s11664-000-0087-3.
- [175] S. C. Cruz, S. Keller, T. E. Mates, U. K. Mishra, et S. P. DenBaars, « Crystallographic orientation dependence of dopant and impurity incorporation in GaN films grown by metalorganic chemical vapor deposition », *J. Cryst. Growth*, vol. 311, n° 15, p. 3817-3823, juill. 2009, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2009.02.051.
- [176] S. R. Xu *et al.*, « Polar dependence of impurity incorporation and yellow luminescence in GaN films grown by metal-organic chemical vapor deposition », *J. Cryst. Growth*, vol. 312, n° 23, p. 3521-3524, nov. 2010, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2010.09.026.
- [177] Z. Zhang *et al.*, « Deep traps in nonpolar m-plane GaN grown by ammonia-based molecular beam epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 5, p. 052114, janv. 2012, doi: 10.1063/1.3682528.
- [178] M. Auf der Maur, B. Galler, I. Pietzonka, M. Strassburg, H. Lugauer, et A. Di Carlo, « Trap-assisted tunneling in InGaN/GaN single-quantum-well light-emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, n° 13, p. 133504, sept. 2014, doi: 10.1063/1.4896970.
- [179] M. Binder *et al.*, « Investigations on correlation between *I-V* characteristic and internal quantum efficiency of blue (AlGaIn)N light-emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, n° 22, p. 221110, nov. 2013, doi: 10.1063/1.4833895.
- [180] C. Wiesmann, K. Bergenek, N. Linder, et U. T. Schwarz, « Photonic crystal LEDs - designing light extraction », *Laser Photonics Rev.*, vol. 3, n° 3, p. 262-286, avr. 2009, doi: 10.1002/lpor.200810053.
- [181] Q. Jiao *et al.*, « The effects of nanocavity and photonic crystal in InGaN/GaN nanorod LED arrays », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, n° 1, p. 340, déc. 2016, doi: 10.1186/s11671-016-1548-9.
- [182] A. Yanagihara, S. Ishizawa, et K. Kishino, « Directional radiation beam from yellow-emitting InGaN-based nanocolumn LEDs with ordered bottom-up nanocolumn array », *Appl. Phys. Express*, vol. 7, n° 11, p. 112102, nov. 2014, doi: 10.7567/APEX.7.112102.
- [183] A. Yanagihara et K. Kishino, « Red-Emitting InGaN-Based Nanocolumn Light-Emitting Diodes with Highly Directional Beam Profiles », *physica status solidi (a)*, p. 1900771, 2019.