UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS – UFR Sciences
Ecole Doctorale de Sciences Fondamentales et Appliquées

THESE

pour obtenir le titre de
Docteur en Sciences
de l'UNIVERSITE de Nice-Sophia Antipolis

Discipline : Physique

présentée et soutenue par
Pierre-Marie COULON

Croissance et Caractérisation de Nanofils/Microfils de GaN

Thèse dirigée par Jean Yves DUBOZ
Soutenue publiquement le : 20-05-2014

Jury :

C. Bougerol	Directeur de recherche, CNRS-Institut Néel, Grenoble	Rapporteur
V. Munoz Sanjose	Professeur, Université de Valencia	Rapporteur
B. Sieber	Chargée de recherche, CNRS, Université de Lille 1	Examinatrice
S. Plissard	Chargé de recherche, LAAS-CNRS, Toulouse	Examinateur
J. Zuniga-Perez	Chargé de recherche, CNRS-CRHEA,	Examinateur
P. Ferret	Ingénieur chercheur, CEA-LETI, Grenoble	Invité
J.Y. Duboz	Directeur de recherche, CNRS-CRHEA, Valbonne	Directeur de Thèse

Résumé

Ce travail de thèse ce focalise sur la croissance et la caractérisation de Nanofils (NFs) et de Microfils (µFs) de GaN. L'élaboration de telles structures est obtenue par épitaxie en phase vapeur d'organométalliques à partir de deux stratégies de croissances: l'une dite auto-organisée, réalisée sur substrat saphir, l'autre appelée sélective ou localisée, obtenue sur template GaN de polarité Ga. Quelque soit la stratégie employée, nous montrons que la croissance de structures verticales suivant l'axe **c** requièrent l'utilisation d'un flux de NH_3 et d'un rapport V/III faible, lorsque nous les comparons avec les valeurs utilisées pour la réalisation de couches planaires de GaN. Les paramètres et les étapes de croissances ayant une influence sur le rapport d'aspect (hauteur/diamètre) sont étudiées et mises en évidence pour chacune des stratégies employées. Par ailleurs, les mécanismes de croissance ainsi que les propriétés structurales et optiques de ces objets sont caractérisés par MEB, MET, CL et µPL. En particulier, les expériences réalisées sur les µFs auto-organisés permettent d'observer et d'expliquer l'origine de la double polarité, de mettre en lueur la différence d'incorporation de dopants/d'impuretés entre les domaines Ga et N, d'identifier la présence de deux sections de propriétés électriques et optiques différentes, et de révéler la présence de deux types de résonances optiques: des Modes de galerie et des Modes de Fabry-Perot. D'autres part, nous étudions la courbure des dislocations vers les surfaces libres des NFs localisés et µFs auto-organisés, et pointons la présence de fautes d'empilement basales dans des régions de faibles dimensions.

Mots-clés : GaN, nanofils, épitaxie en phase vapeur d'organométalliques, auto-organisée, localisée, caractérisation, polarité, dopage Si, résonances optiques, défauts structuraux,

This work focus on growth and characterization of GaN Nanowires (NWs) and Microwires (µWs). Such structures are obtained by Metal Organic Vapor Phase Epitaxy with two growth strategies: one called self-organized which is realized on sapphire, and the other named selective area growth which is obtained on a GaN Ga-polar template. Whatever the growth strategies employed, vertical growth of structures along the **c** axis requires the use of a low NH_3 flux and V/III ratio, when they are compared with values used for planar growth of GaN.

The influence of growth parameters and growth steps on aspect ratio (height/diameter) are studied and highlight for each growth strategies employed. Beside, growth mechanisms and structural and optical properties of such objects are characterized by SEM, TEM, CL and µPL. In particular, experiments realized on self-organized µWs enable us to observe and explain the origin of the double polarity, to highlight the dopants/impurities incorporation difference between Ga and N-domain, to identify two sections with differences in electrical and optical properties, and to reveal the presence of two types of optical resonances, identify as Whispering Gallery Modes and Fabry-Perot Modes. On the other hand, we study the bending of dislocations on free walls of localized NWs and self-organized µWs, and pointed out the presence of basal stacking faults in regions of small dimensions.

Key-words : GaN, nanowires, Metal Organic Vapor Phase Epitaxy, self-organised, selective area growth, characterization, polarity, Si doping, optical resonances, structural defects,

Tables des matières

Acronymes **6**
Introduction **9**
Chapitre I : Les Nanofils de Nitrure de Gallium (GaN) **13**
I. Propriétés des nitrures. **13**
I.1. Propriétés structurales 14
I.1.1. Structure cristalline 14
I.1.2. Polarité et polarisation spontanée 15
I.1.3. Couches minces hétéroépitaxiées : contrainte biaxiale et polarisation piézoélectrique 17
I.1.4. Couches minces hétéroépitaxiées : défauts 18
I.2. Propriétés optoélectroniques 22
I.2.1. Structure de bandes 22
I.2.2. Influence de la contrainte 24
I.2.3. Influence de la température 26
I.2.4. Influence du dopage 27
II. Nanofils/Microfils **30**
II.1. Introduction 31
II.1.1. Historique 31
II.1.2. Les principales propriétés des NFs: pourquoi sont-ils intéressants? 33
II.2. Applications 39
II.3. Méthodes de fabrication 42
II.2.1. Approche "top down" 42
II.2.2. Approche "bottom-up" 44
Conclusion du chapitre **53**
Chapitre II : Microfils de GaN auto-assemblés **54**
I. L'EPVOM **55**
I.1. Introduction générale 55
I.2. Le système d'EPVOM employé 56
II. Croissance de Microfils **61**
II.1. Introduction : Etapes de croissance 61
II.2. Préparation de surface du substrat saphir 63
II.3. Nucléation des îlots de GaN : germes 64
II.4. L'injection de silane : croissance de structures verticales 67
II.5. Croissance de GaN non-dopé: formation d'une coquille 69
II.6. Influence du rapport V/III 71
II.7. Polarité 72
III. Caractérisation structurale (MET) **75**
III.1. Microscopie électronique en transmission (MET) 75
III.1.1. Etude de la polarité 77
III.1.2. Etude des défauts 78
III.2. Préparation d'une lame mince pour l'observation par MET 83
III.2.1. Problématique de la préparation classique dans le cas des µFs 83
III.2.2. Préparation FIB 84
III.3. Relations d'épitaxie 88
III.4. Polarité 89
III.4.1. Configuration/Mesure 89
III.4.2. Discussion 97

III.5. Défauts structuraux 102
III.5.1. Courbure des dislocations 102
III.5.2. Fautes d'empilement 106
IV. Caractérisation optique 110
IV.1. Microphotoluminescence et Cathodoluminescence 110
IV.2 Polarité 116
IV.2.1. Coexistence de domaines de polarité différente : vue par les facettes {0001} 116
IV.2.2. Coexistence de domaines de polarité différente : vue par les facettes {10-10} 123
IV.2.3. Discussion 126
IV.3. Transition de la section dopée à la section nid : Estimation du dopage et Fautes d'empilements 128
IV.3.1. Section GaN dopé silane Vs Section GaN non intentionnellement dopé (nid) 128
IV.3.2 Fautes d'empilement 131
IV.4. Résonateurs optiques à base de µFs : Modes de Galerie Vs Modes de Fabry-Perot 135
IV.4.1. Introduction : Résonances optiques dans les µFs 135
IV.4.2. Propriétés spectrales 136
IV.4.3. Modes de Gallerie (WGMs) 139
V.4.4. Modes de Galerie (WGMs) Vs Modes de Fabry-Perot (FPMs) 142
IV.4.5. Détermination de l'indice de réfraction 149
V. Conclusion 154
Chapitre III : Croissance localisée et caractérisation de Nanofils 156
I. Croissance localisée de nanofils 156
I.1. Elaboration du nano-masque diélectrique 157
I.1.1. Le choix du substrat 157
I.1.2. Les étapes technologiques 158
I.1.3. Reproductibilité du procédé de nano-masquage 159
I.2. Influence du motif sur la croissance localisée : taille et densité 161
I.3. Influence du rapport V/III sur la croissance localisée: Flux de NH_3 167
I.4. Température 170
I.5. Rapport H_2/N_2 173
I.6. Pression 175
I.7.Bilan sur la croissance localisée de NFs 176
I.8.Temps de croissance 178
I.9.GaN dopé contre non dopé 180
II. Caractérisation structurale 182
II.1. Morphologie 182
II.2. Polarité 185
II.3. Défauts 186
III. Caractérisation optique 190
III.1. Cathodoluminescence 190
IV. Conclusion 194
CONCLUSION 195
Annexes 198
I. Préparation FIB 198
II. Dimensions de la poire d'interaction en cathodoluminescence 202
III. Observation par µPL de BSFs dans la section nid d'un µF de GaN 206

IV. Elaboration et optimisation du procédé de nano-masquage au CRHEA 208
III.1. Masque SiN 208
III.2. Masque SiO_2 215
Bibliographie 220

Acronymes

AFM	atomic force microscopy
BSF	basal stacking faults
CBED	convergent beam electron diffraction
CL	cathodoluminescence
CRHEA	Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications
DRX	diffraction de rayons X
EJM	épitaxie par jets moléculaires
ELOG	epitaxial lateral overgrowth
EPVOM	épitaxie en phase vapeur aux organométalliques
FIB	focused ion beam
FPM	Fabry-Perot mode
FWHM	full width at half maximum
HSD	house shaped domain
HVPE	hydride vapor phase epitaxy
IDB	inversion domain boundary
LD	laser diode
LED	light emitting diode
MC	mono-couche
MEB	microscopie électronique à balayage
MET	microscopie électronique en transmission
MFC	mass flow controller
NBE	near band edge
nid	non intentionnellement dopé

NF	nanofil
NSAG	nano selective area growth
OM	organométallique
PECVD	plasma enhanced chemical vapor deposition
PL	photoluminescence
R	réflectivité
RHEED	reflection high-energy electron-diffraction
RIE	reactive ion etching
RMS	root mean square
SAG	selective area growth
STEM	scanning transmission electron microscopy
TE	transverse électrique
TM	transverse magnétique
µF	microfil
µP	micropillier
µPL	microphotoluminescence
UV	ultraviolet
VLS	vapeur liquide solide
WGM	whispering gallery mode
WZ	wurtzite
YB	yellow band
ZB	zinc blende

Introduction

De nos jours, les matériaux semi-conducteurs tiennent une place essentielle dans les dispositifs optoélectroniques et électroniques. L'évolution actuelle de notre société et le choix d'un certain mode de vie ont fait que de tels dispositifs à base de semi-conducteurs (micro-processeurs, circuit intégrés, puces WiFi, transistors, diodes électroluminescentes (LEDs), diodes laser (LDs), photo-détecteurs,…) sont actuellement intégrés dans la plupart des appareils/machines employés par chacun d'entre nous (voitures, ordinateurs, télévisions, téléphones, lecteur de disque compact, lecteur Bluray, appareil photo…) quitte à devenir un phénomène de "mode" au fur et à mesure des avancées technologiques. L'intérêt porté aux semi-conducteurs n'est bien évidement pas restreint à la société de consommation mais pourrait aussi avoir un poids dans la transition énergétique de demain. En effet, dans un monde où la consommation d'électricité connaît une croissance constante depuis les années 70 (passant de 6.129 TWh en 1973 à 20.407 TWh en 2011), la production et l'exploitation de ressources énergétiques n'ont cessé d'augmenter, avec notamment l'exploitation de ressources rejetant de fortes quantités de CO_2 (charbon, pétrole, gaz…). De nombreuses solutions sont déjà proposées pour réduire notre consommation d'électricité (rénovation énergétique des logements, amélioration du système de transports en commun, utilisation de transports ferroviaires et fluviaux au détriment de la route…) ou pour avoir des sources de productions d'électricités dites "propres" (barrages hydrauliques, éoliennes…). Du coté des matériaux semi-conducteurs, la réalisation de panneaux solaires photovoltaïques permet déjà la production d'électricité "propre" en récupérant une partie du rayonnement solaire. Et malgré un coût initial élevé, financier mais aussi énergétique, cette solution pourrait s'avérer idéale dans les régions possédant un fort ensoleillement comme dans le sud de l'Europe ou en Afrique. De même, le remplacement des lampes à incandescence par des LEDs (éclairage moins gourmand en énergie) permettrait par exemple "*d'économiser à partir de 2020 l'équivalent de la consommation de 11 millions de ménages européens*" (*Les Echos, n°21343 du 28 décembre 2012*). Et bien que le prix des ampoules à technologie LED reste aujourd'hui encore élevé, il ne cesse de baisser suite à une utilisation de plus en plus grande. Ainsi, "*les LEDs devraient représenter près de 63% des ampoules vendues dans le monde en 2020, contre 8% aujourd'hui*" (*Les Echos, n°21343 du 28 décembre 2012*).

La quasi-totalité des dispositifs électroniques élaborés de nos jours sont bien évidemment composés de silicium (Si), de par la maturité de la technologie associée mais aussi de par son abondance et son faible coût. Cependant, le Si n'étant pas un émetteur efficace (bande interdite indirecte), la plupart des dispositifs optoélectroniques sont basés sur d'autres semi-conducteurs à bande interdite directe; en particulier ceux constitués de gallium (Ga) tels que le GaAs ou encore le GaN. Ainsi, les nitrures d'éléments III ont tout particulièrement attiré l'attention de l'industrie des semi-conducteurs de par leurs caractéristiques particulières, par rapport aux semi-conducteurs III-V "classiques" à base de GaAs ou d'InP. En effet, leur large bande spectrale allant de 0.7 eV (proche infrarouge) pour l'InN à 6.2 eV (ultraviolet) pour l'AlN en passant par 3.4 eV pour le GaN permet de justifier l'intérêt suscité par ces matériaux pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques comme les LEDs blanches/bleu/vertes et les diodes lasers violettes/bleues/vertes. En 2011, le marché des LEDs émettant dans le visible était, pour la plupart, constitué de dispositifs à base de nitrure d'éléments III et de ses alliages (GaN, AlGaN, InGaN) ainsi qu'à base de phosphures (AlGaInP). Nous pouvons par exemple citer les LEDs pour l'éclairage grand public ou encore les écrans LEDs. Les semi-conducteurs III-V présentent en outre une grande stabilité chimique, une tension de seuil élevée, une grande mobilité électronique et une bonne conductivité thermique qui les rendent particulièrement intéressants pour la fabrication de dispositifs électroniques travaillant à hautes fréquences et/ou fortes puissances.

La synthèse des premières couches épitaxiées de GaN remonte aux années 1970.[1] Mais ce n'est qu'en 1989 que l'activité de recherche sur GaN a connu une réelle avancée, avec le succès du dopage de type p par l'équipe d'I. Akasaki.[2] Par la suite, et sous l'impulsion de S. Nakamura[3], l'activité de recherche sur GaN a littéralement explosé grâce à la fabrication des premières LEDs et LDs à base de nitrures. Depuis, les dispositifs à base de nitrures se sont multipliés à tel point que le GaN occupe actuellement la 2ème place en termes de chiffre d'affaires au niveau mondial, juste derrière le Silicium.

Bien que la réalisation de dispositifs de GaN soit couronnée de succès, l'épitaxie de couches minces de GaN est confrontée à plusieurs difficultés. Tout d'abord, le manque de substrat natif de GaN à des prix et des tailles compatibles avec un développement industriel fait que l'emploi de substrats fortement désaccordés en maille, désaccordés en termes de coefficients d'expansion thermique et/ou très différents d'un point de vue chimique (Si, SiC, Al_2O_3), soit nécessaire. Nous parlons alors d'hétéro-épitaxie, le substrat et le GaN étant de nature distincte. De plus, un fort désaccord de maille existe aussi entre les différents nitrures

d'éléments III (GaN, InN et AlN). Les couches épitaxiées souffrent donc d'une grande densité de défauts structuraux tels que les dislocations (avec une densité typiquement comprise entre 10^8 et $10^{10}cm^{-2}$) qui ont pour conséquence de diminuer fortement les performances du matériau épitaxié ainsi que la durée de vie des composants fabriqués. Enfin, de par la différence de polarisation spontanée et de paramètre de maille (qui induit une polarisation piézoélectrique) entre les différents nitrures d'éléments III, les hétérostructures épitaxiées dans la direction polaire présentent un fort champ électrique interne qui, dans le cas des dispositifs optoélectroniques, contribue aussi à réduire leur efficacité (en séparant spatialement les électrons des trous).

Dans l'optique d'améliorer les performances des dispositifs, de nombreux groupes de recherches ont rivalisé d'ingéniosité afin d'élaborer des stratégies assurant la réduction de dislocations ("Selective area growth", "Epitaxial lateral overgrowth"…), ou encore un meilleur confinement des porteurs (puits quantiques, boîtes quantiques,…). Parmi les stratégies adoptées, les nanofils (NFs) ont suscité un intérêt tout particulier durant ces 15 dernières années, constituant à la fois une solution élégante aux problèmes liés à la présence de défauts structuraux ainsi qu'une avancée vers la miniaturisation des dispositifs électroniques et optoélectroniques de demain. C'est en particulier grâce aux améliorations des méthodes de croissances (Epitaxie par jets moléculaires (EJM), Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM)…) et des procédés techniques (lithographie électronique, nanoimpression…) qu'il est devenu possible d'élaborer des NFs aussi bien par approche ascendante que descendante. Ces nanostructures, dont les premières réalisations possèdaient des diamètres de quelques dizaines de nanomètres (et de rapports d'aspects bien supérieur à 10),[4,5] sont censées assurer une relaxation élastique de la contrainte, offrant ainsi la possibilité de croître des NFs libres de contraintes sur des substrats fortement désaccordés en maille. De plus, la relaxation de la contrainte par les surfaces libres doit permettre la croissance d'hétérostructures axiales de matériaux désaccordés en maille sans création de dislocations à l'interface entre ces deux matériaux.[6] Enfin, la réalisation d'hétérostructures radiales assure une émission sur de plus grandes surfaces, par rapport à une croissance planaire sur le même substrat, ainsi qu'une meilleure efficacité radiative dans le cas des hétérostructures à base de nitrures, grâce à l'absence de champ interne dans la direction non-polaire.

C'est dans ce contexte qu'un sujet de thèse portant sur la "croissance et caractérisation de NFs de GaN" a été proposé au Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications (CRHEA), laboratoire centré autour de la croissance et de la caractérisation de

semi-conducteurs à large bande interdite pour des applications optoélectroniques. L'objectif de la thèse a donc consisté à poser les fondements de l'élaboration de microfils (µFs) et de nanofils de GaN en épitaxie en phase vapeur aux organométalliques. Le manuscrit se compose de trois grands chapitres:

Dans le chapitre I, les principales propriétés des nitrures d'éléments III seront tout d'abord présentées. Par la suite, les principales propriétés physiques, les applications potentielles ainsi que les différentes méthodes d'élaboration de NFs seront discutées.

Le chapitre II sera consacré à l'élaboration et à la caractérisation de µFs de GaN. Dans ce chapitre, les techniques de croissance et de caractérisation utilisées au cours de cette thèse, à savoir l'EPVOM, la Microscopie électronique en transmission (MET), la Microphotoluminescence (µPL) et la Cathodoluminescence (CL), seront présentées avant chaque étude. Le mécanisme de croissance des µFs de GaN sera tout d'abord abordé. Par la suite, la polarité des µFs ainsi que les défauts qu'ils contiennent seront étudiés par MET, sur des lames minces amincies par Focus Ion Beam, et par CL, sur des µFs toujours attachés au substrat ou dispersés sur un substrat hôte. Pour finir, les résonances observées dans les µFs, par µPL, seront étudiées et distinguées à partir de mesures résolues en polarisation. Une technique originale permettant de déterminer l'indice de réfraction ordinaire et extraordinaire du GaN sera introduite.

Le chapitre III traitera principalement de l'étude des conditions de croissance et des mécanismes de croissance de NFs localisés de GaN. Le procédé d'élaboration d'un masque diélectrique structuré sera exposé avant de s'intéresser à l'influence de la géométrie du masque et des conditions de croissance, notamment sur l'homogénéité et le rapport d'aspect des NFs. Enfin les caractérisations structurales et optiques seront présentées.

Finalement, quelques perspectives pour des travaux futurs seront discutées à la fin de cette thèse.

Chapitre I : Les Nanofils de Nitrure de Gallium (GaN)

Sommaire

I. Propriétés des nitrures..... 13
II. Nanofils/Microfils 30
Conclusion 53

Le sujet de cette thèse s'intitule : « Croissance et caractérisation de Nanofils de GaN ». Dans un premier temps, les principales propriétés des nitrures d'élément III, et plus précisément du **Nitrure de Gallium (GaN)** seront présentées. Dans un second temps, les principales propriétés physiques, les applications potentielles ainsi que les différentes méthodes d'élaboration de **Nanofils (NFs)** seront discutées.

I. Propriétés des nitrures.

Les nitrures d'éléments III sont des matériaux semi-conducteurs formés d'éléments de la colonne III (Gallium Ga, Aluminium Al, Indium In) et V (Azote N) du tableau périodique des éléments. Après avoir présenté leurs propriétés structurales et introduit la notion de polarité et de polarisation spontanée, nous nous intéresserons à la contrainte et aux défauts générés lors de l'hétéroépitaxie de ces semi-conducteurs.

Par la suite, les propriétés optiques de ces matériaux seront abordées au travers de la structure de bandes de GaN ainsi que des paramètres ayant une influence sur cette structure de bandes : la contrainte, la température ou encore le dopage.

I.1. Propriétés structurales

I.1.1. Structure cristalline

Les nitrures d'éléments III peuvent cristalliser suivant deux structures différentes : la structure wurtzite (WZ) (phase hexagonale) (Figure I-1-a) et la structure blende de zinc (ZB) (phase cubique). Ces matériaux se trouvent le plus souvent dans leur phase wurtzite qui est la configuration la plus stable thermodynamiquement.[7] L'ensemble des échantillons étudiés dans le cadre de cette thèse possèdent cette structure.

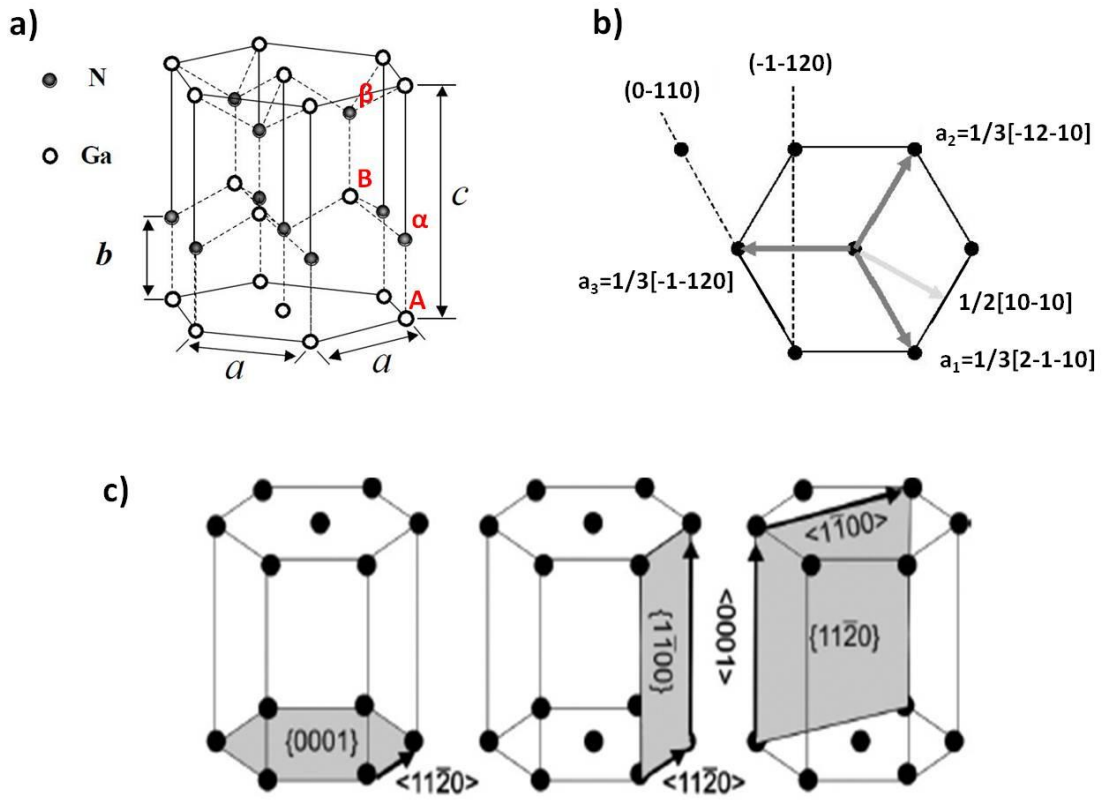


Figure I-1 : (a) Maille de la structure wurtzite de GaN. (b) Projection de la maille hexagonale dans le plan (0001) avec les 4 indices de Miller liés aux directions/plans. (c) Représentation des plans atomiques denses {0001}, {1-100} et {11-20} pour la structure hexagonale compacte.

La structure hexagonale wurtzite se compose de deux sous-réseaux hexagonaux compacts: le premier réseau est constitué des éléments III (Ga, Al, In) et le second des éléments V (N), l'un étant décalé par rapport à l'autre de **u** suivant la direction **c** (avec u = 3c/8 pour une structure hexagonale compacte idéale). Ainsi, la structure wurtzite est formée par un empilement de plans de base Ga et N alternés, noté AαBβAαBβ (Ga lettres romaines et

N lettres grecques) comme indiqué sur la Figure I-1-a. Nous avons donc un empilement de type ABAB.

La grandeur **c** est associée au paramètre de maille selon la direction <0001> et correspond à deux mono couches (MC). Il faut préciser que du point de vue de la symétrie, l'axe <0001> est un axe unique: il n'est répété par aucun autre élément de symétrie du groupe ponctuel. Des mesures réalisées sur des couches épaisses, sur du matériau massif ainsi que sur des poudres, où la contrainte est faible voire nulle, convergent vers un paramètre de maille **c** de GaN de 5.185 Å, un paramètre de maille **a** de 3.189 Å et donc un **u** égal à 1.944.[8,9,10,11]

Pour un réseau hexagonal, il est d'usage d'employer une notation de Miller à 4 indices (h k i l). Lors de cette thèse, les notations suivantes ont été utilisées : la direction <0001> est notée **c**, les directions 1/3 <11-20> sont notées **a**, et les directions 1/3 <1-100> sont notées **p**. Ces vecteurs sont représentés sur la Figure I-1-b et Figure I-1-c. Les plans {0001} sont les plans de base, plan **c** ou plans polaires, les plans {11-20}, des plans prismatiques de second ordre ou plans **a** et, les plans {1-100} des plans prismatiques de premier ordre ou plans **m**. Ces plans sont représentés sur la Figure I-1-c.

I.1.2. Polarité et polarisation spontanée

Lorsqu'une direction cristallographique ne peut être inversée par aucune combinaison d'opérations de symétrie du groupe ponctuel associé, elle est dite polaire. C'est dans ce sens que la structure wurtzite du GaN est dite polaire, avec pour conséquence directe deux sens +**c** et -**c** qui ne sont pas équivalents. Par convention la direction **+c** est définie comme celle parallèle à l'axe **c** et pointant d'un atome de Ga vers un atome de N (et vice versa pour la direction **–c)**.

Ainsi, les surfaces (0001) et (000-1) ne sont pas équivalentes et peuvent se terminer soit par des atomes Ga, soit par des atomes N. Si nous considèrons une structure de surface qui entraîne un nombre minimum de liaisons pendantes, alors le cristal de polarité Ga[i] se termine par une surface dans laquelle l'élément Ga a une seule liaison pendante (en rouge sur la Figure I-2). Le cristal de polarité N présenterait quant à lui en surface des atomes de N avec une seule liaison pendante (en bleu sur la Figure I-2). Mais dans le cas où la surface des deux cristaux se terminerait par des atomes de Ga, le cristal de polarité N se terminerait alors par un plan d'atomes de Ga avec trois liaisons pendantes (en vert sur la Figure I-2). Le contrôle et la

[i] Le cristal polaire présente, par définition, les deux polarités ; lorsque nous parlons de « cristal de polarité Ga », nous voulons signifier que nous étudions un cristal dont la direction +c pointe de l'intérieur du cristal vers nous.

détermination de la polarité sont primordiaux puisqu'elle influe sur la morphologie de surface,[12,13] la qualité du cristal,[14,15] et l'incorporation d'impuretés.[16,17,18] Par ailleurs, le GaN de polarité N est beaucoup plus réactif d'un point de vue chimique que le GaN de polarité Ga.

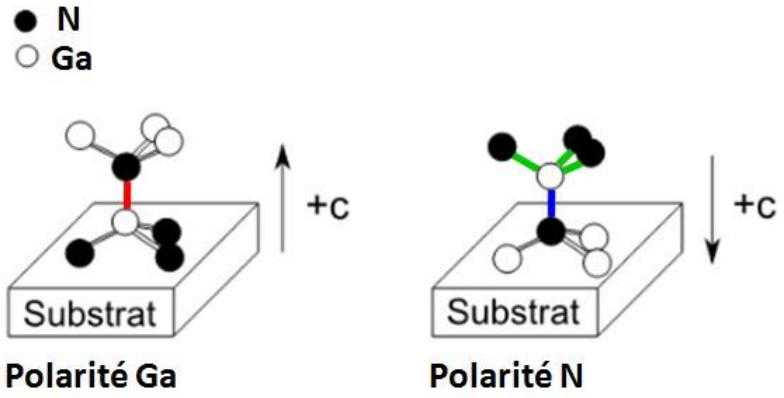


Figure I-2 : Schéma illustrant la polarité du GaN. Lorsque la liaison Ga-N selon c commence par un atome de Ga, la polarité est dite Ga; et vice versa, lorsque la liaison Ga-N selon c commence par un atome de N, la polarité est dite N. Les liaisons de couleurs sont associées à des liaisons pendantes. Pour une structure de surface entrainant un nombre minimum de liaisons pendantes, les cristaux de polarité Ga et N présentent respectivement des atomes de Ga et de N en surface, qui se terminent respectivement par une liaison pendante représentée en rouge et en bleu. Lorsque le cristal de polarité N se termine par des atomes de Ga, ces derniers se terminent par trois liaisons pendantes représentées en vert.

Dans le cas des nitrures d'éléments III, la présence de cet axe polaire combinée à la très forte ionicité des liaisons (Ga, In, Al) – N donne lieu à une forte séparation des barycentres des charges positives et négatives, ce qui conduit à la formation d'un dipôle électrique non nul à l'intérieur de chacune des cellules élémentaires. Il en découle un champ de polarisation spontanée (P_{sp}), c'est-à-dire, un moment dipolaire par unité de volume, maximal suivant l'axe **c**. Si nous pensons au GaN comme à un cristal ionique avec les dipôles orientés le long de l'axe c, et que nous tenons compte du fait que le moment dipolaire est orienté de la charge négative (ion le plus électronégative : N) à la charge positive (ion le moins électronégative : Ga), le vecteur polarisation spontanée dans les nitrures est négatif, c'est-à-dire, il est orienté selon [000-1] Dans le cas d'une structure wurtzite réelle, où la déformation du tétraèdre (par exemple, celui formé par 1 atome de Ga et 4 atomes d'N) rend les liaisons III-V plus petites suivant <0001>, les valeurs de la polarisation spontanée peuvent être accentuées. Bernardini *et al.*[19] ont pu calculer la polarisation spontanée dans le cas des nitrures d'éléments III et ont obtenu une valeur de -0.029 C m^{-2} pour le GaN.

I.1.3. Couches minces hétéroépitaxiées : contrainte biaxiale et polarisation piézoélectrique

Face à une demande toujours plus importante de dispositifs à base de GaN, les avancées technologiques concernant la fabrication de substrats massifs de GaN ont abouti à une commercialisation par plusieurs compagnies (Lumilog - maintenant Saint Gobain Cristal, Sumitomo, TopGaN, CREE ATMI, Kyma…). Néanmoins, leur faible dimension, leur coût très élevé et, leur disponibilité restreinte, rendent leur utilisation encore assez marginale au niveau académique. En conséquence, l'hétéro-épitaxie, qui consiste à faire croître un cristal sur un cristal de nature chimique différente, est majoritairement utilisée pour élaborer les structures à base de nitrures d'éléments III. La croissance de ces matériaux est donc réalisée sur des substrats « hôtes » tels que le saphir (Al_2O_3), le silicium (Si) ou encore le carbure de silicium (SiC). Le paramètre de maille **a** ainsi que les principales propriétés physiques de ces substrats et du GaN sont résumées dans le Tableau I.1. Nous observons ainsi que le désaccord paramétrique[ii] ainsi que le désaccord de coefficient d'expansion thermique[iii] sont à l'origine de contraintes compressives/extensives dans le plan des structures épitaxiées. Par exemple, sur silicium, le désaccord de coefficient d'expansion thermique de 116% constitue, pour l'instant, un verrou technologique, puisqu'il engendre des fissures dans le GaN lors du refroidissement depuis la température de croissance jusqu'à température ambiante.

La contrainte est généralement reliée à un champ de déformation par l'intermédiaire du module d'Young. Il existe différents régimes de déformations, notamment en fonction de la ductilité ou de la fragilité d'un matériau. Lorsque la déformation est linéaire et réversible avec la contrainte appliquée (la pente dépend du module d'Young du matériau), le régime de déformation est dit élastique. Au contraire, si la déformation devient irréversible, suite à la génération de défauts, le régime de déformation est dit plastique. En général, la déformation de la maille élémentaire engendrera un déplacement additionnel des barycentres de charge, ce qui modifiera alors la polarisation électrique totale. Cette contribution, appelée polarisation

[ii] Le désaccord paramétrique est défini comme: $\frac{\Delta a}{a} = \left(\frac{a_c - a_s}{a_s}\right) \times 100$, avec a_c le paramètre de maille de la couche déposée et a_s le paramètre de maille du substrat.

[iii] Le coefficient d'expansion thermique est défini par la formule : $\alpha = \frac{1}{\alpha}\frac{\partial \alpha}{\partial T}$. Le désaccord de coefficient d'expansion thermique s'écrit comme: $\frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \left(\frac{\alpha_c - \alpha_s}{\alpha_s}\right) \times 100$, avec α_c le coefficient de dilatation thermique de la couche déposée et α_s le coefficient de dilatation thermique du substrat.

piézoélectrique, peut augmenter ou diminuer la polarisation totale en fonction de son signe, qui dépend de l'état de tension ou compression.

	Al_2O_3 (0001)	6H-SiC	Si (111)	GaN (0001)
Paramètre de maille a (dans le plan) à 300 K (Å)	2.747	3,080	3,840	3.189
Désaccord paramétrique avec GaN (%)[ii]	16,1 compression	3,5 compression	-17,0 tension	
Coefficient de dilatation thermique (10^{-6}/K)[20]	7.5	4,7	2,59	5.59
Désaccord de coefficient de dilatation thermique du GaN (%)[iii]	-25,5	19	116	
Module de Young E (GPa)	470	440	130	324
Coefficient de Poisson ν_{13}	0,25	0,22	0,28	0,23
Indice n à 300K (633nm)	1,76	2,4	3,5	2,35
Conductivité thermique (W. $cm^{-1}.K^{-1}$)	0,5	4,9	1,5	1,3-1,8
Propriétés électriques	isolant	n, p, isolant	n, p	n, p, semi-isolant
Coût du substrat 2'' (€)	50	600-3000	30-40	2000-5000

Tableau I.1 : Propriétés des principaux substrats utilisés pour l'épitaxie des matériaux III-N.

I.1.4. Couches minces hétéroépitaxiées : défauts

La croissance de nitrures sur des substrats de nature différentes se traduit par la présence de nombreux défauts structuraux, principalement des dislocations traversantes.

La formation de dislocations se produit durant les premiers stades de la croissance lors de la nucléation et la coalescence d'îlots adjacents.[21,22] Plus précisément, lorsque la coalescence d'îlots se produit à l'interface substrat/couche, les désorientations relatives de leurs plans par rapport à ceux du substrat (inclinaison par rapport à l'axe **c**), ainsi que leur

propre désorientation dans le plan (rotation autour de l'axe **c**), comme indiqués dans la Figure I-3-a, sont responsables de la formation de dislocations traversantes se propageant de l'interface substrat/nitrure vers la surface de la couche. Evidemment, si la coalescence des grains se produit loin de l'interface, alors les dislocations traversantes associées seront crées loin de l'interface.

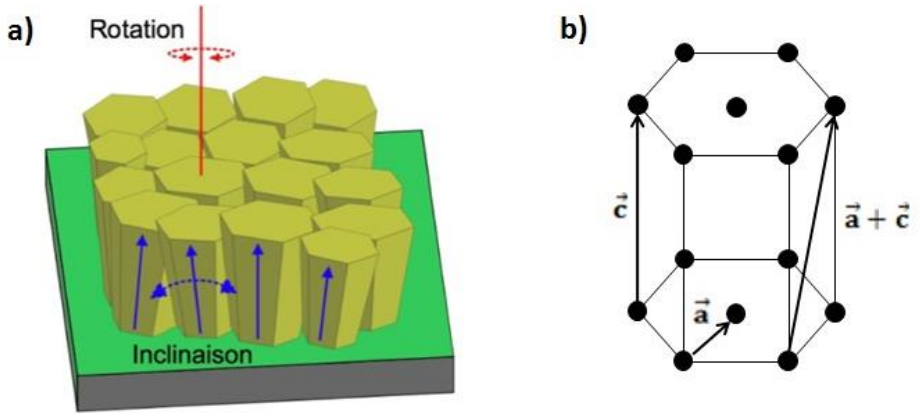


Figure I-3 : (a) Représentation schématique d'îlots de GaN. L'inclinaison entre les îlots entraîne une désorientation entre les plans de ces îlots parallèles au plan de la couche(en anglais, "tilt"). La rotation entre les îlots entraîne une désorientation dans le plan de la couche (en anglais, "twist").[23] (b) Vecteurs de Burger des dislocations dans GaN.

De manière générale une dislocation est définie par un vecteur de Burgers $\vec{\mathbf{b}}$, ainsi que par un vecteur unitaire $\vec{u}$ parallèle à la ligne de dislocation.[24] Trois types de dislocations peuvent apparaître lors de l'hétéroépitaxie de nitrures : des dislocations de type $\vec{\mathbf{a}}$ ayant un vecteur de Burgers $\vec{\mathbf{b}}$ parallèle à l'axe $\vec{\mathbf{a}}$ et égal à 1/3 <11-20>, des dislocations $\vec{\mathbf{c}}$ ayant un vecteur de Burgers parallèle à l'axe $\vec{\mathbf{c}}$ et égal à c = <0001>, et les dislocations $\vec{\mathbf{a}}+\vec{\mathbf{c}}$ qui, comme leur nom l'indique, ont un vecteur de Burgers selon $\vec{\mathbf{a}}+\vec{\mathbf{c}}$, égal à 1/3 <11-23>. Les vecteurs de Burgers $\vec{\mathbf{b}}$ des trois types de dislocations sont représentés sur la Figure I-3-b.

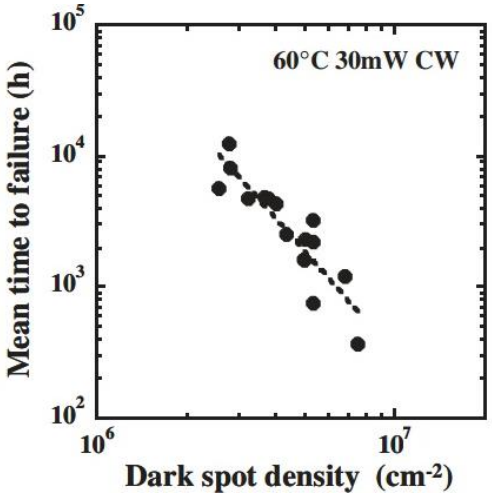
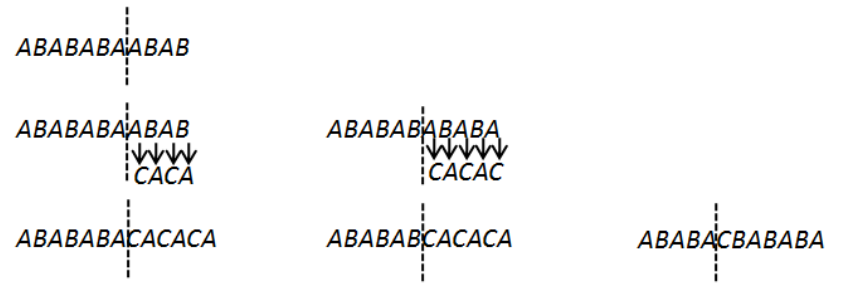


Figure I-4 : Durée de vie moyenne d'une diode laser en fonction de la densité de spots noirs (densité de dislocations).[26]

Les dislocations sont des centres de recombinaisons non-radiatifs,[25] et sont néfastes aux performances des dispositifs optoélectroniques, notamment à leur durée de vie.[26] En effet, la Figure I-4, qui représente la densité de "spots noirs" en fonction de la durée de vie moyenne d'une diode laser (LD, de l'anglais "Laser Diode"), montre que la durée de vie d'une LD diminue fortement lorsque la densité de dislocations augmente.

En plus des dislocations, d'autres défauts peuvent être observés dans les nitrures, en particulier des fautes d'empilements basales (BSF, de l'anglais "Basal Stacking Faults"). Si nous considèrons l'empilement atomique dans la structure wurtzite, qui est de type ABAB (comme indiqué sur la Figure I-1-a), une BSF correspond à une modification de cette séquence d'empilement. Elles peuvent être vues comme des insertions cubiques dans un réseau hexagonal. Il existe trois types de BSFs: I1 (une seule séquence cubique ABC), I2 (deux séquences cubiques) et E (trois ou plus de trois séquences cubiques). Leur énergie de formation dépend du nombre d'empilements cubiques, les plus favorables énergétiquement étant les BSFs de type I1. La Figure I-5 montre un schéma des différents types de BSFs. Le tableau, quant à lui, souligne la présence des empilements cubiques en rouge et indique les vecteurs déplacements ainsi que les énergies de formation associées à chacune des BSFs.[27] Des travaux sur la structure électronique des BSFs dans GaN indiquent qu'elles n'introduisent pas de niveaux électroniques dans la bande interdite. Cependant, les BSFs donnent lieu à la formation de puits quantiques de séquences cubiques (zinc-blende) dans une matrice de matériau wurtzite, pouvant ainsi conduire à des transitions visibles en luminescence.[27,28]



	I_1	I_2	E
Empilement	ABABCBCB	ABABCACAC	ABABCABAB
Vecteur	1/6<20-23>	1/3<10-10>	1/2<0001>
Énergie de formation (meV)	10	24	38

Figure I-5 : Formation des différentes fautes d'empilement basales : I1, I2 et E pour une structure hexagonale compacte.[24] Le tableau pointe l'insertion de séquences cubiques (en rouge), le vecteur déplacement et l'énergie de formation des BSFs par cellule élémentaire.[27]

Des défauts planaires séparant deux domaines de polarité inversée peuvent aussi se former lors de la croissance, durant la phase de nucléation,[29] mais aussi lors d'un changement des conditions de croissance, et ce indépendamment de la technique de croissance.[30,31,32,33] Ces défauts sont appelés parois d'inversion de domaine (IDBs, de l'anglais "Inversion Domain Boundary"). Les IDBs ont été étudiées théoriquement,[34,35] imagées par microscopie électronique en transmission haute-résolution,[36,37] et leur présence révélée par un pic caractéristique en photoluminescence.[38] La configuration d'une IDB est structuralement décrite par un changement de la position des atomes à l'interface au moyen d'une inversion et d'une translation. Ainsi, à partir de calculs réalisés sur l'énergie de formation de ces IDBs, différents modèles d'IDBs peuvent être considérés.[35] Cependant, la configuration observée dans la plupart des IDBs est associée à une translation d'un domaine de polarité par rapport à l'autre de **c**/2, suivant la direction [0001]. Cette configuration, qui possède la plus faible énergie de formation (0.41 eV),[34] est représentée sur la Figure I-6-a, qui montre une projection atomique dans le plan (11-20). Dans cette configuration, l'IDB stable se trouve dans le plan (10-10). La translation du réseau **Δd**, entre la position atomique de l'atome de Ga (ou N) à droite de l'IDB et celle à gauche de l'IDB, obtenue dans ce modèle est de 0.64 Å. Cette translation a été confirmée par STEM, où le décalage **Δd** mesuré est de 0.6 Å (Figure I-6-b).[36] De plus, dans ce travail la résolution sub-Ångstrom (0.8 Å) utilisée, qui permet de séparer les atomes de Ga et de N et donc, de déterminer la polarité, montre que les deux côtés de l'IDB possèdent bien une polarité inversée (Figure I-6-b).

Enfin, leur formation lors des étapes de nucléation de la couche de GaN[iv] pourrait résulter de la présence d'inhomogénéités (marches atomiques) à la surface GaN/saphir.[29]

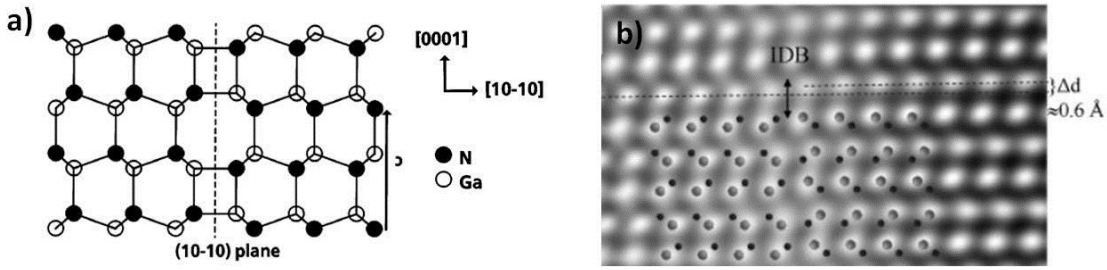


Figure I-6 : (a) Représentation schématique d'une paroi d'inversion de domaine (IDB) dans la structure wurtzite.[34] Cette structure peut être crée en effectuant une inversion suivie d'une translation d'un des deux domaines de c/2 le long de la direction [0001]. La position des atomes est projetée suivant le plan (11-20). (b) Image STEM HAADF (High-angle annular dark-field) d'une IDB suivant la projection [-2110].[36] La structure théorique de l'IDB est en accord avec les observations expérimentales.

[iv] A noter que la formation d'IDBs peut aussi apparaitre plus tardivement dans la croissance d'une couche de GaN, notamment lorsque les conditions de croissances changent, par exemple via l'introduction de Mg.[172]

En plus des défauts présentés ci-dessus, l'hétéro-épitaxie des nitrures d'éléments III, comme n'importe quel type d'épitaxie, peut être accompagnée par la formation de défauts ponctuels (lacunes, interstitiels, impuretés). La densité de ces défauts dépend fortement des conditions de croissance, en particulier de la température de croissance et du rapport V/III.

I.2. Propriétés optoélectroniques

I.2.1. Structure de bandes

L'existence d'une bande d'énergie interdite aux électrons est la conséquence de l'interaction entre l'onde électronique et le potentiel périodique du cristal. Comme la plupart des III-V classiques (GaAs, InP,...), les nitrures d'éléments III sont des semi-conducteurs à bande interdite directe (le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au point $\Gamma, k = 0$). La Figure I-7 représente un schéma de la structure de bandes du GaN. Du fait de l'anisotropie de la structure wurtzite et du couplage spin-orbite, la bande de valence du GaN est éclatée en trois niveaux d'énergie. Un exciton se forme lorsqu'un trou de la bande de valence et un électron de la bande de conduction sont reliés par interaction coulombienne. Son énergie est légèrement inférieure à celle de la bande interdite du cristal. (plus exactement l'énergie de bande interdite du matériau moins l'énergie de liaison excitonique, appelée Rydberg excitonique). Selon que le trou provienne d'une bande de valence ou d'une autre, l'exciton associé est appelé A, B, C, en ordre croissant d'énergie d'émission.

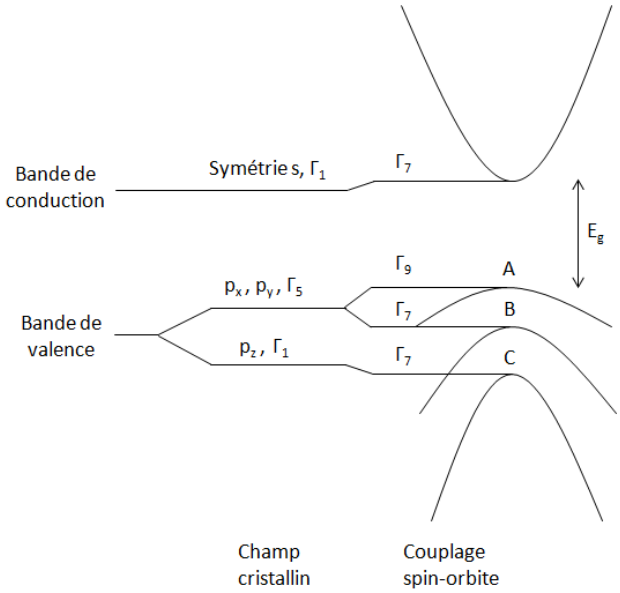


Figure I-7 : Structure de bandes de GaN (WZ) au voisinage de k = 0.

Les énergies de bande interdite des nitrures d'éléments III et celle de certains semi-conducteurs II-VI sont reportées sur la Figure I-8 en fonction de leur paramètre de maille. Les nitrures d'éléments III couvrent une large bande spectrale allant de l'infrarouge pour l'InN jusqu'à l'UV profond pour l'AlN, en passant par le GaN à 3.4 eV. La combinaison de leur bande interdite directe et de la vaste gamme de longueurs d'onde accessibles (la plus grande parmi toutes les familles de semi-conducteurs inorganiques) fait des nitrures d'éléments III d'excellents candidats pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques allant de l'infrarouge à l'ultra-violet, couvrant toute la gamme visible. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser des alliages ternaires du type $Al_xGa_{1-x}N$ ou $In_xGa_{1-x}N$, dont l'énergie de bande interdite peut être approximée par l'équation suivante :

$$\mathbf{E_{gap}^{(III-Ga)N}(x) = (1-x)E_{gap}^{GaN} + xE_{gap}^{III-N} - b^{(III-Ga)N}x(1-x)} \qquad \textbf{Eq. 1}$$

avec **b** le terme de non linéarité (de l'anglais, "bowing parameter") représentant la déviation par rapport à la loi linéaire de Vegard. Outre la composition dans le cas des alliages ternaires, l'énergie de bande interdite dépend de plusieurs paramètres, en particulier de l'état de contrainte du matériau et de la température.

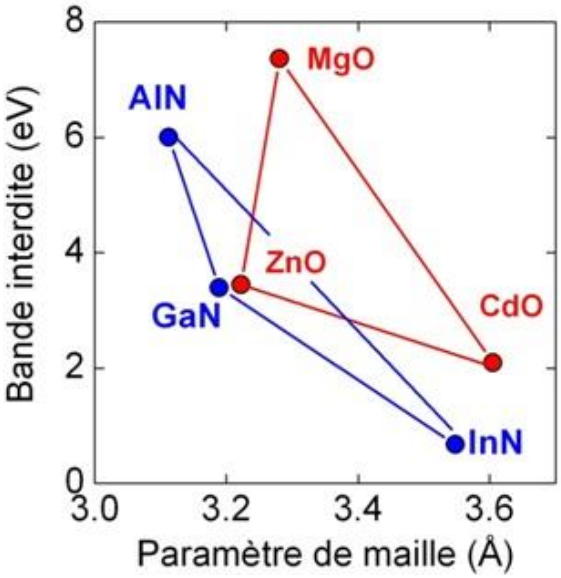


Figure I-8 : Energie de bande interdite (à 300 K) en fonction du paramètre de maille pour les principaux semi-conducteurs étudiés au CRHEA.

I.2.2. Influence de la contrainte

Dans les nitrures d'éléments III l'énergie du bord de bande dépend fortement de la contrainte. En 1995 B. Gil *et al.* ont montré que la dispersion dans les énergies des excitons libres A, B, et C reportées jusqu'alors dans la littérature résultait, principalement, de contraintes biaxiales[v] différentes.[39] En calculant l'Hamiltonien d'un cristal à symétrie wurtzite au centre de la zone de Brillouin, ils ont obtenu le comportement des énergies des bandes de valence en fonction des déformations de la maille de GaN :

$$E(\Gamma_{9V}) = E_0 + \Delta_1 + \Delta_2 a_z \varepsilon_{zz} + a_x(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + b_z \varepsilon_{zz} + b_x(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})$$

$$E(\Gamma_{7V}^{\pm}) = E_0 + \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2} + a_z \varepsilon_{zz} + a_x(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + \frac{b_z \varepsilon_{zz} + b_x(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})}{2} \pm \frac{\sqrt{[\Delta_1 - \Delta_2 + b_z \varepsilon_{zz} + b_x(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})]^2 + 8\Delta_3^2}}{2}$$

avec ε_{xx}, ε_{yy}, ε_{zz} les composantes du tenseur de déformation, E_0, l'énergie de la transition excitonique libre (sans contrainte), Δ_1, le dédoublement lié au champ cristallin, Δ_2 et Δ_3 les dédoublements liés au couplage spin-orbite, et a_x, a_z, b_x et b_z les potentiels de déformation.

Dans le cas de déformations suffisamment faibles, en considérant une dépendance linéaire entre ε_{zz} et ε_{xx} (ε_{yy}), et en supposant une contrainte biaxiale ($\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$), nous pouvons alors écrire que : $\varepsilon_{zz} = -\nu_C . \varepsilon_{xx}$. Ainsi, nous déduisons que l'énergie de l'exciton libre A ($E(\Gamma_{9V})$) varie aussi linéairement avec la déformation ε_{xx}. Plusieurs études menées par la suite, aussi bien sur des couches de GaN en compression qu'en tension,[39,40,41,42,43,44] ont permis de corréler les calculs théoriques avec les résultats expérimentaux et d'obtenir ainsi le potentiel de déformation, comme indiqué sur la Figure I-9.

[v] Nous précisons ici qu'en 1995 la communauté des nitrures d'éléments III travaillait pour la plupart sur l'orientation c, les orientations nonpolaires ou semipolaires n'ayant pas encore fait leur apparition.

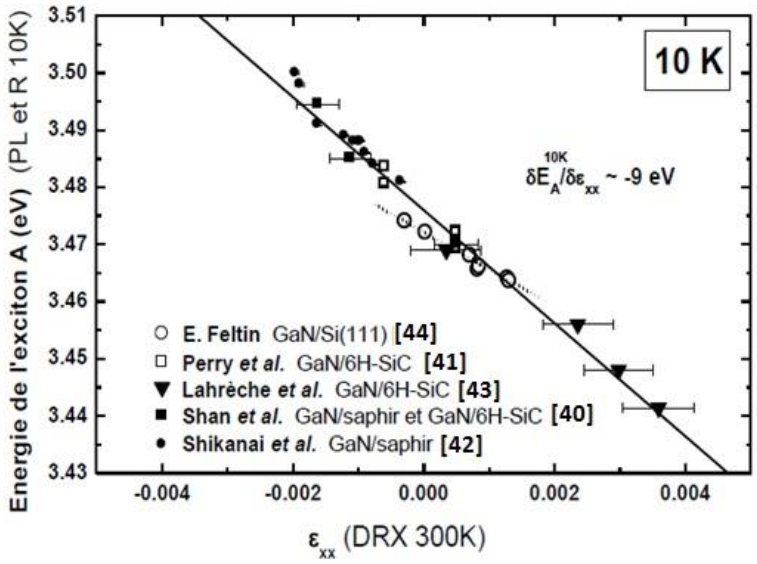


Figure I-9 : Energie de l'exciton libre A en fonction de la déformation dans le plan mesurée par DRX à 300 K, pour des couches de GaN épitaxiées sur différents substrats, permettant ainsi d'accéder à des contraintes en compression et en tension.

La Figure I-9 présente la variation de l'énergie de l'exciton libre A mesurée par photoluminescence (PL) et réflectivité (R) à 10 K, en fonction de la déformation mesurée par diffraction de rayons X (DRX) à 300 K pour des couches de GaN épitaxiées par EPVOM sur différents substrats.[40,41,42,43,44] A partir de ces données, qui s'étendent de fortes compressions[42] à fortes tensions,[43] nous observons que tous les points se trouvent sur une ligne, ce qui permet d'obtenir une valeur du potentiel de déformation d'environ -9 eV (défini comme étant la variation de l'énergie de l'exciton A en fonction de la déformation biaxiale: $\partial \mathrm{E_A} / \partial \varepsilon_{\mathrm{xx}}$). Ainsi, en utilisant l'énergie de transition de l'exciton libre A dans un échantillon non contraint ($\mathrm{E_A^{strain-free}}$) comme référence, la déformation biaxiale dans le plan ($\varepsilon_{\mathrm{xx}}$) peut être évaluée à partir d'une simple mesure optique (PL par exemple), comme le montre la relation suivante:

$$E_A = \mathrm{E_A^{strain-free}} + \frac{\partial \mathrm{E_A}}{\partial \varepsilon_{\mathrm{xx}}} \times \varepsilon_{\mathrm{xx}}$$

Cependant, il faut être prudent quant à la valeur du potentiel de déformation déterminée dans la Figure I-9 puisque dans la plupart des cas, les mesures d'optique sont effectuées à basse température, et les mesures de DRX à température ambiante. Il faudra alors tenir compte de l'effet de la température et du substrat sur la variation de la bande interdite de GaN, comme nous allons le voir dans la section suivante. Les mesures de PL permettent donc

d'obtenir une estimation rapide et facile de la contrainte, mais pas aussi précise que la détermination de la contrainte par DRX.

I.2.3. Influence de la température

Le second paramètre influençant l'énergie de bande interdite des semi-conducteurs est la température. La variation de l'énergie de bande interdite est relativement bien décrite par le modèle semi-empirique de Varshni [45]:

$$\mathbf{E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T}} \qquad \textbf{Eq. 2}$$

avec $\mathbf{E_g(0)}$ l'énergie de bande interdite à T = 0 K et, $\boldsymbol{\alpha}$ et $\boldsymbol{\beta}$ des constantes tenant compte des interactions électrons-phonons. Les valeurs typiques de ces paramètres sont reportées dans le Tableau I.2 pour le GaN.

	$E_g(0)$ [eV]	α [meV/K]	B [K]	E_g(300 K) [eV]	Références
GaN	3.489	0.887	874	3.421	M. Leroux (CRHEA) [46]
		0.909	830		I. Vurgaftman [47]

Tableau I.2 : Valeurs calculées de l'énergie de bande interdite à T=0K, et paramètres de Varshni pour le GaN.

En plus de la variation intrinsèque de l'énergie de bande interdite avec la température, une composante supplémentaire va apparaître lorsque les échantillons sont refroidis à 10 K pour faire des mesures optiques. En effet, la différence de coefficients d'expansion thermique entre les nitrures et le substrat hôte engendre une déformation (Tableau I.1), et donc un changement de l'énergie de bande interdite. Chaque substrat ayant un coefficient d'expansion thermique propre, la déformation et donc le changement d'énergie résultant va dépendre du substrat utilisé. En effet, à la Figure I-10, entre 10 K et 300 K, un décalage en énergie de 72 meV est observé pour une couche de GaN épitaxiée sur saphir, contre 60 meV sur Si(111). Les variations de l'exciton A dans le cas de la Figure I-9 doivent donc être corrigées afin de prendre en compte ces différences de contrainte thermique et ainsi d'obtenir un potentiel de déformation corrigé. [48]

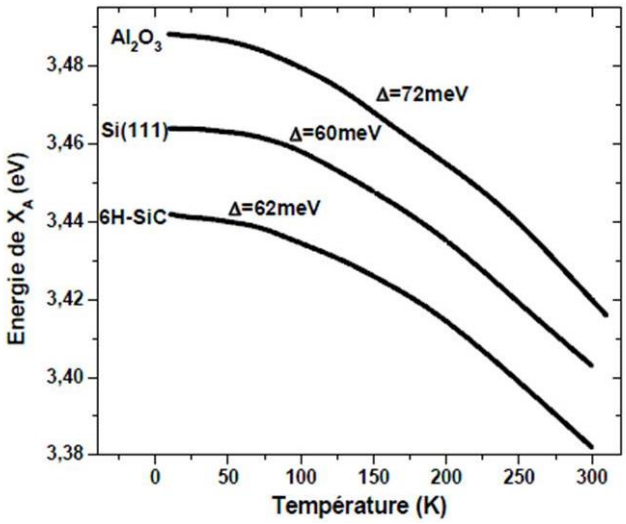


Figure I-10 : Energie de l'exciton A en fonction de la température pour des couches de GaN épitaxiées sur différents substrats. Le Δ indique le décalage en énergie de X_A pour une variation de température allant de 300 K à 10 K. [49]

I.2.4. Influence du dopage

Pour la réalisation de composants électroniques et optoélectroniques, la maîtrise du dopage est primordiale. Dans les nitrures, le dopage intentionnel est le plus souvent réalisé en incorporant des éléments de la colonne VI en substitution des atomes de la colonne V (dopage de type n), et des atomes de la colonne II en substitution des atomes de la colonne III (dopage de type p). Pour cette famille de semi-conducteurs le dopage de type p est généralement obtenu par l'incorporation de magnésium (Mg) alors que le silicium (Si) permet un dopage de type n efficace. Néanmoins, les atomes de la colonne IV, comme le silicium, sont dits amphotères, c'est-à-dire que ces atomes peuvent être à la fois donneurs et accepteurs. Si un atome de Si se met en substitution d'un atome de Ga, il joue le rôle de donneur, tandis que s'il occupe le site d'un atome N, il joue le rôle d'accepteur.

La Figure I-11 représente un spectre typique de luminescence obtenu à basse température sur un échantillon non-intentionnellement dopé de GaN. Plusieurs émissions sont observées. Nous pouvons d'ores et déjà définir la zone associée à la luminescence du bord de bande (NBE, de l'anglais "Near Band Edge") située entre 3.47 eV et 3.52 eV, et celle associée au pic de luminescence à 2.2 eV qui est communément appelé bande jaune (YB, de l'anglais "Yellow Band").

Les contributions à la luminescence du bord de bande sont d'origine excitonique. Nous pouvons par exemple distinguer dans l'insert de la Figure I-11: la luminescence d'un exciton lié à un donneur neutre D^0X à 3.485 eV, un faible épaulement à 3.492 eV relatif à l'exciton libre X_A et un faible épaulement à 3.5 eV relatif à l'exciton libre X_B.

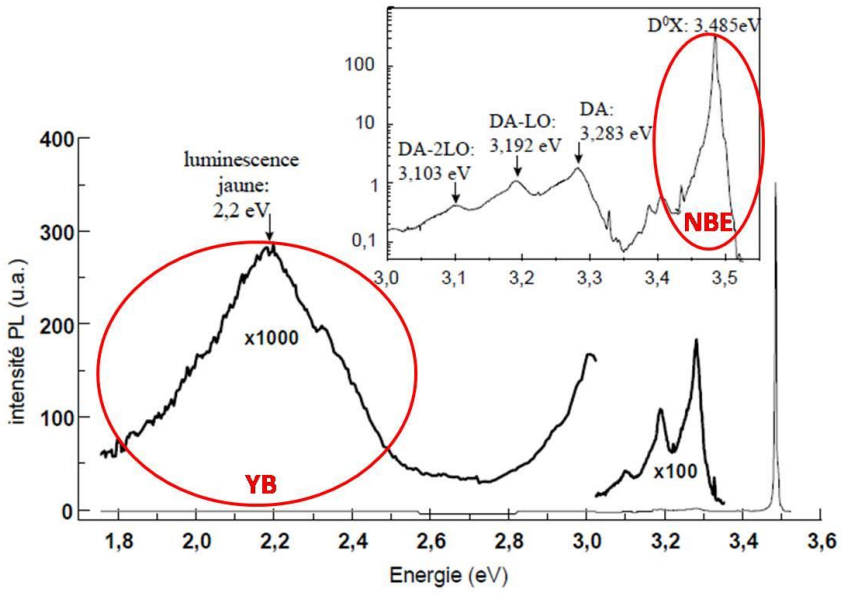


Figure I-11: Photoluminescence à 6K d'un échantillon de GaN non-intentionnellement dopé, élaboré par EPVOM au GES (Montpellier).[50] Les deux cercles rouges font ressortir les transitions associées à la bande jaune (YB) et au bord de bande (NBE).

Le pic de la bande jaune présente toujours une largeur à mi-hauteur (FWHM, en anglais "Full Width at Half Maximum") importante par rapport aux transitions du NBE, de l'ordre de 350-450 meV. Cependant, sa position exacte ainsi que son allure dépendent des échantillons élaborés. Ainsi, bien que l'origine de la YB soit toujours débattue, nous retiendrons que pour tous les échantillons de GaN de type n trouvés dans la littérature, la bande jaune est reliée à une transition allant de la bande de conduction ou d'un donneur peu profond vers un accepteur profond.

La Figure I-12-a[51] présente des spectres de PL de couches minces GaN élaborées par EPVOM, avec des niveaux de dopage Si allant de 4×10^{17} à 6×10^{19} cm^{-3}. L'augmentation du dopage engendre un décalage de la transition du bord de bande (NBE) vers de plus basses énergies, puis vers de plus hautes énergies lorsque le dopage est supérieur à 10^{19} cm^{-3}. De plus, la Figure I-12-a montre que la FWHM de la transition NBE augmente systématiquement avec le niveau de dopage. Cette augmentation linéaire de la FWHM est fort pratique puisqu'elle permet d'avoir une estimation de la concentration d'électrons sans pour autant nécessiter de mesures électriques (Figure I-12-b). Nous utiliserons cette courbe obtenue au CRHEA comme moyen d'estimation des densités de porteurs dans les fils GaN étudiés dans cette thèse.

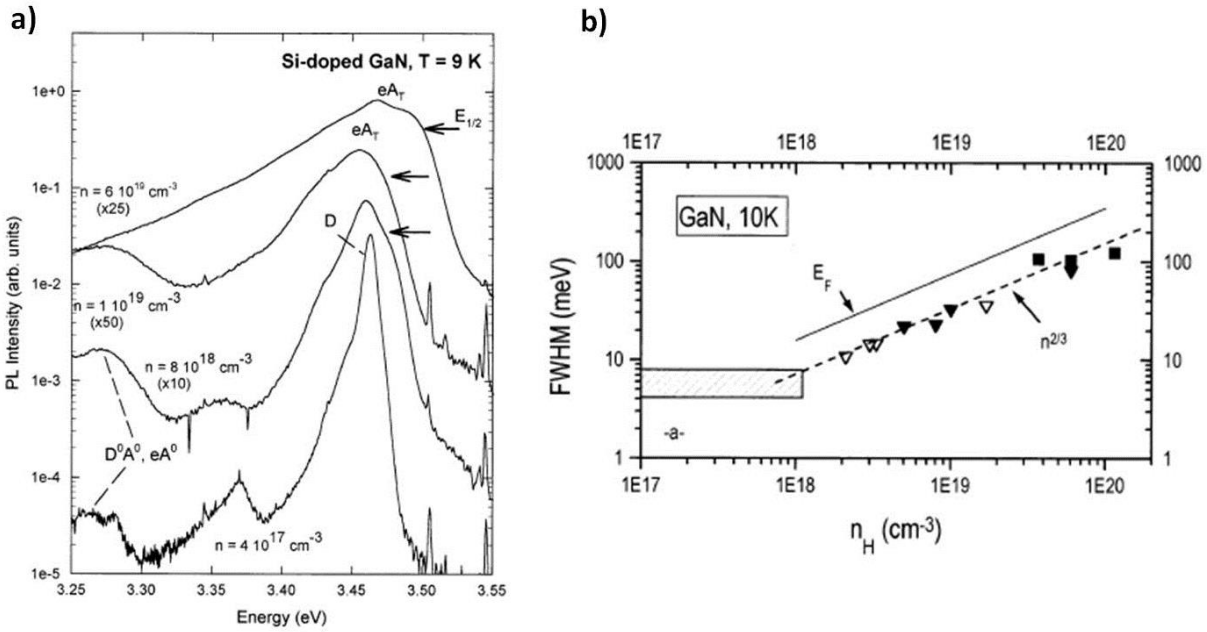


Figure I-12 : (a) Spectres PL de couches minces GaN élaborées par EPVOM pour un dopage Si allant de 4×10^{17} à 6×10^{19} cm^{-3}. (b) Largeur à mi-hauteur de la PL du bord de bande en fonction du niveau de dopage n (de la concentration en électrons).[51]

En plus du décalage de la position du bord de bande et de son élargissement, l'incorporation d'impuretés va également influer sur une autre partie du spectre de photoluminescence. En effet, le dopage Si entraîne également une augmentation de l'intensité de la bande jaune,[52,53,54] qui peut être expliquée par une augmentation de la concentration d'accepteurs (lacunes Ga). Cependant, différents comportements sont observés dans la littérature.3,[54,55] Pour des niveaux de dopage supérieurs à 10^{19} cm^{-3}, l'intensité de la YB diminue.[55] Cette suppression de la YB est attribuée à la substitution d'accepteurs (lacunes de Ga) par des donneurs sur les sites Ga.

Outre son importance dans la réalisation de dispositifs, le dopage peut également s'avérer être un paramètre crucial dans l'élaboration de fils de GaN. En effet, en EPVOM l'injection de silane (SiH_4), qui est utilisé pour obtenir un dopage de type n, favorise grandement la croissance verticale suivant l'axe **c**. Cet effet a été utilisé par de nombreux groupes (TUBS, INAC,…) mais aussi par le CRHEA pour obtenir des Microfils (µFs) de GaN auto-assemblés. La fabrication de ces µFs sera présentée et détaillée dans la Partie II.2.2 de ce même chapitre. Dans l'optique de réaliser des dispositifs optoélectroniques à base de ces µFs, il sera primordial de déterminer l'effet que peut avoir ce dopage sur les différentes recombinaisons radiatives et non radiatives.

II. Nanofils/Microfils

L'importance portée par la communauté scientifique à l'égard des nanofils (NFs) et des microfils (µFs) ne cesse de s'accentuer depuis les vingt dernières années. La Figure I-13 montre à quel point le nombre de publications en lien avec les NFs/µFs[vi] n'a cessé de croître. De par leurs propriétés spécifiques, en termes de relaxation élastique, de transport électronique, et de confinement optique, les NFs/µFs représentent des objets uniques pouvant jouer un rôle important dans la course à la miniaturisation de futurs composants électroniques. Sur la totalité des publications en lien avec les NFs/µFs semi-conducteurs (Figure I-13), environ 10 % portent sur les nitrures d'éléments III.

Dans cette partie consacrée aux NFs/µFs, nous ferons tout d'abord un bref rappel sur l'historique de croissance des NFs/µFs, pour ensuite présenter leurs principales propriétés. Puis, nous donnerons des exemples d'applications dans différents domaines de la science et plus particulièrement dans le domaine de l'optoélectronique. Enfin, différentes approches d'élaboration de NFs/µFs ainsi que différentes méthodes de croissance seront présentées : "Top down" (approche "descendante", c'est-à-dire par gravure), "bottom up" (approche "ascendante") par EJM, et "bottom up" par EPVOM.

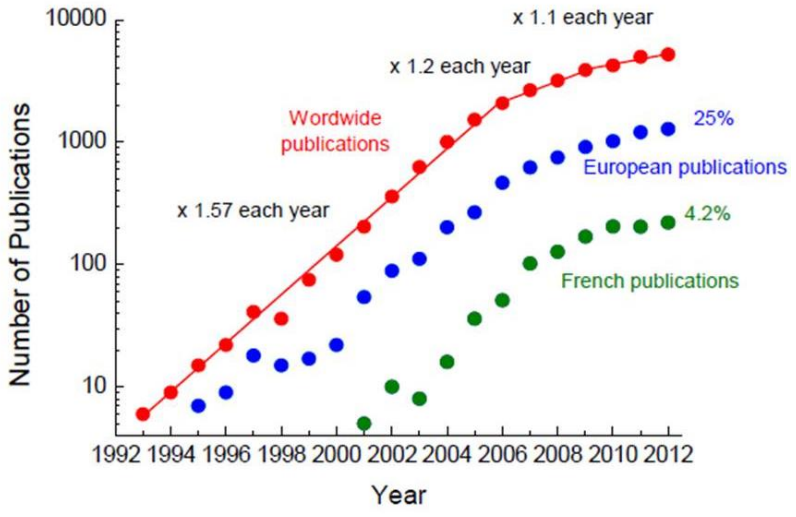


Figure I-13 : Nombre de publications traitant des NFs/µFs entre 1992 et 2012. Image extraite de la présentation de Jean Christophe Harmand sur les « Nanofils d'éléments III-V » effectuée lors de l'école d'été sur « La physique et les applications des nitrures ». Source : Web of Sciences.

[vi] Hormis dans l'avant propos, où le terme NFs/µFs a été employé, à partir d'ici nous emploierons le terme NFs pour désigner les deux types de structures, NFs et µFs.

II.1. Introduction

II.1.1. Historique

Le premier article à mentionner une structure en NFs (aussi appelés "whiskers") date de 1964 et présente la croissance de NFs de silicium à l'aide d'un mécanisme de catalyse appelé croissance VLS (Vapeur-Liquide-Solide).[56] La Figure I-14-a montre schématiquement le principe de la croissance VLS. Une particule d'or (Au) d'une centaine de nanomètres est placée sur un substrat Si, puis chauffée au-dessus d'une certaine température (qui dépend du métal et du semi-conducteur choisis). En présence de $SiCl_4$ et de H_2, la gouttelette agit comme un site préférentiel pour l'incorporation d'atomes de Si, et entraîne la formation d'un alliage liquide Au-Si. Lorsque le seuil de saturation est atteint dans la goutte, il y a précipitation d'un matériau semi-conducteur à l'interface goutte/substrat entraînant la nucléation d'un matériau sous forme solide. Le diamètre des NFs obtenus est fixé par la taille du catalyseur comme le montre l'image prise par Microscopie Electronique en Transmission (MET) de la Figure I-14-b.

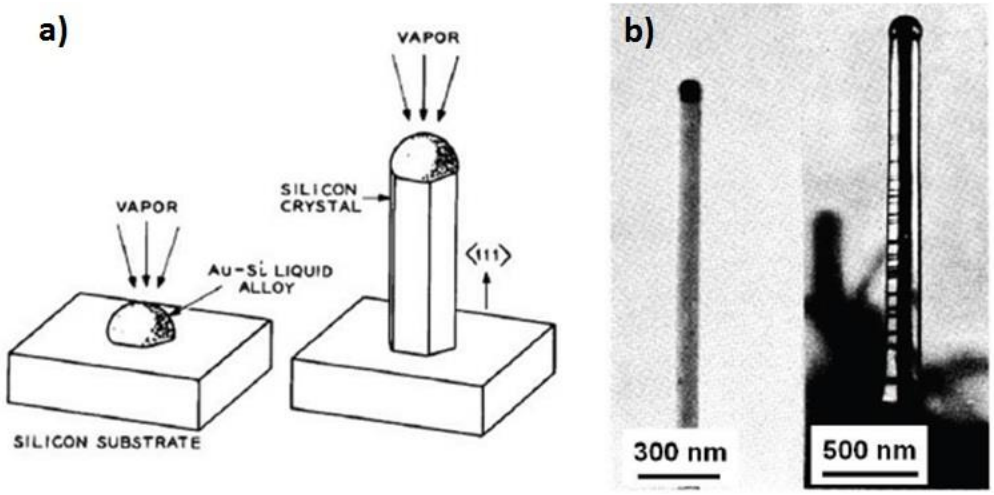


Figure I-14 : (a) Représentation schématique de la croissance VLS d'un NF de silicium, sur substrat silicium, montrant la formation d'un alliage Au-Si et la cristallisation du Si au niveau de l'interface liquide-solide, qui se trouve à l'origine de la croissance de NFs; (b) Image TEM d'un NF de silicium avec en son sommet le catalyseur d'or.[56]

Par la suite, des techniques expérimentales de plus en plus élaborées ont été développées afin d'améliorer la qualité des NFs, tout en visant un meilleur contrôle de leur fabrication. En profitant du développement de nombreuses techniques de croissance (EJM, EPVOM…), l'approche "bottum up"[57,58] a été améliorée au cours des années. En parallèle, l'avancée des procédés technologiques en salle blanche a permis de développer une approche "top down),[59] qui revient à graver une couche pour former des nano-objets.

D'un point de vue général, deux types d'hétérostructures peuvent être réalisées à partir de NFs: des hétérostructures axiales, où les différents matériaux s'empilent suivant l'axe de croissance (Figure I-15-a), et des hétérostructures radiales, du type cœur-coquille, où les différents matériaux s'empilent perpendiculairement à l'axe de croissance (Figure I-15-b). Le principal avantage des hétérostructures axiales (réalisables avec les deux approches "top down" et "bottom up"), qui vient de la relaxation de la contrainte par les surfaces libres, réside dans la faisabilité d'hétérostructures à "mismatch" élevé, sans pour autant créer de dislocations d'interface. comme ce serait le cas pour la même croissance en forme de couche mince (voir le paragraphe suivant). Pour les hétérostructures radiales (uniquement réalisables avec une approche "bottom up", ou en combinant "top down" et "bottom up"), la croissance peut être considérée en première approximation, comme présentant les mêmes difficultés que la croissance en forme de couches minces. Cependant, du point de vue des applications potentielles elle peut présenter des avantages par rapport aux couches minces équivalentes : d'abord, pour une surface de substrat donnée, nous pourrons obtenir une plus grande surface d'émission, ensuite dans le cas de matériaux pyro et/ou piézoélectriques, une meilleure efficacité radiative de par l'absence de l'effet Stark Quantique confiné sur les facettes latérales non polaires.

Les premières hétérostructures (GaAs/InAs) furent réalisées en 1996,[60] par approche VLS, puis appliquées à de nombreux matériaux (GaAs, GaP, InP, ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, Si et SiGe) peut être envisagée.[61]

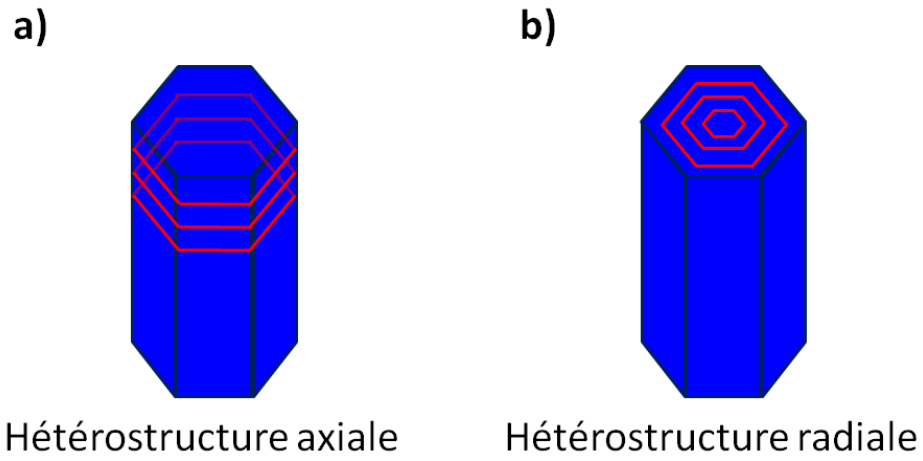


Figure I-15: Représentation schématique des hétérostructures à bases de NFs: (a) axiales, (b) radiales.

Dans le cas du GaN les premières croissances de NFs ont débuté à la fin des années 1990 sans l'utilisation cette fois-ci de catalyseur[4,5,62] et par la suite, au début des années 2000, avec l'utilisation d'un catalyseur.[63,64] Rapidement les premières applications ont été proposées,

telles que des LEDs,[65,66] des transistors à haute mobilité électronique (HEMT (High Electron Mobility Transistor)),[67] des photodétecteurs,[68] des cellules photovoltaïques à base d'ensembles de NFs de GaN,[69] ou encore des lasers pompés optiquement.[70,71] Cependant, la croissance de NFs de GaN, la compréhension des mécanismes de croissance, et la réalisation de composants ainsi que leur industrialisation sont toujours au stade de la recherche académique voire, dans quelques cas très particuliers, au niveau du développement.

II.1.2. Les principales propriétés des NFs: pourquoi sont-ils intéressants?

Les NFs sont des nanostructures possédant un diamètre allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres, et présentant dans tous les cas un rapport d'aspect (ratio hauteur/diamètre) important.[vii] La proximité relative de surfaces (latérales) libres, ainsi que le rapport surface/volume important confèrent aux NFs des propriétés structurales, optiques et électriques différentes des propriétés du matériau massif. Outre la possibilité de réaliser deux types d'hétérostructures différentes (voir le paragraphe précédent), la géométrie spécifique des NFs offre également de très nombreux avantages:

Relaxation de la contrainte

De manière générale, de par le désaccord de maille et de part la différence de coefficient d'expansion thermique qui existent entre le substrat et le GaN, les couches planaires de nitrures d'éléments III souffrent généralement de contraintes élevées. De plus, le désaccord de maille important entre le GaN et l'AlN (ou InN) est une source de contrainte supplémentaire dans les hétérostructures planaires. La contrainte engendrée peut être relaxée plastiquement par la génération de dislocations de rattrapage de paramètre de maille (en anglais, dislocations de "misfit"). La présence de ces réseaux de dislocations, peut être rédhibitoire dans certains dispositifs, en particulier ceux employant un transport vertical de charges. Par ailleurs, l'accumulation d'une contrainte supplémentaire lors du refroidissement de l'échantillon de la température de croissance jusqu'à la température ambiante, peut être une source de fissures, notamment lorsque le GaN est crû sur Si, ce qui rend la fabrication de dispositifs très problématique.

[vii] Selon les applications visées, le rapport d'aspect peut aller de 2 ou 3 à plusieurs dizaines ou centaines.

Au contraire, un des principaux avantages des NFs est que leurs surfaces libres permettent de relaxer de façon efficace la contrainte générée lors de leur épitaxie sur un substrat ou lors de la formation d'hétérostructures. M. Hugues *et al*. ont récemment étudié expérimentalement l'évolution de la contrainte le long de NFs gravés (approche "top-down").[72] A partir d'une couche de GaN planaire, en tension ou compression, des NFs de GaN de 250 nm de diamètre et de hauteurs variables ont été élaborés par gravure. Des caractérisations optiques et structurales ont ensuite été utilisées pour déterminer le profil de contrainte d'un NF, de sa base jusqu'à son sommet, et ce pour différentes hauteurs de NFs gravés. Les auteurs observent une relaxation progressive de la contrainte avec la hauteur des NFs gravés, jusqu'à obtenir des NFs libres de contraintes pour une hauteur de NFs gravés de 300 nm (lorsque le rapport hauteur/diamètre est proche de 1). La relaxation de la contrainte est de nature purement élastique (sans génération de défauts) et les résultats sont en accords avec des simulations basées sur une approche de milieux continus.

Ainsi, grâce à la relaxation de la contrainte par les surfaces libres, la croissance de NFs complètement relaxés est rendue possible sur des substrats fortement désaccordés en maille, tels que des substrats Al_2O_3(0001),[73] Al_2O_3(11-20),[74] Si(111),[75] Si(100),[76] et même sur des substrats amorphes.[77]

De plus, il a été montré que la relaxation de la contrainte par les surfaces libres permet aussi la croissance d'hétérostructures (axiales) libres de défauts, même avec des pourcentages de désaccord de maille élevés.[78,6]

Frank Glas a calculé6 dans le cas d'une hétérostructure axiale l'épaisseur critique à partir de laquelle une dislocation de "misfit" se formerait (c'est-à-dire, l'épaisseur critique pour lequel, pour un diamètre donné, il est énergétiquement plus favorable de créer une dislocation de "misfit" plutôt que de continuer à déformer élastiquement le fil). Ce résultat est représenté sur la Figure I-16, où nous voyons qu'en fonction de la différence de paramètre de maille entre les deux matériaux (courbes associées à différentes valeurs du désaccord de maille, en %), l'épaisseur critique h_c à partir de laquelle une dislocation de misfit va être introduite varie avec le rayon du fil. Par exemple, si nous considèrons un NF de 100 nm de rayon et une hétérostructure axiale GaN/AlN, possédant un désaccord de paramètre de maille de 2,4 % dans le plan, une dislocation de "misfit" sera créée pour une épaisseur critique d'environ 10 nm d'AlN. Par ailleurs, nous remarque que pour la même hétérostructure axiale

GaN/AlN, l'épaisseur critique devient infinie lorsque le rayon du NF est inférieur à 60 nm. Ceci est un des plus grands avantages de l'approche NFs par rapport aux couches planaires.

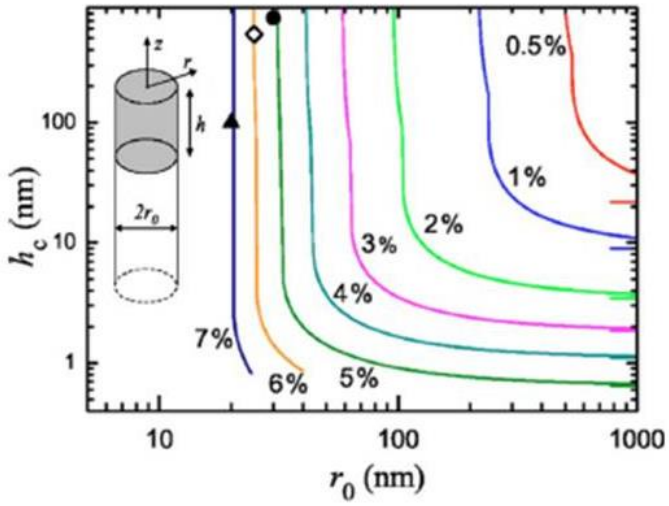


Figure I-16 : Variation de l'épaisseur critique (pour introduction de dislocation de "misfit") pour des hétérostructures axiales en fonction du rayon du NF et ce pour différents désaccords de paramètre de maille. Les différentes valeurs de désaccord de paramètre de maille sont données en pourcents. La géométrie de l'hétérostructure est indiquée en insert.6

Nous pouvons également tirer profit de la géométrie "presque" unidimensionnelle des NFs lorsque des hétérostructures radiales sont fabriquées. Dans ce cas, la relaxation de la contrainte n'est pas liée aux surfaces latérales libres (qui ne le sont plus dans cette géométrie) mais à la possibilité d'avoir un "substrat déformable", le cœur. De nombreux groupes se sont ainsi intéressés à modéliser la cohérence et les dimensions critiques de structures radiales (cœur-coquilles). Parmi tous ces modèles, les résultats obtenus par S. Raychaudhuri,[79] basés sur un formalisme permettant de prédire l'épaisseur critique de films hétéroépitaxiés, sont représentés sur la Figure I-17. Les courbes de la Figure I-17-a représentent l'épaisseur de la coquille pour laquelle une ligne de dislocation sera formée (à l'interface cœur/coquille) en fonction du désaccord de paramètre de maille (donné ici comme différences de composition dans les alliages) et du rayon du cœur. Par exemple, si le NF de GaN a un rayon de cœur de 50 nm et que la coquille a une concentration x = 0.15 en Aluminium, des dislocations à l'interface cœur/coquille se formeront pour une épaisseur de coquille d'environ 20 nm. Pour une épaisseur de coquille inférieure (ou un rayon de cœur inférieur), l'hétérostructure cœur/coquille sera libre de dislocations. Ainsi, les auteurs ont défini le rayon critique du cœur comme étant le rayon de cœur maximal avant l'apparition de dislocations à l'interface cœur/coquille et ce pour un épaisseur de coquille donnée. La Figure I-17-b montre ainsi l'évolution de ce rayon critique (pour un cœur GaN) en fonction de la composition en

aluminium de la coquille. Par exemple pour une structure cœur/coquille GaN/$Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ le rayon de cœur critique sera de 25 nm.

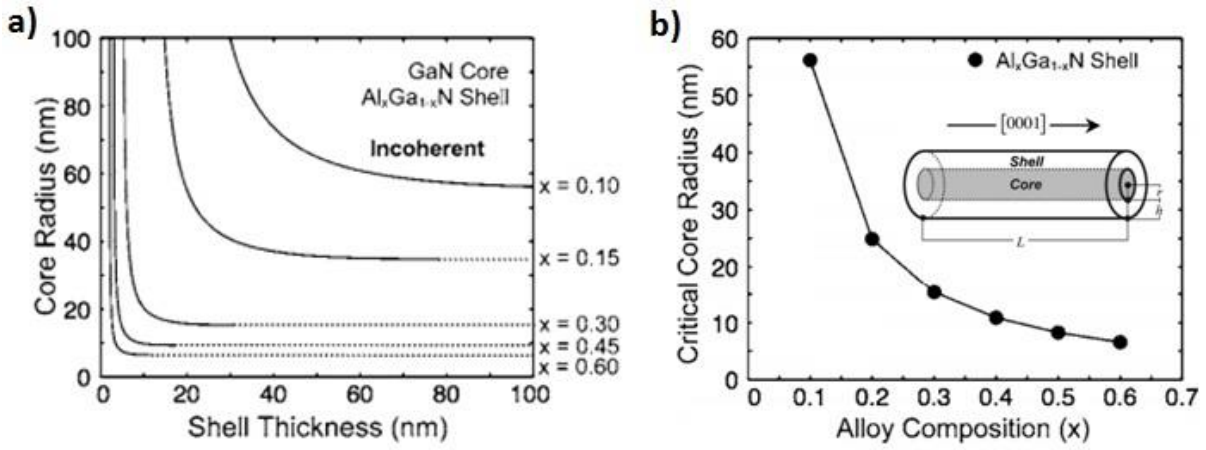


Figure I-17 : (a) Limite entre une hétérostructure cœur/coquille cohérente (sans dislocation de "misfit" à l'interface cœur-coquille) et incohérente. La variation du rayon du cœur d'une hétérostructure cœur/coquille en fonction de l'épaisseur de la coquille est donnée pour différentes concentrations d'Al. (b) Rayon critique du coeur en fonction de la composition de l'alliage pour une hétérostructure cœur/coquille de type GaN/AlGaN. La géométrie de l'hétérostructure est schématisée.[79]

Ces études montrent que des hétérostructures cohérentes peuvent être réalisées pour une grande variété de compositions et/ou d'épaisseurs. La réalisation d'hétérostructures axiales et/ou radiales dans des NFs donne ainsi accès à une plus large flexibilité pour développer des dispositifs optoélectroniques par rapport à l'approche conventionnelle en couches minces.

Obtention de matériaux "sans défauts"

La génération de dislocations traversantes lors de la coalescence d'îlots de GaN (voir le paragraphe I.1.4) est une des principales sources de défauts limitant la durée de vie de certains dispositifs optoélectoniques (par exemple les diodes lasers). Ainsi, la densité de dislocations traversantes atteinte dans une couche de GaN de bonne qualité, obtenue typiquement sur substrat saphir, est de l'ordre de $10^8 cm^{-2}$. Et bien que des techniques plus ou moins compliquées aient été élaborées pour réduire la densité de dislocations traversantes (ELO, ELOG...), des densités d'environ $10^6 cm^{-2}$ sont tout de même relevées. Evidemment, si les NFs restent isolés les uns des autres la génération de dislocations traversantes pourra être évitée, et même si des dislocations traversantes sont générées durant la coalescence d'îlots, ces dernières devraient se courber vers les facettes latérales du NF.Ceci confère aux NFs un avantage supplémentaire en termes de défauts structuraux.

Modification des propriétés optiques de par leur géométrie

Les NFs, et plus particulièrement les ensembles de NFs, constituent des diffuseurs efficaces de la lumière, permettant ainsi une meilleure absorption,[69,80] faisant des ensembles de NFs de bons candidats pour la réalisation de cellules photovoltaïques.[81,82] Pour les mêmes raisons l'efficacité d'extraction de la lumière est accrue, les NFs jouant le rôle des pyramides formées par gravure chimique dans la plupart des LEDs commerciales et dont l'objectif est d'extraire davantage de photons, par rapport aux cas planaire.

Deux effets additionnels, qui ne sont pas strictement liés à la géométrie "presque unidimensionnelle" des NFs, mais qui modifient les propriétés optiques des hétérostructures à base de GaN obtenues dans des NFs sont : la possibilité d'obtenir des puits quantiques nonpolaires, même si la croissance des NFs se produit le long de l'axe **c**, et la possibilité de contrôler spatialement la concentration d'In dans les fils en exploitant des effets d'ombrage/de longueur de diffusion.

En effet, un NF qui croît suivant la direction [0001] va présenter des facettes latérales {10-10} non-polaires et donc, nécessairement, une absence de charges liées à une discontinuité de polarisation en traversant les interfaces lorsque des hétérostructures sont obtenues.[83] Il en résultera alors une plus grande force d'oscillateur et donc une efficacité radiative plus importante.

Enfin, H. Sekiguchi *et al.* ont observé une variation de la longueur d'onde d'émission de chaque NF en faisant varier le diamètre des NFs, comme présenté à la Figure I-18.[84] Cette variation avec le diamètre est en fait due à une différence d'incorporation d'In suivant la taille des NFs (augmentation de la composition d'In avec l'augmentation du diamètre). Les auteurs expliquent cette différence d'incorporation d'In par un effet d'ombrage du NF voisin, ainsi que par une différence de longueur de diffusion des atomes de Ga et d'In sur les facettes verticales. A noter que l'effet d'ombrage est ici dû à la géométrie du bâti d'EJM et plus particulièrement à la disposition des cellules à effusion (les flux d'atomes arrivent par le coté). Cet effet d'ombrage, qui n'est pas forcement attendu au départ, peut donc s'avérer être un avantage, notamment pour obtenir une variation d'émission de lumière. Ces propriétés rendent les nanostructures à base de NFs prometteuses pour la réalisation de LEDs blanches.

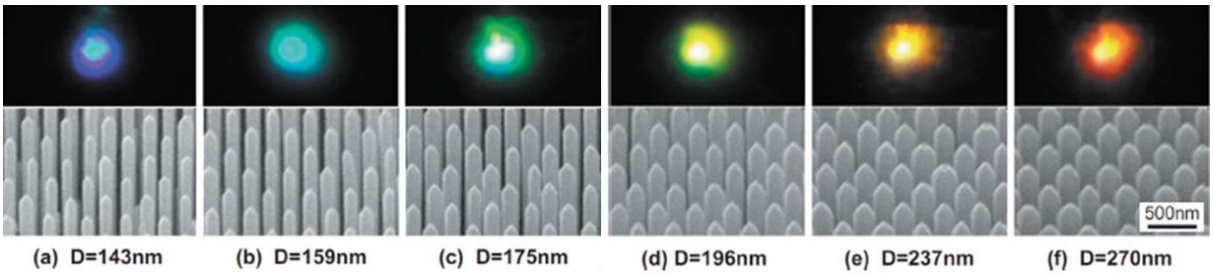


Figure I-18: Images MEB d'un ensemble de NFs d'InGaN/GaN et images de l'émission d'une ensemble de NFs d'InGaN/GaN, pour des diamètres de (a) 143 nm (b) 159 nm (c) 175 nm (d) 196 nm (e) 237 nm (f) 270 nm.[84]

Sensibilité accrue aux effets de surface

Une autre particularité des NFs est leur large rapport surface sur volume qui, en comparaison des couches minces et des semi-conducteurs massifs, peut en faire des structures très sensibles aux effets de surface. Ces effets peuvent modifier localement la structure de bande des NFs, par exemple en modifiant l'ancrage du niveau de Fermi. Ainsi, les charges sont transférées du volume vers la surface induisant une courbure des bandes à la surface. Une zone de déplétion latérale est ainsi créée à la surface du NF. Calarco *et al.* ont étudié l'extension de la zone de déplétion en fonction du diamètre du NF et ont pu montrer qu'il existe un diamètre critique en dessous duquel le NF est totalement déplété.[85] Ce diamètre dépend du dopage du NF et du niveau de Fermi à la surface. Ainsi, sur la Figure I-19 nous observons trois régimes: pour $d > d_{critique}$, les bandes de valence et de conduction sont plates dans le cœur du NF ; pour $d = d_{critique}$, les bandes de conduction et de valence se courbent le long du rayon du NF ; pour $d < d_{critique}$, la courbure de bandes est incomplète, pouvant déplacer de façon significative le bas de la bande conduction ou le sommet de la bande de valence par rapport au niveau de Fermi. Si ces NFs constituaient le canal de transistors de type n, nous pourrions dire que dans le cas où $d>d_{critique}$ le transistor se trouve dans un état passant, tandis que lorsque $d<d_{critique}$ le transistor se trouve dans un état isolant. Par conséquent, en modifiant les états de surface par différents mécanismes, comme par exemple en greffant des molécules, nous pouvons induire une variation de la conduction électrique dans le NF, faisant des NFs des objets prometteurs pour la réalisation de détecteurs,[86,87] et de capteurs sensibles.[88,89,90]

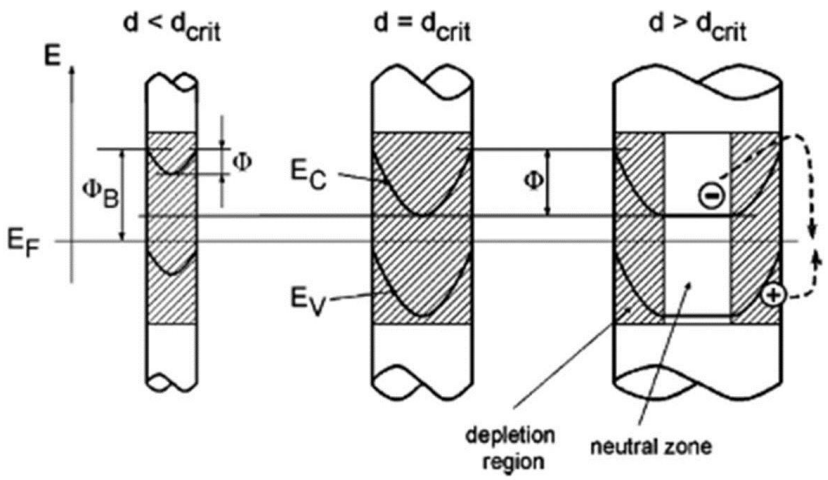


Figure I-19 : Distribution spatiale de la zone de déplétion pour un NF en fonction du diamètre d.[85]

II.2. Applications

Les propriétés uniques des NFs, résultant en partie de leur géométrie, les rendent intéressants pour la réalisation de composants électroniques et optoélectroniques. De plus, leur capacité à incorporer des hétérostructures axiales et/ou radiales cohérentes, avec des compositions différentes, ce qui serait difficile voire impossible à réaliser dans une couche planaire, augmente leur potentiel d'applications. Bien qu'à l'heure actuelle aucun dispositif à base de NFs n'ait réellement atteint le stade de production à grande échelle (même si certains s'en approchent beaucoup), de nombreux composants sont en cours de développement (LEDs, cellules photovoltaïques, nano-microgénérateurs piézoélectriques, photodétecteurs,…). Ces démonstrateurs illustrent les possibilités des NFs et mettent également en évidence certaines des améliorations de performances escomptées.

LEDs

Le secteur de l'énergie est l'un des plus importants domaines de recherche actuelle avec d'une part la volonté de produire de l'énergie à moindre coût, tout en rejetant toujours moins de CO_2 dans l'atmosphère, et d'autre part, de créer des dispositifs de moins en moins gourmands en électricité, voire même autoalimentés dans le cas idéal.

Le marché de l'éclairage représente à lui seul environ 19% de la consommation mondiale d'électricité. Ce fait est d'autant plus "frappant" lorsque nous savons que dans les lampes à incandescence classiques (qui représentent toujours la majorité de l'éclairage

domestique), près de 90% de l'énergie est perdue sous forme de chaleur par effet Joule. L'utilisation de LEDs blanches pour l'éclairage présenterait de nombreux avantages: une bonne efficacité de conversion de l'énergie électrique en énergie lumineuse, atteignant plus de 57 % en laboratoire,[91] une durée de vie supérieure (25000h contre 1000h pour les ampoules classiques et 10000h pour les fluo-compactes), la possibilité de varier aisément l'intensité lumineuse mais aussi, et surtout, une consommation énergétique beaucoup plus faible que les technologies actuelles.

L'un des indicateurs permettant de quantifier les performances des LEDs est le rendement quantique externe, qui correspond au rapport de la puissance optique émise sur la puissance électrique consommée :

$$\eta_{ext} = \frac{P_{optique}}{P_{électrique}} = \eta_{inj} \cdot \eta_{alim} \cdot \eta_{int} \cdot \eta_{extrac}$$

avec η_{inj} le rendement d'injection (qui tient compte, par exemple, des pertes par courants de fuite), η_{alim} le rendement d'alimentation (qui tient compte de la thermalisation des porteurs), η_{int} le rendement quantique interne (rapport entre le nombre de paires électrons-trous dans la zone active et le nombre de photons émis) et η_{extrac} le rendement quantique d'extraction (proportion de photons générés non piégés dans la structure). Dans les LEDs planaires, ce sont ces deux derniers processus (η_{int} et η_{extrac}) qui limitent les performances et qui, en conséquence, nécessitent d'être encore améliorés. Pour les LEDs à base de NFs, les améliorations attendues sont directement liées à leur géométrie et à leurs propriétés physiques. Premièrement, le phénomène de relaxation de la contrainte par les surfaces libres permet de faire croître des LEDs à bases de NFs sur des substrats peu coûteux (silicium, voire même du verre). Par ailleurs, les NFs pourraient ne pas présenter de dislocations traversantes, ce qui devrait se traduire par un taux de recombinaison non radiative infiniment long à l'intérieur du NF et, par conséquent, un rendement quantique interne (η_{int}) égal à 1. Cependant, cela n'a pas encore été vérifié expérimentalement, et ce n'est vrai que si les surfaces latérales des NFs ne constituent pas des centres de recombinaison non radiative. De plus, l'organisation, la densité et la taille des NFs peuvent donner lieu à un effet de guidage optique (voir agir comme un cristal photonique) et, si les conditions sont adéquates, mener à une meilleure extraction de la lumière.

Nous trouvons dans la littérature un grand nombre d'articles sur l'élaboration de LEDs à base de NFs de nitrures d'éléments III, se basant aussi bien sur des hétérostructures axiales

(par EJM [65,66,92,93,94,95,96,97,98] ou EPVOM [99,100]) que sur des hétérostructures radiales.[101,102,103,104]

Finalement, il faut noter que les propriétés des NFs, et plus particulièrement celles des µFs, leur permettent d'être à la fois un matériau actif (libre de défauts structuraux) et une cavité optique (guide d'onde). C'est en exploitant ces deux caractéristiques que des lasers pompés optiquement ont été réalisés à partir de NFs de GaN,[70,71] et de NFs cœur-coquille GaN/InGaN.[105]

Cellules photovoltaïques (et photodétecteurs)

Les NFs sont également prometteurs pour la réalisation de cellules photovoltaïques. Pour être efficaces, les cellules photovoltaïques doivent répondre à deux critères: absorber la lumière et séparer les porteurs créés lors de l'absorption des photons. Les structures radiales à bases de NFs, dans lesquelles le cœur serait de type n (p), la coquille de type p (n) et la zone absorbante se trouverait au milieu, semblent être de bons candidats puisque, contrairement à certaines cellules à géométrie plane, dans cette configuration le rendement ne serait pas limité par la diffusion des porteurs. Avec cette géométrie, la longueur d'absorption de la lumière (suivant la direction axiale) et la longueur de diffusion des porteurs (suivant la direction radiale) se trouvent décorrélées. Des cellules photovoltaïques à base de NFs de ZnO (avec des molécules "dye"),[82] de Cd/Te,[106] et de Si,[107,108] existent depuis les années 2000. Des cellules photovoltaïques à base de NFs uniques (par définition, des structures "proof-of-concept") cœur-coquille InGaN/GaN ont aussi été réalisées.[109,110] Cependant, l'absorbeur "naturel" de la famille des nitrures, l'InGaN à forte concentration en In, n'arrive pas à la maturité, même dans des NFs, atteinte par d'autres matériaux comme le Si ou le Cd-Te.

Enfin, les NFs peuvent aussi servir à la réalisation de photodétecteurs, dont le fonctionnement repose sur le même principe que celui des cellules photovoltaïques, c'est-à-dire, la transformation de la lumière absorbée en un courant (ou tension) électrique, qui sera ici mesurée. Ainsi, une fois de plus, le large rapport surface sur volume des NFs est exploité pour réaliser des photodétecteurs avec des réponses très élevées.[69,111,112]

Nanogénérateurs

Une autre application permettant de produire de l'énergie consiste à exploiter le couplage entre les propriétés semi-conductrices et les propriétés piézoélectriques de certains

NFs (comme le ZnO ou encore le GaN), dans le but de convertir de l'énergie mécanique en énergie électrique. Il est alors possible de réaliser des nano-microgénérateurs piézoélectriques dont le principe est le suivant : sous l'application d'une contrainte (de cisaillement, de compression ou de torsion), le matériau piézoélectrique se déforme et génère un champ électrique lié à l'accumulation de charges de polarisation, typiquement dans les surfaces latérales des NFs.[113,114] Cependant, les tensions électriques ainsi générées restent faibles (même en prenant la contribution d'un ensemble de NFs), rendant les nano-microgénérateurs utilisables seulement pour alimenter des appareils nomades (comme par exemple un écran LCD). Même si le GaN a toutes les propriétés nécessaires pour jouer un rôle important dans ce domaine,[115] actuellement ce sont les NFs à base de ZnO qui sont utilisés dans la plupart des démonstrateurs.[116,117]

II.3. Méthodes de fabrication

De façon générale, il existe deux approches pour fabriquer des objets de taille nanométrique. La première consiste à prendre un objet de grande taille, puis de le tailler pour obtenir un objet de plus petite taille, c'est l'approche "**top down**" ou descendante. La deuxième approche part de précurseurs moléculaires, qui seront par la suite assemblés, afin d'obtenir des objets de plus grande taille, à l'échelle nanométrique: c'est l'approche "**bottom up**" ou ascendante, dont un des exemples déjà mentionné est l'obtention des premiers NFs de Si par Wagner et Ellis, en 1964.

II.2.1. Approche "top down"

L'approche "top-down" est basée sur l'utilisation des techniques de lithographie, pour définir l'objet, et de gravure, pour les créer à partir d'une matrice initiale. En lithographie optique, la longueur d'onde des photons utilisés définit la taille minimale des objets réalisables. Cette taille est de l'ordre du micromètre pour des sources classiques, et de quelques centaines de nanomètres dans le cas de sources dites "deep UV". Par conséquent, pour réaliser des objets de tailles nanométriques, d'autres techniques telles que la lithographie électronique ou la nanoimpression (en anglais "nanoimprint"), sont généralement utilisées.

La **lithographie électronique** consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur une résine sensible à ces mêmes électrons, afin d'en modifier les propriétés structurales. La résolution atteint quelques nanomètres. Dans le cas d'une résine négative la région insolée

sera polymérisée et les chaînes de polymères, une fois réorganisées, rendront cette région plus dense. Par la suite, la résine est plongée dans un développeur afin de la révéler. Les régions insolées sont plus denses et, par conséquent, vont rester sur le substrat, contrairement aux autres régions, qui vont être dissoutes par le développeur. La résine restante est alors équivalente à un masque recouvrant la surface du substrat ou de la couche. Une étape de gravure permet ensuite de transférer le masque au substrat ou à la couche. Cette gravure peut être réalisée par voie humide (exemple du bain d'hydroxyde de potassium pour le silicium) ou par voie sèche (exemple de la gravure plasma RIE, de l'anglais "Reactive Ion Etching"). Cette technique sera utilisée dans le chapitre III.I pour créer des substrats structurés sur lesquels nous réaliserons une croissance organisée de fils.

Le principe du "**nanoimprint**" est d'appuyer un tampon sur un substrat ou une couche couvert de résine. Lorsque ce tampon, est pressé sur la résine, préalablement chauffée au-delà de sa température de transition vitreuse, le motif est transféré du tampon à la résine. De la même façon que pour la lithographie électronique (et optique), le motif est ensuite transféré au substrat ou à la couche par gravure.

L'avantage de l'approche "top-down", par rapport à l'approche "bottom-up", est le contrôle précis aussi bien de la taille des objets réalisés que de leur localisation sur le substrat. Cette approche offre également une homogénéité en taille souvent bien supérieure à ce qu'il est possible d'obtenir avec une approche "bottom-up" (Figure I-20). Evidemment, il est aussi possible d'élaborer des NFs à hétérostructures axiales, ou encore des NFs dopés n ou p, en partant de couches adéquates.

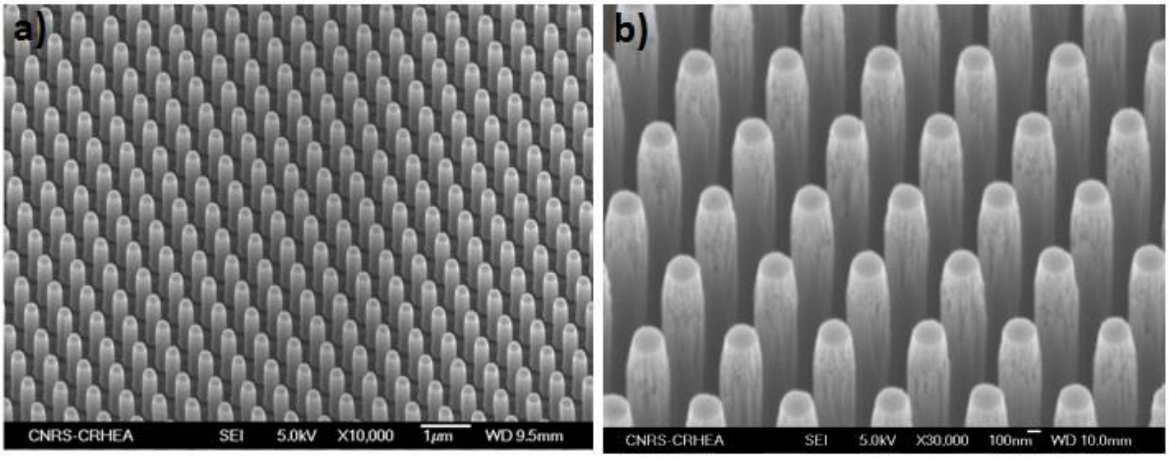


Figure I-20 : (a) et (b) Images MEB obtenues à différents grandissements d'un ensemble de NFs de GaN obtenus par approche "top down". Ces images sont tirées des échantillons utilisés dans l'article de M. Hugues *et al.*[72]

Cependant, l'approche "top-down" a aussi des inconvénients: d'une part elle peut générer des défauts sur les surfaces libres des NFs, ce qui peut augmenter le taux de recombinaison non radiative; par ailleurs, cet approche nécessite plusieurs étapes de fabrication, souvent dans des réacteurs différents, ce qui revient à des coûts élevés et une complexité accrue en comparaison de l'approche "bottom-up".

II.2.2. Approche "bottom-up"

Au cours des 20 dernières années, deux techniques de croissance ont été largement utilisées pour élaborer des NFs: **l'EJM** et **l'EPVOM**. Pour ces deux techniques de croissance les approches avec catalyseur (Fe,[63] In,[64] Au,[118,119] Ni,[120]...) et sans catalyseur,[4,5,62,121,122,123,124,125] ont été simultanément développées, et de nombreux modèles théoriques ont été élaborés.[126,127] Même si la discussion est loin d'être finie au sein de la communauté dédiée à la croissance de NFs, l'élaboration de NFs par croissance VLS (avec catalyseur) pourrait engendrer un dopage non intentionnel à cause de la présence du catalyseur et même, dans certains cas, une dégradation des propriétés structurales et morphologiques du NF. Dans le cas particulier des NFs à base de GaN, Chèze *et al.* ont récemment reporté une comparaison entre NFs de GaN crûs avec et sans catalyseur.[128] Ces auteurs ont confirmé que la présence du catalyseur de Ni favorise l'incorporation de Ga au sommet des NFs et résulte donc en une vitesse de croissance verticale accrue (fils plus long). En contrepartie, ils observent également une dégradation importante des propriétés structurales (apparition de fautes d'empilement basales) et optiques des NFs obtenus avec catalyseur.

<u>Croissance EJM de NFs de GaN (sans catalyseur)</u>

La croissance EJM de NFs de GaN sans catalyseur, encore appelée croissance auto-assemblée lorsqu'un substrat non structuré est utilisé, a été étudiée par de très nombreux groupes au cours des 15 dernières années. Les premiers résultats ont été reportés en 1997 par le groupe de K. Kishino *et al.* (sur Al_2O_3 (0001))4 et en 1998 par le groupe de E. Calleja *et al.* (sur substrat Si (111)).5 Quelque soit le groupe, les conditions de croissance donnant lieu à l'obtention de NFs par EJM convergent: un rapport V/III élevé est crucial pour la formation de NFs,[4,5,62,121,122,123,124,125] tandis qu'un faible rapport V/III favorise la croissance d'une couche mince. Les Figure I-21-a, b permettent d'observer la transition d'une couche mince de GaN vers un réseau "compact" de NFs (cela signifie que la densité des NFs est tellement élevée

que par endroits les NFs ne peuvent plus être considérés comme isolés mais plutôt comme des grains colonnaires coalescés), lorsque les auteurs passent d'une atmosphère riche en Ga à une atmosphère riche en N. J. Ristic *et al.* expliquent ce comportement en supposant qu'une atmosphère riche azote limite la diffusion des atomes Ga, ce qui permet de contrôler la densité initiale de germes et ainsi d'éviter la coalescence des NFs.[124] La même équipe a montré par la suite qu'une phénoménologie similaire pouvait être observée lorsqu'ils variaient la température de croissance, invoquant dans ce cas-ci une réduction de la mobilité atomique sur la surface. En effet, les Figure I-21-c, d, et e montrent que la densité de NFs augmente lorsque la température de croissance diminue jusqu'à obtenir un réseau "compacts" de NFs.[129]

Enfin, plusieurs groupes ont reporté l'importance de l'épaisseur d'une couche d'AlN comprise entre le substrat (Si ou Al_2O_3) et les NFs de GaN pour la réussite des croissances de NFs.[130,131,132,133] Par exemple, sur silicium la variation de l'épaisseur de la couche d'AlN déposée va avoir une influence, sur la densité des NFs (Figure I-21-f et g) d'une part,[130] et sur l'orientation des NFs d'autre part.[132] Dans le cas du saphir, l'épaisseur de la couche d'AlN a une influence sur la morphologie, la densité, et les propriétés optiques des NFs.[133]

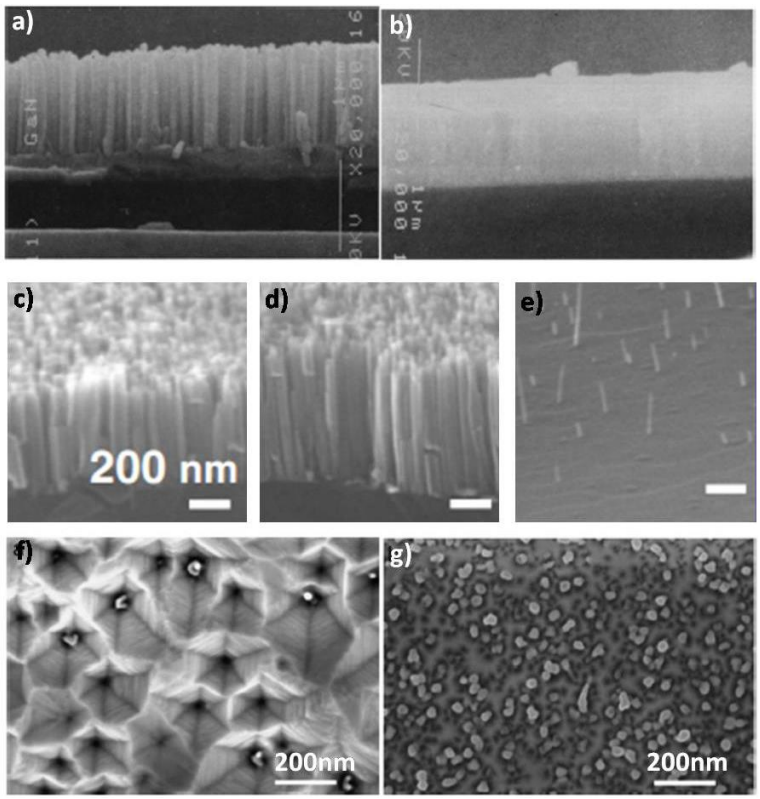


Figure I-21: Images MEB de deux couches de GaN épitaxiées sur substrat Si (111) sous une atmosphère (a) riche en N et (b) riche en Ga.5
Images MEB de NFs de GaN épitaxiés sur substrat Si (111) pour différentes températures de croissance (c) 790°C, (d) 810°C, (e) 830°C.[129]
Images MEB montrant l'augmentation de la densité de NFs avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'AlN. (f) 5 NFs/µm² pour un buffer AlN de 60 nm contre (g) 160 NFs/µm² pour un buffer AlN de 80-100 nm.[130]

Récemment, Consonni *et al.* ont étudié les mécanismes de nucléation de NFs de GaN sur Si (111) (avec buffer AlN), en combinant des mesures *in-situ* de diffraction d'électrons en incidence rasante (en anglais, "reflection high-energy electron-diffraction" (RHEED)) et des images *ex-situ* de MET haute-résolution.[134] Puisque l'étude de la nucléation des fils obtenus par EPVOM est un des objectifs de cette thèse, nous décrirons en détail les résultats obtenus au Paul-Drude Institut, à Berlin. Ils sont arrivés à la conclusion que le processus de nucléation peut être divisé en plusieurs étapes distinctes: (I) Une période d'incubation durant laquelle les atomes de Ga sont absorbés sur le buffer d'AlN, diffusent, désorbent ou s'agrègent avec d'autres atomes pour former des germes stables. A noter que le temps d'incubation varie en fonction de la température du substrat. (II) Une phase durant laquelle la morphologie des îlots de GaN subit plusieurs transitions: allant d'îlots de GaN sphériques (Figure I-22-a) vers des pyramides (Figure I-22-c), en passant par des pyramides tronquées (Figure I-22-b). Le changement de morphologie peut être associé à une minimisation de l'énergie totale à travers une relaxation élastique (progressive) de la contrainte. (III) Lorsque les îlots de GaN de forme pyramidale atteignent une taille critique, la relaxation de la contrainte se produit via l'introduction d'une dislocation de "misfit" au bord des pyramides (Figure I-22-c). Afin de relaxer encore plus efficacement la différence de paramètre de maille, la dislocation de "misfit" se déplace progressivement vers le centre des pyramides, ce qui entraine un changement de morphologie vers des îlots en forme de NFs (Figure I-22-d). La Figure I-22-e représente schématiquement le changement de morphologie d'une pyramide vers un NFs.

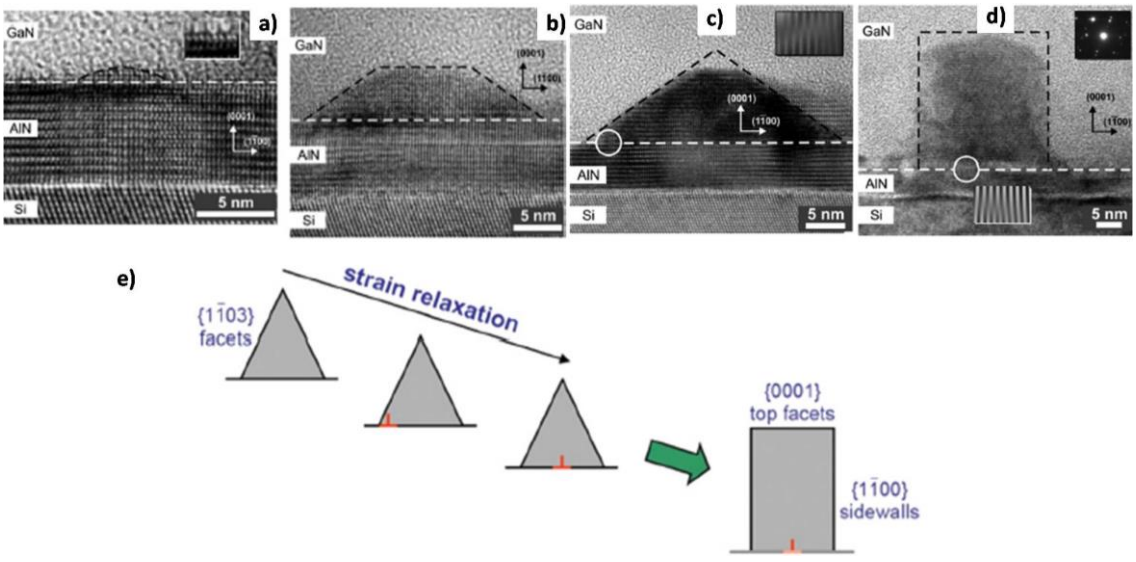


Figure I-22 : Images MET haute-résolution (a) d'un îlot de GaN de forme sphérique, (b) d'un îlot de forme pyramidale tronquée, (c) d'un îlot de forme pyramidale possédant une dislocation de "misfit" localisée au bord (cercle blanc), (d) d'un îlot en forme de NFs possédant une dislocation de "misfit" en son centre. (e) Schéma du mécanisme physique proposé par Consonni *et al.* afin d'expliquer la transition d'une pyramide en NF. La croix rouge représente une dislocation de "misfit" qui se déplace du bord vers le centre de la pyramide afin d'assurer une relaxation plus efficace du paramètre de maille.[134]

Bien que la compréhension de la croissance auto-assemblée de NFs de GaN par EJM ait largement progressé, l'homogénéité des alliages ternaires (et notamment de l'InGaN), ainsi que le couplage taille-densité demeurent problématiques, ce qui est également le cas en EPVOM. Outre ces verrous actuels, la croissance auto-assemblée se traduit le plus souvent par une large dispersion des dimensions latérales des NFs, en comparaison de l'approche "bottom-up". Par ailleurs, certaines applications ou structures nécessitent un positionnement précis des NFs (par exemple, pour rendre maximal le couplage entre un émetteur et une cavité).

Afin de remédier à ces problèmes, ou tout du moins d'en réduire l'ampleur, la croissance de NFs peut être réalisée sur des substrats structurés. C'est ce qui est appelé croissance localisée ou "selective area growth" (SAG). Le principe est simple: un masque est déposé sur un substrat (Si, Al_2O_3, "template" GaN...), puis des ouvertures sont réalisées dans cette couche (par lithographie électronique/optique ou nanoimpression, suivi d'une étape de gravure). La croissance se fait ensuite de manière sélective, idéalement de façon exclusive dans ces ouvertures, formant ainsi un réseau de NFs dont les positions sont identiques à celles des trous initiaux.

En EJM, les matériaux utilisés pour ces masques sont le Titane (Ti), qui jouerait le rôle de masque une fois transformé en TiN, le dioxyde de silicium SiO_2, et le nitrure de silicium Si_3N_4. Plusieurs groupes ont réussi à démontrer la croissance localisée de NFs sur différents types de substrats structurés : Ti/GaN/Al_2O_3,[135,136,137] SiN_x/Si,[138] SiO_2/Si.[139,140] Ces résultats ont permis de confirmer ce qui était escompté: le diamètre des NFs obtenus dépend de la taille des trous, avec une croissance latérale négligeable, et la vitesse de croissance suivant l'axe **c** est supérieure à celle mesurée lors d'une croissance de NFs auto-assemblés. Cet effet est lié au fait qu'une partie des atomes qui arrivent sur le masque diffuse vers les NFs et s'y incorpore, contribuant à l'augmentation de la vitesse de croissance par rapport au simple apport direct d'atomes. Indépendamment des substrats employés, les paramètres clefs assurant la croissance localisée de NFs par EJM sont l'utilisation d'un rapport V/III élevé (Figure I-23) et de températures de croissance élevées.[135,137]

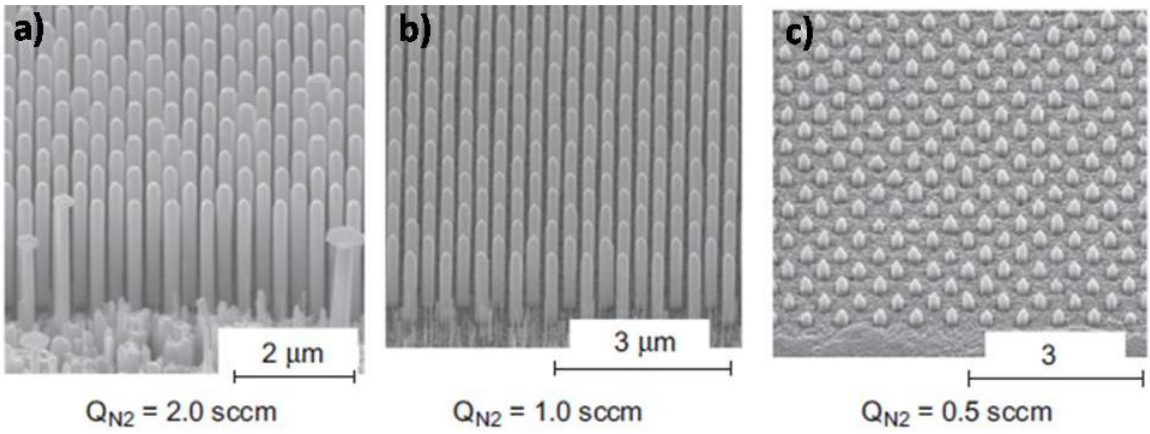


Figure I-23: Images MEB de réseaux de NFs de GaN épitaxiés sur un masque Ti/GaN/Al_2O_3 à 900°C et pour différents flux d'azote (a) 2 sccm, (b) 1 sccm, (c) 0.5 sccm.[135]

En parallèle des recherches visant à optimiser les conditions de croissance, des études portant sur la polarité des NFs de GaN épitaxiés sur substrat Si(111) par EJM assistée par plasma ont été réalisées en fonction du traitement de surface. Ainsi, lorsque les NFs de GaN sont directement réalisés sur substrat Si(111), sans traitement de surface, les NFs obtenus sont de polarité N.[141] Le même constat peut-être fait pour la réalisation de couches minces obtenues sans traitement de surface. L'obtention de NFs ou de couches de polarité N serait associé à la formation d'une couche de Si_xN_{1-x} à l'interface Si(111)/GaN,[142] et ce indépendamment des conditions employés avant que la croissance ne soit initiée (riches N ou riches Ga). La raison de la formation d'une couche amorphe de Si_xN_{1-x} est liée à la forte affinité qu'ont les atomes de N à former des liaisons avec les atomes de Si. S'agissant de la polarité des NFs de GaN épitaxiés après réalisation d'un buffer AlN, plusieurs groupes ont montré que les NFs obtenus étaient de polarité N,[141,143] et ce, bien que les couches minces de GaN puissent présenter différentes polarités en fonction de l'épaisseur du buffer d'AlN, à savoir, une polarité N ou mixte pour de faibles épaisseurs, et Ga pour des épaisseurs supérieures à 30 nm.[144] Cette différence entre la polarité obtenue pour des NFs et pour une couche mince peut être expliquées par la formation de NFs de GaN sur les bord des grains d'AlN, plutôt que sur leurs centre.[141]

Croissance EPVOM de NFs de GaN (sans catalyseur)

En parallèle au développement de la croissance de NFs de GaN par EJM, le même type d'études a été réalisé par EPVOM. Les premiers NFs de GaN (sans catalyseur) obtenus par EPVOM ont été reportés par Parijat Deb *et al.* en 2005,[145] avec la réalisation de NFs possédant des dimensions d'environ 50 nm de diamètre et 80 nm de haut (Figure I-24-a). La

stratégie employée par ce groupe consiste à : réaliser un masque poreux de SiO_x, remplir les pores de GaN et retirer le masque de SiO_x afin d'obtenir des NFs d'une hauteur équivalente à celle du masque (la hauteur maximum des NFs est fixée par l'épaisseur du masque). Cependant, bien que cette approche soit une étape importante dans la réalisation de NFs par EPVOM, elle apparait limitée par la capacité à réaliser un réseau de NFs uniformes avec des positions et des dimensions bien définies.

C'est en 2006 que le groupe de Stephen D. Hersee obtient un résultat important, montrant la croissance localisée de NFs de GaN dont la hauteur n'est pas limitée à celle du masque. Dans leur cas, la croissance de NFs est réalisée sur une structure du type $Si_3N_4/GaN/Al_2O_3$.[146] L'obtention d'un réseau uniforme de NFs, comme représenté à la Figure I-24-b, est assurée par l'emploi d'une croissance EPVOM modifiée. En effet, au lieu d'envoyer les précurseurs de façon simultanée, comme c'est le cas dans la plupart des croissances EPVOM de GaN, Hersee *et al.* alternent les flux de TMGa et de NH_3, à la façon de la technique dite "atomic layer epitaxy". Cette croissance dite "pulsée" est employée lorsque les NFs de GaN émergent des trous et permet d'assurer une croissance verticale plus rapide que la croissance latérale; c'est-à-dire, il y a d'abord une étape de nucléation dans les conditions standards, suivie d'un régime EPVOM pulsé. Les NFs obtenus ont une forme hexagonale, une bonne homogénéité en hauteur et en diamètre (Figure I-24-b), et ne présentent pas de dislocations traversantes (Figure I-24-c). A noter que bien que certains groupes aient voulu reproduire ces expériences, il s'avère que cette technique de croissance dite "pulsée" est très dépendante du réacteur EPVOM employé.

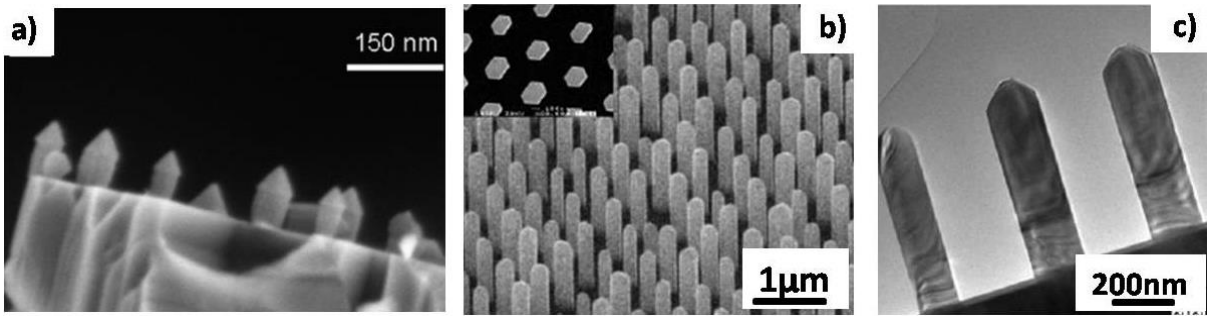


Figure I-24 : (a) Image MEB de NFs de GaN obtenus après retrait du masque de SiO_x.[145]
(b) Image MEB de NFs de GaN épitaxiés par croissance EPVOM pulsée à partir d'un substrat structuré $Si_3N_4/GaN/Al_2O_3$, (c) Image TEM des NFs présentés en (b).[146]

Hormis ces résultats obtenus en croissance localisée, historiquement, il s'est avéré plus difficile de réaliser des NFs de GaN auto-assemblées par EPVOM que par EJM. Néanmoins, en 2009/2010, Koester *et al.* ont réussi à faire croître des NFs de GaN à partir d'une technique

basée sur l'incorporation de silane, ce qui favorise la croissance suivant l'axe **c**.[147] Tout d'abord, le dépôt *in-situ* d'une couche inhomogène de SiN_x d'environ 2 nm favorise la formation d'îlots de GaN. Ensuite, la croissance verticale est contrôlée à travers plusieurs paramètres clefs : la température, le temps de nucléation de GaN, la concentration élevée de dopant Si et un faible rapport V/III. Les NFs obtenus, représentés sur la Figure I-25-a, présentent des vitesses de croissance verticales et radiales plus rapides que dans le cas de l'EJM, leur tailles étant comprise entre 200 et 2500 nm de diamètre, pour des vitesses de croissance verticales variant de 30 µm/h à 130 µm/h en fonction du flux total du gaz vecteur. Pendant la même période une approche similaire, donnant des résultats très proches, a été développée au CRHEA et sera décrite dans ce manuscrit de thèse.

Une approche différente proposée par la même équipe,[148] a conduit deux ans plus tard à la croissance de NFs de GaN auto organisées de plus petite taille, de 100 à 200 nm de diamètre, avec des vitesses de croissance de 4 µm/h (Figure I-25-b). La croissance est directement réalisée sur substrat saphir plan c, sans utilisation ni de nitruration ni de couche tampon. Par rapport à la croissance précédente la plus grande différence est le faible flux de précurseurs utilisé, qui est typiquement deux ordres de grandeur inférieur à celui des NFs de GaN crûs précédemment avec injection de silane.

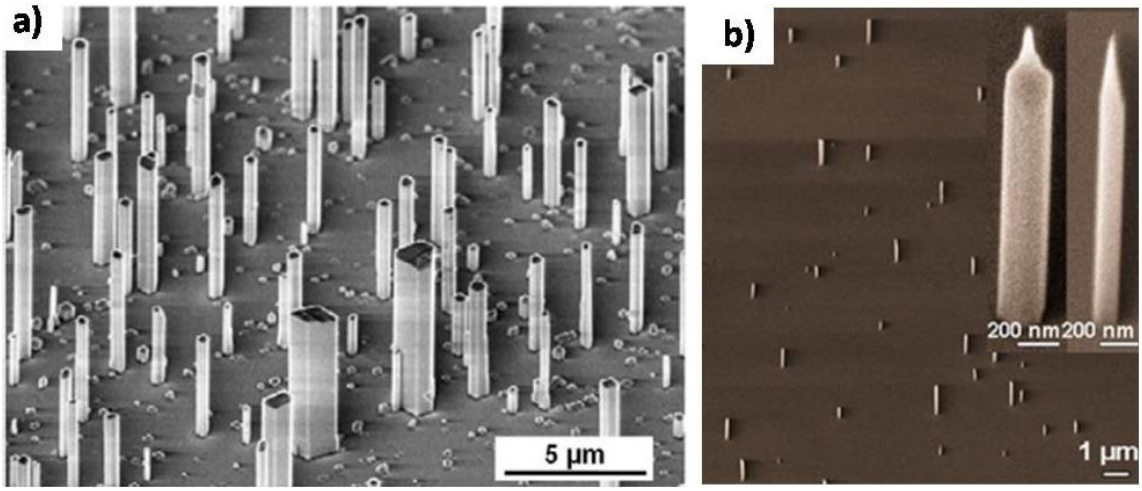


Figure I-25: (a) Image MEB de NFs de GaN auto-assemblés obtenus sur substrat Al_2O_3.[147]
(b) Image MEB de NFs de GaN auto-assemblés obtenus sur substrat Al_2O_3 sans étape de nitruration.[148]

Par la suite, de nombreux groupes de recherche se sont intéressés à la croissance localisée de NFs de GaN par EPVOM. Bergbauer *et al.* ont étudié l'influence du rapport de gaz porteurs H_2/N_2 sur la morphologie des NFs crûs sur un substrat structuré SiO_2/Al_2O_3.[149,150] Ils ont observé, comme illustré dans la Figure I-26, qu'une augmentation du rapport H_2/N_2 favorise la croissance verticale des NFs par rapport à la croissance latérale. Par ailleurs, d'un

point de vue cristallographique les auteurs observent que les plans {1-100} se développent au détriment des plans semipolaires {10-1n}.

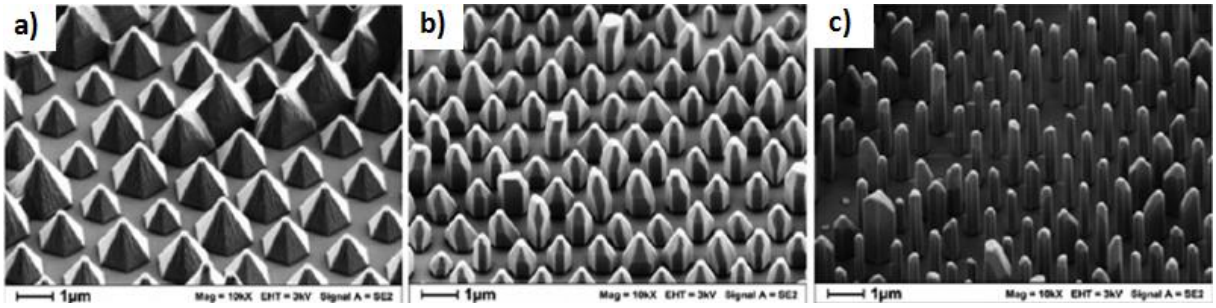


Figure I-26 : (a) Croissance de pyramides de GaN sous N_2, (b) Croissance de NFs de GaN sous H_2/N_2 avec un rapport de 1/2, (c) Croissance de NFs de GaN sous H_2/N_2 avec un rapport de 2/1.[149]

En parallèle des travaux visant à optimiser les conditions de croissance, des études sur les propriétés structurales et optiques de ces objets ont été réalisées. Chen *et al.*,[151,152] ainsi que Li *et al.*,[153] ont étudié la polarité de NFs de GaN obtenus sur diverses substrats: Si_3N_4/Al_2O_3,[151,152] Si_3N_4/GaN de polarité N,[151] et SiO_2/Al_2O_3 ainsi que SiO_2/GaN avec les deux polarités.[153] Il en résulte que la croissance de NFs est effective sur substrat saphir (Figure I-27-c et -d) et sur "template" GaN de polarité N (Figure I-27-a), alors que dans les conditions de croissance explorées, la croissance sur "template" GaN de polarité Ga mène à la formation de pyramides (Figure I-27-b). Pour expliquer ces observations, Li *et al.*[153] ont utilisé des arguments thermodynamiques (combinés à des arguments chimiques) déterminant la stabilité des différentes facettes. Dans le cas de la croissance sur GaN de polarité Ga, les plans-r {10-11} sont terminés par des atomes d'azote (N) et peuvent être passivés par des atomes d'hydrogène (H), après formation de liaisons N-H menant à des plans-r stables ; ceci emmène à de faibles vitesses de croissance (Figure I-27-e). Au contraire, pour la croissance sur GaN de polarité N, les plans-r {10-11} sont terminés par des atomes de Ga (Figure I-27-f). A haute température, la surface du plan-r composée d'atomes de Ga est facilement attaquée par les atomes d'hydrogène (Figure I-27-g). En conséquence, la surface du plan-r peut être réduite par réaction avec des atomes d'hydrogène. Ce modèle de croissance est aussi en accord avec les expériences de croissance par épitaxie latérale de GaN sur des substrats GaN plan-a.[154] En résumé, ces expériences ont montré que la croissance de NFs de GaN de polarité N, avec de l'hydrogène comme gaz vecteur, est plus aisée que la croissance de NFs de GaN de polarité Ga. Cependant, des études théoriques ont montré que la stabilité du plan-r dépend du potentiel chimique du Ga,[155,156] et indiquent la voie pour faire croître des NFs de polarité Ga en modifiant la stabilité du plan-r.

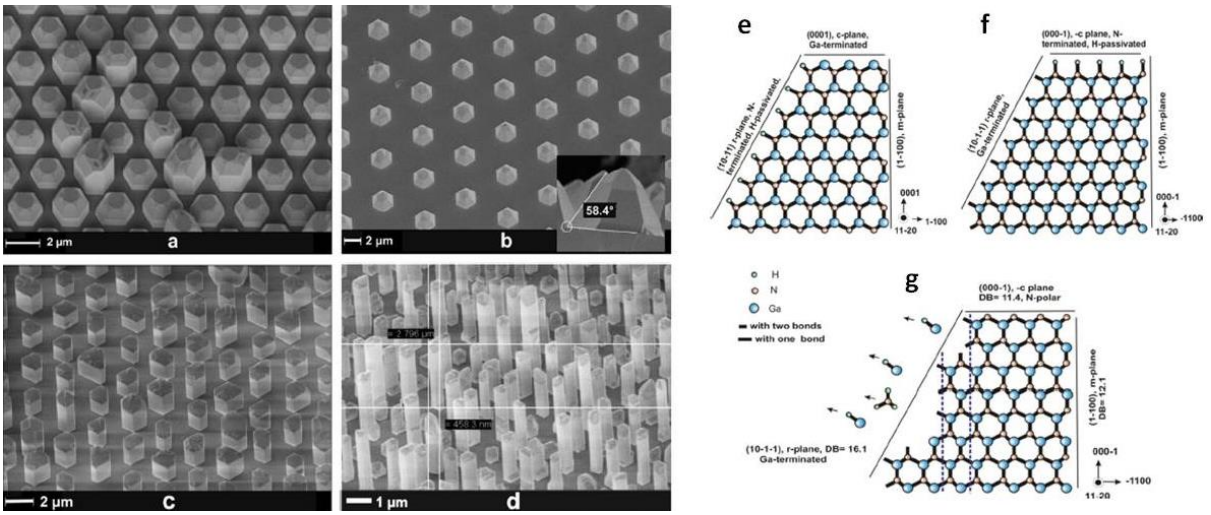


Figure I-27 : (a-d) Comparaison de µFs de GaN élaborés suivant les même conditions de croissance mais utilisant différents substrats structurés : (a) SiO_2/GaN (polarité N)/Al_2O_3, (b) SiO_2/GaN (polarité Ga)/Al_2O_3, (c) SiO_2/Al_2O_3, (d) SiO_2/Al_2O_3 avec des tailles de motif de 400nm, (e-g) Représentation schématique de la structure atomique des plans r de GaN : (e) Structure pyramidale de polarité Ga, (f) structure pyramidale de polarité N, (g) Structure pyramidale de polarité N attaquée par l'hydrogène.[153]

Dans un article marquant, Choi *et al.* ont démontré la faisabilité d'une croissance sélective de NFs de GaN sur substrat GaN de polarité Ga (Figure I-28),[157] en pointant deux paramètres clefs :

1 - L'anisotropie des vitesses de croissance des NFs de GaN est favorisée par de très faibles flux de Ga et d'ammoniac (NH_3) ; en particulier, un très faible flux d'ammoniac est nécessaire pour obtenir des objets avec fort rapport d'aspect. Ces flux d'ammoniac sont environ 100 à 500 fois plus faibles que ceux normalement utilisés lors de la croissance de couches minces de GaN.

2 - Dans ces conditions de croissance, la formation de NFs de GaN est fortement influencée par la taille du motif réalisé sur le masque.

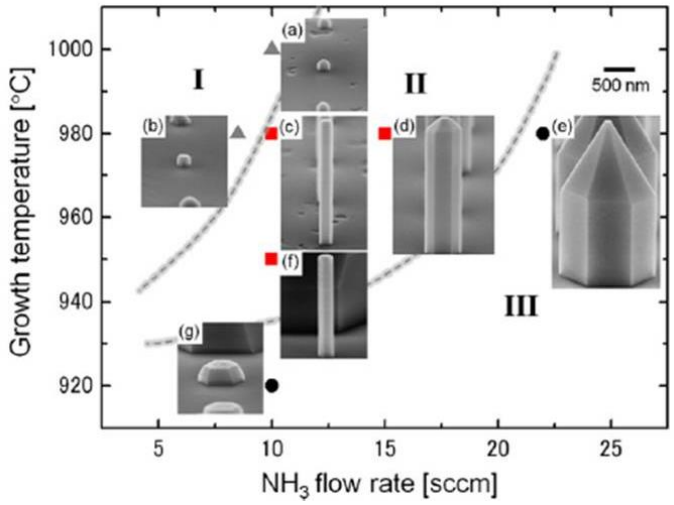


Figure I-28 : Images MEB de NFs de GaN en fonction du flux de NH_3 et de la température de croissance.[157]

Conclusion du chapitre

Il existe de nombreuses techniques pour élaborer des NFs à base de GaN dont la croissance dépend bien évidement de la méthode employée mais, surtout, des conditions de croissance, souvent très éloignées des conditions utilisées pour réaliser des couches minces. D'autre part, la croissance de NFs peut être réalisée sur un large choix de substrats et permet la fabrication d'hétérostructures originales (axiales et cœur-coquille). Ainsi, bien que la croissance de NFs soit complexe, elle permet une grande flexibilité.

Chapitre II : Microfils de GaN auto-assemblés

Sommaire

I. L'EPVOM 55

II. Croissance de Microfils 61

III. Caractérisation structurale (MET) 75

IV. Caractérisation optique 110

Différentes techniques d'élaboration de fils GaN ont été présentées dans la partie II du chapitre I. Au CRHEA, depuis le quasi-début de cette activité de recherche, début 2008, un procédé permettant d'élaborer des microfils (µFs) de GaN auto-assemblés (sans catalyseur et sans l'usage d'un masque diélectrique) a été développé. Durant la première partie de ma thèse j'ai pu ainsi focaliser mon attention sur la compréhension des mécanismes de croissance et la caractérisation de µFs de GaN élaborés suivant ce procédé.

Dans ce chapitre, la méthode d'épitaxie utilisée, l'EPVOM, sera présentée avant de détailler les différentes étapes régissant la formation de nos µFs de GaN. Les principaux paramètres de croissance seront introduits et leur influence sur l'élaboration et la morphologie des µFs seront analysées, notamment grâce à des études de MEB. Avant de présenter les caractérisations structurales effectuées par Microscopie Electronique en Transmission (MET), les problèmes liés à la préparation d'une lame mince de µFs seront exposés et sa préparation par un faisceau d'ions focalisés (en anglais, Focused Ion Beam, FIB) sera décrite. La polarité des µFs, ainsi que la propagation des défauts au sein de µFs individuels sera étudiée par la suite. Enfin, des µFs individuels seront caractérisés en Cathodoluminescence (CL) et Microphotoluminescnece (µPL) dans le but d'étudier les propriétés optiques de chacun des domaines de polarité, ainsi que l'influence du dopage intentionnel de type n. Lors des études optiques, différents modes de résonance seront également mis en évidence en µPL. Grâce à des caractérisations approfondies et l'utilisation de modèles théoriques, la nature de ces résonances (mode de types Fabry-Perot ou modes de galerie) sera clairement identifiée. Les

dispositifs expérimentaux ainsi que leurs principes de fonctionnement seront systématiquement décrits avant chacune des études y faisant référence.

I. L'EPVOM

La totalité des échantillons réalisés et étudiés au cours de cette thèse ont été élaborés par Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques (EPVOM) dont le principe est décrit ci-dessous.

I.1. Introduction générale

La technique EPVOM a été développée durant les années 1960, pour la réalisation de composants semi-conducteurs. Elle est de nos jours majoritairement utilisée dans l'industrie pour la fabrication de composants électroniques et optoélectroniques basés sur des matériaux II-VI ou III-V. Sa facilité de maintenance, sa robustesse ainsi que sa capacité de production à grande échelle a rapidement permis à cette technique de s'imposer dans le monde industriel face aux techniques utilisant de l'ultra-vide, telles que l'EJM.

Lors d'une croissance EPVOM de nombreux processus rentrent en jeu: le transport de masse dès l'entrée du réacteur jusqu'au substrat, le transport de chaleur dans l'ensemble réacteur-phase vapeur, des réactions chimiques et des phénomènes physiques liés aux surfaces (adsorption, diffusion de surface, désorption, etc.). Son principe repose tout d'abord sur la pyrolyse de composés organométalliques (OMs) (dans le cas de la croissance de nitrures d'éléments III ce sont typiquement le triméthylgallium (TMGa), le triméthylaluminium (TMA), le triméthilindium (TMI), etc ….) puis, sur leur réaction avec des hydrures (NH_3). Dans le cas de la croissance de GaN, ces deux espèces sont transportés par un gaz vecteur (azote, N, et/ou hydrogène, H) dès l'entrée du réacteur et ce, jusqu'au voisinage d'un substrat porté à haute température. L'introduction des OMs et des hydrures se fait généralement par deux entrées différentes, les gaz ne se mélangent ainsi qu'à l'intérieur du réacteur, soit dans le flux principal de gaz, soit dans la couche limite formée au-dessus du substrat. Ces espèces sont ensuite adsorbées à la surface de l'échantillon et diffusent jusqu'à être finalement incorporées ou désorbées. Dans tous les cas, les résidus des réactions chimiques sont évacués par le gaz vecteur. La Figure II-1-a illustre schématiquement les processus impliqués dans une croissance d'EPVOM.

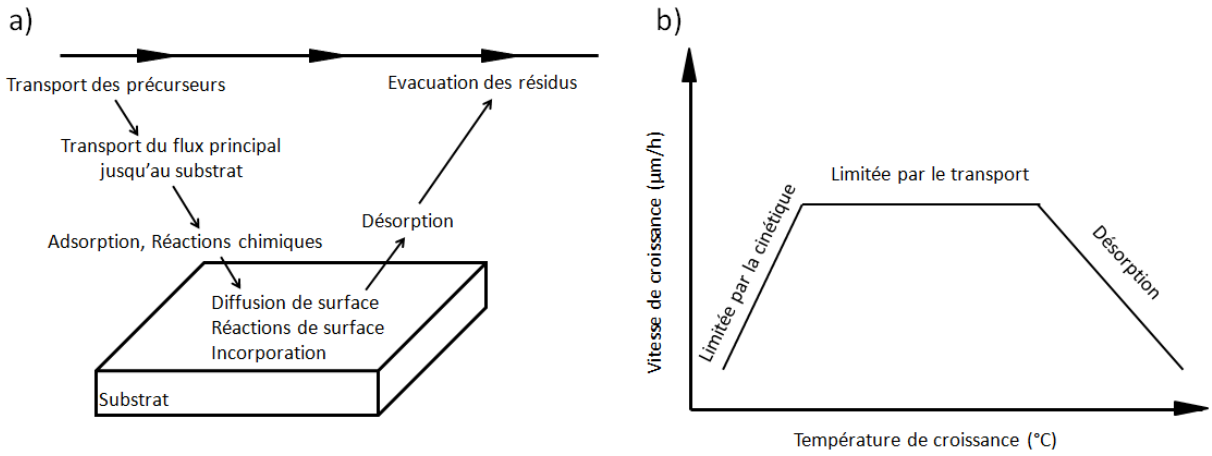


Figure II-1 : (a) Schéma des processus impliqués dans la croissance EPVOM, (b) Variation de la vitesse de croissance en fonction de la température de croissance (à noter que cette figure est souvent représentée en fonction de l'inverse de la température de croissance).

En fonction du processus qui limite la vitesse de croissance, différents régimes de croissance peuvent être identifiés, comme indiqué dans la Figure II-1-b :

- A "basse" et "haute" température: la vitesse de croissance dépend fortement de la température du réacteur. La croissance est contrôlée par la cinétique des réactions chimiques, des réactions de pyrolyse ou encore de la cinétique d'adsorption/désorption des espèces sur la surface du substrat.
- Aux températures "intermédiaires" (conditions usuelles): la vitesse de croissance est indépendante de la température, elle est alors gouvernée par l'apport de matière, c'est-à-dire, par l'hydrodynamique du réacteur.

Il est important de préciser que les températures pour lesquelles la croissance passe d'un régime à un autre dépendent énormément des précurseurs utilisés et donc, en particulier, des matériaux épitaxiés.

I.2. Le système d'EPVOM employé

I.2.1. Description du système

Le système d'EPVOM utilisé au cours de cette thèse est un bâti AIXTRON 200 de 2'' **à géométrie horizontale**. Le système peut être divisé en trois parties : un ensemble de sources (gaz vecteurs, organométalliques (Figure II-2-a), dopants et hydrures (Figure II-2-b)),

un système d'acheminement des gaz (Figure II-2-c), et la chambre de croissance (Figure II-2-d). Ce système est représenté de manière schématique sur la Figure II-3.

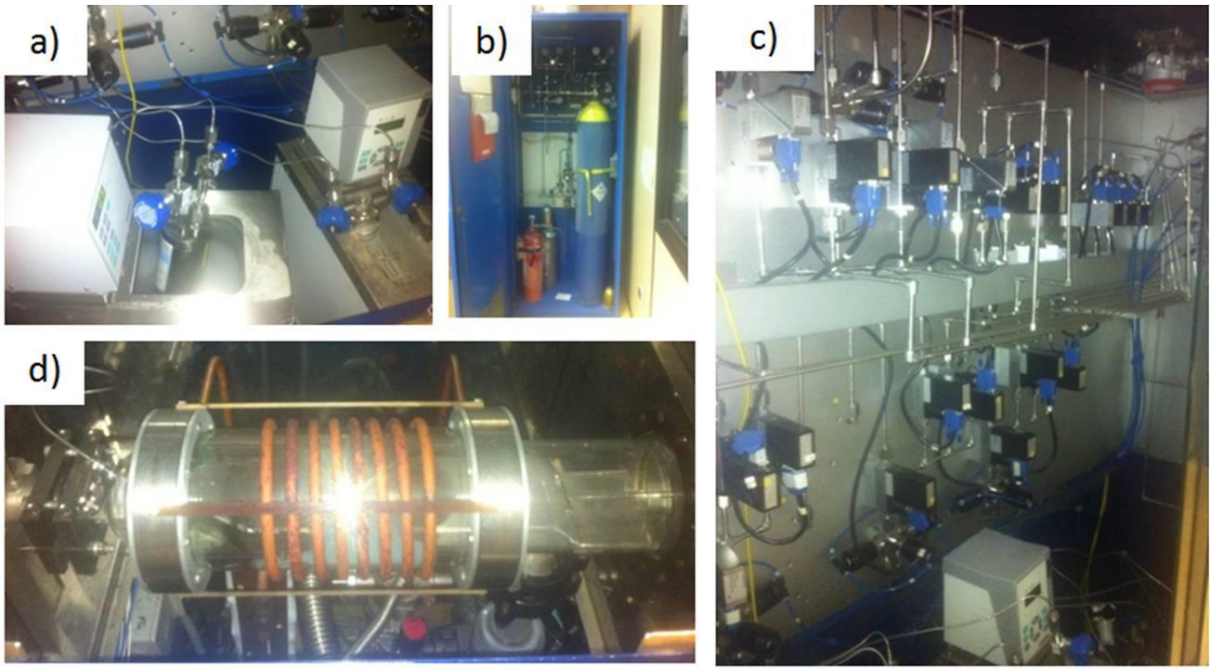


Figure II-2 : (a) Organométalliques : TMGa et TMAl, (b) dopants et hydrures : Silane (SiH_4) et ammoniaque (NH_3), (c) Système d'acheminement des gaz, (d) réacteur horizontal et système de chauffage par radiofréquence.

L'acheminement des sources vers la chambre de croissance se fait à travers des tubes en acier inoxydable électropoli (Figure II-2-a), tandis que les flux d'OMs, de dopants ou encore d'ammoniaque (NH_3) sont contrôlés par des contrôleurs de flux (en anglais, "mass flow controllers", MFCs) qui permettent de réguler leur débit de quelques centimètres cubes par minutes à plusieurs litres par minutes. Le réacteur dispose d'un système RUN-VENT qui permet de stabiliser les flux dans une ligne "esclave" avant de les cheminer vers la chambre de croissance (RUN).

Le réacteur horizontal utilisé tout au long de cette thèse présente un double injecteur, qui permet l'introduction des OMs et des hydrures par deux entrées différentes, afin de limiter la probabilité de réactions chimiques parasites dans la phase vapeur. L'enceinte est elle aussi double, puisqu'un assemblage de deux tubes en quartz (Figure II-2-d) permet de refroidir les parois du réacteur. La montée en température du système est garantie par induction magnétique à base d'une bobine et d'un générateur radiofréquence, RF (bobine orange sur la Figure II-2-d). Un système de pompage (formé d'une pompe à vide et d'un système de régulation de pression) assure le contrôle de la pression au sein du réacteur, ainsi que l'évacuation des gaz vers l'extérieur. La croissance peut être réalisée sur substrats 2'' reposant

sur un suscepteur en graphite, recouvert par du SiC, qui tourne à une vitesse de quelques tours par minute. Un thermocouple inséré dans le suscepteur permet de mesurer la température du substrat. Cependant, la pointe du thermocouple n'est pas strictement juxtaposée au substrat, ce qui ne permet pas une mesure exacte de la température de croissance. A l'aide d'un pyromètre, une différence d'environ 80 °C à 100°C a été relevée entre la température de consigne (celle mesurée par le thermocouple) et la température réelle de croissance.

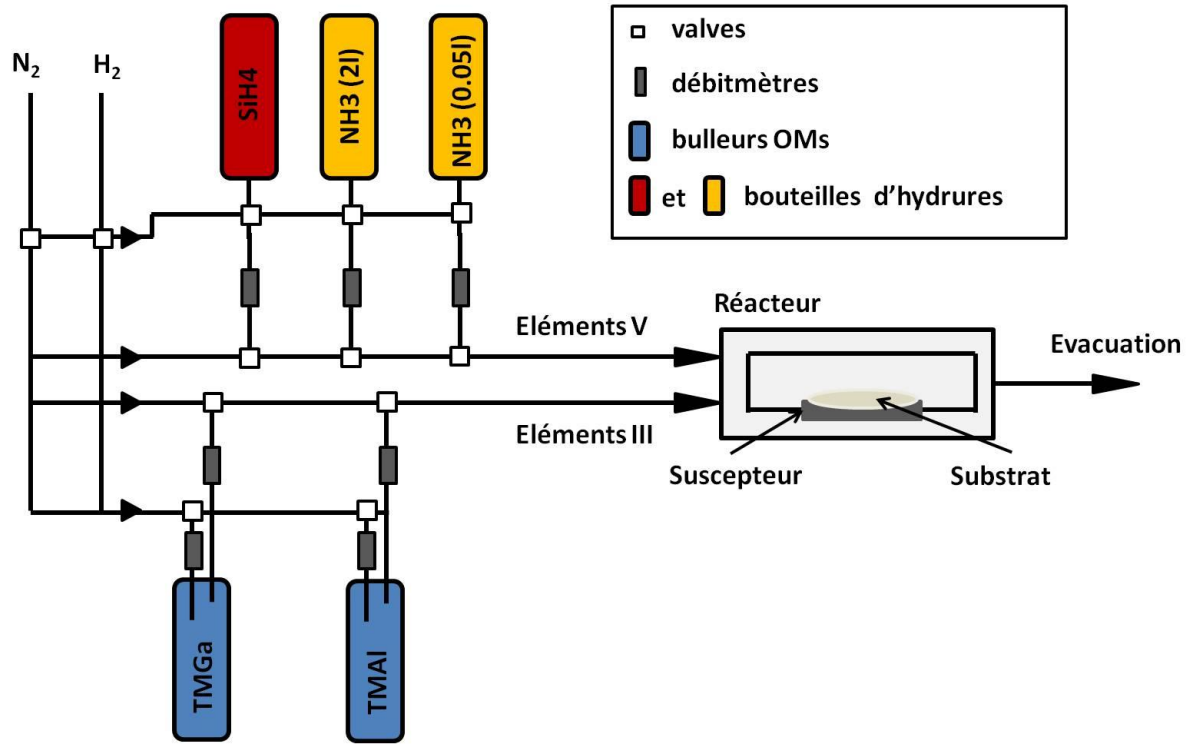


Figure II-3 : Représentation schématique du système EPVOM employé.

I.2.2. Les sources utilisées

Les **gaz vecteurs** assurent le transport des OMs et des hydrures au voisinage du substrat. Les deux gaz utilisés sont l'**hydrogène (H_2)** et l'**azote (N_2)** et, leur pureté est assurée par leur passage au travers de filtres et de purificateurs. A noter que l'azote n'est pas utilisé comme précurseur d'azote car la gamme de températures de croissance utilisée ne permet pas de casser efficacement les liaisons N-N.

Les **OMs** sont des molécules chimiques composées par un ou plusieurs atomes métalliques liés à des groupements alkyles par des liaisons covalentes. Le bâti EPVOM utilisé pour l'élaboration des µFs/NFs est équipé de deux sources OMs : le TMGa, de formule chimique $Ga(CH_3)_3$ et le TMAl, de formule chimique $Al(CH_3)_3$, qui sont les précurseurs les

plus courants pour les éléments du groupe III. Ces précurseurs OMs sont stockés en phase liquide dans des cylindres en acier inoxydable, appelés bulleurs (Figure II-2-b). Un système de vannes permet l'injection des gaz vecteurs (N_2 et/ou H_2) à travers un tube plongeur. Le barbotage de N_2 et/ou H_2 dans les bulleurs, entraine la saturation des molécules du gaz en molécules OMs et la formation d'une solution gazeuse dont la concentration en OMs ne dépend que de la température du bulleur. Cette solution est par la suite envoyée dans le réacteur via les lignes de gaz principales. Le débit molaire d'OM envoyé dans le réacteur dépend donc du débit de gaz vecteurs, de la pression totale dans le bulleur et de la pression de vapeur de l'OM à la température du bain thermostaté dans lequel sont conservés les bulleurs.

L'ammoniac (NH_3) est utilisé comme seul précurseur d'azote. C'est un gaz produit par le mélange de N_2 et de H_2 à haute température et haute pression. Le NH_3 est purifié à 99,4% puis, est à nouveau purifié par le passage au travers d'un filtre. La Figure II-3 montre la présence de deux lignes de NH_3 couvrant deux gammes de flux différentes: de 0,1 slm (100 sccm) à 2 slm et de 1sccm à 50 sccm (sccm = standard cubic centimeters per minute et slm = standard liters per minute). La deuxième gamme de flux, que nous appellerons de "faible débit" a été mise en place suite aux résultats obtenus par d'autres groupes mais aussi suite aux discussions avec les principaux acteurs européens, qui tendaient à montrer qu'un faible débit de NH_3 favorise la croissance verticale. C'est plus particulièrement lors de la publication de l'article de Choi *et al.*[157] que nous avons décidé de rajouter une ligne NH_3 avec un débitmètre permettant de réguler de très faibles débits de NH_3. A noter que la première gamme de flux est utilisée pour la croissance de couches de GaN planaire et la croissance de µFs auto-assemblées (Chapitre II), alors que la deuxième gamme de flux permettra la croissance localisée de NFs (Chapitre III).

Le silane (SiH_4) est utilisé pour le dopage type n de GaN. Il est généralement dilué dans H_2, à une concentration fixée à 150 ppm dans notre cas. Lors de l'élaboration de µFs, cette source est utilisée afin de promouvoir la croissance suivant l'axe <0001>.

Le débit des différents gaz est régulé par l'intermédiaire de débitmètres massiques (MFCs) et est généralement exprimé en moles par minutes :

- Pour les OMs, le débit dépend du débit de gaz vecteurs, de la pression totale dans le bulleur et de la pression de vapeur de l'OM. Le débit réel d'un OM est donné par :

$$\boldsymbol{\varphi_{OM}}\left(\frac{\mathbf{mol}}{\mathbf{min}}\right) = \frac{\mathbf{P_{OM}}}{\mathbf{P_{total}}} . \boldsymbol{\varphi_{OM}}(\mathbf{sccm}) . \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{22400}}\left(\frac{\mathbf{mol}}{\mathbf{cm^3}}\right) \qquad \textbf{Eq. 3}$$

avec $\boldsymbol{\varphi_{OM}}$ le débit de l'OM réglé manuellement, un facteur 1/22400 relatif au volume molaire (22,4 L/mol) d'un gaz parfait permettant d'exprimer le débit en mol/min, $\mathbf{P_{total}}$ la pression totale à l'intérieur du réacteur et, $\mathbf{P_{OM}}$ la pression de vapeur saturante de l'élément donné par :

$$\mathbf{P_{OM}} = \mathbf{10}^{(\mathbf{a}-\mathbf{b}/\mathbf{T})} \times \frac{\mathbf{1013.25}}{\mathbf{750}}\ (\mathbf{mbar}) \qquad \textbf{Eq. 4}$$

La valeur des constante a et b est précisée dans le Tableau II.1 et, les pressions de vapeur de l'OM $\mathbf{P_{OM}}$ y sont calculées pour le TMGa, pour un bain thermostaté à 0°C, et le TMAl, pour un bain thermostaté à 17°C.

Précurseur	a	b (K)	Température du bain thermostaté (°C)	Pression de vapeur saturante (mbar)
TMGa	8.07	1703	0	90
TMAl	8.22	2134	17	9.6

Tableau II.1 : Pression de vapeur saturante pour TMGa et TMAl.

- Pour NH_3, il suffit de convertir $\boldsymbol{\varphi_{NH3M}}$, le débit de NH_3 réglé manuellement, en mol/min soit :

$$\boldsymbol{\varphi_{NH3}}\left(\frac{\mathbf{mol}}{\mathbf{min}}\right) = \boldsymbol{\varphi_{NH3M}}(\mathbf{sccm}) . \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{22400}}\left(\frac{\mathbf{mol}}{\mathbf{cm^3}}\right) \qquad \textbf{Eq. 5}$$

II. Croissance de Microfils

Dans la littérature, la croissance de fils de GaN par EPVOM est généralement réalisée en présence d'un catalyseur, ou en utilisant un masque diélectrique (avec ou sans catalyseur). Dans notre cas, la croissance est réalisée sans catalyseur et sans masque diélectrique. Nous parlons alors de croissance spontanée ou auto-assemblée. Dans cette partie, les différentes étapes menant à l'élaboration spontanée de µFs seront présentées, puis détaillées afin de mettre en lumière les paramètres clés favorisant la croissance verticale. Enfin, la polarité sera observée par MEB et confirmée par attaque chimique KOH.

II.1. Introduction : Etapes de croissance

Les croissances de µFs de GaN ont toutes été réalisées sur des substrats de saphir. Le processus d'élaboration des µFs développé avant le début de cette thèse comporte 4 étapes:

1 - La première étape consiste en un traitement de surface du substrat saphir, avec d'une part un **recuit** à 1000°C et 50 mbars sous H_2 durant 5 minutes, et d'autre part une **nitruration** de la surface sous ammoniaque (2L), à haute température (1100°C) et à 500 mbars, sous H_2/N_2 durant 2 minutes.

2 - La deuxième étape est la **nucléation** d'îlots de GaN: elle s'effectue à 1000°C et 500 mbars sous H_2/N_2 (3/2) pendant 2 min. Les valeurs de flux utilisées pour le TMGa et le NH_3 sont respectivement 3,4 sccm et 100 sccm ce qui donne, d'après les Eq. 3 et Eq. 5, un ratio molaire V/III égal à 318.

3 - La troisième étape assure la **croissance verticale** de µFs de GaN grâce à l'utilisation de Silane (SiH_4). Elle est réalisée à 1150 °C et à 500 mbars, sous H_2/N_2 (3/4), en gardant le même rapport V/III.

4 - Enfin, une section de GaN non intentionnellement dopé (nid) est réalisée à 1050 °C et 500 mbars, sous H_2/N_2 (3/4), en gardant toujours le même rapport V/III, dans le but **d'améliorer la morphologie** de surface des fils.

La Figure III-4 résume schématiquement ces différentes étapes. Nous précisons ici que les températures de croissance indiquées pour les différentes étapes (et par la suite) sont les températures de consigne (celles lues à partir du thermocouple).

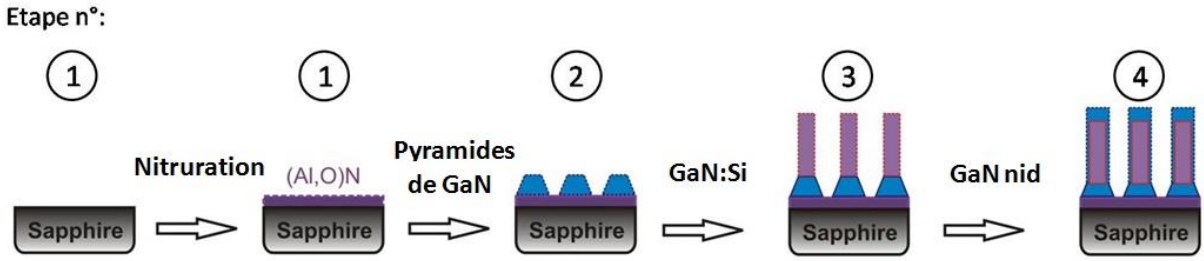


Figure III-4 : Représentation schématique des différentes étapes de croissance des µFs.

Ces paramètres de croissance seront dits comme "standards", pour la croissance spontanée de µFs de GaN sur substrat saphir.

Les Figure III-5-a et b présentent des images MEB de µFs obtenus après une croissance "standard". Dans ces conditions, le diamètre des µFs est compris entre 1 µm et 10 µm (médiane sur 55 µFs = 2.74 µm) alors que leurs hauteurs varient de 4 à 40 µm (médiane sur 55 µFs = 22.46 µm). La densité de µFs est relativement faible, de l'ordre de 2 à 8.10^6 µFs/cm^{-2} (0.02 à 0.08 µFs/µm^2). Il faut toutefois signaler que cette densité varie fortement (d'un ordre de grandeur, voire plus) en allant du bord vers le centre du substrat. L'origine de ce gradient n'est pas certaine mais peut être associée à la géométrie horizontale du réacteur ainsi qu'aux faibles débits de gaz vecteurs (pour des débits plus importants l'homogénéité augmente). Par conséquent, lorsque nous étudierons l'influence des paramètres de croissance nous comparerons les dimensions des µFs plutôt que leur densité.

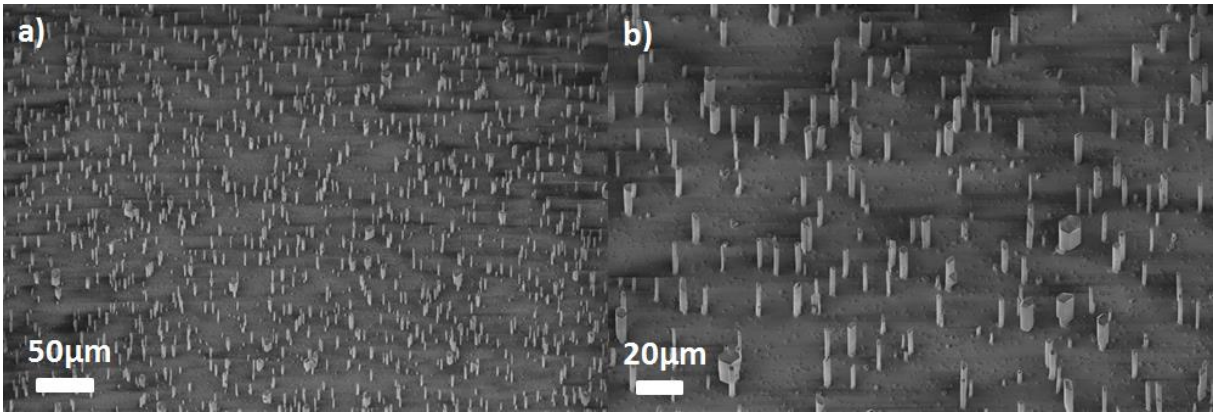


Figure III-5 : (a) et (b) Images MEB, inclinées de 25°, de µFs obtenus après une croissance "standard" (30' GaN:Si / 30' GaN nid).

II.2. Préparation de surface du substrat saphir

Avant de démarrer la croissance de GaN proprement dite, la surface du substrat saphir est préparée en deux étapes:

1.Recuit : Le recuit, réalisé pendant 5 minutes à 1000°C et 50 mbars sous H_2 permet de nettoyer la surface du saphir en éliminant les possibles contaminations. Les Figure III-6-a et b présentent des mesures AFM effectuées avant et après recuit, respectivement. Nous observons un changement de la morphologie de la surface. En effet, même si les terrasses à la surface du saphir sont toujours visibles après recuit, leurs bords sont moins définis. Par ailleurs, la rugosité RMS (de l'anglais, "Root Mean Square") passe de 0.19 nm (avant recuit) à 0.12 nm (après recuit). Nous pouvons également noter la disparition des points blancs après recuit ce qui atteste de l'effet nettoyant de cette étape.

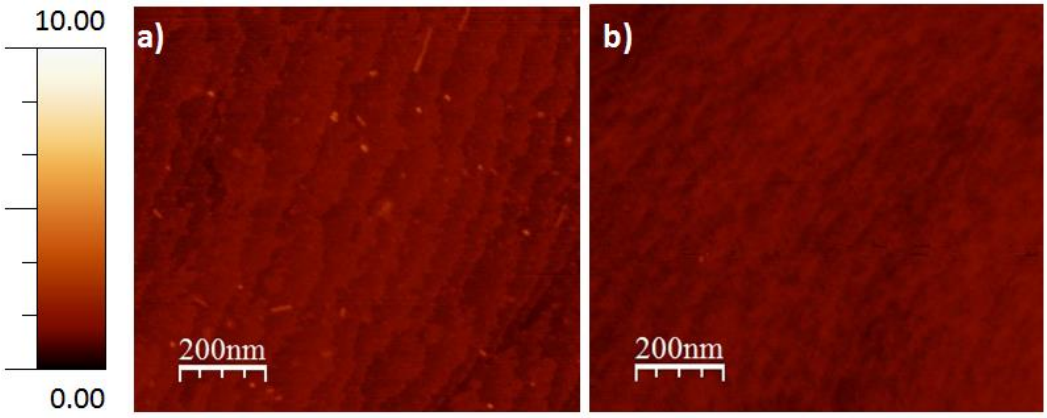


Figure III-6 : Images AFM de la surface du saphir (a) avant et (b) après recuit.

2.Nitruration : La deuxième étape de préparation du substrat est la nitruration de sa surface, qui est en fait un second recuit, mais cette fois effectué sous NH_3 et à plus haute température et pression (1100 °C et 500 mbars sous H_2/N_2, avec un rapport de flux de 1). Durant cette étape, une fine couche d'AlN ou d'(Al,O)N est formée à la surface du substrat, comme reportée préalablement dans la littérature.[158,159,160,161] A la différence d'une interface GaN/Al_2O_3, où aucun atome n'est partagé par chacune des espèces à l'interface, la formation d'une structure de type $GaN/AlN/Al_2O_3$, avec un atome de chaque espèce partagé à chaque interface, résulterait en des couches de GaN épitaxiées sur saphir de meilleure qualité cristalline.[159] Aussi, il a été montré que la polarité de la couche d'AlN dépend fortement de la température de nitruration du substrat saphir.[161]

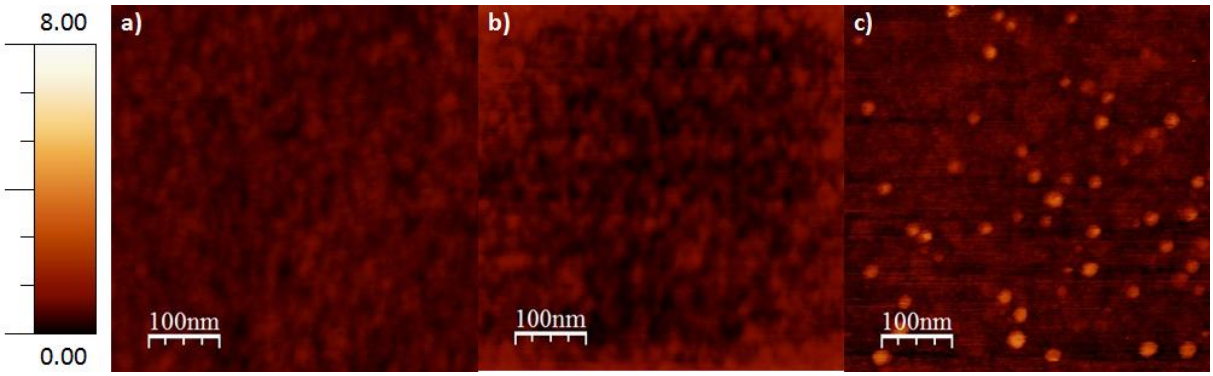


Figure II-7: Mesures AFM de la surface du saphir (a) après 2 min de nitruration (b) 7 min et (c) 30 min.

Les Figure II-7-a, b et c présentent des mesures AFM effectuées pour différents temps de nitruration : 2 min, 7 min et 30 min. Après 2 min de nitruration (temps de "nitruration standard"), la surface a fortement changée, et les terrasses clairement visibles avant la nitruration ont maintenant complètement disparu. La surface est désormais constituée de creux et de bosses de 2 à 5 Å de profondeur/hauteur et de 10 à 20 nm de diamètre. La rugosité RMS reste équivalente (0.12 nm) après la nitruration. Si la durée de la nitruration est augmentée à 7 min, la rugosité ne varie pas de façon significative (0.15 nm) et les creux/îlots sont toujours observables. En revanche, après 30 min de nitruration la morphologie de la surface change drastiquement. Outre l'augmentation de la rugosité à 0.53 nm, nous observons désormais des îlots (environ $2x10^{10}$ cm^{-2}) atteignant 2 à 5 nm de haut et 10 à 25 nm de diamètre.

Il est maintenant important de déterminer quel va être l'effet de cette étape de nitruration sur la formation des îlots de GaN, qui seront utilisés par la suite comme des sites de nucléation pour les µFs (et qu'il ne faut pas confondre avec les îlots formés après une nitruration de 30 min).

II.3. Nucléation des îlots de GaN : germes

La nucléation d'îlots de GaN, réalisée à 1000°C et 500 mbars sous un mélange de H_2/N_2 (3/2) pendant 2 min et avec un rapport de 318, a été étudiée sur différentes couches de nitrurations, pour lesquelles le seul paramètre à avoir été modifié est le temps de nitruration, à savoir: 0, 2 et 30 min.

Les Figure III-8-a, b et c montrent des îlots de GaN obtenus après 2 min de nucléation, respectivement sans nitruration (a), avec 2 min de nitruration (b) et avec 30 min de nitruration (c). Nous observons clairement une différence au niveau des dimensions, de la morphologie et

de la densité des îlots obtenus. Premièrement, une densité d'îlots de GaN de 0.005 îlots/µm² est observée sans nitruration, alors que cette densité passe à 0.55 îlots/µm² après 2 min de nitruration, puis à 6.5 îlots/µm² après 30 min de nitruration. Ainsi, comme les images AFM le laissaient entendre, la nitruration a pour conséquence d'augmenter le nombre de creux/îlots dans le substrat saphir, qui semblent constituer des sites préférentiels pour la nucléation d'îlots de GaN. Deuxièmement, nous remarquons que les îlots GaN nucléés après 2 ou 30 minutes de nitruration présentent des facettes latérales et supérieures bien définies (voir l'insert dans les Figure III-8-b et c), ce qui n'est pas le cas lorsqu'aucune nitruration n'est effectuée (Figure III-8-a). Enfin, il y a une différence dans la taille des îlots selon le temps de nitruration: les dimensions des îlots sont nettement supérieures sans étape de nitruration (au dessus- du micromètre), alors qu'elles sont grandement réduites après nitruration (typiquement plusieurs centaines de nanomètres). Par ailleurs, nous observons que pour 30 min de nitruration l'augmentation de la densité d'îlots nucléés est principalement associée à la nucléation d'îlots de très faibles dimensions (de 5 à 100 nm de diamètre), certainement liés aux creux/îlots observés précédemment en AFM.

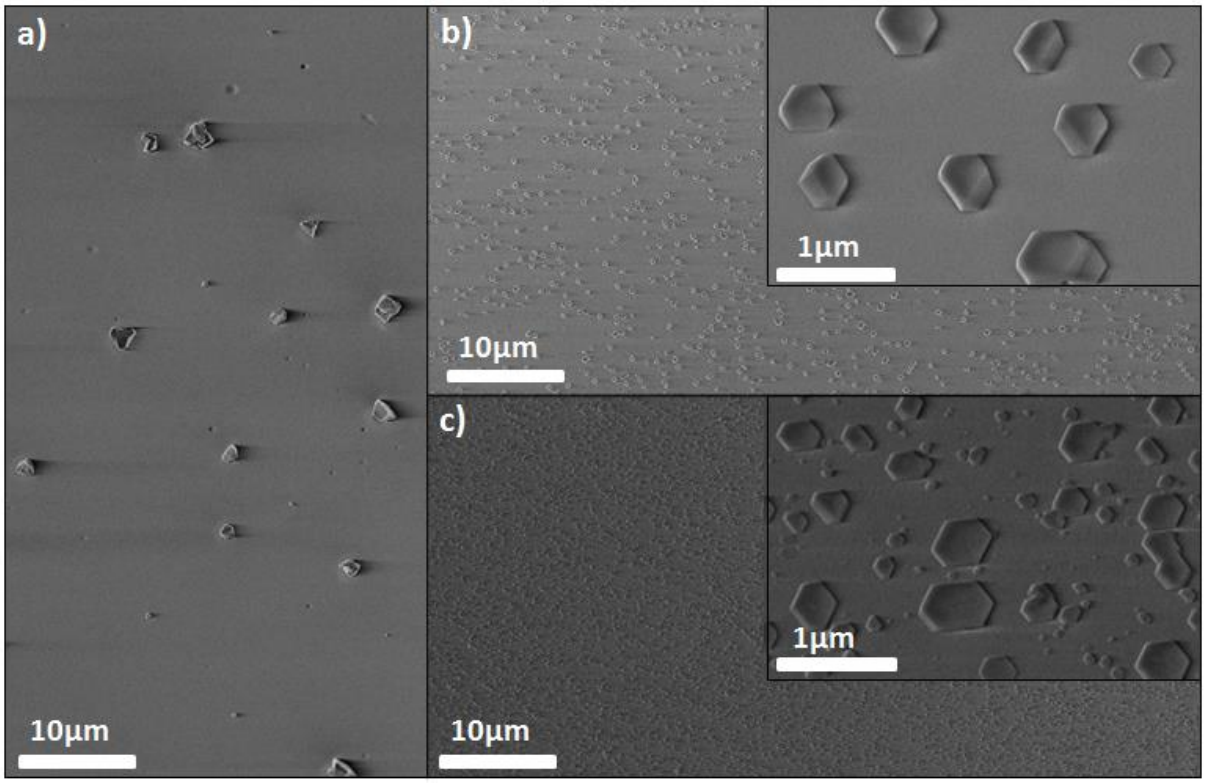


Figure III-8 : Images MEB d'îlots de GaN obtenus après 2 min de nucléation (a) sans, et avec (b) 2 min et (c) 30 min de nitruration.

De la même façon que la durée de l'étape de nitruration a une influence sur la formation d'îlots de GaN, la durée de cette étape de nucléation peut induire des modifications

importantes sur leurs propriétés. Ainsi, nous avons étudiés des îlots de GaN obtenus pour un temps de nucléation de 30 s et 2 min et ce, pour des couches de 2 min de nitruration et des conditions de nucléation fixées (1000 °C, 500 mbars, H_2/N_2=3/2, V/III=318, TMGa = 3.4sccm et NH_3 = 100 sccm). Les Figure III-9-a et b présentent des images MEB de ces échantillons. Dans les deux cas, la surface est couverte d'îlots hexagonaux qui présentent des facettes cristallographiques et qui sont orientés par rapport aux axes cristallographiques du substrat. S'agissant des dimensions des îlots, après 30 s de nucléation (Figure III-9-a), la hauteur des îlots est comprise entre 25 et 150 nm (médiane sur 20 îlots = 129 nm) et le diamètre entre 200 et 400 nm (médiane sur 30 îlots = 347 nm). Après 2 min de nucléation (Figure III-9-b) la hauteur des îlots est du même ordre de grandeur, comprise entre 25 et 205 nm (médiane sur 60 îlots = 140 nm), alors que le diamètre des îlots est bien supérieur, compris entre 200 et 800 nm (médiane sur 40 îlots = 435 nm). De plus, nous observons une plus grande densité d'îlots nucléés après 2 min de nucléation : 0.55 îlots/µm² contre 0.25 îlots/µm² pour 30 s. Enfin, les flèches rouges indiquent la coalescence (ou future coalescence) entre deux îlots (ou plus), ce qui pourra être une source de formation de défauts structuraux, comme observé lors de la coalescence de grains dans des couches de GaN.

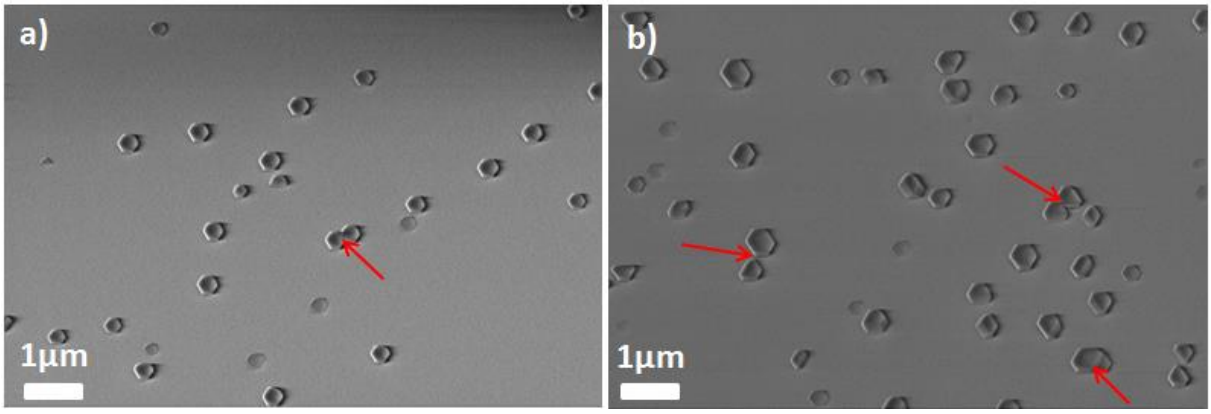


Figure III-9 : Images MEB d'îlots de GaN obtenus après (a) 30 s et (b) 2 min de nucléation. Les flèches rouges pointent deux îlots qui ont coalescé ou vont le faire.

La large distribution en taille, la forme des îlots ainsi que leur coalescence permettent d'expliquer les différences observées dans les dimensions des µFs élaborés. Les Figure III-10-a et b présentent des images MEB de la même croissance de µFs, respectivement obtenue pour une phase de nucléation de 30 secondes et 2 minutes. A première vue, la morphologie et les dimensions des µFs semblent similaires; cependant, la statistique réalisée montre que ce n'est pas le cas. Pour 30 secondes de nucléation, puis 60 minutes de croissance (30' GaN:Si / 30' GaN nid), la hauteur des µFs est comprise entre 4 et 25 µm (médiane sur 40 µFs = 16.38 µm) et leur diamètre est compris entre 750 nm et 6 µm (médiane sur 40 µFs = 1.98 µm); alors

que pour 2 minutes de nucléation, puis 60 minutes de croissance, la hauteur des µFs crûs est comprise entre 4 et 40 µm (médiane sur 55 µFs = 22.46 µm) et le diamètre est compris entre 1 et 10 µm (médiane sur 55 µFs = 2.74 µm). Ainsi, après 60 minutes de croissance les dimensions des µFs obtenus pour une étape de nucléation de 30 secondes et 2 minutes ne sont pas identiques mais le rapport d'aspect médian l'est (≈ 8).

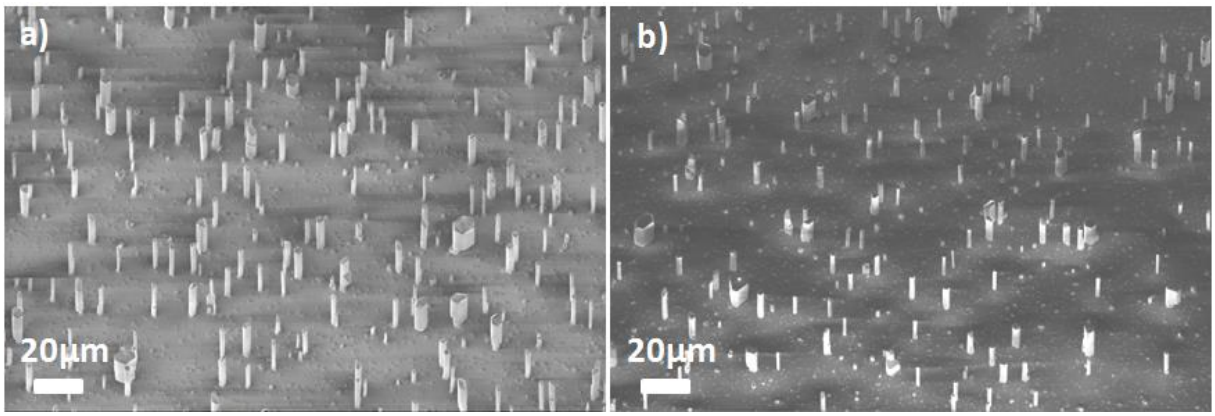


Figure III-10 : Images MEB, inclinées de 25°, de µFs obtenus pour une étape de nucléation de (a) 30 s et (b) 2 min (croissance standard).

Enfin, la densité de µFs observée semble inférieure pour une étape de nucléation de 30 s. Cependant, nous ne pouvons pas être affirmatifs quant à cette relation univoque[viii] entre la densité d'îlots et la densité finale de µFs, étant donné qu'un nombre important d'îlots ne donne pas naissance à des µFs, comme le montre la Figure III-10.

II.4. L'injection de silane : croissance de structures verticales.

L'injection de silane durant la croissance est un paramètre primordial pour l'élaboration de µFs auto-assemblés de GaN. La Figure III-11 montre des images MEB de croissances de µFs pour différents rapports de temps entre la croissance de la partie dopée et celle de la partie non intentionnellement dopée : (a) 30 min GaN:Si + 30 min GaN nid, (b) 15 min GaN:Si + 45 min GaN nid, (c) 5 min GaN:Si + 55 min GaN nid et (d) 60 min GaN nid. Lorsque le temps de croissance de la partie dopée diminue jusqu'à être nul (pour un même temps de croissance total), nous observons :

[viii] Pour rappel, l'étape de nucléation est suivie d'une croissance dopée silane, réalisée à 1150°C. Ainsi la rampe de température peut entrainer la désorption d'îlots de plus petites tailles et par conséquent une diminution de la densité des µFs obtenus.

- Une diminution de la hauteur des µFs (facteur deux entre (a) et (b) et 6 entre (a) et (c)).
- Une diminution de la densité de µFs de (a) à (c) qui devient nulle pour une croissance non dopée (d).
- Une augmentation de la densité de MicroPilliers (µPs). Un µP est un µF qui présente un rapport d'aspect hauteur/diamètre proche de 1, ce qui sous-entend une croissance latérale plus importante.

Ces observations indiquent qu'avec la procédure développée au CRHEA, l'injection de silane est une condition nécessaire pour assurer la croissance auto-organisée de fils.

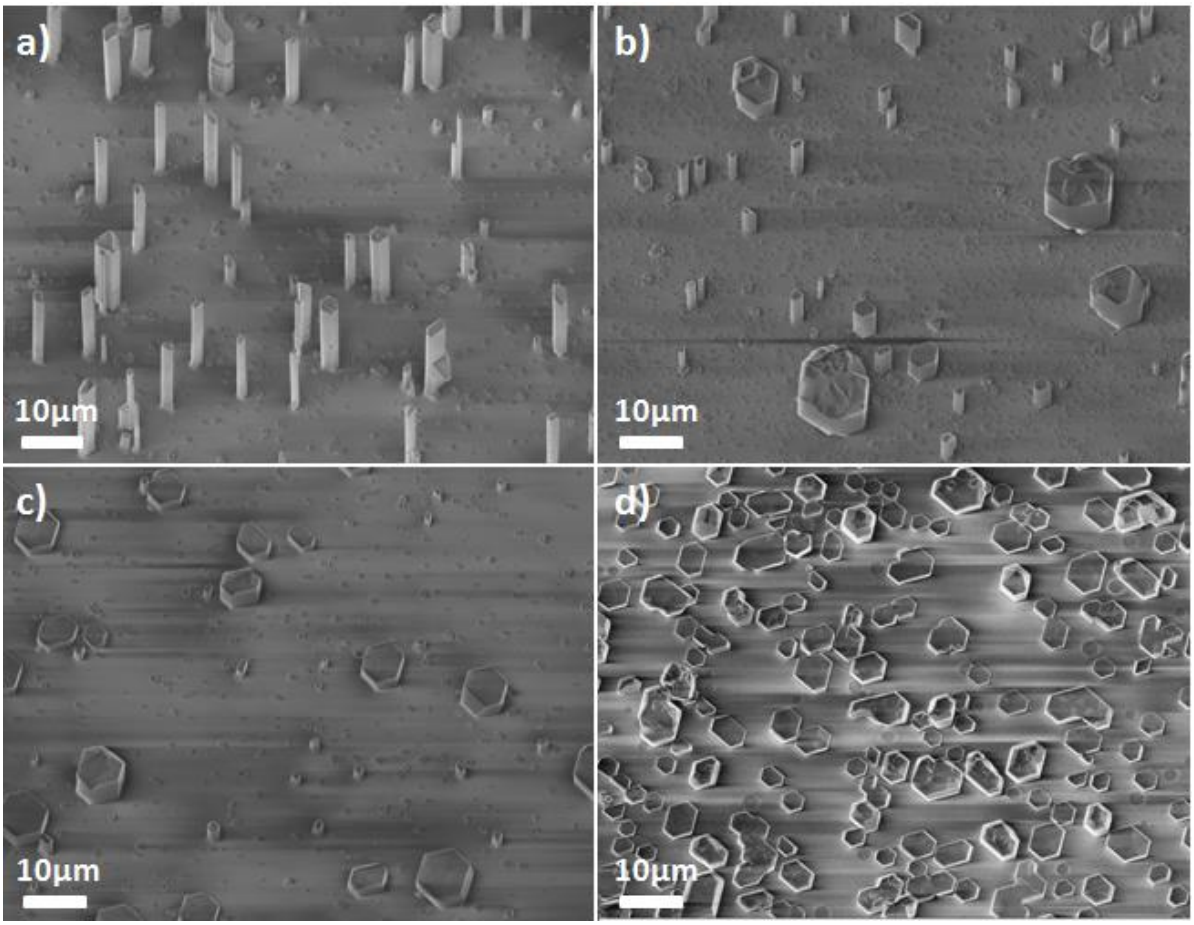


Figure III-11 : Images MEB, inclinées de 25°, de µFs obtenus après des croissances où le rapport entre zone dopée et non dopée change : (a) 30 min GaN:Si + 30 min GaN nid (croissance standard), (b) 15 min GaN:Si + 45 min GaN nid, (c) 5 min GaN:Si + 55 min GaN nid, (d) 60 min GaN nid.

Par ailleurs, l'utilisation de silane pour favoriser la croissance verticale n'est pas nouvelle, puisqu'elle a déjà été reportée dans la littérature des couches minces de GaN avant l'année 2000.[162] Son utilisation a été reportée plus récemment,[147,163] entre autre par le CRHEA,[164] pour forcer la croissance verticale de fils.

II.5. Croissance de GaN non-dopé: formation d'une coquille

Après l'étape de nucléation (2 minutes), une rampe de température est effectuée jusqu'à 1150 °C, température à laquelle le silane est injecté dans le réacteur conjointement avec le TMGa et le NH_3 (30 minutes). La croissance de GaN dopé silane, dont les effets sur la croissance verticale viennent d'être mis en évidence, est suivie d'une étape de croissance de GaN non intentionnellement dopée (nid) à 1050 °C (30 minutes). Les Figure II-12-a, b, c et d présentent des images MEB de µFs à différents instants t du processus global de croissance du µF (la croissance de la coquille démarre à t= 32 min) : (a) t = 32 min (2 min de nucléation + 30 min GaN:Si), (b) t = 33 min (2 min de nucléation + 30 min GaN:Si + 1 min GaN nid), (c) t = 42 min (2 min de nucléation + 30 min GaN:Si + 10 min GaN nid) et (d) t = 62 min (2 min de nucléation + 30 min GaN:Si + 30 min GaN nid). A noter que les temps de croissance indiqués ne prennent pas en compte les temps nécessaires pour effectuer les différentes rampes en température.

Après 30 min de croissance dopée silane (t= 32 min), le diamètre des µFs est compris entre 800 nm et 6 µm (médiane sur 50 µFs = 2.01µm) et leur hauteur entre 4 et 25 µm (médiane sur 50 µFs = 12.55 µm). Cependant, les µFs obtenus ne possèdent pas une bonne morphologie de surface ; leurs dimensions sont irrégulières le long de l'axe c et les facettes latérales, de type {10-10}, sont rugueuses. Par ailleurs, l'insert de la Figure II-12-a montre la facette supérieure d'un µF après 30 min de croissance GaN dopée silane. Nous remarquons une différence de rugosité entre deux régions, ainsi qu'une différence de hauteur (difficile à apprécier sur cette image). Nous montrerons par la suite que cette différence de morphologie est reliée à une différence de polarité au sein des µFs de GaN.

A t = 33 min, nous observons une croissance verticale et latérale au sommet des µFs et ce, sur toutes les facettes de la partie dopée silane, comme si un « champignon » s'était formé au sommet des µFs. Cette croissance se produit préférentiellement sur les µFs les plus hauts.

A t = 42 min, la croissance sur toutes les facettes de la partie dopée silane se poursuit : la croissance en "champignon" se propage le long des fils, permettant ainsi de lisser les facettes {10-10} et d'améliorer la régularité des µFs. Enfin, à t = 60 min la morphologie des µFs est grandement améliorée, avec des sections homogènes le long de toute la hauteur. La majeure partie des µFs présente des diamètres homogènes à section hexagonales. Ainsi, le

diamètre des µFs est compris entre 1 µm et 10 µm (médiane sur 55 µFs = 2.74µm) et leur hauteur entre 4 et 40µm (médiane sur 55 µFs = 22.46µm).

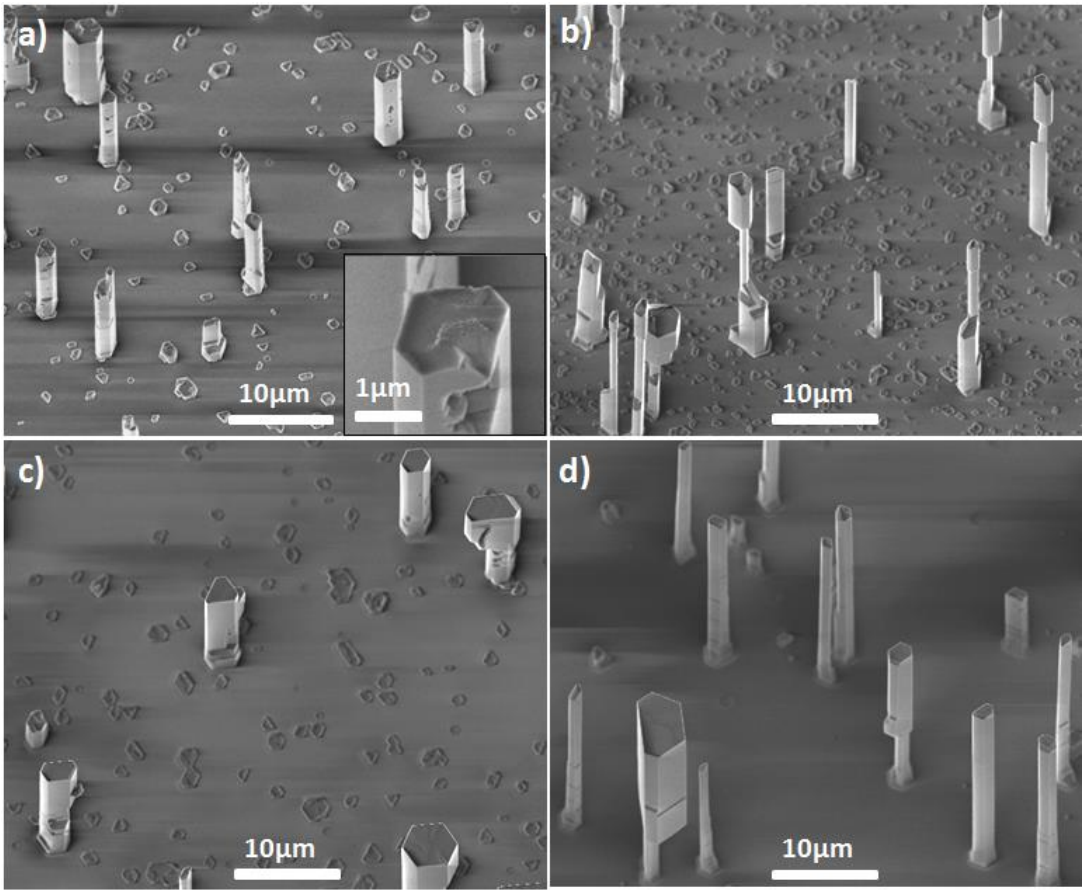


Figure II-12 : Images MEB, inclinées de 25°, de µFs obtenus à différents instants t de la croissance : (a) t = 32 min (2 min de nucléation + 30 min de croissance dopée), (b) t = 33 min (2 min de nucléation + 30 min de croissance dopée + 1 minute de croissance nid), (c) t = 42 min (2 min de nucléation + 30 min de croissance dopée + 10 minute de croissance nid) et (d) t = 62 min (2 min de nucléation + 30 min de croissance dopée + 30 minute de croissance nid).

Afin d'avoir une meilleure vision du processus complet de croissance, et d'après les observations MEB effectuées précédemment, nous avons représenté schématiquement à la Figure II-13 les différents stades de la croissance de µF auto-assemblés. En (a), des îlots de GaN possédant des facettes latérales {10-10} et {1-101}, sont nucléés. Comme le montre le schéma en (a), la proportion de facettes {10-10} et {1-101} est variable au sein d'un îlot et entre différents îlots. En (b), l'apport de silane favorise grandement la croissance verticale au détriment de la morphologie. En (c) et (d), la croissance de GaN nid se poursuit verticalement, cependant, nous émettons l'hypothèse que la croissance se poursuit aussi latéralement et même vers le bas, le long des parois verticales. Ceci entraine alors la création d'une coquille de GaN nid autour du cœur fortement dopé Si. Cette hypothèse permettrait ainsi de justifier

une amélioration de la morphologie des µFs, ainsi qu'un lissage des facettes latérales lors des 30 min de croissance non dopée.

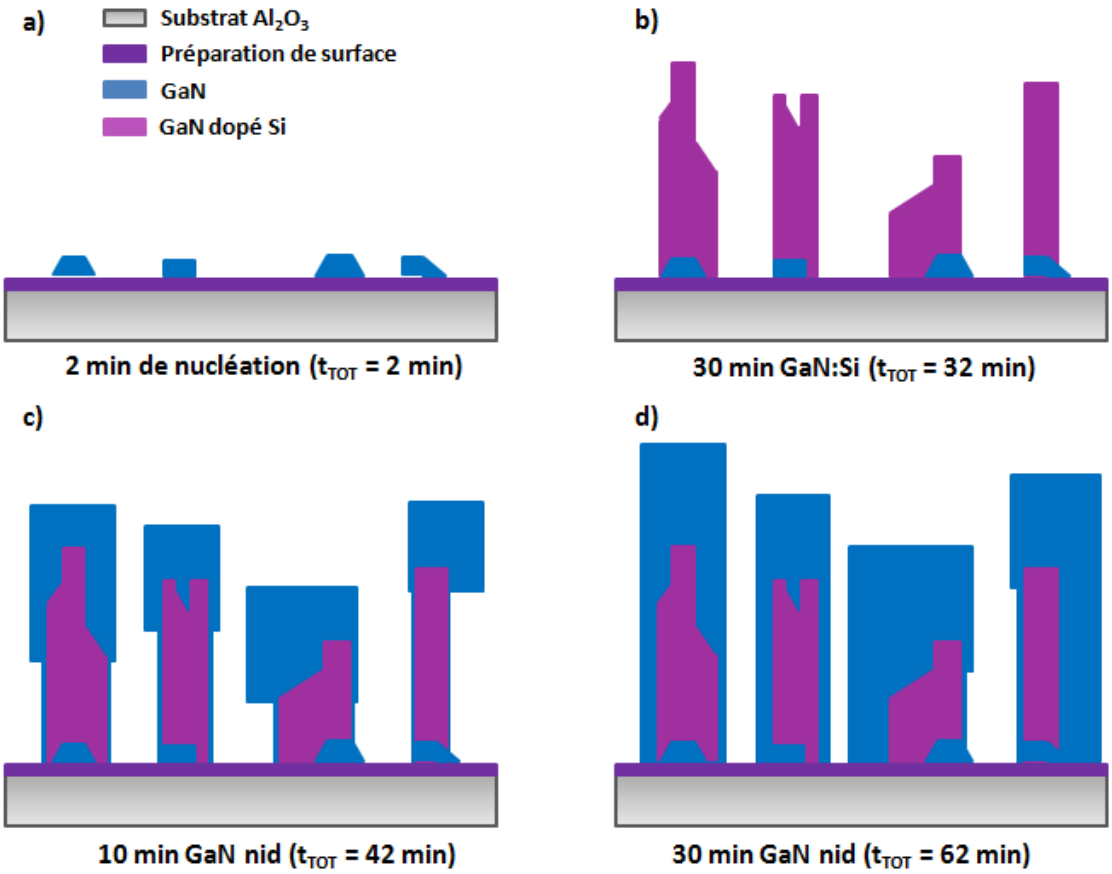


Figure II-13 : Représentation schématique de la croissance de µFs après (a) 2 min de nucléation, (b) 30 min de GaN dopé Si, (c) 10 min de GaN nid et (d) 30 min de GaN nid.

II.6. Influence du rapport V/III

Comme nous avons pu le voir dans la partie I de ce chapitre, le ratio V/III correspond au rapport entre le flux molaire d'atomes du groupe V et le flux molaire d'atomes du groupe III. Les Figure III-14-a et b présentent des images MEB acquises pour deux croissances effectuées avec un rapport de 318 (croissance standard) et 636, respectivement. A noter que le ratio V/III est fixé dès l'étape de nucléation et reste constant durant l'étape GaN:Si et GaN nid. La croissance effectuée pour un rapport de 636 présente des diamètres compris entre 2.5 µm et 13 µm (médiane sur 40 µFs = 4.52 µm) et des hauteurs comprises entre 4 et 26 µm (médiane sur 40 µFs = 18.23 µm). Ainsi, en comparaison avec la croissance standard effectuée avec un rapport de 318, le fait de multiplier par deux le rapport V/III entraine une diminution significative du rapport d'aspect médian, passant de 8.2 pour V/III = 318 à 4 pour V/III = 636, soit une diminution d'un facteur deux. L'utilisation d'un faible rapport V/III

permet donc de favoriser la croissance verticale. Notons que, dans tous les cas, ces rapports V/III sont bien plus faibles que ceux utilisés normalement lors des croissance de couches de GaN (V/III>1000).

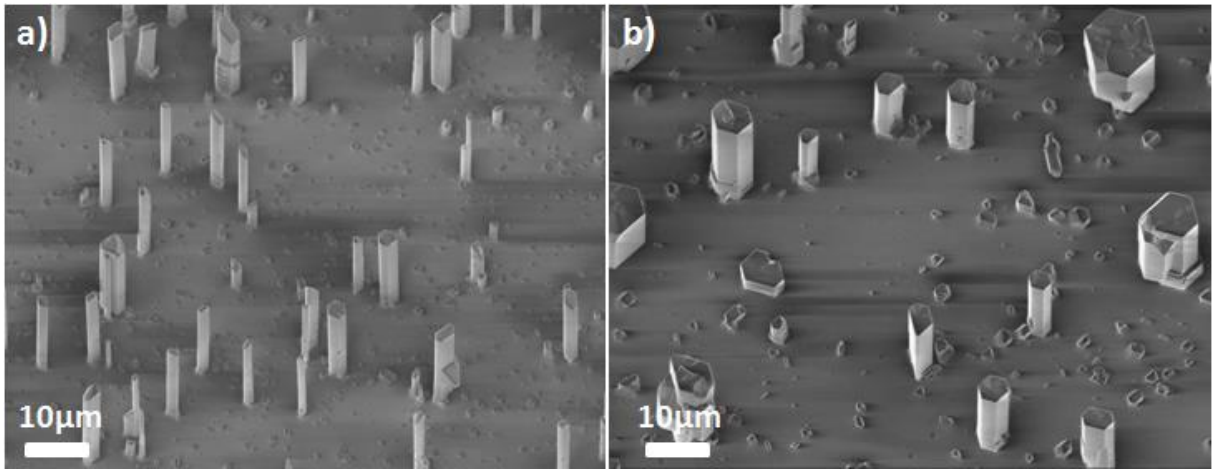


Figure III-14 : Images MEB, inclinées de 25°, de µFs obtenus pour un rapport V/III de (a) 318 et (b) 636.

II.7. Polarité

Nous avons vu précédemment (Chapitre I, Partie I.1.2) que la structure wurtzite du GaN est polaire, et que par conséquent, les deux directions **+c** et **–c**, respectivement associées aux surfaces (0001) et (000-1), ne sont pas équivalentes. De plus, il a été montré par le passé que la polarité des couches de GaN a une importance déterminante sur la qualité des structures réalisées,[12,13,14,15,16,17,18] que ce soit au niveau morphologique, structural, électronique ou encore optique. Il est donc intéressant d'étudier la polarité des µFs auto-assemblés réalisés.

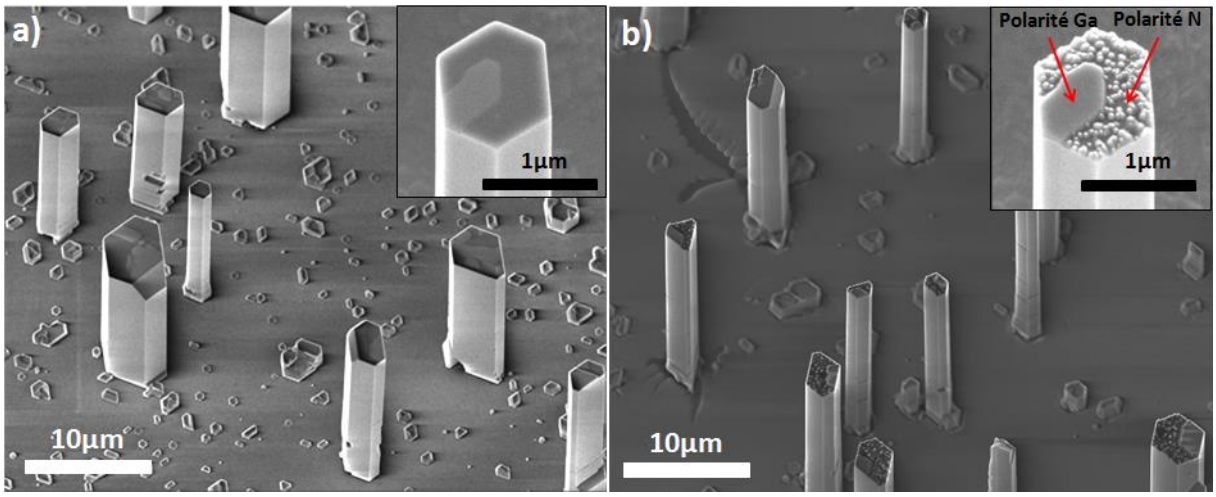


Figure III-15 : Images MEB, inclinées de 25°, de µFs obtenus pour une croissance standard (a) avant et (b) après attaque KOH. Les inserts montrent la facette supérieure {0001} du même µF (a) avant et (b) après attaque chimique par KOH.

La Figure III-15-a présente des µFs obtenus après une croissance "standard". Nous observons sur la facette supérieure {0001} de chacun des µFs une différence de contraste entre deux ou plusieurs régions. A plus fort grandissement, nous remarquons qu'une différence de hauteur est à l'origine de cette différence de contraste. Afin de déterminer l'origine de cette différence de hauteur, nous avons attaqué chimiquement nos échantillons avec une solution d'hydroxyde de potassium (KOH). En effet, il a été montré dans la littérature qu'une attaque chimique par KOH permet de graver de manière sélective les surfaces (000-1) de polarité N en laissant les surfaces (000+1) de polarité Ga intactes.[165,166] La Figure III-15-b présente donc des µFs obtenus pour la même croissance, après attaque KOH.

En comparant l'insert de la Figure III-15-a avec celui de la Figure III-15-b, nous pouvons clairement identifier les deux régions comme étant des domaines de polarité opposée. En observant un grand nombre de µFs, il nous est possible de constater que tous les µFs présentent, systématiquement, deux ou plusieurs domaines de polarité. La majeure partie de ces domaines sont reliés aux facettes verticales {10-10} (plan m), mais dans certains cas le domaine de polarité Ga peut être entouré d'un domaine de polarité N (nous n'avons jamais remarqué la situation réciproque).

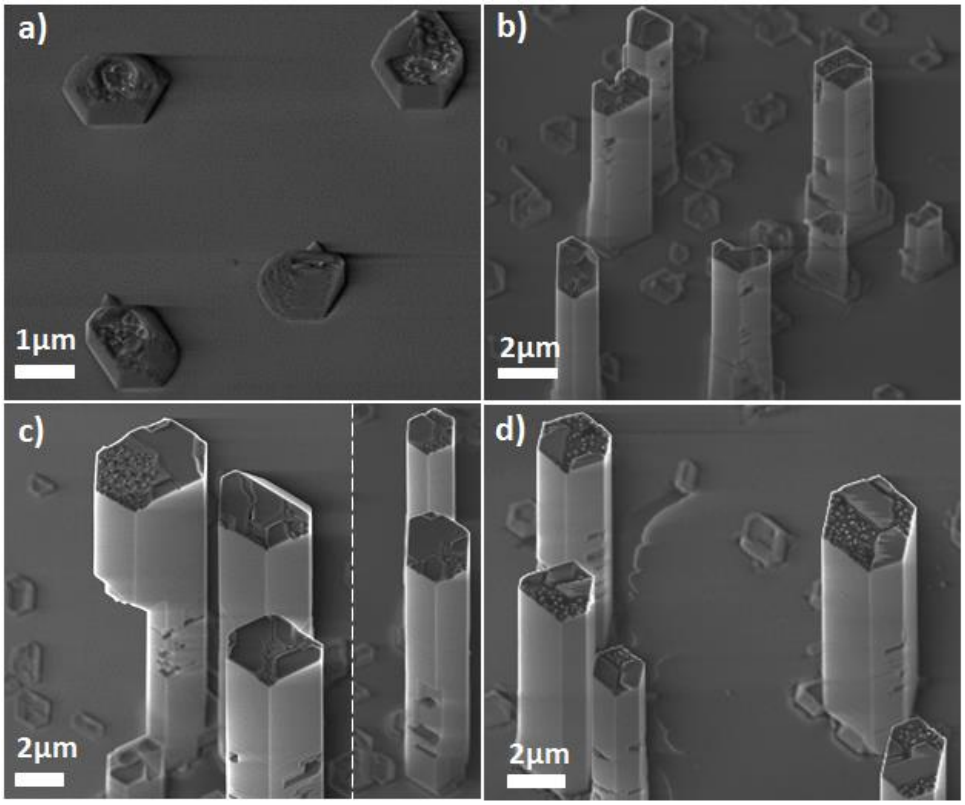


Figure III-16 : Images MEB, inclinées de 25°, de µFs après attaque KOH à différents instants t de la croissance (suivant la nomenclature introduite dans le texte principal) : (a) t = 2 min, (b) t = 32 min, (c) t = 42 min et (d) t = 62 min.

Les attaques chimiques à base de KOH ont été renouvelées pour des échantillons réalisés à différents instants t du processus de croissance. La Figure III-16 présente des images MEB respectivement obtenues à : (a) t = 2 min, (b) t = 32 min, (c) t = 42 min et (d) t = 62 min. Il est évident que les îlots de GaN ainsi que les µFs, indépendamment du temps de croissance, présentent des domaines de polarité différente.

Cette différence de polarité observée par MEB au sommet des µFs a été le point de départ d'une étude plus approfondie, consacrée aux propriétés structurales et optiques des différents domaines de polarité ainsi qu'à leur origine.

III. Caractérisation structurale (MET)

La caractérisation structurale des µFs de GaN a été menée principalement par microscopie électronique en transmission (MET), c'est pourquoi nous rappellerons d'abord son principe de fonctionnement et les techniques utilisées, en MET, pour étudier la polarité d'un matériau wurtzite ainsi que les défauts structuraux observés plus couramment dans du GaN. Par la suite, les problèmes liés à la préparation des échantillons pour une observation en MET, en particulier lorsque des µFs veulent être caractérisés, ainsi que la technique de préparation choisie seront expliqués et détaillés. Enfin, la relation d'épitaxie entre les µFs et le substrat, la polarité au sein de nos µFs ou encore le type de défauts observés et leur propagation seront étudiés à partir des techniques précédemment introduites.

III.1. Microscopie électronique en transmission (MET)[ix]

La MET est une technique employée pour la caractérisation structurale de tout type de matériaux, comme par exemple les échantillons biologiques, les métaux et bien évidemment les matériaux semi-conducteurs, qu'ils soient en forme de matériau massif ou en forme de nanoparticules. Le principe de la MET est de repousser la limite de résolution imposée par la "grande" longueur d'onde de la lumière visible (380 à 765 nm) des techniques de microscopie optique "classiques". En effet, la résolution spatiale Δl (capacité à distinguer une distance minimale entre deux points) dépend directement de la longueur d'onde d'illumination λ, de l'indice de réfraction n et du demi-angle du cône de lumière accessible α :

$$\Delta l = \frac{\lambda}{2n.\sin\alpha}$$

[ix] L'acronyme MET sera par la suite associé au terme de Microscopie Electronique en Transmission, mais aussi au "Microscope" Electronique en Transmission.

C’est lorsque Louis de Broglie établit la dualité onde-corpuscule qu'une porte vers de plus petites longueurs d’ondes s'ouvrit. En effet, à toute particule caractérisée par une masse **m** et une vitesse **v**, est associée une onde dont la longueur d’onde λ dépend de ces deux grandeurs : $\lambda = h/mv$, avec h la constante de Planck. Il est alors possible d’obtenir de très petites longueurs d’onde à partir de faisceaux d’électrons accélérés. Dans le cadre de cette thèse, un MET JEOL 2010F opérant à une tension de 200 keV a été utilisé pour réaliser les caractérisations structurales. Dans ce cas, nous pouvons espérer atteindre une longueur d’onde de $2{,}71.10^{-3}$ nm, ce qui est comparable aux distances interatomiques dans la plupart des matériaux semiconducteurs (≈ 0,2 nm). Cependant, l’optique électronique employée dans un MET a des limitations liées aux aberrations géométriques et chromatiques. La résolution du MET JEOL 2010F atteint alors les 0,19 nm, tandis que pour des MET avec correcteurs d’aberrations la résolution obtenue est inférieure à l’Angstrom.

Le premier avantage d’un MET, par rapport à d’autres techniques de microscopie, est donc sa résolution ; cependant, c’est aussi un outil dans lequel nous pouvons faire de la diffraction électronique. La réalisation, localement, de ces expériences de diffraction permet alors d’obtenir des images dont le contraste est principalement lié à la "diffraction locale". Ceci permet, par exemple, de caractériser certains défauts structuraux, puisqu’ils ne diffractent pas tous de la même façon (nous pourrions dire, en faisant un parallélisme avec la photoluminescence, que les "règles de sélection" sont différentes). Il faut rappeler ici que comme son nom l’indique, la MET fonctionne lorsque le faisceau électronique passe à travers l’échantillon, ce qui impose certaines restrictions au niveau de l’épaisseur totale de matériau : pour des échantillons semi-conducteurs, l’échantillon sera transparent au faisceau d’électrons en-dessous d'environ 200 nm d’épaisseur, tandis que pour la réalisation d’images en mode haute résolution, une épaisseur d’une dizaine de nanomètres sera nécessaire.

De nombreux livres, documents et articles scientifiques décrivent les différents systèmes d’instrumentation, les phénomènes d’interaction électron-matière ou encore les différents modes d’imagerie ou techniques d’analyse dans un MET.[167] Dans les sections qui suivent, nous nous intéresserons uniquement aux techniques utilisées lors de cette thèse qui permettent de : déterminer la polarité d’un matériau, déterminer le type de dislocation ou encore le type de faute d’empilement observée.

III.1.1. Etude de la polarité

La diffraction électronique en faisceau convergent, en anglais "Convergent Beam Electron Diffraction" (CBED), est une technique qui permet l'obtention de nombreuses informations, notamment, de déterminer la polarité d'un échantillon. La Figure II-17-b illustre comment dans ces conditions le cliché de diffraction devient un ensemble de disques circulaires, plutôt qu'un ensemble de points (cas de la MET conventionnelle où le faisceau d'électrons est parallèle, comme présenté sur la Figure II-17-a). Le contraste observé à l'intérieur de ces disques donne alors des informations sur l'épaisseur de l'échantillon, la cristallographie, les déformations et la polarité du cristal. A noter que dans le MET JEOL 2010F utilisé, nous avons une rotation de 180° entre le cliché de diffraction et l'image, qu'il faudra prendre en compte lorsque nous donnerons la polarité absolue d'un échantillon (c'est-à-dire, le sens de l'axe **c**).

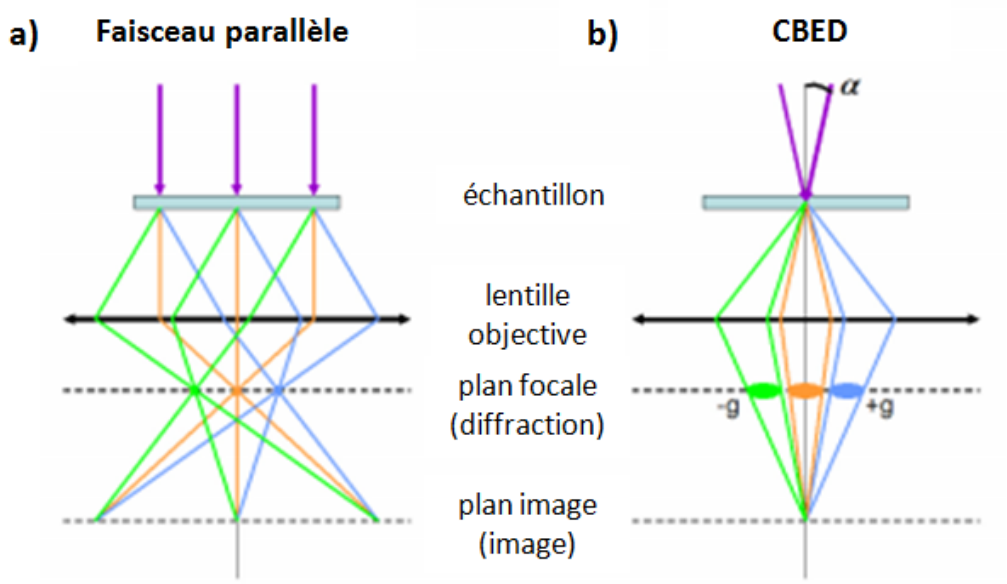


Figure II-17 : (a) Schéma de la MET en faisceau parallèle. (b) Schéma de la MET en faisceau convergent et formation de clichés CBED dans le plan focal de la lentille objectif.

Dans le cas du GaN structure wurtzite, l'orientation la plus favorable pour la mesure des clichés CBED est l'axe de zone [10-10], qui est illustré sur la Figure II-18. Nous sommes en axe de zone lorsque la direction du faisceau d'électrons est perpendiculaire à un plan du réseau cristallin (le plan (10-10) sur la Figure II-18). Dans ce cas aucun des plans cristallins n'est en position de Bragg, ce qui signifie qu'une seul famille de plans $\mathbf{g_{hkil}}$ diffracte.

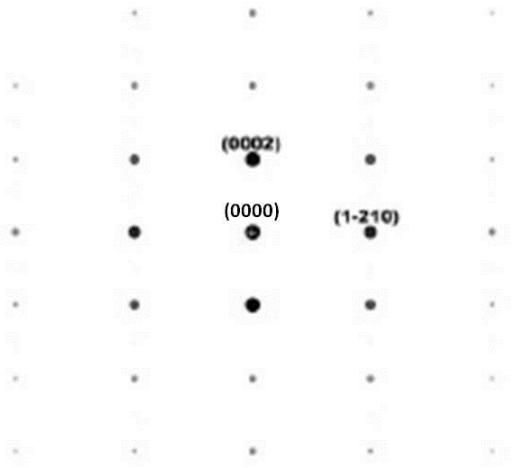


Figure II-18 : Cliché de diffraction du GaN selon l'axe de zone <10-10>. Les faisceaux diffractés (g_{hkil}) g = 0002 et g = 000-2 ainsi que les g = 11-20 et g = -1-120 sont équivalents en intensité.

La Figure II-19-b montre des clichés CBED simulés par l'intermédiaire du logiciel JEMS ;[168] nous observons une différence de contraste entre l'intérieur des disques (0002) et (000-2) qui permet de les différencier. En comparant les clichés CBED obtenus expérimentalement avec des clichés CBED simulés, il est possible de déterminer la polarité absolue de notre cristal. Afin de faciliter cette détermination, il est préférable d'avoir un échantillon d'une épaisseur h ≥ 40 nm qui, comme illustré dans la Figure II-19-b, permette d'avoir un contraste suffisant entre les disques (0002) et (000-2).

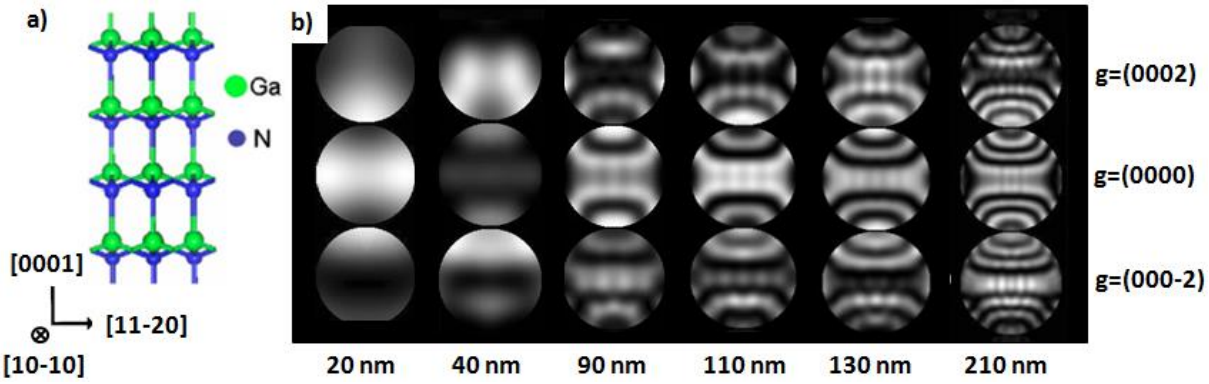


Figure II-19 : (a) Structure atomique du GaN selon l'axe de zone [10-10], (b) Clichés CBED simulés pour différentes épaisseurs. Les disques montrent, de haut en bas : le faisceau (0002), le faisceau transmis (0000) et le faisceau (000-2). La tension d'accélération est de 200kV et les clichés sont réalisés dans l'axe de zone [10-10].

III.1.2. Etude des défauts

Dans un cristal, un défaut (dislocation, faute d'empilement…) introduit un champ de déformation. La déformation du réseau cristallin engendre alors un changement dans les conditions de diffraction et, par conséquent, un changement dans le contraste de l'image.

Nous décrirons rapidement les techniques MET permettant d'imager ces champs de déformation ainsi que les conditions d'extinctions des dislocations et des fautes d'empilements.

III.1.2.1 Deux ondes et faisceau faible

Les techniques MET à deux ondes et faisceau faible permettent de n'avoir qu'une seule famille de plans diffractant à la fois et, par conséquent, d'étudier la nature cristallographique des défauts pour différentes conditions de Bragg. En conditions deux ondes l'échantillon est orienté en condition de Bragg pour une famille de plans $\mathbf{g_{hkil}}$ et le diaphragme objectif, qui est situé dans le plan de diffraction, nous permet de sélectionner le faisceau transmis (0000), afin d'obtenir une **image en champ clair** (Figure II-20-a). Puis en inclinant le faisceau incident, le faisceau diffracté $\mathbf{g_{hkil}}$ (g=0002 ou g=000-2 par exemple) est déplacé sur l'axe optique et est alors fortement excité. En gardant le diaphragme objectif à la même position, nous pouvons obtenir une **image en champ sombre** (Figure II-20-b) en conditions de deux ondes (Figure II-21-c).

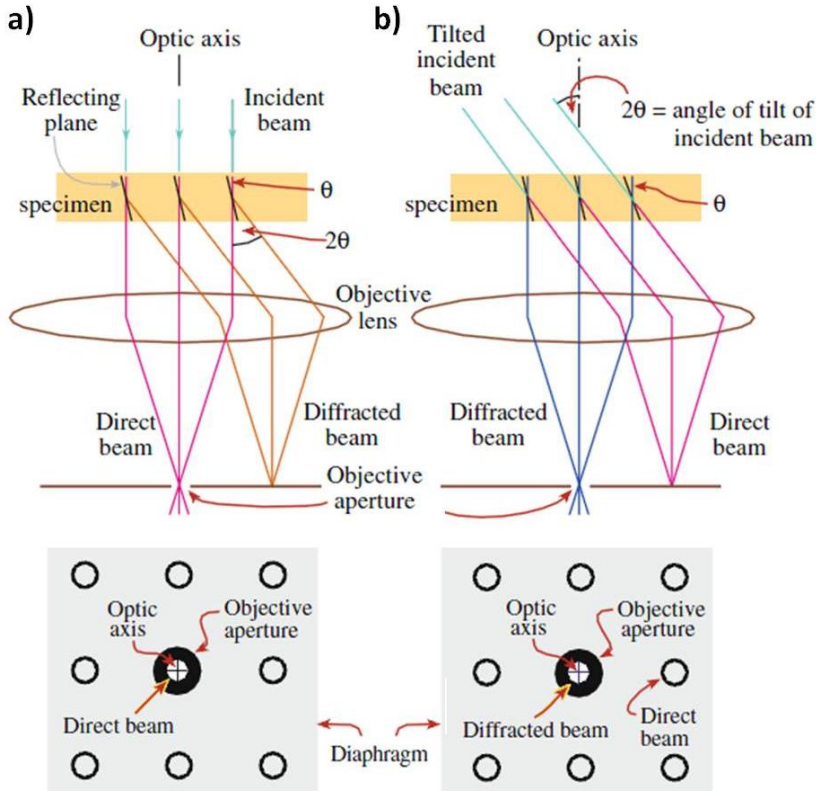


Figure II-20 : Chemins optiques montrant comment la lentille objectif et le diaphragme objectif sont utilisés pour produire (a) une image en champ clair formée en positionnant le diaphragme objectif sur le faisceau direct, et (b) une image en champ sombre où le faisceau incident est incliné de telle sorte que le faisceau diffracté soit positionné sur l'axe optique.[167]

En faisceau faible, le faisceau incident est incliné de telle façon que le faisceau diffracté $\mathbf{g_{hkil}}$ (g=0002 ou g=000-2 par exemple) soit positionné au centre de l'axe optique ; dans cette configuration, ce faisceau n'est plus fortement excité. En effet, c'est le faisceau diffracté $\mathbf{3g_{hkil}}$ (g=0006 ou g = 000-6) qui devient alors fortement excité. Toujours en gardant le diaphragme objectif à la même position, nous obtenons alors une **image en faisceau faible (**Figure II-21-b). En conditions de deux ondes et faisceau faible, les informations obtenues sont les mêmes, cependant l'intérêt du faisceau faible réside dans l'obtention d'un contraste plus fin, ce qui permet une meilleure caractérisation des défauts. A noter que l'acquisition d'image en faisceau faible n'est pas toujours réalisable, notamment lorsque l'échantillon est courbé.

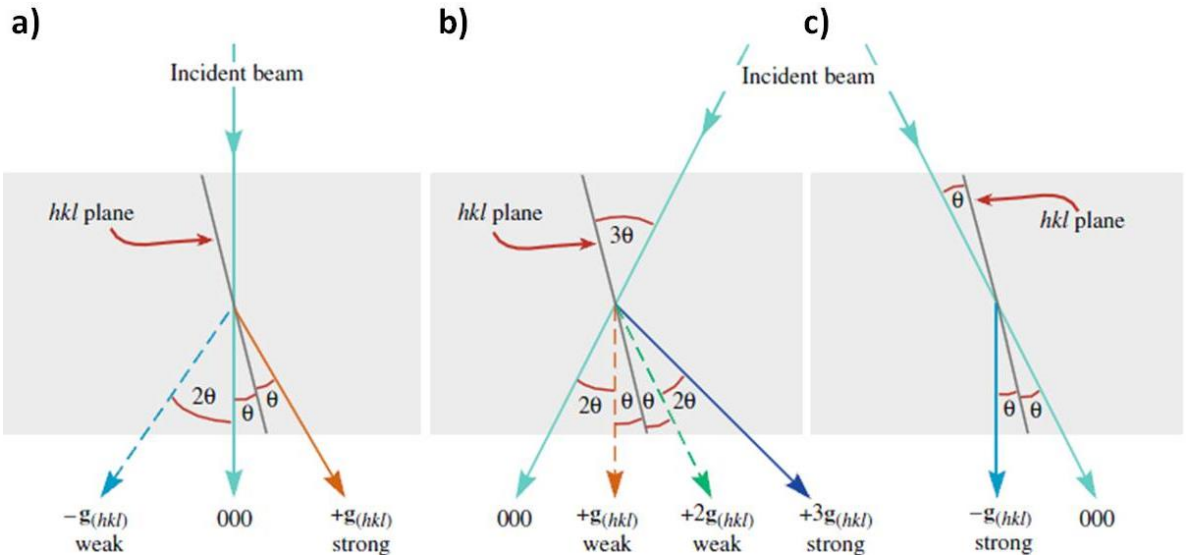


Figure II-21 : (a) Conditions "standards" de deux ondes, ce qui implique que la tache 000 et le faisceau diffracté par les plans (hkl) soient brillants, puisque les plans hkl sont exactement en condition de Bragg. (b) Lorsque le faisceau incident est incliné de 2θ, afin que le spot $+g_{hkl}$ soit placé sur l'axe optique, l'intensité de $+g_{hkl}$ diminue et c'est $+3g_{hkl}$ qui devient fortement excité. Nous sommes en condition de faisceau faible, de l'anglais Weak Beam. (c) Conditions de deux ondes en champ sombre pour obtenir un spot $-g_{hkl}$ fortement excité.[167]

III.1.2.2 Conditions d'extinctions

Afin de présenter les conditions d'extinction des dislocations et des fautes d'empilements, nous utiliserons les équations de Howie-Whelan[167] et, plus particulièrement, la formulation simplifiée de la dérivée de l'amplitude d'un faisceau diffracté $\mathbf{\Phi_g}$ par rapport à la distance parcourue dans l'échantillon :

$$\frac{d\Phi_g}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_g}\Phi_0 + 2\pi i s \Phi_g \qquad \textbf{Eq. 6}$$

avec $\mathbf{\Phi g}$ l'amplitude du faisceau diffracté, $\mathbf{\Phi_0}$ l'amplitude du faisceau transmis, $\mathbf{\xi_g}$une longueur caractéristique associée à chaque vecteur de diffraction **g** (encore appelée distance d'extinction) et **s** l'erreur d'excitation.

III.1.2.2.1 Dislocations

Une dislocation engendre un champ de déformation qui modifie les positions atomiques par rapport à celles d'un cristal parfait. Par définition, à tout atome déplacé d'une position **r** à une position **r'** est associé un vecteur déplacement **R**. En ajoutant le vecteur déplacement à Eq. 6, et en effectuant les changements de variables adéquats, nous obtenons une équation de Howie-Whelan modifiée prenant en compte la distorsion de la maille :

$$\frac{d\Phi_g}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_g}\Phi_0 + 2\pi i S_R \Phi_g \qquad \textbf{Eq. 7}$$

avec $S_R = \mathbf{s} + \mathbf{g}.\frac{\mathbf{dR}}{\mathbf{dz}}$

L'amplitude du faisceau diffracté dépend directement du champ de déplacement **R** engendré autour d'une dislocation (vis, coin ou mixte) qui, dans un solide isotrope, s'écrit:

$$\mathbf{R} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2\pi}}\left(\mathbf{b\phi} + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{4(1-\nu)}}\{\mathbf{b_e} + \mathbf{b}\times\mathbf{u}(\mathbf{2(1-2\nu)lnr} + \mathbf{cos2\phi})\}\right)$$

avec **R** exprimé en coordonnées polaires (***r*** et $\boldsymbol{\phi}$), **b** le vecteur de Burgers de la dislocation, $\mathbf{b_e}$ la composante coin de **b**, **u** le vecteur unité le long de la ligne de dislocation et **ν** le coefficient de Poisson du matériau.

Si nous considérons d'abord le cas des dislocations vis, nous avons $\mathbf{b_e}$ = 0 et **b** parallèle à **u**, donc $\mathbf{b}\times\mathbf{u} = \mathbf{0}$, ce qui donne :

$$\mathbf{R} = \frac{\mathbf{b\Phi}}{\mathbf{2\pi}}$$

Dans ce cas nous obtenons que **g.R** est proportionnel à **g.b**. C'est pour cette raison que la nature d'une dislocation est généralement donnée par rapport au contraste **g.b**.

Dans le cas d'une dislocation coin, nous avons $\mathbf{b} = \mathbf{b_e}$ et, par conséquent, **g.R** implique deux termes non nuls: **g.b** et $\mathbf{g}.\mathbf{b}\times\mathbf{u}$. Le dernier terme tire son origine de la courbure du plan de glissement engendrée par la présence d'une dislocation coin.

Nous pouvons ainsi définir le critère d'invisibilité, c'est-à-dire, le critère selon lequel une dislocation sera hors contraste dans une image, comme **g.b = 0**. Cependant, l'identification de **b** peut s'avérer plus complexe puisqu'une dislocation apparaît hors contraste dès que **g.b < 1/3** ; de la même façon, une dislocation peut être visible lorsque $\mathbf{g}.\mathbf{b}\times\mathbf{u}\neq\mathbf{0}$, même si **g.b = 0**.

De ce fait, et en sélectionnant un faisceau diffracté $\mathbf{g_{hkil}}$ donné, nous pourrons déterminer le vecteur de Burgers **b** d'une dislocation en fonction de son contraste (**g.b**) tel qu'observé en imagerie MET. Le Tableau II.2 récapitule les valeurs du produit scalaire **g.b** pour différents vecteurs **b** et **g**. Ainsi, en réalisant un champ sombre avec g = 11-20 et g = 0002 les dislocations **a** seront respectivement allumées et éteintes, tandis que les dislocations **c** seront éteintes et allumées et, finalement, les dislocations **a+c** seront toujours allumées, ce qui permet donc de caractériser le type de dislocations sans ambigüité.

g.b		b		
		a = 1/3<11-20>	c = <0001>	a+c = 1/3<11-23>
g	(11-20)	2	0	2
	(10-10)	1	0	1
	(0002)	0	2	2

Tableau II.2 : Critère d'extinction pour des dislocations de type a, c et a+c. Une dislocation est hors contraste si g.b=0, et visible si g.b≠0.

III.1.2.2.2 Fautes d'empilement

Comme pour les dislocations, la formation d'une faute d'empilement engendre une déformation de la maille. Les équations de Howie-Whelan exprimant l'amplitude d'un faisceau diffracté $\mathbf{\Phi_g}$ par rapport à la distance parcourue dans l'échantillon s'écrivent dans ce cas :

$$\frac{d\Phi_g}{dz}=\frac{\pi i}{\xi_g}\mathbf{\Phi_0}\mathbf{exp}(-\mathbf{2\pi ig}.\mathbf{R})+\mathbf{2}\pi i s\mathbf{\Phi}_g \qquad \textbf{Eq. 8}$$

L'Eq. 8 est la même que l'Eq. 6 en ajoutant un terme $\mathbf{2\pi ig}.\mathbf{R}$ à la phase de l'onde appelé **α**. Par conséquent, ces défauts planaires seront observables lorsque $\boldsymbol{\alpha}\neq\mathbf{0}$ et seront éteints lorsque **α = 0** ou **2π**. En sélectionnant un faisceau diffracté $\mathbf{g_{hkil}}$ par les plans (hkil), nous pourrons déterminer le vecteur **R** d'une faute d'empilement en fonction du contraste (**g.R**) observé en imagerie MET. Le Tableau II.3 donne les valeurs de **α** pour différents **R** et **g** relatifs aux fautes d'empilement basales (de l'anglais "basal stacking faults", BSFs). Les

différents types de BSFs, qui sont les seules fautes d'empilement que nous retrouverons dans les fils de cette thèse, ont été introduites dans le premier chapitre (Figure I-5).

Nous remarquons tout d'abord que la réalisation d'un champ sombre avec g = 11-20 ou g = 0002 ne permet pas de déterminer la nature de la BSF, alors qu'un champ sombre avec g = 10-10 permet de différencier les BSFs de type I1, I2 des BSFs de type E. Il sera possible de distinguer les BSFs de type I1 des BSFs de type I2 en haute résolution.

α		R		
		I1 : 1/6<20-23>	I2 : 1/3<10-10>	E : 1/2<0001>
g	(11-20)	2π : éteinte	2π : éteinte	0 : éteinte
	(10-10)	4π/3	4π/3	0 : éteinte
	(0002)	2π : éteinte	0 : éteinte	2π : éteinte

Tableau II.3 : Critère d'extinction pour des fautes d'empilement. Une faute d'empilement est hors contraste si α est un multiple de 2π, et visible si α ≠0.

III.2. Préparation d'une lame mince pour l'observation par MET

La préparation des échantillons est une étape primordiale de la MET. Le but étant d'obtenir une lame suffisamment mince pour qu'elle soit transparente au faisceau d'électrons (épaisseur inférieure à quelques centaines de nanomètres), sans pour autant introduire d'artefacts lors de la préparation (par exemple, de nouveaux défauts). Il existe plusieurs techniques pour la préparation d'échantillons MET : un site internet récapitule toutes ces techniques.[169]

III.2.1. Problématique de la préparation classique dans le cas des µFs

La préparation d'échantillons pour l'observation par MET se fait généralement par polissage mécanique, suivi d'un amincissement ionique. Cette méthode de préparation, utilisée pour des couches minces de GaN sur substrat saphir par exemple, n'est pas adaptée pour les échantillons de types µFs décrits précédemment dans ce chapitre (voir Figure III-11, Figure II-12, Figure III-14). Ceci est principalement dû à la faible densité des fils élaborés par

EPVOM (Partie II, Chapitre II) et donc, à une faible probabilité de retrouver un de ces µFs dans la zone d'intérêt après amincissement.

Une technique plus simple, notamment utilisée pour l'observation MET de NFs, consiste à gratter ces NFs, afin de les décoller du substrat initial, puis de les déposer sur une grille de carbone transparente au faisceau d'électrons. Néanmoins cette technique ne peut s'appliquer dans notre cas. En effet, nos µFs présentent des diamètres trop élevés pour être directement observés en MET. Par ailleurs, un des objectifs de cette thèse est de comprendre les mécanismes de croissance des µFs et, dans ce sens, il est indispensable de pouvoir caractériser l'ensemble µF-substrat.

Pour résoudre ce problème j'ai utilisé une sonde ionique focalisée (de l'anglais "Focused Ion Beam", FIB), une technique d'amincissement qui permet d'usiner une lame mince, d'épaisseur constante à l'échelle nanométrique, dans une zone précise de l'échantillon.

III.2.2. Préparation FIB

Dans un premier temps, le principe du FIB ainsi que l'appareillage utilisé seront présentés, puis dans un second temps les différentes étapes de l'amincissement FIB de µFs seront détaillées de manière schématique.

III.2.2.1. Principe et appareillage

Un FIB est un appareil doté d'une source ionique, généralement d'ions gallium. Le Dual Beam FIB, qui est un appareil récent, est quant à lui équipé de deux canons : un canon à électrons et un canon à ions gallium. La source d'électrons sert à imager la surface de l'échantillon, comme dans un MEB conventionnel, tandis que le faisceau d'ions gallium, s'il est suffisamment accéléré, permet d'arracher les atomes de l'échantillon par abrasion ionique. Il est possible de faire varier l'énergie (de 1 keV à 30 keV) et l'intensité (de 0,5 pA à 50 nA) du faisceau. Nous pouvons donc, en théorie, réaliser par érosion le motif désiré, suivant un patron préétabli. Dans la même enceinte, une source d'évaporation métallique permet de déposer sélectivement certains matériaux, en particulier des métaux (platine ou tungstène, par exemple).

Dans le cadre de ma thèse j'ai pu travailler de façon autonome, après la formation correspondante, sur un Dual Beam FIB au Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse (CP2M) à Marseille. Pour ce Dual Beam FIB l'imagerie ionique fait un angle de 52° avec l'imagerie électronique ce qui permet d'observer

l'échantillon suivant les deux modes et ce simultanément. Enfin, le Dual Beam FIB utilisé possède des ions gallium et silicium, ainsi que trois sources d'évaporation (platine, tungstène et oxyde de silicium).

III.2.2.2. Etapes de l'amincissement

Avant de réaliser une préparation FIB il y a plusieurs précautions à prendre, liées à la nature de l'échantillon et au MET employé.

Comme nous avons pu le voir dans la partie II de ce chapitre, les µFs croissent sur un substrat saphir, qui se trouve être un excellent isolant électrique. Ceci peut engendrer une accumulation de charges lorsque l'échantillon est soumis à un faisceau d'électrons, nous empêchant ainsi de l'imager, voire de le bombarder avec les ions gallium. Dans notre cas nous avons réalisé un dépôt de carbone (dans un métalliseur carbone) sur l'échantillon afin de s'affranchir des effets de charges. Il est aussi possible de réaliser un dépôt de platine autour du µF afin d'évacuer les charges hors de la zone d'intérêt.

Deuxièmement, le MET employé au CRHEA est limité en inclinaison, en anglais « tilt », à +/- 20°. Par conséquent, afin de pouvoir observer le même µF de GaN suivant les directions 1/3 <11-20> et 1/2 <10-10> (qui sont tournées de 30° l'une par rapport à l'autre), il faudra l'amincir suivant un plan qui correspond à la bissectrice située entre ces deux directions. La Figure II-22-a représente le sommet d'un µF ainsi que le plan d'amincissement choisi, qui fait un angle de 15° avec les directions 1/3<11-20> et 1/2<10-10>. Cela nous permettra de réaliser des images en MET suivant les deux axes de zone [11-20] et [10-10] pour un seul échantillon préparé.

En plus de vouloir étudier les défauts structuraux, nous voulons aussi déterminer la polarité des µFs. Etant donné que tous nos µFs présentent une double polarité (Partie II.6, Chapitre II), il sera important que le plan d'amincissement contienne les deux domaines de polarité comme représenté sur la Figure II-22-a.

Finalement, la dernière précaution à prendre consiste à protéger et consolider le µF aminci. Lors de la préparation FIB, les étapes de gravure, de dépôt de platine ou d'amincissement peuvent engendrer un redépôt de matériau sur le µF choisi ; il est donc préférable de protéger le µF afin d'éviter ces redépôts. Mais cette dernière précaution sert aussi, et surtout, à consolider les facettes latérales {10-10} qui limitent le plan d'amincissement, permettant ainsi au µF de plusieurs micromètres de haut de ne pas se courber durant les dernières étapes de l'amincissement. Le dépôt de platine permettant de

consolider les facettes latérales {10-10} est effectué en évaporation électronique (Figure II-22-b), alors que le dépôt de platine assurant la protection du µF est effectué en évaporation ionique (Figure II-22-c).

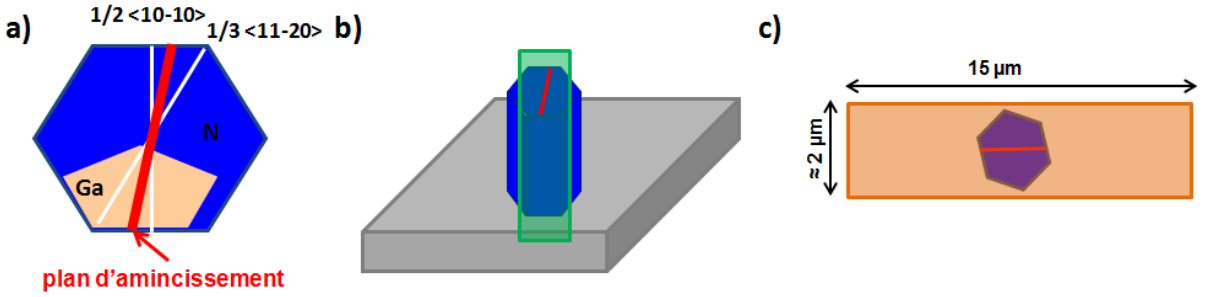


Figure II-22 : (a) Illustration du plan d'amincissement par rapport aux directions cristallographiques. (b) Dépôt de platine sur les facettes latérales {10-10}. (c) Dépôt de platine sur la facette supérieure {0001}. Les différents dépôts sont indiqués par un rectangle de couleur : vert pour un dépôt électronique de platine et orange pour un dépôt ionique de platine.

La suite de la préparation FIB va consister à isoler une zone d'intérêt (ZI), comme indiqué sur la Figure II-23-a. Nous appelons ZI (encerclée en rouge sur la Figure II-23-a et c) l'ensemble substrat saphir/µF de GaN. Typiquement, cette ZI présente une surface d'environ 15x1 µm², pour une hauteur d'environ 3 µm plus la hauteur du µF. Nous procédons ensuite au retrait de la ZI (Figure II-23-b), puis à son déplacement vers une demi-lune (Figure II-23-c) afin de commencer l'amincissement. Celui-ci est réalisé par la tranche, de part et d'autre du plan d'amincissement, en inclinant l'échantillon de + ou – quelques degrés. Lorsque l'épaisseur de la lame est suffisamment réduite (de 1 µm à 600 nm), nous augmentons l'angle d'inclinaison tout en diminuant la tension et le courant du faisceau d'ions. Cette étape est répétée pour différentes épaisseurs de la lame FIB, jusqu'à obtenir une lame FIB comprise entre 80 et 200 nm. Pour plus de précisions sur la préparation FIB le lecteur pourra se référer à l'annexe associée.

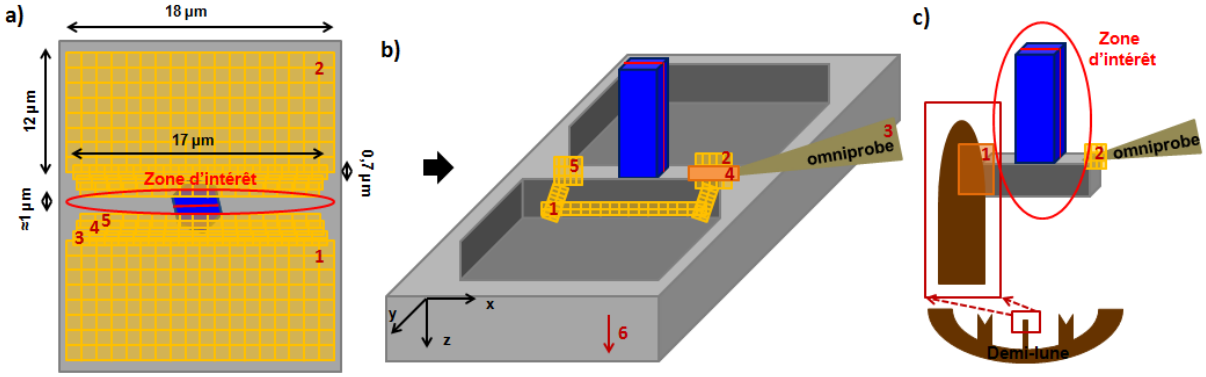


Figure II-23 : Etapes de la préparation FIB permettant (a) d'obtenir une zone d'intérêt de 15x1 µm², (b) d'extraire la zone d'intérêt, (c) de déplacer la zone d'intérêt vers la demi-lune. Les gravures ioniques Si sont indiquées par un rectangle quadrillé de couleur jaune et les dépôts ioniques de platine par un rectangle orange. Les étapes sont détaillées et numérotées dans l'ordre chronologique pour chaque figure.

La Figure II-24 montre deux exemples de µFs avant (a et d) et après préparation FIB (b, c, e et f). Dans ces exemples, la hauteur des µFs amincis (supérieure à 10 µm) engendre une courbure de l'échantillon (Figure II-24-f). Lorsque cette courbure devient trop importante, il n'est alors plus possible de réaliser une section d'amincissement le long du µF. Nous procédons alors à un amincissement en plusieurs sections qui va impliquer une différence d'épaisseur le long de la lame FIB (Figure II-24-c et f) et donc une différence de contraste (Figure II-24-b et e). Nous pouvons aussi noter que la différence de dureté entre le saphir et le GaN va induire un gradient d'épaisseur supplémentaire au niveau de l'interface entre le substrat saphir et le pied du µF de GaN.

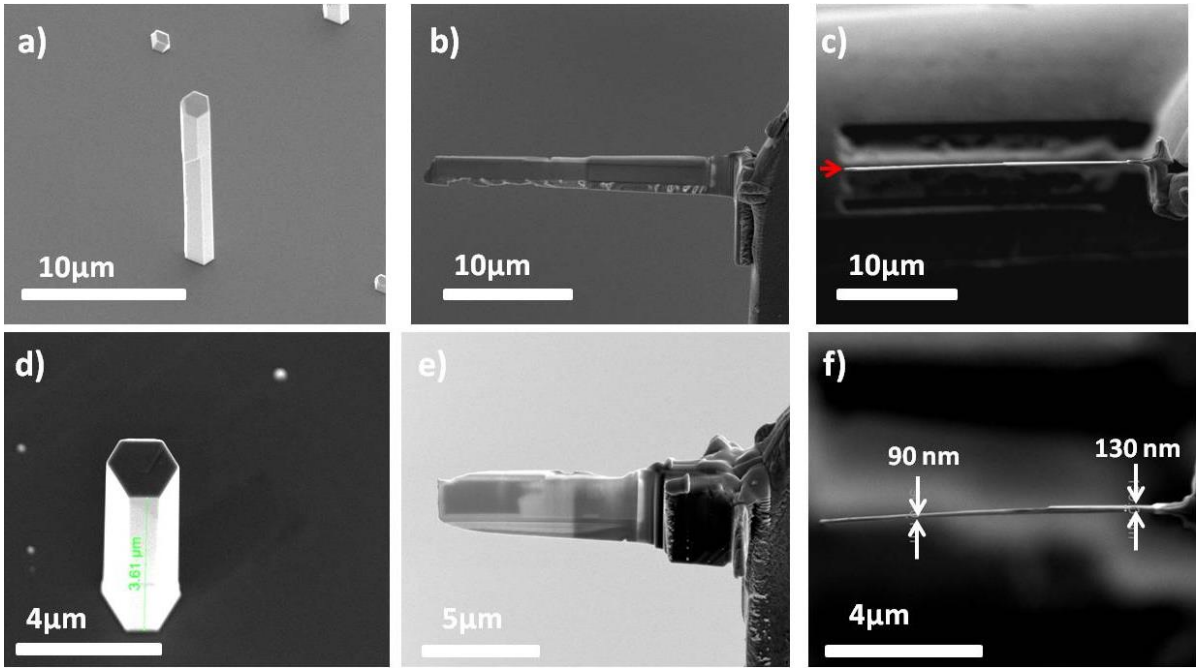


Figure II-24 : Exemples d'amincissement par les facettes latérales. (a) et (d) Images MEB inclinées à 25° de µFs sélectionnés pour un amincissement FIB. (b) et (e) Images électroniques inclinées à 52° de µFs après amincissement. (c) et (f) Images électroniques inclinées à 0° de µFs après amincissement.

Au total, 6 µFs et un îlot ont été amincis par FIB. Un polissage mécanique, suivi d'un amincissement ionique (c'est-à-dire, la préparation "standard"), a aussi été effectué afin d'étudier les îlots de GaN.

III.3. Relations d'épitaxie

Afin d'étudier les relations d'épitaxie entre Al_2O_3 et GaN, c'est-à-dire, l'orientation du réseau cristallin du GaN par rapport à celle du réseau cristallin du saphir, des clichés de diffraction électronique ont été acquis au niveau de l'interface Al_2O_3/GaN. Deux d'entre eux sont représentés sur la Figure II-25. Premièrement, nous observons que les directions <0001> du saphir et du GaN sont quasi alignées (désorientation de 0.8° observée entre les deux directions).

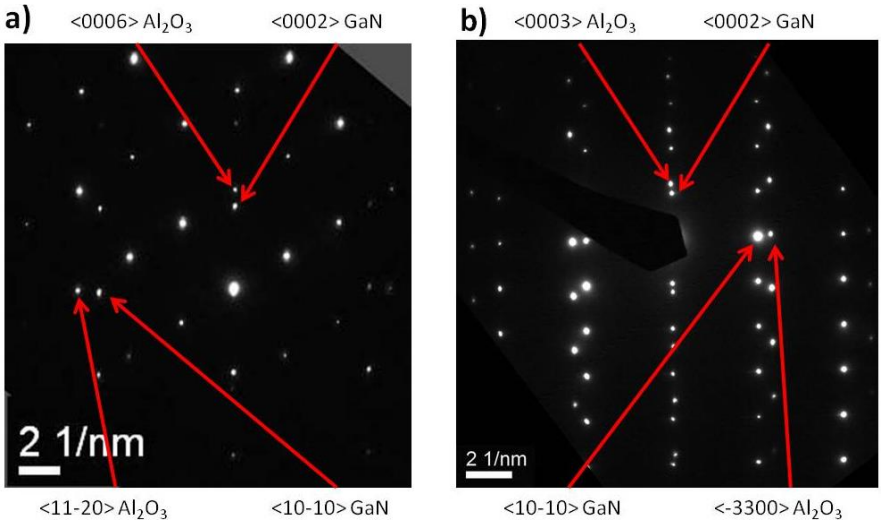


Figure II-25 : Clichés de diffraction électronique de l'interface GaN/Al_2O_3 située au pied d'un µF. (a) axe de zone [10-10] du GaN ([11-20] du saphir) et (b) [11-20] du GaN ([10-10] du saphir).

Deuxièmement, les directions <11-20> du saphir et <10-10> du GaN sont aussi quasi alignées (désorientation de 0.8°). Nous en déduisons qu'il y a une rotation d'environ 30° autour de l'axe <0001> de la maille de GaN par rapport à celle du saphir, ce qui est le cas pour l'épitaxie de couches de GaN sur saphir. [170,171]

Pour résumer, les relations d'épitaxie entre les µFs de GaN et le substrat Saphir Al_2O_3(0001) peuvent s'écrire comme :

$$GaN\mu F\{0001\} \| Al_2O_3(0001)$$

$$GaN\mu F<10\text{-}10>\} \| Al_2O_3<11\text{-}20>$$

III.4. Polarité

Dans cette partie, la polarité des µFs et des îlots amincis par FIB sera déterminée par CBED dans le but de confirmer, dans un premier temps, les observations systématiques réalisées par MEB (Partie II.7, Chapitre II) de µFs présentant au moins deux domaines de polarité inversée. Nous tenterons par la suite d'expliquer l'origine de cette double polarité. Enfin, la propagation des Parois d'Inversion de Domaine, de l'anglais Inversion Domain Boundary (IDB), ainsi que leur origine seront aussi étudiées.

III.4.1. Configuration/Mesure

La lame mince étudiée à la Figure II-26 est issue du µF de la Figure II-24-d. Les dimensions du µF étudié sont de 1.6 µm de diamètre pour 10 µm de haut et l'amincissement a été effectué de manière à ce que les deux domaines de polarités visibles en MEB soient contenus dans la lame mince. La même stratégie d'amincissement a été adoptée pour toutes les lames minces étudiées dans cette partie portant sur la polarité.

Les Figure II-26-a et b montrent deux images MET obtenues respectivement proches des axes de zone [10-10] et [11-20]. Indépendamment de l'axe de zone, nous observons clairement deux régions séparées par une paroi verticale qui se propage de l'interface Al_2O_3/GaN jusqu'au sommet du µF. Des clichés CBED ont été réalisés de part et d'autre de la paroi (Figure II-26-c et d). En comparant le contraste expérimental des disques (0002) et (000-2) au contraste simulé, nous constatons que les deux domaines sont de polarité opposée. Ainsi, le domaine de gauche est de polarité N alors que celui de droite est de polarité Ga. La paroi verticale qui sépare ces deux domaines correspond donc à une paroi d'inversion de domaine (IDB). A noter que pour tous les clichés CBED obtenus dans cette partie, la position d'acquisition est représentée par une étoile rouge, tandis que l'épaisseur de la lame mince associée au cliché CBED simulé est précisée dans chacun des clichés.

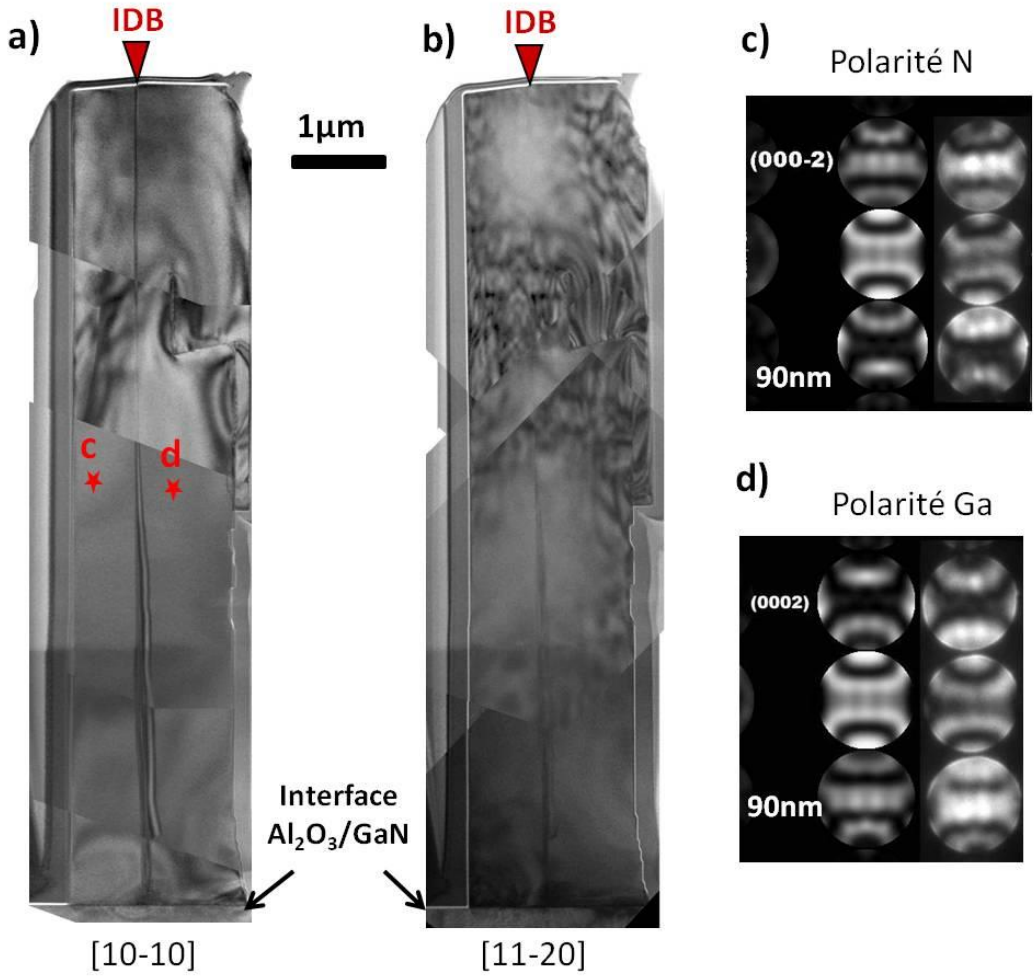


Figure II-26 : Image MET d'un µF (µF n°1) obtenue proche des axes de zone (a) [10-10] et (b) [11-20]. (c) et (d) : Clichés CBED expérimentaux (à droite) obtenus suivant l'axe de zone [10-10] et clichés CBED simulés (à gauche) pour une épaisseur de 90 nm, dans la position (c) à gauche et (d) à droite du µF comme indiqué sur l'image (a).

Lorsque nous observons la partie inférieure du µF, proche de l'axe de zone [10-10] ou [11-20] (Figure II-26-a et b), nous constatons que l'IDB est visualisée sous la forme d'un contraste de franges. Au contraire, dans la partie supérieure du µF l'IDB est visualisée sous la forme d'une ligne, proche de l'axe de zone [10-10] (Figure II-26-a), alors qu'elle ne semble plus être visible, proche de l'axe de zone [11-20] (Figure II-26- b). En fait en regardant l'IDB à plus fort grandissement, dans la partie supérieure du µF (Figure II-27), nous remarquons que l'IDB est en réalité associée à un contraste de franges proche de l'axe de zone [10-10] (Figure II-27-b), et à une ligne proche de l'axe de zone [11-20] (Figure II-27-a). Cette dernière observation est cohérente avec le modèle d'une IDB dont la configuration la plus stable serait dans le plan (10-10) (Partie I.1.4 de la Chapitre I). Nous pouvons conclure que l'IDB tourne autour de l'axe de croissance jusqu'à ce qu'elle devienne stable dans le plan (10-10), dans la partie supérieure du µF.

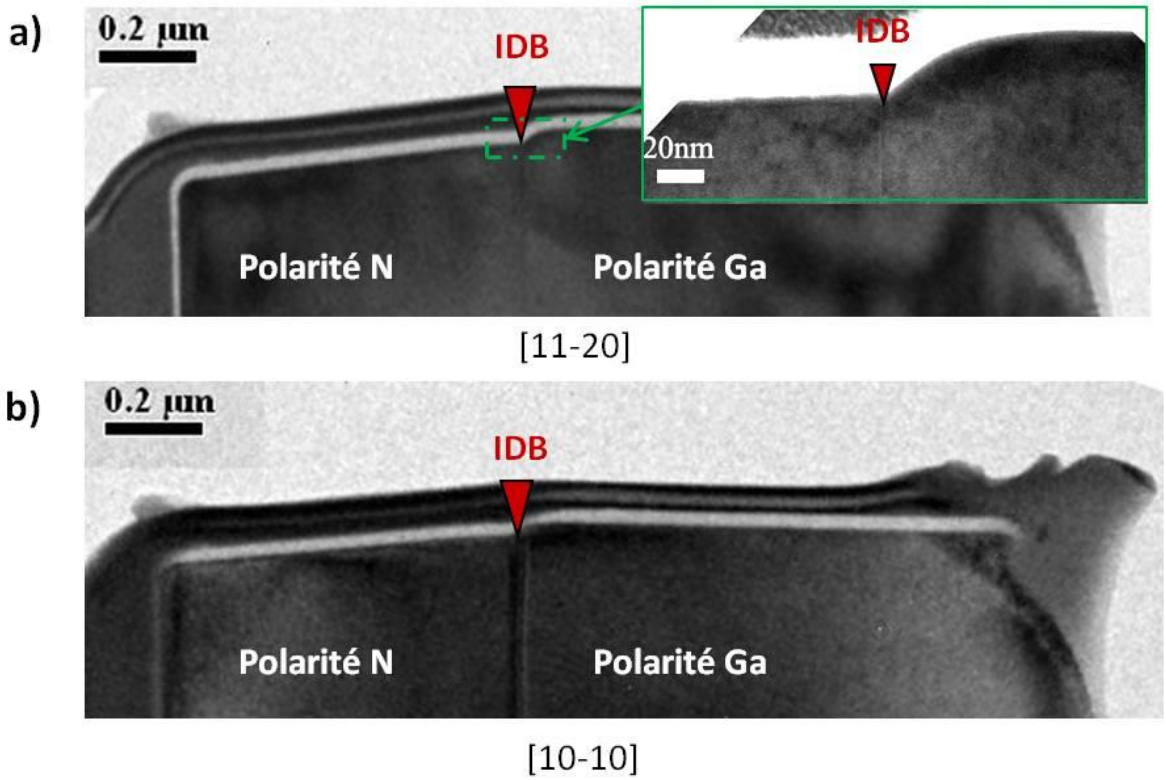


Figure II-27 : Images MET du sommet du µF (n°1) de la Figure II-26, obtenues proche des axes de zone (a) [11-20] et (b) [10-10]. L'insert de la Figure II-27-a montré une image MET du sommet du µF à plus fort grandissement et permet d'observer clairement la différence de hauteur entre le domaine de polarité N et Ga.

Il est aussi intéressant d'observer à plus fort grandissement le sommet des µFs, comme présenté dans l'insert de la Figure II-27-a. Cette image montre clairement qu'il existe une différence de hauteur d'environ 20 nm entre les domaines N et Ga, le domaine Ga étant systématiquement plus haut que le domaine N. Ainsi, la différence de contraste observée systématiquement en MEB entre les domaines de polarité (Chapitre II, Partie II.6) est bien liée à une différence de hauteur, qui est souvent accompagnée par une différence de rugosité.

Ainsi, pour toutes les lames minces étudiées en MET nous avons observé systématiquement :

1. La présence d'une IDB séparant deux domaines de polarité opposé.
2. La propagation de cette IDB de l'interface Al_2O_3/GaN jusqu'au sommet du µF.
3. Une différence de hauteur de 20 nm entre le domaine N et Ga.

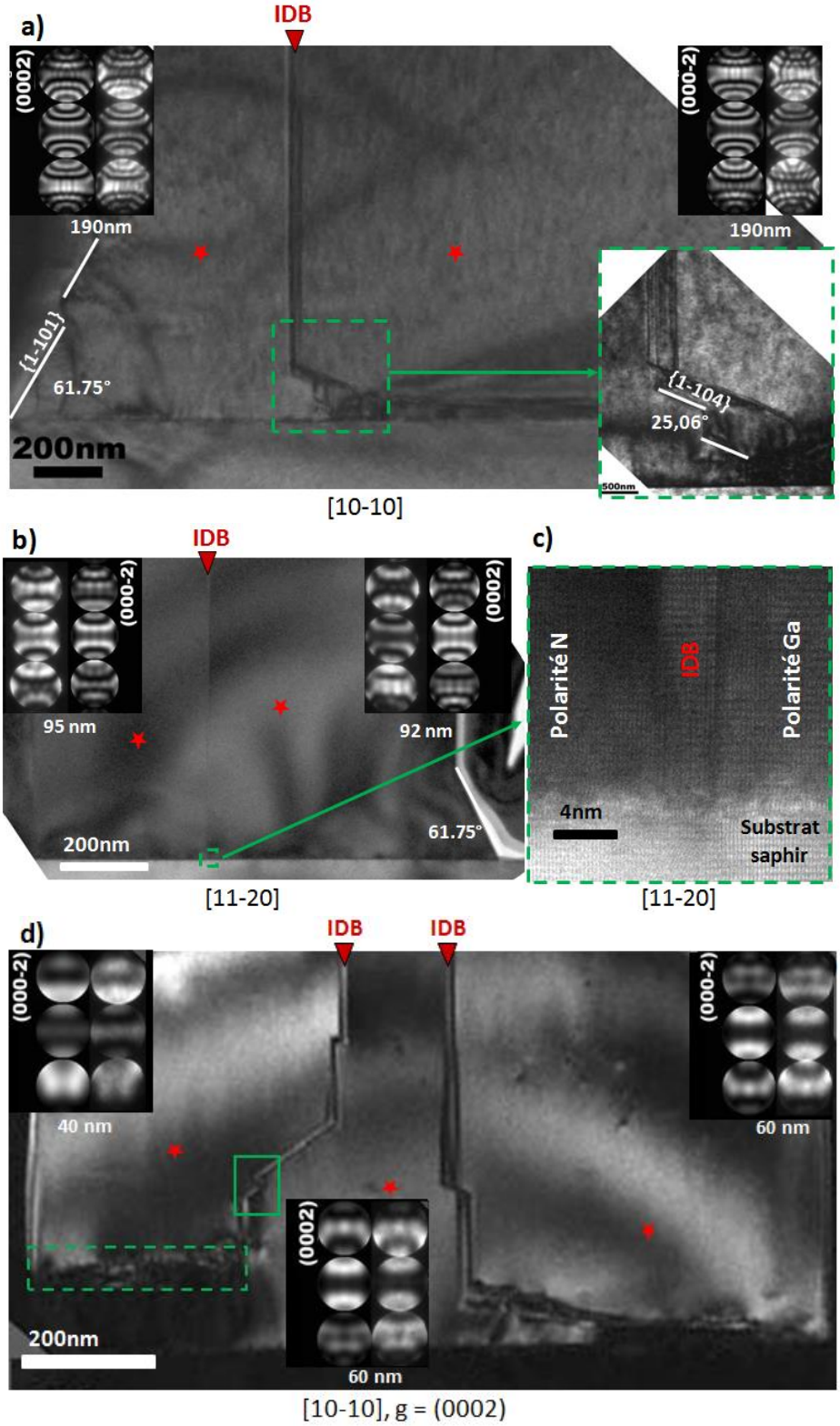


Figure II-28 : (a) Image du pied d'un µF (µF n°2) obtenue proche de l'axe de zone [10-10]. Les clichés CBED sont acquis de part et d'autre de l'IDB, suivant l'axe de zone [10-10] (expérimental à gauche et simulé pour une épaisseur de 190nm à droite). L'insert en bas à droite est une image à plus fort grandissement du pied de l'IDB. (b) Image MET du pied d'un µF (µF n°3) obtenue proche de l'axe de zone [11-20]. Les clichés CBED sont acquis de part et d'autre de l'IDB suivant l'axe de zone [10-10] (expérimental à gauche et simulé pour différente épaisseurs à droite). (c) Image MET du pied d'un µF (µF n°4), obtenue proche de l'axe de zone [10-10]. Les clichés CBED sont acquis de part et d'autres des IDBs suivant l'axe de zone [10-10] (expérimental à droite et simulé pour différentes épaisseurs à gauche) (d) Image MET de l'IDB observée en (b) à plus fort grandissement, proche de l'axe de zone [11-20].

La différence majeure entre les différents µFs étudiés se situe au pied du µF, proche de l'interface Al_2O_3/GaN. Dans cette région, nous remarquons que l'IDB peut adopter différentes configurations avant de se stabiliser dans le plan (10-10). Par exemple, dans la Figure II-28-a l'IDB n'est pas strictement contenue dans le plan {10-10} puisque celle-ci se courbe suivant des facettes bien définies avant de se propager suivant l'axe c. L'insert de la Figure II-28-a montre une image MET de l'IDB au niveau de l'interface Al_2O_3/GaN, visualisée à plus fort grandissement, sur laquelle un angle de 25.06° entre l'IDB et le plan (0001) a été mesuré. L'IDB se trouve dans ce cas précis dans un plan {1-104}. A l'inverse, dans la Figure II-28-b l'IDB est visualisée sous la forme d'une ligne suivant l'axe de zone [11-20]. A plus fort grandissement (Figure II-28-c), nous pouvons voir clairement que l'IDB et, par conséquent, la double polarité, sont directement nucléées à l'interface Al_2O_3/GaN. Ainsi, pour ce µF l'IDB se stabilise dans le plan (10-10) dès les premiers instants de la croissance. Enfin, pour la Figure II-28-d, qui montre la propagation de deux IDBs, une courbure de l'IDB dans les 200/300 premiers nanomètres est à nouveau observée. Cependant, pour cet échantillon, les IDBs ne semblent pas être nucléées à l'interface Al_2O_3/GaN, mais semblent provenir plutôt de défauts horizontaux. Des observations ont donc été réalisées à plus fort grandissement au niveau de ces défauts horizontaux.

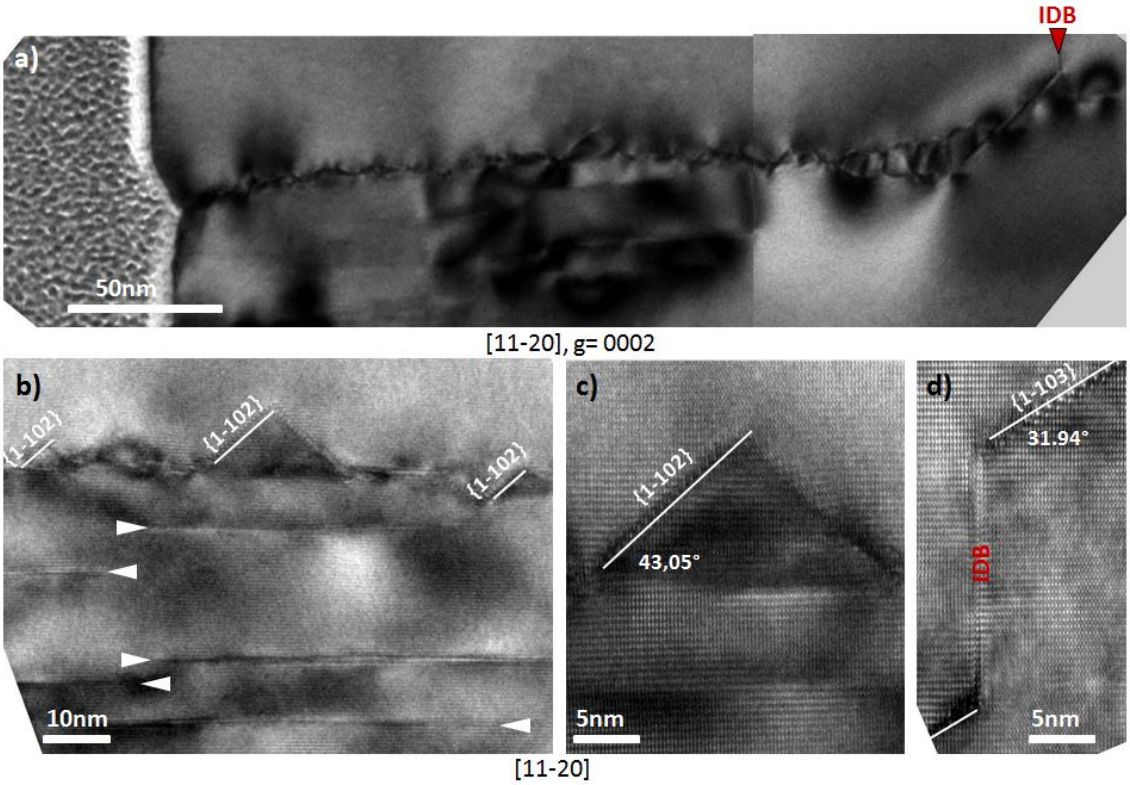


Figure II-29 : (a), (b) et (c) Images MET des défauts observés dans le rectangle vert (tracé en pointillés) de la Figure II-28-d, obtenues à différents grandissements, proche de l'axe de zone [11-20]. Les BSFs sont indiquées par une flèche blanche. (d) Image MET de la PID observée dans le rectangle vert (tracé en trait plein) de la Figure II-28-d, obtenue proche de l'axe de zone [11-20].

Deux zones ont été observées : la première est représentée par un rectangle vert tracé en pointillés sur la Figure II-28-d, et la deuxième par un rectangle vert en trait plein sur la même Figure. Les Figure II-29-a, b et c montrent les images MET de la première zone à différents grandissements. La présence de fautes d'empilement (flèches blanches dans la Figure II-29-b) est mise en évidence, avec par-dessus une paroi horizontale en zigzag, composée principalement de facettes {0001} et {1-102} (l'angle entre la facette {1-102} et le plan (0001) est de 43.05°). Cette paroi est d'ailleurs reliée à l'IDB, qui par la suite, se propage verticalement, comme indiqué sur la Figure II-29-a par la flèche rouge. Ce type de paroi a déjà été observée dans la littérature, notamment dans la thèse de S. Pezzagna au CRHEA.[172] Elle a été clairement identifiée comme étant une IDB. De plus, S. Pezzagna *et al*. ont montré que lorsque l'IDB se trouve dans le plan basal, une inversion de polarité de Ga vers N conduit à une interface rugueuse, alors qu'une inversion de polarité N vers polarité Ga est typiquement lisse. Ce comportement est analogue à celui que nous observons ici et a été confirmé par des clichés CBED ; par conséquent, la paroi horizontale en zigzag observée dans la Figure II-29-a est bien une IDB.

La deuxième zone observée à plus fort grandissement est représentée sur la Figure II-29-d et correspond à une petite portion de l'IDB observée suivant l'axe de zone [11-20]. L'image MET du pied du μF acquise suivant l'axe de zone [11-20] (Figure II-37) montre, en effet, que les IDBs sont visualisées sous la forme d'une ligne. L'IDB adopte ici différentes configurations puisqu'elle s'incline suivant des facettes bien définies. L'angle de 31.94° entre la facette {1-103} et le plan (0001) est reporté sur l'image MET de la Figure II-29-d. A noter que la préparation d'une lame mince par FIB n'est pas favorable à la réalisation d'images hautes résolutions. Comme le montre les Figure II-28-d et Figure II-29-c et d, il est difficile d'observer expérimentalement la translation du réseau de part et d'autre de l'IDB.

Avant de discuter de l'origine de la double polarité et de la propagation des IDBs dans les 100/300 premier nanomètres, nous allons déterminer la polarité des îlots de GaN. Deux types d'échantillons ont été étudiés : des îlots après t = 2 min de nucléation, soit avant que la croissance verticale ne soit initiée (échantillon aminci par polissage mécanique), et un îlot sur lequel aucun μF n'a été observé, même à t = 62 min en fin de croissance (échantillon aminci par FIB).

La Figure II-30 présente des images MET d'îlots amincis par polissage mécanique ainsi que les clichés CBED correspondants. La lame mince contenant les îlots de GaN contient aussi bien des îlots entiers que des îlots attaqués durant la préparation de la lame ; de plus, une faible densité d'îlots est comprise dans la lame mince. La Figure II-30-a montre une image MET de deux îlots obtenus suivant l'axe de zone [10-10]. Deux morphologies distinctes sont observées : un îlot ne présente que des facettes {1-101}, alors que l'autre présente des facettes {0001}, {10-10} et {1-101} (les angles entre les facettes {1-10n} et le plan (0001) ont été déterminés suivant l'axe de zone [11-20]). Des clichés CBED ont été réalisés dans chacun de ces îlots afin d'en déterminer leur polarité. Ainsi, nous avons pu déterminer que les domaines possédant des facettes {1-101} sont de polarité Ga (Figure II-30-c et e), alors que les domaines possédant une facette {0001} sont de polarité N (Figure II-30-d), ce qui est cohérent avec les études KOH réalisées sur des îlots de GaN, dans lesquelles la facette {0001} était systématiquement attaquée (Figure III-16-a). De plus, les observations suivant l'axe de zone [11-20] (Figure II-30-b) montrent la présence d'une IDB qui sépare les domaines possédant une facette {1-101} des domaines possédant une facette {0001}. La présence d'une IDB ainsi qu'une double polarité Ga et N a aussi été observée sur d'autres îlots contenus dans la lame mince, montrant ainsi que la double polarité est nucléée durant les premiers instant de la croissance. Aussi, en combinant les observations MEB d'îlots attaqués par KOH et les observations MET, nous pouvons affirmer que les îlots possédant des facettes {0001}, {10-10} et {1-101} ont une double polarité, alors que les îlots ne possédant que des facettes {1-101} sont de polarité Ga.

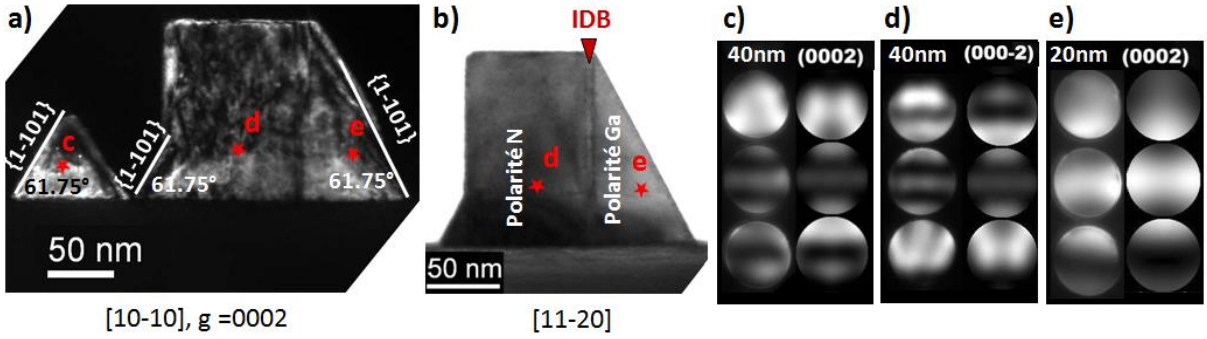


Figure II-30 : (a) et (b) Images MET d'îlots amincis par polissage mécanique, obtenues proches de l'axe de zone [10-10] et [11-20], respectivement. (c) (d) et (e) Clichés CBED (expérimental à gauche et simulé pour différentes épaisseurs à droite) obtenus suivant l'axe de zone [10-10].

La Figure II-31-a montre une image MET d'un îlot après amincissement FIB, suivant l'axe de zone [11-20], et dont le sommet a été totalement abrasé par la préparation FIB. Nous observons la présence d'une IDB séparant deux domaines de polarité différente, Ga à gauche

et N à droite, telle que déterminée par CBED. Les images MET acquises suivant l'axe de zone [10-10] confirment que l'IDB est hors contraste pour un vecteur perpendiculaire (g = -1-120) et visible sous la forme de contraste de franges pour un vecteur parallèle (g = 0002). Il est donc important de retenir que bien que l'îlot présente les deux polarités, aucun µF n'a nucléé sur lui.

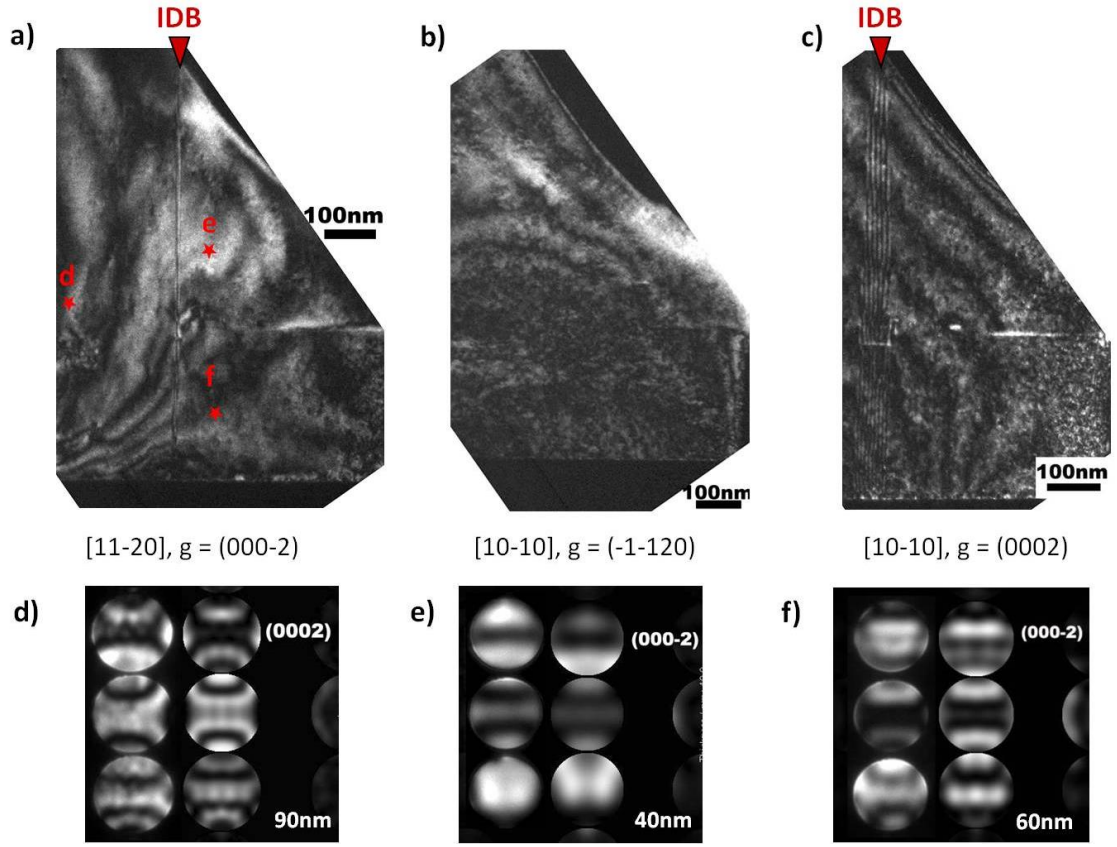


Figure II-31 : (a), (b) et (c) Images MET d'un îlot aminci par FIB respectivement obtenues proche de l'axe de zone [11-20] et [10-10]. (d), (e) et (f) Clichés CBED (expérimental à gauche et simulé pour différentes épaisseurs à droite) obtenus suivant l'axe de zone [10-10].

La conclusion générale que nous pouvons tirer à propos de la relation entre polarité et croissance de µFs, d'après les observations MET, mais aussi d'après les observations MEB d'îlots attaqués par KOH, est que, bien que la double polarité Ga et N semble être une condition nécessaire à l'élaboration de µFs (dans nos conditions de croissance), un îlot présentant une double polarité ne donnera pas nécessairement lieu à la croissance de µFs. Il est aussi important de relever que des îlots unipolaires de polarité Ga ont été observés en MET après t = 2 min de nucléation. Cependant, aucun de ces îlots ne donnera lieu à un µF car, comme nous avons pu le montrer précédemment, les µFs élaborés présentent systématiquement une double polarité. Au contraire, des îlots unipolaires de polarité N n'ont jamais été observés après t = 2 min de nucléation. Ces observations sur la polarité des îlots,

avant que la croissance verticale ne soit initiée, sont primordiales puisque la condition nécessaire pourrait alors être la seule présence de la polarité N dans les îlots (unipolaires ou avec une double polarité), et pas nécessairement la présence d'une double polarité dans le germe.

III.4.2. Discussion

D'après les observations de la section précédente, plusieurs questions se posent : quelle est l'origine de la double de polarité observée au sein des µFs de GaN ? Quelle est l'origine de l'IDB et pourquoi change-t-elle de configuration durant les premiers nanomètres de la croissance ?

Le premier élément de réponse, qui est probablement l'origine ultime de cette double polarité, se trouve dans la nature du substrat saphir, puisque ce dernier est non polaire. Ceci veut dire que d'un point de vue électrostatique, voire chimique, nous pouvons nous attendre à nucléer à la surface de ce même substrat du GaN de polarité Ga mais aussi de polarité N, puisque celle-ci n'est pas *a priori* dictée par le substrat. Deuxièmement, nous observons que dans la plupart des µFs observés, l'IDB trouve son origine à l'interface entre le substrat saphir et le µF de GaN (Figure II-26-a et b, Figure II-28-a-b et c) et se propage du pied du µF jusqu'à son sommet (Figure II-26-a et b). Enfin, nous avons pu aussi observer la présence d'IDBs et donc de domaines de polarité opposée au sein d'îlots de GaN (Figure II-30), et ce après seulement 2 min de nucléation. Par conséquent, nous pouvons conclure que la nucléation de ces deux polarités est initiée lors des premier stades de la croissance, et plus précisément, durant les étapes de préparation de surface et/ou de nucléation.

Lorsqu'une couche polaire est déposée sur un substrat non polaire comme le saphir, c'est la structure de l'interface ainsi que les énergies de surfaces qui vont déterminer la polarité de la couche. Des études réalisées sur des couches de GaN ont montré que les conditions de nitruration de surface du substrat saphir et les conditions de croissance de la couche tampon GaN étaient identifiées comme les paramètres pouvant déterminer (et inverser) la polarité de la couche finale.[173,174] Cependant, bien que la nitruration du substrat saphir ait souvent été vue comme un moyen d'obtenir une couche de polarité N, les résultats contradictoires obtenus par plusieurs groupes utilisant la même technique de croissance[175] ne nous permettent pas d'être concluants quant à son rôle dans la nucléation d'une polarité ou d'une autre. Les données semblent plus claires quant au rôle des conditions de croissance des couches tampons. En effet, sur saphir, une couche tampon GaN ou AlN obtenue à basse

température (500°C-600°C) induit des couches de polarité Ga,[173,176,177,178,179,180] une température de nucléation élevée (900°C - 1100°C) entraîne la coexistence de deux polarités,[173,176,177] et enfin une température de nucléation élevée (1050°C) sur un substrat saphir désorienté (saphir plan a ou plan m désorienté de 0.5° à 4°) induit des couches de polarité N.[181] Ainsi, bien que les conditions assurant le contrôle de la polarité dans les couches de GaN puissent varier en fonction de la nature du substrat, de la préparation de surface, de la réalisation de la couche tampon et même en fonction de la technique d'épitaxie employée (EJM, HVPE et EPVOM),[175] la croissance auto-organisée de µFs de GaN est effectuée par le biais d'une température de nucléation élevée. Aussi, nous pourrions nous attendre, à partir des résultats obtenus sur les couches de GaN, à nucléer deux domaines de polarité différente.

Nous venons de démontrer que la double polarité trouve son origine à l'interface entre le substrat saphir et le µF de GaN et, qu'elle est sûrement induite par les conditions de croissances employées lors des premiers stades de croissance. Nous pouvons maintenant nous interroger sur la propagation de ces domaines, et en particulier, pourquoi ces deux polarités sont-elles préservées dans le cas d'une croissance auto-organisée de µFs alors que le contraire est observé pour des couches de GaN ? [31,182] Notre réponse est basée sur l'énorme différence de vitesse de croissance verticale et latérale entre les µFs et les couches de GaN. Dans le cas des couches de GaN sur saphir, de par la vitesse de croissance latérale élevée (ratio V/III généralement supérieur à 1500), le domaine de polarité Ga, qui présente une vitesse de croissance verticale supérieure à celle du domaine de polarité N, va croître au-dessus de ce dernier et même finir par le recouvrir,[31,182] et ce, même lorsque des grains avec les deux polarités sont nucléés sur le substrat. Le résultat final est une couche bidimensionnelle de polarité Ga possédant des inclusions de polarité N près de l'interface avec le substrat. Au contraire, les conditions de croissance utilisées pour l'élaboration de µFs de GaN, c'est-à-dire, un faible rapport V/III (300) ainsi que l'injection de silane, favorisent énormément la croissance verticale, au détriment de la croissance latérale ; ceci permet d'éviter la croissance de domaine Ga par-dessus les domaines N. Par conséquent, avec ces conditions de croissance tout indique que la polarité des µFs va suivre la polarité des îlots de GaN.

Cependant, les différentes configurations d'IDBs observées au pied des µFs indiquent que les IDBs changent leur direction de propagation, entraînant ainsi une variation des dimensions des domaines Ga et N. Nous proposons d'expliquer ces différentes configurations à travers des schémas simplifiés décrivant les premiers instants de la croissance. Tout

d'abord, durant les premières secondes de nucléation, des grains de différentes polarités sont nucléés à la surface du substrat saphir nitruré, comme indiqué sur la Figure II-32-a. Par la suite, la coalescence de ces grains entraîne l'apparition d'un joint de grain et donc la nucléation d'une IDB entre deux domaines de polarités différentes (Figure II-32-b). L'orientation de l'IDB correspond à l'orientation du joint de coalescence ce qui implique qu'elle ne sera pas nécessairement dans le plan (10-10). Ainsi, comme le montre la Figure II-32-c, l'IDB pourra adopter des orientations différentes. Cependant, les observations MET montrent qu'après 200/300 nm, les IDBs se stabilisent dans le plan (10-10). La hauteur des îlots après nucléation étant de cet ordre-là, il est fort probable que la croissance verticale rapide induite par le fort dopage silicium favorise, voir même oblige, la propagation de l'IDB dans le plan (10-10), comme représenté sur la Figure II-32-d.

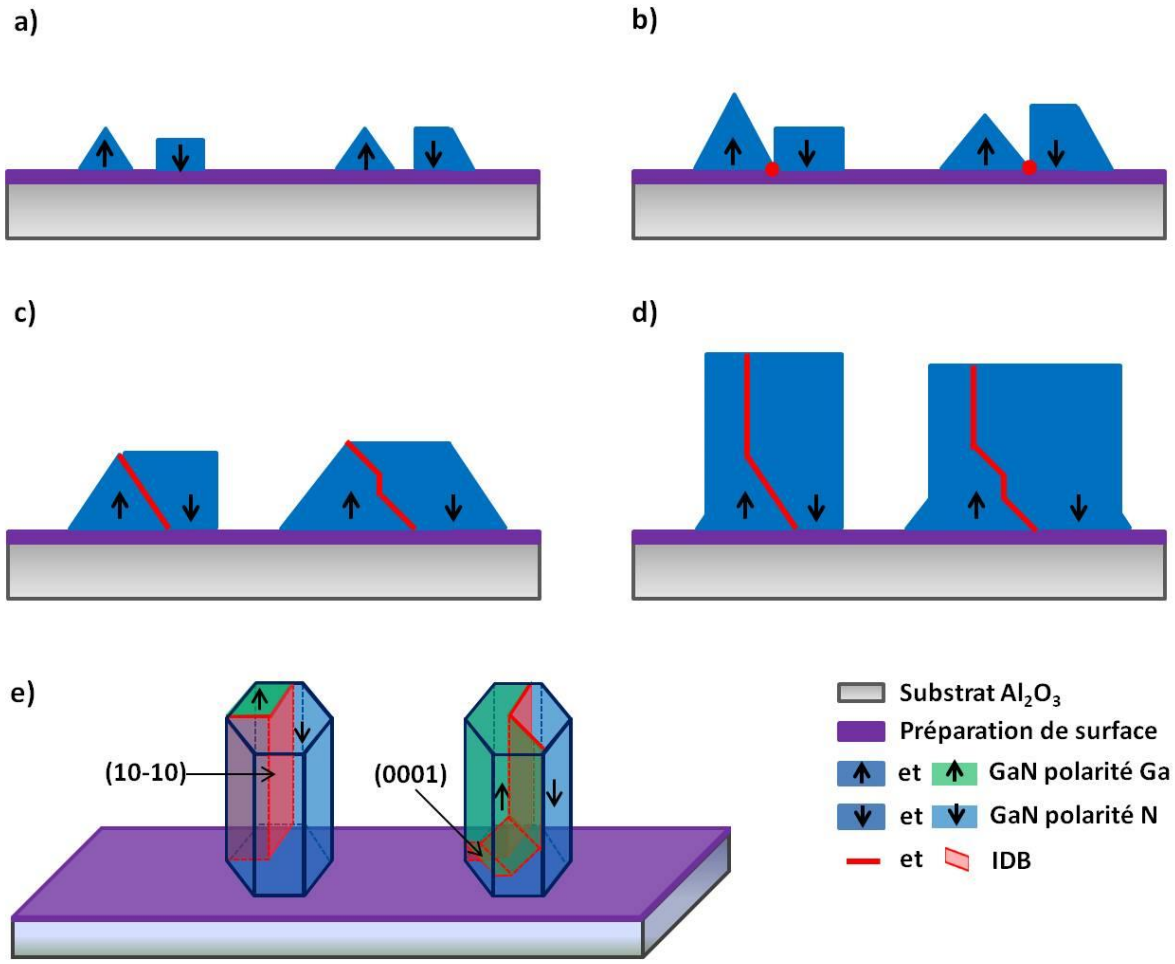


Figure II-32 : Représentation schématique de (a) la nucléation de grains de différentes polarités. (b) la coalescence des grains et la formation d'IDB. (c) la propagation de l'IDB suivant différentes configurations et (d) la courbure des IDBs et propagations dans le plan (10-10) lors de l'injection de silane. (e) Exemple de propagation d'une IDB dans un µF.

Néanmoins, la présence d'IDBs en zigzag dans le plan (0001), observées à la Figure II-29-a et b, suggère que dans certains cas, une inversion de polarité suivant l'axe c peut avoir lieu ; ceci est à première vue en contradiction avec l'hypothèse formulée précédemment. Dans le cas de S. Pezzagna *et al.*, le dopage magnésium était à l'origine de cette inversion de polarité suivant l'axe **c**.[172] Dans notre cas, et étant donné que le dopage Si ne semble pas produire de changement de polarité même à très forte concentration, il est possible que l'IDB en zigzag tire son origine d'une croissance latérale d'un domaine de polarité par dessus un autre, sans que cela ne rentre en contradiction avec notre explication précédente sur la propagation des IDBs le long des µFs. En effet, il semblerait que cette IDB en zigzag ne se forme que pendant les premières étapes de la croissance, probablement avant l'introduction de silane dans le réacteur, étant donné son écart de distance avec l'interface et la taille typique des îlots. Ces IDBs "horizontales" ne seraient alors que les réminiscences d'une croissance latérale, comme celle opérant dans la croissance des couches de GaN, et dont le processus s'arrêterait dès l'introduction de silane dans le réacteur de croissance.

Les deux situations rencontrées sont représentées schématiquement dans la Figure II-32-e. Pour le µF de gauche les deux domaines de polarité sont séparés par une IDB stable dans le plan (10-10) et ce de l'interface jusqu'à la surface. Au contraire, pour le µF de droite même si les deux domaines sont séparés par une IDB, le domaine de polarité Ga de part sa vitesse de croissance latérale, ici plus élevée que celle du domaine de polarité N, va croître sur le domaine N entraînant ainsi un changement de configuration de l'IDB voir l'apparition d'un segment d'IDB en zigzag dans le plan (0001). De plus, l'observation de "House Shaped Domains" (domaine de polarité entouré par un domaine de polarité différente) près de l'interface avec le saphir, ici un domaine N entouré par un domaine Ga (Figure II-33), montre bien que les différents domaines de polarité possèdent des vitesses de croissance latérale différentes, du moins lors des premières étapes de la croissance. D'ailleurs, il se peut même, dans certaines configurations, que la vitesse latérale des grains de polarité N soit plus grande que celles des grains de polarité Ga, surtout si nous considérons que le sommet des grains puisse être formé de facettes inclinées {10-1n}, au lieu d'une facette {0001}. Ainsi, lorsque deux grains de polarité différente coalescent, nous pourrions très bien imaginer qu'un grain de polarité N, possédant une facette latérale {10-10} au joint de coalescence, recouvre un grain de polarité Ga, possédant quant à lui une facette inclinée {10-1n} au joint de coalescence, de part la faible vitesse de croissance des plan {10-1n} (comme représenté sur les Figure II-32-b et c).

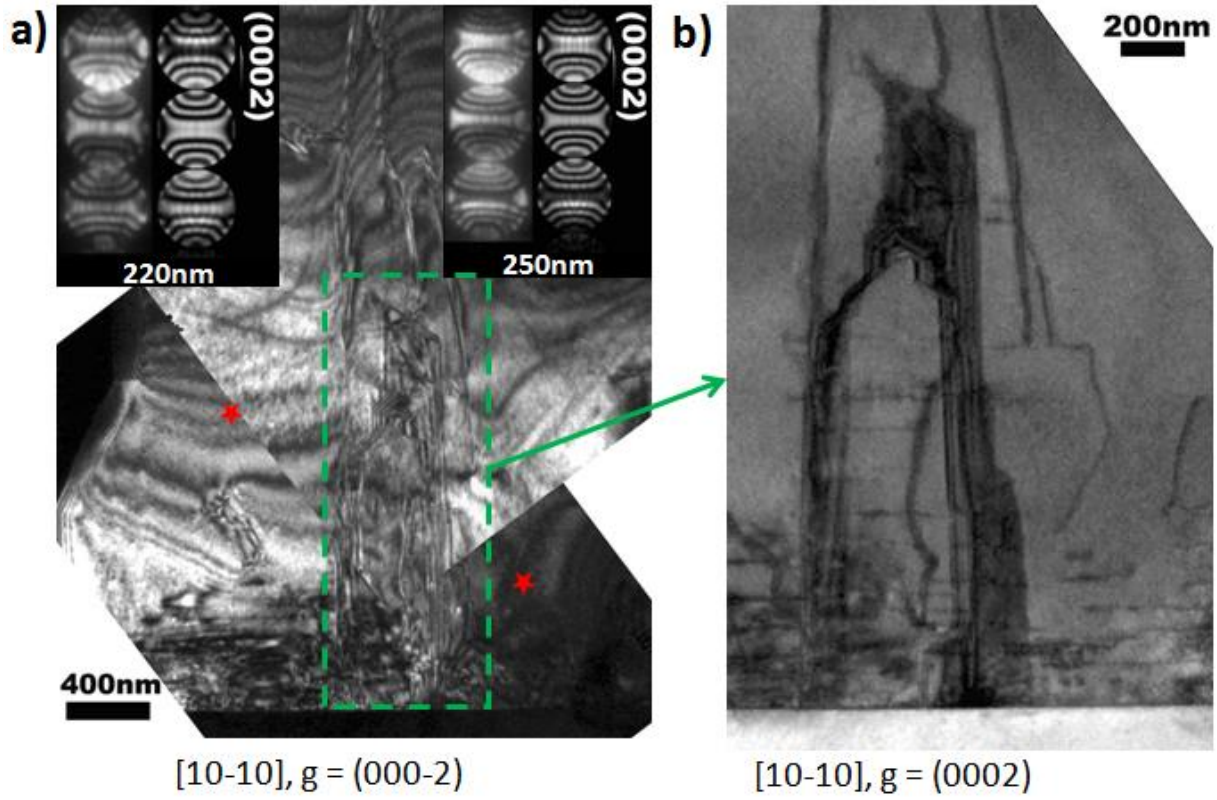


Figure II-33 : (a) Image MET d'un µF (µF n°5) obtenue proche de l'axe de zone [10-10]. Les clichés CBED sont acquis de part et d'autre du "House Shaped Domain", suivant l'axe de zone [10-10] (expérimental à gauche et simulé pour différentes épaisseurs à droite). (b) Image MET du même défaut entouré par le rectangle vert en (a), obtenue en axe de zone [10-10] pour un vecteur g = 0002.

En conclusion, en plus d'avoir pu démontrer que l'origine de la double polarité, et donc de l'IDB, est située au niveau de l'interface, nos résultats semblent indiquer que les conditions de croissances employées pour favoriser la croissance verticale suivant l'axe **c** (à savoir, un faible rapport V/III et l'injection de silane) sont responsables de la croissance des domaines de polarité opposée à la même vitesse. Cependant, la coalescence d'îlots ainsi que les différentes configurations initiales de l'IDB au pied des µFs peuvent très bien modifier les dimensions des domaines de polarité du µF par rapport à celles de l'îlot initial.

III.5. Défauts structuraux

Après avoir étudié la polarité des µFs de GaN ainsi que la propagation des IDBs dans la partie précédente, cette partie du chapitre sera consacrée à la caractérisation des défauts structuraux contenus dans les µFs, à savoir des dislocations et des fautes d'empilements.

III.5.1. Courbure des dislocations

L'idée communément acceptée, et moins souvent vérifiée, que les fils sont libres de défauts structuraux est une des raisons principales de l'intérêt porté aux fils, en particulier ceux à base de GaN. Ceci est dû au fait que les couches de GaN épitaxiées sur SiC, Al_2O_3 et surtout sur Si présentent de nombreuses dislocations, ce qui limite les performances des composants associés. C'est dans ce contexte qu'un nombre croissant d'études s'intéressent aux défauts dans les fils de GaN, et plus particulièrement dans des NFs.[139,146,148,151,183] En effet, seules quelques études ont été réalisées par MET sur des µFs[149,151] et, à notre connaissance, aucune n'a été réalisée sur des µFs auto-assemblés qui sont toujours attachés à leur substrat de départ.

La lame mince étudiée à la Figure II-34 est issue du µF de la Figure II-24-a. Les dimensions du µF étudié sont 2 µm de diamètre pour 24 µm de hauteur, et l'amincissement a été réalisé dans un seul domaine de polarité afin de s'affranchir de la présence d'IDBs. L'observation la plus frappante lorsque nous regardons le µF de la Figure II-34 est l'absence de défauts verticaux qui se propageraient suivant la direction **c**, en particulier l'absence de dislocations traversantes. Néanmoins, des images en champ clair/champ sombre au niveau de l'interface entre le saphir et le GaN, à plus fort grandissement (Figure II-34-b et c), montrent la présence de dislocations à la base du µF. Les critères d'extinction des dislocations indiqués dans le Tableau II.2 nous permettent d'identifier les cinq dislocations de la Figure II-34-b comme étant de type **a+c,** et les trois dislocations de la Figure II-34-c comme étant de type **c**. Ainsi, le µF étudié contient au moins huit dislocations pour une épaisseur de la lame FIB, à l'interface Al_2O_3/GaN, de 210 nm (épaisseur mesurée par CBED). Cependant, toutes ces dislocations se courbent après une centaine/deux centaines de nanomètres, laissant un µF de GaN libre de dislocations sur une hauteur de 23.8 µm. A noter que le contraste des lignes de dislocation n'est pas observé jusqu'aux surfaces libres du µF ; nous pouvons supposer que l'extrémité de la dislocation a été coupée par la préparation FIB.

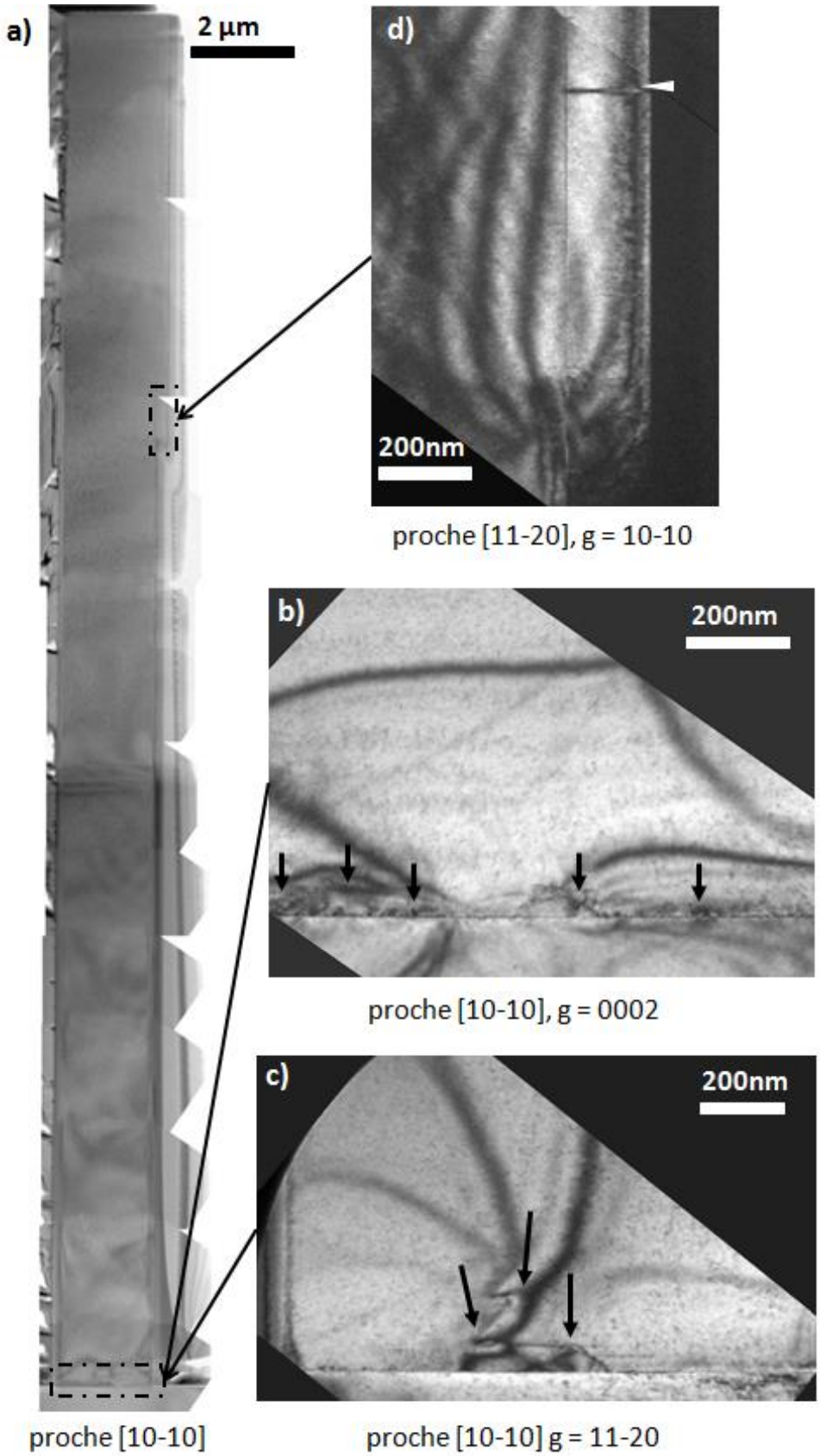


Figure II-34 : (a) Image MET d'un µF (µF n°6) aminci par FIB et obtenue proche de l'axe de zone [10-10]. Images MET en champ clair acquises au niveau de l'interface Al_2O_3/GaN, respectivement pour un vecteur (b) g = 0002 et (c) g = 11-20. Les flèches noires pointent les dislocations observées au pied du µF. (d) Image MET de la région contenant des BSFs observée à plus fort grandissement, proche de l'axe de zone [11-20], pour un vecteur g = 10-10. Les BSFs sont indiquées par une flèche blanche.

Le µF de la Figure II-35 possède lui aussi des dislocations, qui sont une fois de plus localisées à sa base. En effet, hormis l'IDB qui se propage de l'interface jusqu'à la surface du µF, aucun autre défaut structural n'est observé le long du µF. A la base du µF nous pouvons identifier la dislocation des Figure II-35-a et b comme étant de type **a**, et la dislocation des Figure II-35-c et d comme étant de type **a+c**. Ainsi, le µF n°2 contient au moins deux dislocations pour une épaisseur de lame FIB de 190 nm (épaisseur mesurée par CBED).

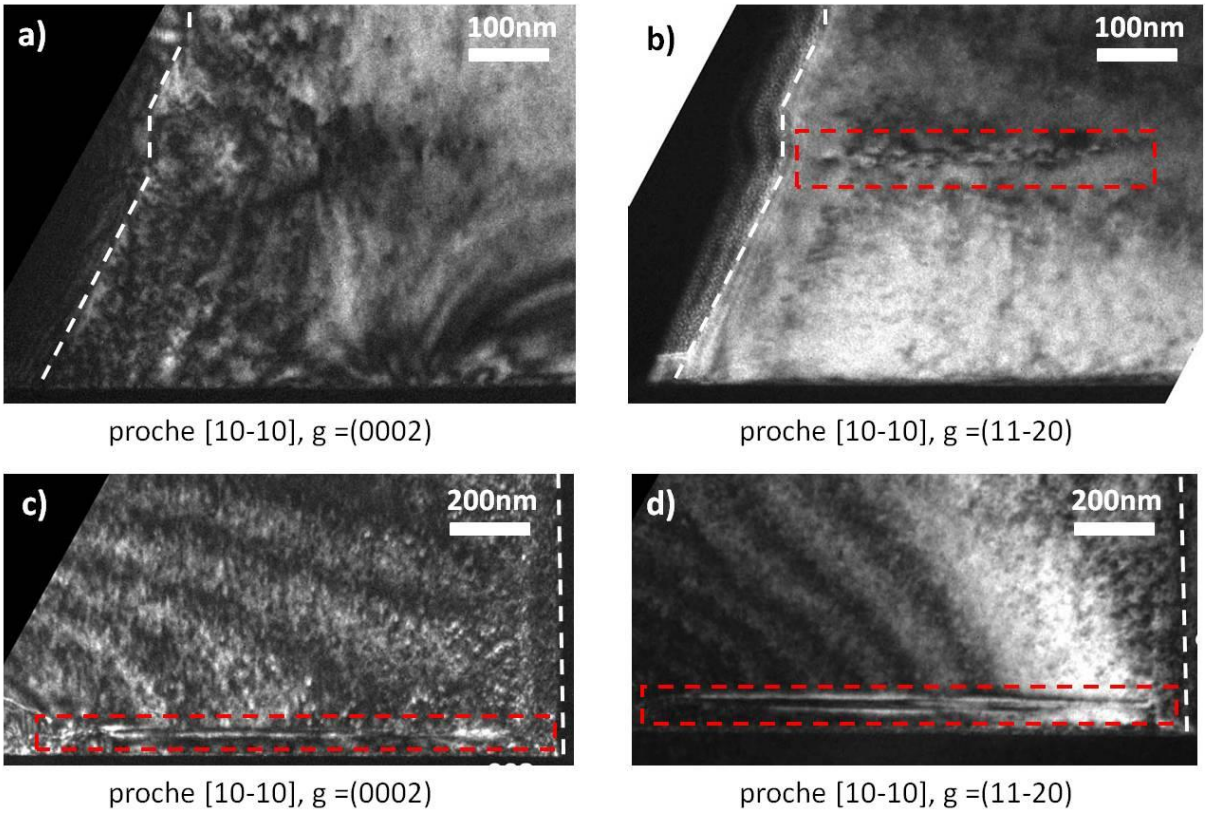


Figure II-35 : Images MET acquises à la base du µF n°2. (a) et (b) Images MET acquises dans la partie gauche du µF (polarité Ga), au niveau de l'interface Al_2O_3/GaN, proche de l'axe de zone [10-10] respectivement pour un vecteur (a) g = 0002 et (b) g = 11-20. (c) et (d) Images MET acquises dans la partie droite du µF (polarité N) au niveau de l'interface Al_2O_3/GaN, proche de l'axe de zone [10-10] respectivement pour un vecteur (c) g = 0002 et (d) g = 11-20. Les traits en pointillés blancs représentent les facettes latérales du µF tandis que les rectangles rouges tracés en pointillés indiquent la présence de dislocations.

Nous pouvons rationaliser nos observations en tenant compte de l'épaisseur de la lame FIB étudiée. En effet, parmi les µFs étudiés la moitié d'entre eux a montré la présence de dislocations (µFs n°3, 5 et 6, d'une épaisseur d'environ 200 nm ou plus), tandis que l'autre moitié n'en a présenté aucune (µFs n°1, 2 et 4, d'une épaisseur proche des 100 nm voire inférieure). De plus, nous avons surtout remarqué que le nombre de dislocations observées pour les µFs n°3, 6 et 5, possédant respectivement un diamètre de 1.6 µm, 2 µm et 4 µm, augmente en fonction du diamètre du µF. Pour expliquer cette observation nous supposons

que les îlots initiaux ont les mêmes tailles moyennes. Ainsi plus le diamètre du µF sera grand, plus le nombre d'îlots coalescés à sa base sera grand. Et puisque les dislocations traversantes sont créées à la coalescence d'îlots, comme le montre le schéma de la Figure II-36-b et d, nous pouvons supposer que plus le µF sera grand, plus il contiendra de dislocations. Notons cependant que le nombre de µFs étudiés n'est pas statistiquement significatif et qu'une étude en fonction du diamètre, réalisée sur un plus grand ensemble de µFs, serait nécessaire pour confirmer, ou non, cette hypothèse.

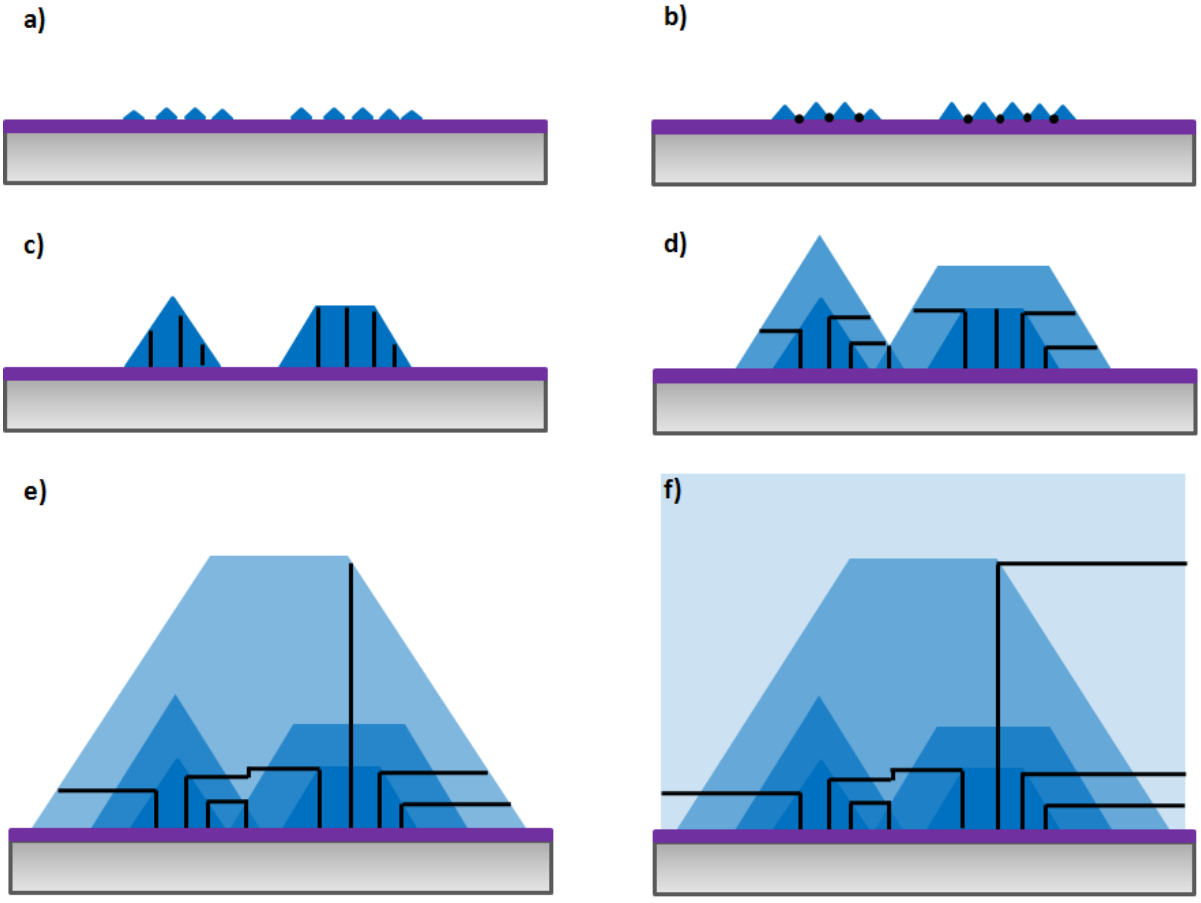


Figure II-36 : Représentation schématique de la création, propagation et courbure de dislocations traversantes. (a) Nucléation des grains de GaN à la surface du substrat saphir. (b) Génération des dislocations dans les joints de grains. (c) Propagation des dislocations. (d) Courbure des dislocations au niveau des facettes inclinées. (e) Propagation des dislocations vers les surfaces libres de l'îlot et annihilation de dislocations par formation de boucles de dislocation. (f) Propagation des dislocations vers les surfaces libres du µF.

Afin d'expliquer la courbure effective des dislocations après 100/200 nm, il est important de rappeler que chaque µF va pousser au sommet d'un îlot de GaN qui est composé de plusieurs grains (dont la polarité n'est pas importante pour la discussion qui suit). Sachant que la hauteur des îlots est typiquement de l'ordre de 100 à 200 nm, cela voudrait dire que la courbure des dislocations se produit lors de la coalescence et croissance postérieures de ces

îlots. En effet, Vennéguès *et al.*[184] ont observé que lorsqu'une ligne de dislocation se rapproche suffisamment d'une facette inclinée, elle se courbe vers les surfaces libres, adoptant ainsi une nouvelle direction dans le plan basal, et par conséquent ne se propageant plus verticalement. Ce mécanisme semble pouvoir s'appliquer dans le cas de la croissance de µFs comme le montre la Figure II-36, et viendrait confirmer le fait que lors des étapes initiales (avant l'injection de silane), il y a toujours une croissance latérale suffisamment importante. Chronologiquement le processus serait le suivant : tout d'abord, durant les premiers instants de la croissance, des grains de GaN sont nucléés à la surface du substrat saphir (Figure II-36-a). Ces mêmes grains vont ensuite coalescer et engendrer la formation de dislocations traversantes (Figure II-36-b et c). Ces dislocations traversantes vont ensuite se courber vers les surfaces libres lorsqu'elles sont suffisamment proches d'une facette inclinée (Figure II-36-d). De grands îlots, composés de plus petits îlots déjà coalescés, peuvent aussi coalescer entre eux, engendrant ainsi la formation de dislocation traversantes supplémentaires (Figure II-36-d). Les dislocations générées peuvent alors se courber vers les surfaces libres ou bien même s'annihiler avec d'autres dislocations en formant des boucles de dislocations (Figure II-36-e). Ainsi, lorsque la croissance verticale est initié par l'injection de silane, la courbure des dislocations traversantes est déjà effective et se termine sur les surfaces libres (latérales) du µF (Figure II-36-d).

III.5.2. Fautes d'empilement

Un troisième type de défaut structural peut aussi être observé au sein des µFs de GaN: des fautes d'empilement basales (de l'anglais Basal Stacking Fault, BSF). Ces défauts sont localisés dans deux régions du µF : à la base, près de l'interface avec le saphir, et dans une région localisée dans la partie haute du fil, et qui est associée à la croissance de la partie non intentionnellement dopée (nid) sur la partie dopée.

Intéressons-nous d'abord aux fautes qui se trouvent à la base des µFs. Les Figure II-37-a et b montrent des images MET du pied du µF n°4, obtenues proche de l'axe de zone [11-20]. Nous observons la présence de défaut horizontaux pour un vecteur g = 10-10 (Figure II-37-a), alors que ces même défauts sont hors contraste pour un vecteur g = 0002 (Figure II-37-b). Ceci nous permet d'identifier ces défauts comme étant des BSFs de type I1 ou I2,[185] en accord avec les règles d'extinction décrites dans le Tableau II.3.

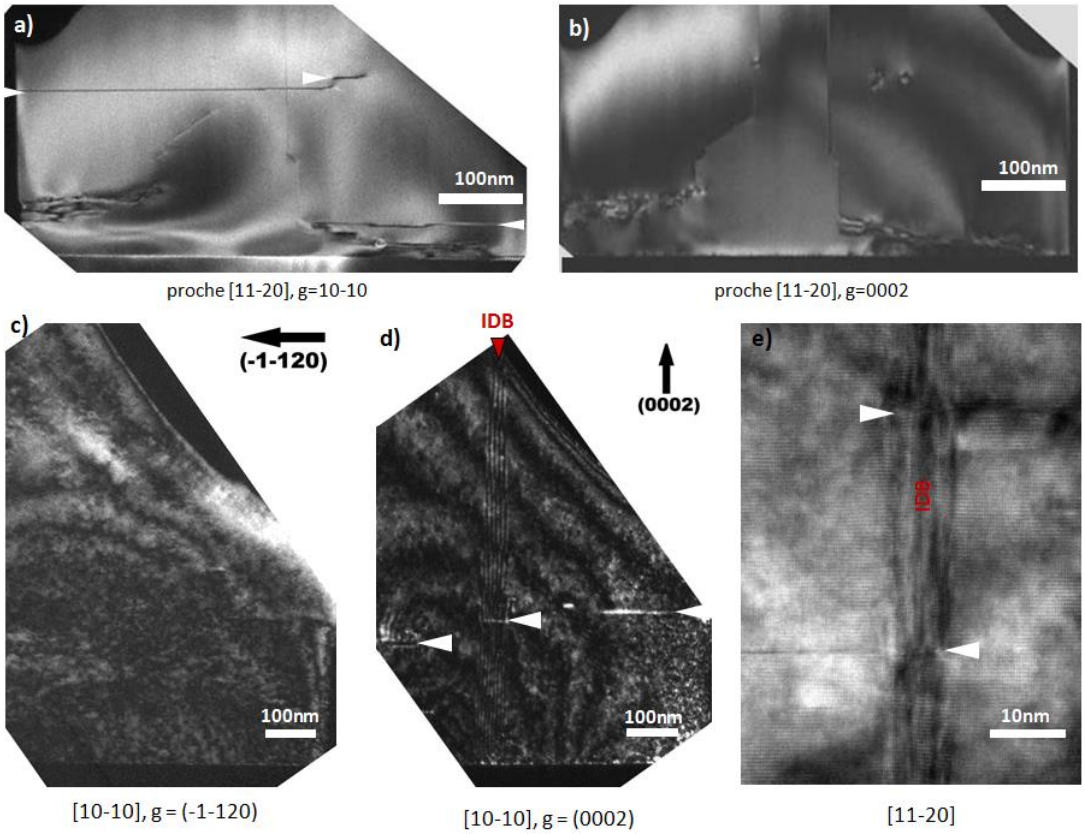


Figure II-37 : (a) et (b) Images MET du pied du µF n°4, obtenues proche de l'axe de zone [11-20], pour un vecteur (a) g = 10-10 et (b) g = 0002 respectivement. Les BSFs sont indiquées par une flèche blanche. (c) et (d) Images MET du pied de l'îlot aminci par FIB, obtenues proche de l'axe de zone [10-10], pour un vecteur (c) g=-1-120 et (d) g=0002 respectivement. (e) Image MET réalisée à plus fort grandissement de l'IDB observée à la Figure II-37-d, proche de l'axe de zone [11-20], nous remarquons que les BSFs semblent partir de l'IDB. Les BSFs sont indiquées par une flèche blanche.

Dans certains cas, comme illustré dans la Figure II-37-d et e, les BSFs se terminent, ou démarrent, sur une IDB. Même si la présence de domaines de polarité N peut être à l'origine de la formation de BSFs, comme observé dans les croissances nonpolaires,[186] nos résultats sont insuffisants, en terme de statistique et de corrélation avec les domaines de polarité, pour mener une analyse plus approfondie.

Etant donné que les BSFs que nous venons d'étudier se trouvent confinées près de l'interface, leurs effets sur les propriétés optiques des structures résultantes peuvent être minimisées. Par contre, la base n'est pas la seule région des µFs où des BSFs sont créées : en effet, la croissance d'une coquille non intentionnellement dopée autour d'un cœur fortement dopé, tout en restant en GaN, peut engendrer des BSFs qui sont, néanmoins, localisées dans des régions bien définies. Cette région est représentée sur la Figure II-34-a et Figure II-38-b par un rectangle en pointillés. Comme nous avons pu le décrire précédemment dans la partie II.4, lorsque l'apport de silane s'arrête, une section de GaN nid est réalisée afin de récupérer un diamètre homogène le long du µF. Dans ces conditions, une coquille de GaN croît

directement au sommet de la facette {000±1} et sur les facettes latérales non polaires du cœur de GaN dopé Si. Dans certains cas, une coquille de GaN "additionnelle" semble se propager du sommet vers le pied du µF (croissance **–c**), comme représenté schématiquement sur la Figure II-38-a. En fait, ce GaN qui se propage vers le substrat recouvre une partie de GaN nid qui s'est incorporé en forme de coquille sur les plans nonpolaires. C'est dans cette section externe de GaN nid de faibles dimensions, dont la largeur mesurée par MET est de l'ordre de 200 à 300 nm, que nous observons à nouveau la présence de fautes d'empilement basales de types I1 ou I2. La Figure II-34-a et la Figure II-38-b montrent respectivement les µFs n°6 et n°1 où nous avons encadré en pointillés noirs la "zone de surcroissance" contenant des BSFs. Les Figure II-38-c et d acquises pour le µF n°1 suivant l'axe de zone [11-20] montrent la présence de BSFs pour un vecteur g = 10-10 (Figure II-38-d), alors que ces mêmes défauts sont hors contraste pour un vecteur g = 0002 (Figure II-38-c). De la même manière, une BSF est observée dans le µF n°6 pour un vecteur g = 10-10 (Figure II-34-d). Notons que dans le cas du µF n°1, les BSFs peuvent même se propager dans le cœur (ou coquille de GaN nid) du µF. L'origine de ces BSFs reste indéterminée et pour l'instant, nous n'avons pas une statistique assez grande pour conclure sur le processus de génération et de propagation.

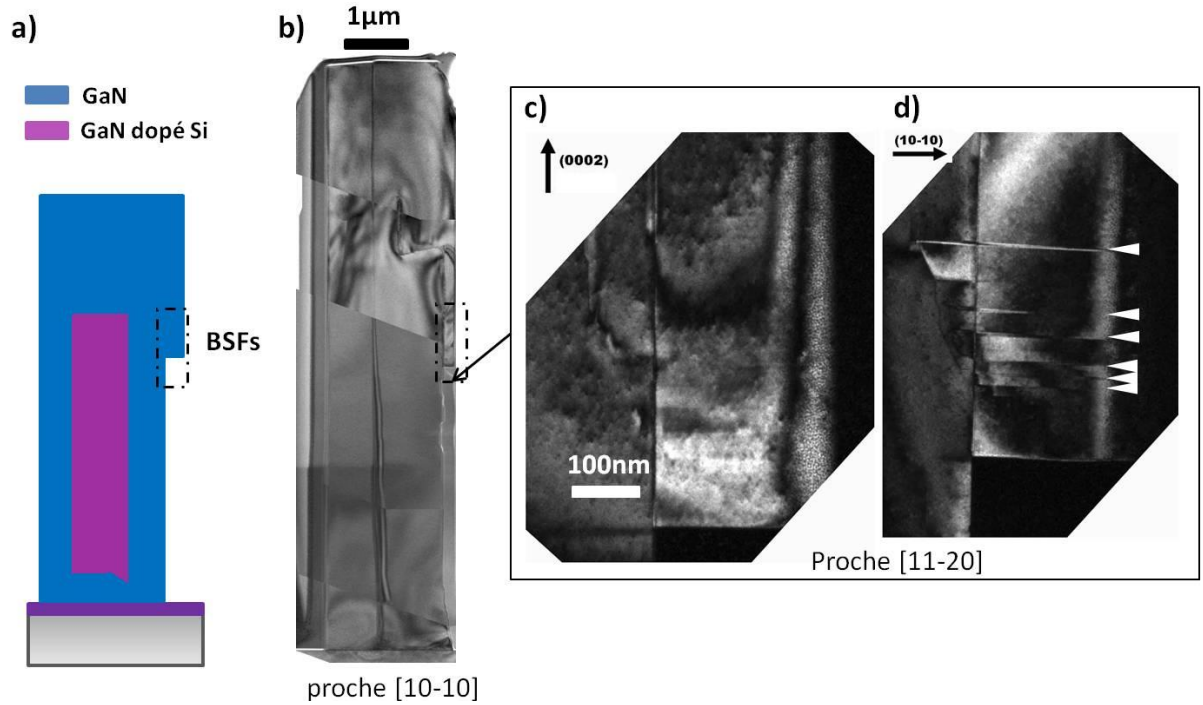


Figure II-38 : (a) Schéma illustrant la croissance de deux sections dans les µFs : fortement dopée Si (cœur violet) et non-intentionnellement dopée Si (coquille bleu), la région contenant des BSFs est encadrée en pointillés noirs. Il faut noter que le GaN, nid, à la base des µFs et celui de la coquille n'est pas obtenu dans les même conditions de croissance. (b) Images MET du µF n°1 obtenues proche de l'axe de zone [10-10]. Le rectangle tracé en pointillés noirs encadre la région contenant des BFS au niveau de la zone de surcroissance. (c) et (d) Images MET de la région du µF n°1 observée à plus fort grandissement, proche de l'axe de zone [11-20], pour un vecteur g = 0002 et g = 10-10, respectivement. Les BSFs sont indiquées par une flèche blanche.

En conclusion de cette section III.5. sur les défauts structuraux : les µFs de GaN sont libres de défauts sur la majeure partie de leur volume aussi bien pour du GaN fortement dopé que nid. D'une part, la base des µFs contient une faible densité de dislocations, qui sont générées lors des premiers stades de la croissance puis éliminées après quelques centaines de nanomètres par une courbure vers les facettes latérales, résultant ainsi en un matériau généralement libre de dislocations sur plusieurs dizaines de microns. D'autre part, nous avons aussi observé la présence d'une faible densité de BSFs, aussi bien au pied du µF, dans les 200/400 premiers nanomètres, que dans la zone de surcroissance de GaN nid.

IV. Caractérisation optique

Après avoir caractérisé structuralement les µFs de GaN, nous allons maintenant présenter leurs propriétés optiques. Dans cette partie, tout comme pour la partie précédente, les techniques de caractérisation optique que sont la µPL et la CL seront introduites. Les µFs seront ensuite caractérisés individuellement afin d'étudier les propriétés optiques, résolues spatialement, des différents domaines de polarité, des parties dopées Si et non intentionnellement dopées, ainsi que la luminescence des fautes d'empilement. Enfin, les résonances optiques observées au sein des µFs, qui jouent le rôle d'émetteur et de cavité optique simultanément, seront caractérisés et interprétées en termes de modes optiques confinés.

IV.1. Microphotoluminescence et Cathodoluminescence

Certains matériaux (phosphores, semi-conducteurs, céramiques, composés organiques, etc.) peuvent restituer, sous forme de photons, une partie de l'énergie absorbée au cours d'une excitation : c'est la luminescence. Cette excitation peut être de différentes natures : optique (et nous parlerons de photoluminescence), électrique (électroluminescence, cathodoluminescence), chimique (chimiluminescence), enzymatique (bioluminescence)… Dans le cadre de cette thèse, seules les techniques de cathodoluminescence (CL) et de microphotoluminescence (µPL) ont été utilisées. Les principes d'excitation ainsi que les différents processus mis en jeu conduisant à la luminescence seront présentés avant de s'intéresser aux caractéristiques techniques et aux avantages de ces deux techniques de luminescence.

La Figure II-39 présente les différents processus mis en jeu dans la PL. Un photon, dont l'énergie d'excitation est supérieure à l'énergie du gap de E_g, peut exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, créant dans la bande de valence un trou ; ces deux particules peuvent ensuite former des paires électron-trou liés par interaction coulombienne appelés excitons. Si nous prenons les matériaux GaN et AlN, il faudra respectivement $E_{excitation} > 3,4$ eV et $E_{excitation} > 6,1$ eV.

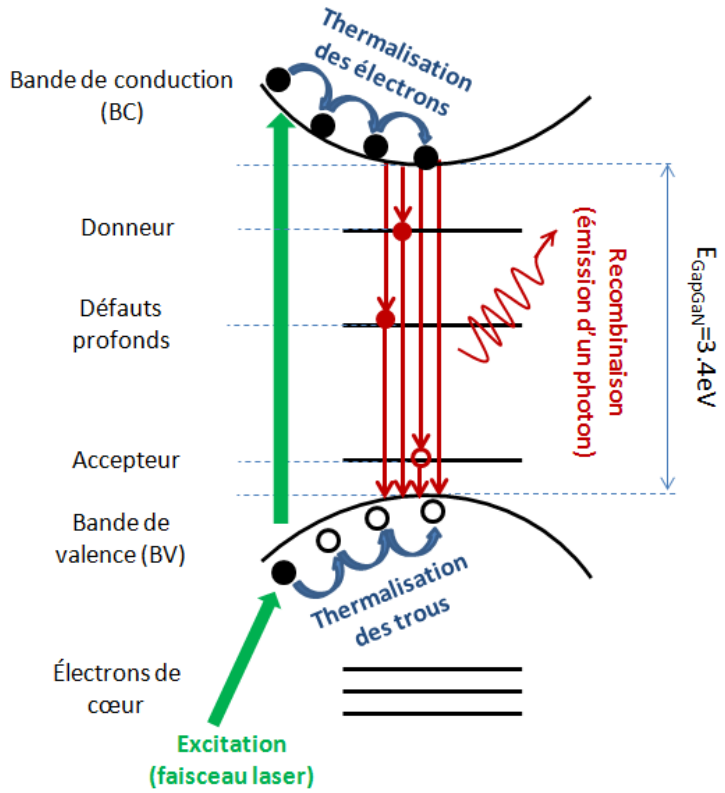


Figure II-39 : Processus mis en jeu lors de la PL : excitation, thermalisation, recombinaison.

L'électron et le trou cèdent très rapidement (~10^{-13} s) une partie de leur énergie en excès au cristal sous forme de phonons. L'électron se thermalisme en atteignant le bas de la bande de conduction alors que le trou relaxe vers le haut de la bande de valence.

Le retour à l'équilibre intervient par émission radiative de photons et/ou par divers processus non-radiatifs.

S'agissant des processus de recombinaisons radiatives, dont certains sont illustrés à la Figure II-39, l'énergie d'émission des photons va dépendre des niveaux mis en jeu :

- A T = 0 K, les recombinaisons **bande à bande** (BB) ont lieu entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. L'énergie du photon est donc égale au gap. A T ≠ 0 K, un terme de Boltzmann qui permet de décrire la population des électrons et des trous est introduit. Ainsi, l'énergie du maximum de la bande de recombinaison BB à une température donnée, avec conservation du vecteur k, suit la relation :

$$\mathbf{E_{ph} = E_g + \frac{1}{2} k_B T}$$

avec E_{ph} l'énergie du photon émis, E_g l'énergie de bande interdite du matériau, k_B la constante de Boltzman et T la température.

- Les **excitons libres** (X) sont formés d'un trou et d'un électron liés par attraction coulombienne; ils peuvent émettre un photon d'énergie :

$$\mathbf{E_{ph} = E_g - E_n + \frac{h^2 k^2}{2(m_e + m_h)}}$$

avec E_n l'énergie de liaison excitonique donnée par $E_n = \frac{R_y \mu}{n^2 \varepsilon_r m_0}$ avec $1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$, n le nombre quantique principal. Dans GaN le Rydberg excitonique (E_1) vaut 25 meV. Les excitons libres dominent la luminescence de bord de bande de GaN non dopé à 300 K.

- Les recombinaisons d'**excitons piégés** sur une **impureté** (par exemple, sur des donneurs neutres D^0X ou des accepteurs neutres A^0X) donnent lieu à un photon d'énergie :

$$\mathbf{E_{ph} = E_g - E_n - E_{loc}^X}$$

avec E_{loc}^X l'énergie de localisation de l'exciton sur l'impureté.

- La recombinaison **bande-donneur neutre** (D^0h) se produit entre un donneur neutre et un trou libre de la bande de valence. L'énergie du maximum de la bande D^0h est :

$$\mathbf{E_{ph} \approx E_g - E_D + \frac{1}{2} k_B T}$$

avec E_D l'énergie d'ionisation du donneur.

- La recombinaison **bande-accepteur neutre** (eA^0) se produit entre un électron libre de la bande de conduction et un accepteur neutre. L'énergie du maximum de la bande est :

$$\mathbf{E_{ph} \approx E_g - E_A + \frac{1}{2} k_B T}$$

avec E_A l'énergie d'ionisation de l'accepteur.

- La recombinaison **paire donneur-accepteur** (D^0A^0) se produit entre un donneur neutre et un accepteur neutre. L'énergie du photon émis par une paire D^0A^0 distants de R (pour des paires D^0A^0 qui ne sont pas trop proches) est :

$$\mathbf{E_{ph} \approx E_g - E_D - E_A + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r R}}$$

avec R la distance entre le donneur et l'accepteur.

- Les recombinaisons précédemment présentées peuvent être associées à des répliques phonons plus ou moins intenses selon la force de couplage avec le réseau. Pour les répliques associés à une émission de phonons du type Longitudinal Optique, LO (E_{LO} ≈ 92 meV), l'énergie de ces répliques a lieu à:

$$\mathbf{E_{ph} = E_0 - nE_{LO} + mk_BT}$$

(avec m=1/2 pour la première réplique, et m=3/2 pour la réplique à deux phonons)

où E_0 est la transition à zéro phonons.

L'émission de lumière d'un matériau sous excitation est ensuite collectée sous la forme d'un spectre d'intensité en fonction de la longueur d'onde (de l'énergie) des photons émis. La position, l'intensité et la forme des pics nous donneront des informations sur la répartition des niveaux électroniques, sur leur évolution en fonction de la contrainte, de la température, du dopage, ainsi que sur la qualité du matériau, la qualité des surfaces libres et des interfaces, etc.

Pour les expériences de PL, ou μPL, réalisées au cours de cette thèse la source d'excitation est un laser Argon (Ar) doublé, émettant à 244 nm ($E_{excitation}$ = 5.08 eV). L'énergie d'excitation associée est bien supérieure à l'énergie de bande interdite du GaN. Lorsque nous réalisons des expériences de μPL le laser passe au travers d'un filtre spatial (lentille de focalisation, trou d'épingle de 20 μm de diamètre, lentille de collimation) afin d'obtenir un faisceau « nettoyé » de forme gaussienne. Le faisceau, dévié par plusieurs miroirs, va atteindre la lame séparatrice avant de traverser un objectif de microscope (ThorLabs LMU-20X-UVB avec ouverture numérique de 0.4), permettant d'exciter l'échantillon avec une taille de spot de l'ordre de ≈ 2 μm (contre ≈ 100 μm pour la PL). La luminescence émise repasse à travers l'objectif de microscope et la lame séparatrice, avant

d'être focalisée sur la fibre de sortie par un miroir parabolique. Le signal est alors envoyé à l'entrée du spectromètre. Les longueurs d'onde qui atteignent le détecteur (caméra CCD) sont d'abord dispersées par des réseaux de diffraction (150, 1200 et 1800 traits/mm). Afin de visualiser l'échantillon, un second trajet optique est utilisé : une source de lumière blanche traverse l'objectif du microscope et la réflexion est ensuite collectée sur une caméra. Des micro-déplacements piézoélectriques permettent, en déplaçant l'échantillon, de positionner le spot sur l'échantillon avec une précision d'environ 0.05µm. C'est là tout l'avantage de la µPL par rapport à la PL, puisqu'elle va permettre d'améliorer la résolution spatiale de la mesure (taille d'excitation + positionnement) et, par conséquent, d'exciter un nano/microfil unique, voire même à différents endroits du fil. La Figure II-40 représente le dispositif expérimental employé.

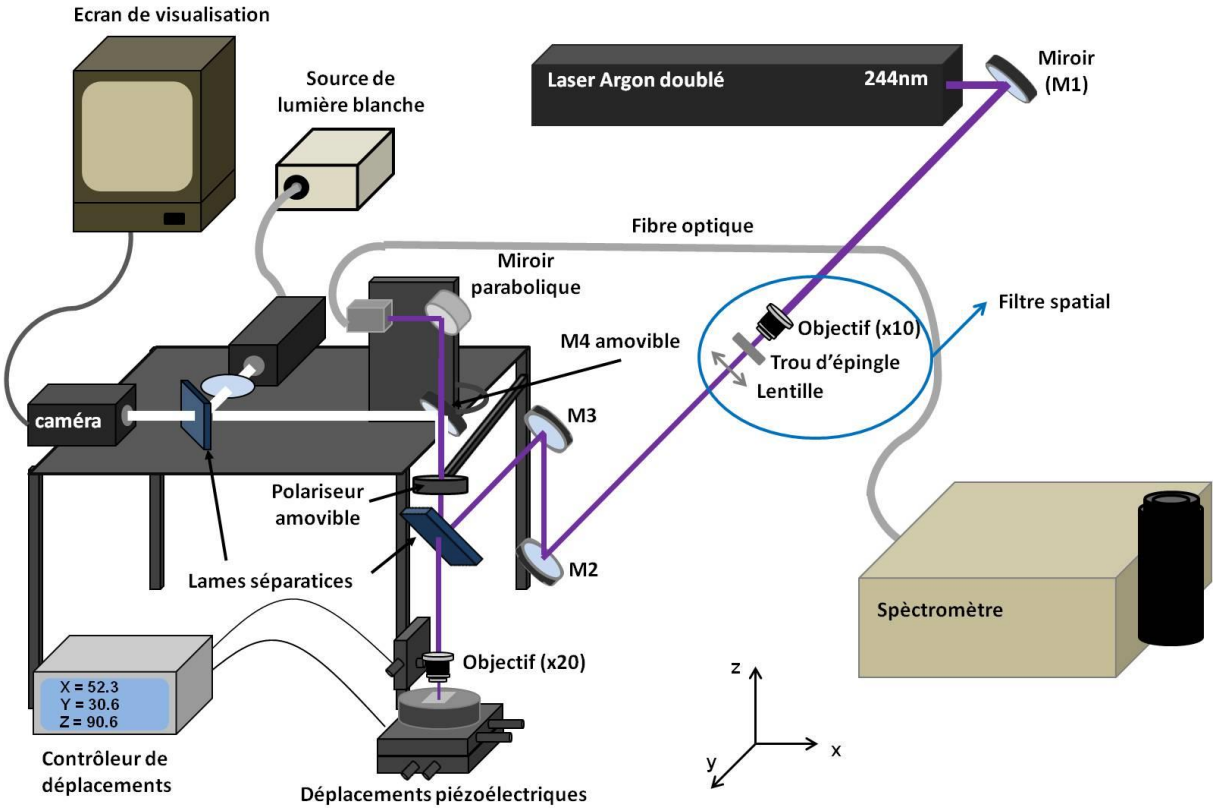


Figure II-40 : Schéma du dispositif de microphotoluminescence (µPL) employé au CRHEA.

A la différence de la µPL, la cathodoluminescence (CL) consiste à exciter un matériau par l'intermédiaire d'un faisceau d'électrons (rayons cathodiques). Les énergies d'excitation associées sont bien plus importantes qu'en µPL, typiquement de 1 keV à 30 keV. L'électron incident cède une partie de son énergie cinétique à un électron excité (de cœur ou de valence). Ce dernier possède une énergie cinétique élevée et pourra aussi bien être excité vers la bande de conduction (formation de paires électrons trous) que vers le vide (formation d'électrons

secondaire). Ainsi, la formation de paires électrons-trous est plus complexe qu'en PL et fait intervenir des phénomènes d'ionisation par choc, puis de cascades, entraînant ainsi la multiplication des paires électrons trous. Cela rend l'estimation des densités d'excitation plus difficile. La luminescence est collectée par le biais d'un miroir parabolique, puis dispersée par un monochromateur de 30 cm de focale équipé de deux réseaux de diffraction de 150 et 1200 traits/mm. Différents modes d'acquisition sont disponibles : obtention d'un spectre via une caméra CCD, acquisition d'images panchromatiques (l'image est formée en associant à chaque pixel, l'intensité correspondant à tous les photons collectés lorsque le faisceau électronique est passé sur ce pixel), acquisition d'images monochromatiques (l'image est formée en utilisant l'intensité correspondante à une seule longueur d'onde, ou à une plage de longueurs d'onde) et, enfin, acquisition d' "images spectrales". Dans ce dernier mode d'acquisition un spectre est acquis par la caméra CCD à chaque position de la surface balayée. Par ailleurs, une cartographie de l'émission à une énergie donnée peut être réalisée en utilisant un photomultiplicateur à haute sensibilité (refroidit par effet Pelletier), de façon similaire au mode d'acquisition d'images monochromatiques. Le système utilisé au cours de cette thèse est un système MonoCL4 de Gatan, installée au sein d'un MEB JEOLJSM-7000F.

La résolution spatiale de la CL est déterminée par le volume d'émission des photons. Celui-ci dépend de la taille du faisceau d'électrons mais également du volume d'interaction, le tout convolué par la longueur de diffusion des porteurs. En fonction de ces paramètres, la résolution spatiale varie du nanomètre cube au micromètre cube. Par exemple, l'observation par CL de dislocations traversantes (diamètre de quelques distances inter-atomiques) émergeant à la surface d'une couche de GaN va donner lieu à des tâches noires, d'environ 300 nm de diamètre. La diffusion des porteurs(d'environ 100 à 200 nm dans du GaN de qualité), joue donc un rôle important quant à la résolution spatiale obtenue.

La résolution spectrale de la CL va quant à elle dépendre du profil de ligne de l'instrument (qui dépend lui-même de la largeur de la fente d'entrée du spectromètre, de la largeur de la fente de sortie, des phénomènes de diffraction, des aberrations, de la qualité du système et de l'alignement). Dans le cadre de ma thèse, les expériences de CL ont essentiellement été réalisées avec des ouvertures de fentes larges, puisque les mesures ont été réalisées entre 80 K et 300 K et, puisque les pics d'émission étaient déjà suffisamment larges. L'ouverture des fentes nous a aussi permis d'augmenter le signal collecté. Nous précisons ici que l'acquisition de spectres de CL, présentés dans les sections suivantes, sera donc une convolution du vrai spectre et du profil de ligne (principalement l'ouverture des fentes).

IV.2 Polarité

Des mesures de CL ont été réalisées sur les µFs de GaN afin d'étudier les propriétés optiques de chacun des domaines de polarité avec une résolution spatiale suffisante. Les mesures ont été effectuées sur la facette supérieure {0001} de µFs auto-assemblés, et donc, toujours "attachés" au substrat, ainsi que sur les facettes latérales {10-10} de µFs déposés/grattés sur substrat/support Si. Les résultats obtenus sur la facette supérieure seront présentés en premier.

IV.2.1. Coexistence de domaines de polarité différente : vue par les facettes {0001}

La Figure II-41-a montre une image MEB de la **facette supérieure** d'un µF. Nous observons une différence de contraste qui nous permet d'identifier trois domaines de polarité. A plus fort grandissement, nous remarquons que le domaine central est plus haut que les autres domaines. D'après l'étude structurale réalisée précédemment par MET sur la hauteur des domaines de polarité différente, il est possible d'identifier le domaine central comme étant de polarité Ga. La Figure II-41-b, montrant le même µF attaqué par KOH, permet clairement de confirmer l'identification précédente.

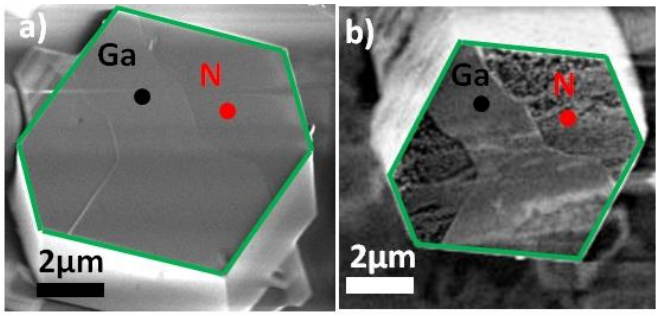


Figure II-41 : Images MEB de la facette supérieure {0001} d'un µF obtenues (a) avant et (b) après attaque chimique par KOH. Les domaines de polarité différente sont clairement visibles sur ces deux images. L'image (b) permet d'identifier la polarité de chacun des domaines. Les points rouge et noir sont respectivement associés aux spectres de CL acquis dans le domaine N et Ga.

Il est important de préciser que pour n'exciter qu'un seul domaine de polarité définie, l'acquisition de spectres de CL doit être réalisée au centre du domaine. En effet, en fonction des dimensions de la poire d'interaction (notamment avec la tension d'accélération), il est tout à fait possible que les deux domaines de polarité différente soient excités et, par conséquent, que les émissions observées aient une contribution des deux domaines. Pour plus de détails sur la contribution des deux domaines de polarité différente en fonction des dimensions de la

poire d'interaction, le lecteur pourra se référer à l'annexe associée (cf Annexe II). Ainsi, avec un faisceau d'électrons de 10 nm de diamètre, le spectre acquis dans le domaine central (point noir) ne peut-être associé uniquement qu'au domaine de polarité Ga alors que le spectre acquis dans le domaine de droite (point rouge) est associé uniquement au domaine de polarité N.

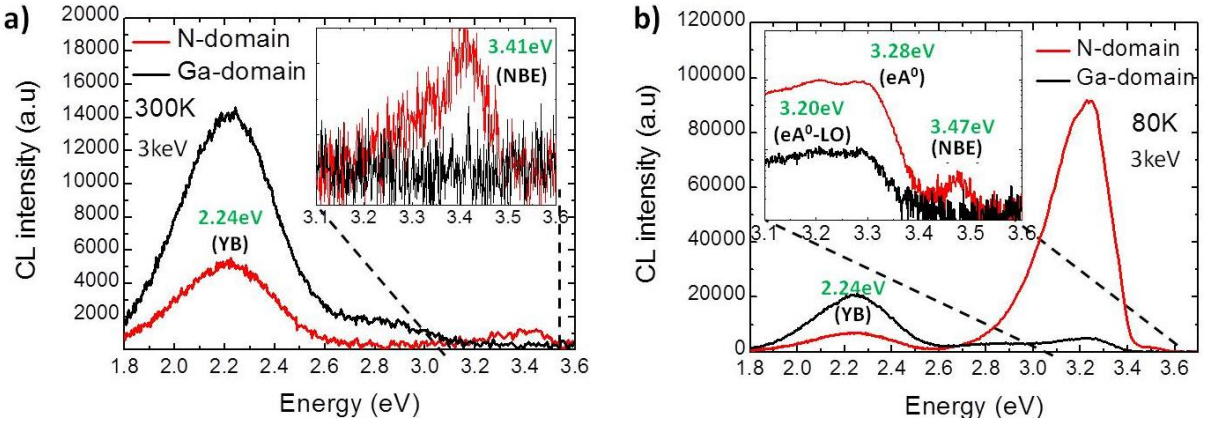


Figure II-42 : (a) Spectres de CL acquis dans le domaine N (spectre rouge) et dans le domaine Ga (noir) à 300 K, pour une tension d'accélération de 3 kV, un réseau de diffraction de 150 t/mm et 10 s d'intégration. L'insert en (a) montre l'intensité de CL proche du bord de bande (3.1-3.6 eV) de GaN, pour un réseau de diffraction de 1200 t/mm. (b) Spectres de CL acquis dans le domaine N (spectre rouge) et dans le domaine Ga (noir) à 80 K, pour une tension d'accélération de 3 kV et un réseau de diffraction de 150 t/mm. L'insert en (b) montre l'intensité de CL (échelle semi-logarithmique) proche du bord de bande de GaN, pour un réseau de diffraction de 1200 t/mm.

A 300 K et pour une tension de 3 kV (Figure II-42-a), l'émission du domaine Ga est dominée par la bande jaune (YB pour « Yellow Band »), à 2.2 eV. De plus, nous remarquons que l'intensité de la YB relevée dans le domaine Ga est la plus intense parmi toutes les émissions observées. Dans le domaine N, l'émission de la YB domine aussi le spectre de CL ; cependant, des transitions liées au bord de bande (NBE pour « Near Band Edge »), vers 3.41 eV, peuvent être aussi observées. Ces transitions ne sont pas visibles dans le domaine Ga.

A 80 K, (Figure II-42-b), le spectre de CL acquis dans le domaine N est clairement dominé par les transitions électrons-accepteurs neutres $(eA^0)^x$ à 3.28 eV et leurs répliques phonons LO à 3.20 eV. En comparaison, la transition eA^0 est environ dix fois moins intense

[x] Nous apportons ici une précision sur la nature de la transition observée à 3.28 eV, ici attribuée à une transition de type électrons-accepteurs neutres (eA^0) mais qui pourrait aussi être attribuée à une transition de type paire donneur-accepteur (DAP). En effet, bien que ces deux transitions aient déjà été délimitées dans la littérature, il est habituellement difficile d'attribuer une émission de PL autour de 3.28 eV à une transition de type DAP ou eA^0. De manière générale, pour de très basses températures (5 K - 20 K), il n'y a quasiment aucun électron libre localisé dans la bande de conduction et, par conséquent, la contribution de la transition de type eA^0 est faible et, l'émission observée autour de 3.28 eV implique plutôt une transition de type DAP. Au contraire, pour des températures plus élevées (à partir de 30 K -70 K), la concentration d'électrons libres dans la bande de conduction augmente, du fait de la thermalisation des électrons d'un donneur peu profond vers la bande de conduction, passant de 10^{13} à 10^{16} cm^{-3}. Cette augmentation d'électrons dans la bande de conduction, en contrepartie d'une réduction d'électrons en sites donneurs, entraîne alors une augmentation de la recombinaison eA^0 au détriment des recombinaisons de type DAP. Les acquisitions effectuées en CL étant réalisées entre 80 K et 300 K, nous pouvons penser que l'émission observée autour de 3.28 eV soit reliée à une transition de type eA^0.

dans le domaine Ga. Notons aussi la présence d'une faible émission du bord de bande, autour de 3.47 eV, uniquement observable pour le domaine de polarité N. D'autre part, comme observé précédemment à 300 K, dans le domaine Ga l'intensité de la bande jaune domine le spectre de CL à 80 K.

Dans le but de comparer l'intensité relative de chacune de ces émissions entre les différents domaines de polarité, l'acquisition de cartographies sur la facette supérieure des µFs a été réalisée sur ce même µF. Cependant, la nature de l'échantillon, à savoir des µFs épitaxiés sur substrat saphir, fait que les mesures peuvent être affectées par des effets de charge, étant donné la nature isolante du substrat. Ces effets de charges entraînent une dérive de l'image. La diminution de la tension d'accélération ou du temps d'acquisition (diminution du temps de pause par pixel) peut légèrement atténuer la dérive de la cartographie acquise, mais toujours au détriment du rapport signal sur bruit. Afin de visualiser l'intensité relative de chacune de ces émissions, des images monochromatiques (images acquises pour une seule longueur d'onde sélectionnée) de la facette supérieure du µF de la Figure II-41-b ont été acquises. Les Figure II-43-a et b montrent des images monochromatiques obtenues à 80 K et 3 kV, pour des énergies respectives de 3.28 et 2.2 eV. Ces images confirment que l'émission de la transition eA^0 est principalement localisée dans les domaines de polarité N, alors que l'émission de la bande jaune est plus importante dans le domaine de polarité Ga.

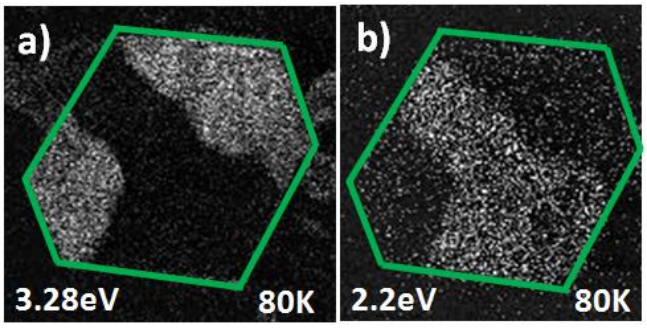


Figure II-43 : Images monochromatiques acquises à 80K pour une énergie de (a) 3.28 eV et (b) de 2.2 eV.

Un moyen d'éviter les effets de charge, et donc de réaliser une cartographie de la surface supérieure avec un meilleur rapport signal sur bruit, consiste à déposer des µFs de GaN sur une grille de carbone. Les Figure II-44-a et b montrent respectivement une image MEB et une image panchromatique de la facette supérieure d'un µF déposé sur une grille de carbone. La différence d'intensité nous permet de distinguer trois domaines de polarité au sommet du µF. Les effets de charges étant fortement réduits, les acquisitions de CL ont été réalisées pour une tension d'accélération de 5 kV et une cartographie de la facette supérieure du µF a pu être réalisée, même à 300 K.

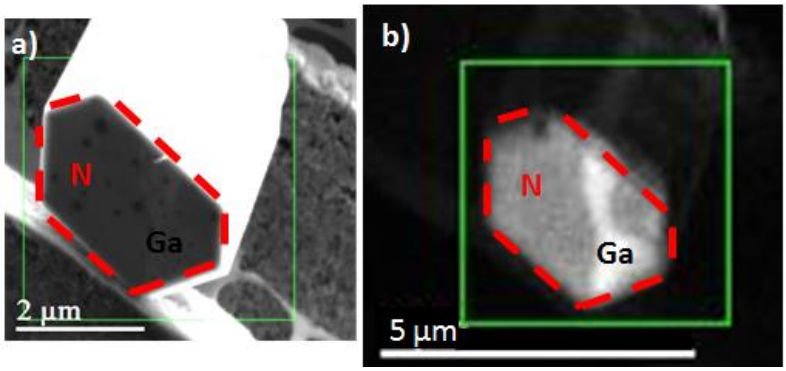


Figure II-44 : (a) Image MEB de la facette supérieure {0001} d'un µF déposé sur une grille de carbone. (b) Image panchromatique du même µF. Le carré vert indique la région d'acquisition de la cartographie.

Les spectres acquis dans les domaines de polarité N et Ga à 300 K et pour une tension de 5 kV (Figure II-45-a) montrent un comportement similaire à celui observé précédemment pour le µF de la Figure II-42-a. La seule différence provient de l'intensité des transitions eA^0 et NBE à température ambiante sur le domaine N, qui est bien supérieure à celle observée dans la Figure II-42-a. Cette augmentation d'intensité pourrait provenir de différences entre les propriétés intrinsèques des µFs étudiés, mais aussi, d'après les expériences menées à différentes tensions d'accélération (cf. Annexe II), être due à une augmentation de la tension d'accélération. En effet, en augmentant la tension d'accélération, les électrons pénètrent plus dans le matériau, et donc, les recombinaisons peuvent avoir lieu plus loin de la surface. D'après nos mesures, la polarité N serait donc plus sensible aux effets de surface (cf. Annexe II), ce qui est cohérent avec des études, comparant polarité Ga Vs polarité N, publiés dans la littérature.[17]

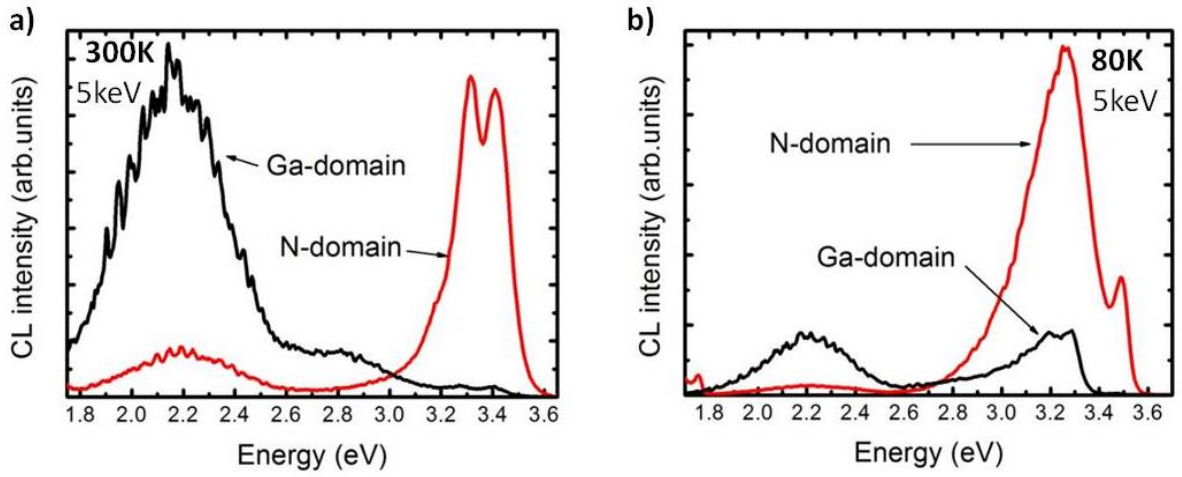


Figure II-45 : (a) Spectres de CL acquis dans le domaine N (spectre rouge) et dans le domaine Ga (noir) à 300 K, pour une tension d'accélération de 5 kV, un réseau de diffraction de 150 t/mm et 10 s d'intégration. (b) Spectres de CL acquis dans le domaine N (spectre rouge) et dans le domaine Ga (noir) à 80 K, pour une tension d'accélération de 5 kV et un réseau de diffraction de 150 t/mm.

A noter qu'à 300 K l'intensité intégrée de la bande jaune provenant du domaine Ga est la plus intense de toutes les émissions. Cela explique pourquoi le domaine Ga est plus brillant dans l'image panchromatique (Figure II-44-b), même si le rapport d'intensités intégrées entre les deux domaines est proche de un et peut varier d'un µF à l'autre.

Dans le but de comparer l'intensité relative de chacune de ces émissions entre les différents domaines de polarité, nous avons réalisé l'acquisition d'une cartographie sur la facette supérieure du µF de la Figure II-44-b, en utilisant une taille de pixel de 150x150 nm². Pour chaque pixel, les spectres d'émission ont été approximés par une gaussienne en utilisant un algorithme non linéaire des moindres carrés, afin d'extraire précisément la variation d'intensité de la transition du bord de bande et de la bande jaune. Ainsi, la Figure II-46-a confirme une émission du bord de bande très peu intense dans la totalité du domaine Ga (nous avons choisi sa valeur comme seuil pour créer la Figure II-46-a), alors que cette même émission domine le spectre et est uniforme sur la quasi-totalité du domaine de polarité N. Inversement, la Figure II-46-b confirme la présence d'une forte intensité d'émission de la bande jaune proche de 2.2 eV dans le domaine Ga, par rapport à l'émission de la bande jaune dans le domaine N.

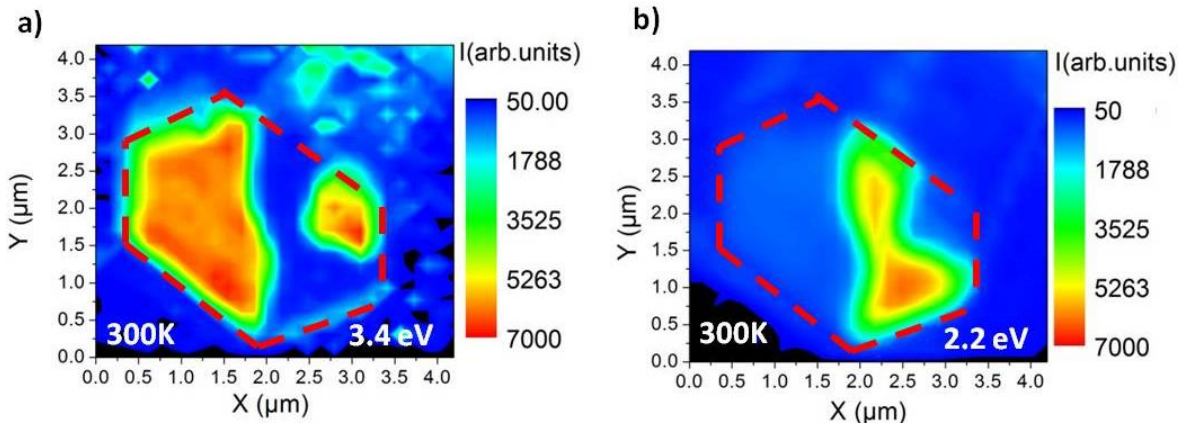


Figure II-46 : Cartographie de CL réalisée à 300K du (a) maximum d'intensité de la transition BB à 3.4 eV et du (b) maximum d'intensité de la transition YB à 2.2 eV.

A 80 K, et pour une tension de 5 kV (Figure II-45-b), les spectres acquis dans chacun des deux domaines de polarité ont quasiment la même allure que celle observée précédemment pour le µF de la Figure II-42-b. La différence majeure provient dans ce cas de l'intensité des transitions eA^0 et NBE : nous remarquons que l'intensité de la transition eA^0 augmente non seulement dans le domaine N mais aussi dans le domaine Ga ; concernant la transition du bord de bande, il y a une augmentation de son intensité d'émission dans le

domaine N, alors que cette émission est complètement absente dans le domaine Ga. Comme pour les spectres acquis à 300 K et 5 kV, l'augmentation d'intensité peut s'expliquer par une différence des propriétés intrinsèques des µFs, mais aussi par le phénomène systématiquement observé lors de l'augmentation de la tension d'acquisition (cf. Annexe II).

Dans tous les µFs étudiés, une très forte augmentation de l'intensité de la transition eA^0 a pu être observée entre 300 K et 80 K, devenant grandement supérieure à celle du bord de bande à 80 K. Des acquisitions en fonction de la température ont donc été réalisées. La Figure II-47 montre les spectres acquis dans le domaine de polarité N, avec un réseau de 1200 t/mm sur une plage d'énergie allant de 3.1 eV à 3.6 eV. De 80 K à 200 K les spectres CL sont dominés par la transition eA^0 alors qu'au-dessus de 200 K (et jusqu'à température ambiante) le rapport entre la luminescence de la transition NBE et eA^0 se rapproche de un.

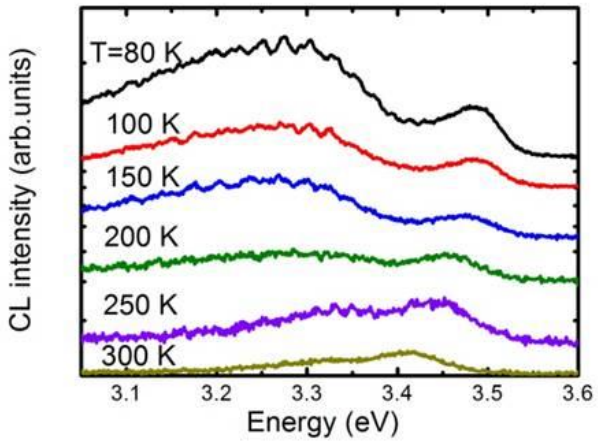


Figure II-47 : Spectres de CL acquis en fonction de la température dans le domaine de polarité N, pour une tension d'accélération de 5 keV, un réseau de diffraction de 1200 t/mm et 10 s d'intégration.

Dans le but de s'assurer de la reproductibilité des mesures et des propriétés de différents µFs, des acquisitions de spectres de CL et d'images monochromatiques de la facette supérieure ont été réalisées pour un grand nombre de µFs (environ une vingtaine). La Figure II-48 présente des images MEB de la facette supérieure de µFs après attaque KOH ainsi que des images monochromatiques à 3.28 eV pour trois µFs. Indépendamment de la dimension du µF, du nombre de domaines ainsi que de leurs dimensions, le même comportement que précédemment est observé, à savoir : une émission de la transition eA^0 principalement localisée dans les domaines de polarité N. Les autres bandes d'émission (YB et NBE) présentent aussi la même allure que celle déjà présentée dans la Figure II-42 et la Figure II-45.

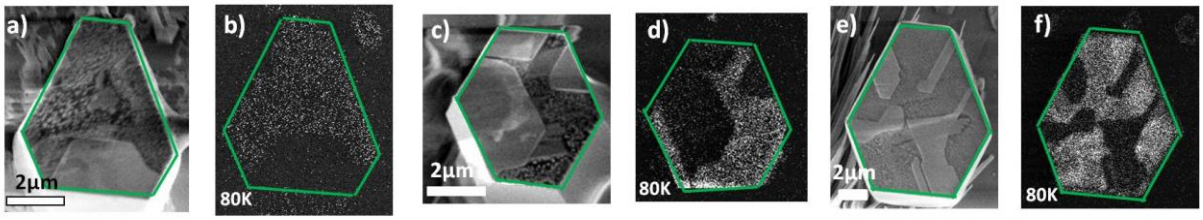


Figure II-48 : (a), (c) et (e) Images MEB, obtenues après attaque chimique par KOH, de la facette supérieure {0001} de µFs. (b), (d) et (f) Images monochromatiques acquises à 80K pour une énergie de 3.28 eV, respectivement pour les µFs (a), (c) et (e), après attaque chimique.

Un résumé des observations réalisées sur différents fils, et reportées en fonction du diamètre du µF, est présenté dans la Figure II-49-a. Elle montre que le rapport d'intensité $eA^0/YB < 1$ dans le domaine Ga, alors que $eA^0/YB > 1$ dans le domaine N (environ un ordre de grandeur entre les deux rapports), suggérant ainsi que les transitions YB et eA^0 soient favorisées dans le domaine Ga et N respectivement. Aussi, la Figure II-49-b indique que l'intensité d'émission de la YB dans le domaine Ga est systématiquement supérieure à celle du domaine N, suggérant à nouveau que la transition YB soit favorisée dans le domaine Ga. Nous discuterons de la nature de ces transitions après avoir présenté la distribution spatiale des domaines de polarité sur les facettes latérales nonpolaires.

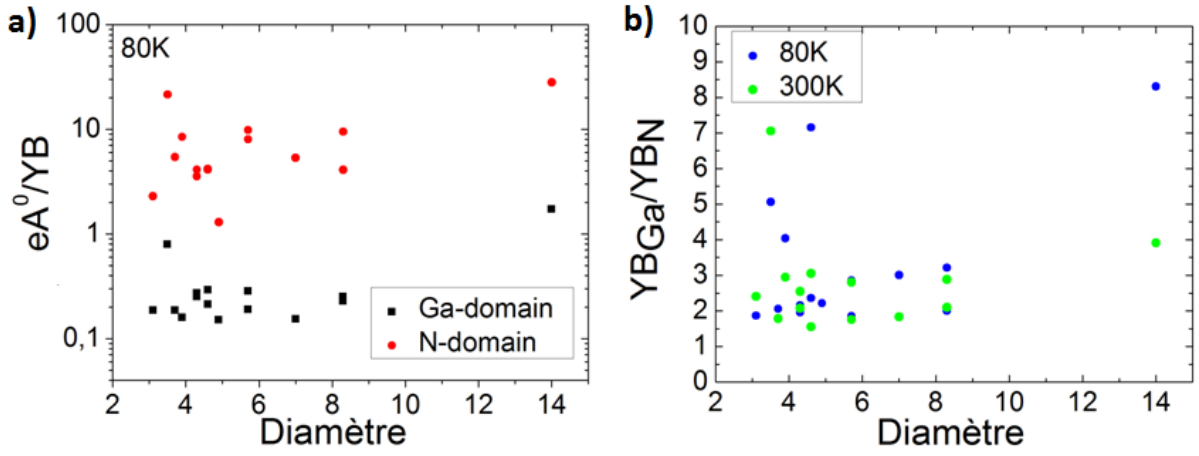


Figure II-49 : (a) Rapport entre l'intensité intégrée de la YB et l'intensité intégrée de la transition eA^0 pour les domaines de polarité Ga et N, à 80 K. (b) Rapports entre l'intensité intégrée de la YB dans le domaine Ga et l'intensité intégrée de la YB dans le domaine Ga à 300 K et 80 K.

Avant de visualiser par des mesures de CL la propagation des domaines de polarité le long des µFs, il est important de faire d'abord une comparaison entre les spectres obtenus en CL et ceux obtenus par µPL, qui est la technique la plus couramment utilisée pour caractériser les propriétés optiques de GaN. Pour ce faire, les µFs sont d'abord repérés par MEB puis localisés et étudiés par µPL. La Figure II-50-a présente un µF possédant trois domaines de polarité ainsi qu'un rapport d'aspect similaire aux µFs étudiés par CL. L'acquisition de

spectres de µPL dans chacun des domaines de polarité, représentée sur la Figure II-50-b, ne montre pas de différences aussi significatives qu'en CL entre les domaines Ga et N. En effet, seul l'intensité d'émission de la YB semble différer d'un domaine à l'autre. En reportant, les dimensions de la tâche laser de µPL (≈ 2 µm) sur l'image MEB du µF étudié, nous remarquons que la taille de la tâche est du même ordre de grandeur que les domaines de polarité (malgré le diamètre relativement élevé du µF,~ 8µm). Sachant que la localisation de la tâche d'excitation dans le système de µPL se réalise à travers un objectif x20, et donc avec une précision limitée, il semblerait donc que la tâche soit à cheval entre deux domaines de polarité, ayant pour conséquence une contribution des deux domaines de polarité sur l'émission de µPL observée.

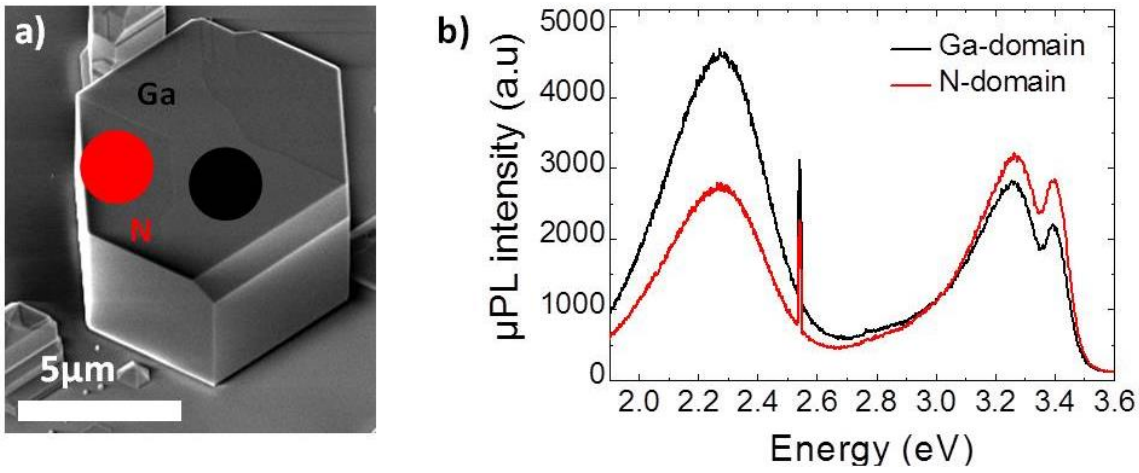


Figure II-50 : (a) Image MEB inclinée à 25° de la facette supérieure {0001} d'un µF. Les points rouge et noir représentent respectivement la taille du spot laser de µPL dans les domaines N et Ga. (b) Spectres de µPL acquis dans le domaine N (spectre rouge) et dans le domaine Ga (noir) à 300 K.

Cette étude comparative permet de voir l'intérêt d'utiliser la CL (faisceau d'électrons de 10 nm de diamètre), plutôt que la µPL (tâche d'excitation d'environ 2 µm de diamètre), pour caractériser les propriétés optiques de domaines de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres. Par ailleurs, la possibilité de sonder à différentes profondeurs est encore un atout de la CL par rapport aux mesures de µPL.

IV.2.2. Coexistence de domaines de polarité différente : vue par les facettes {10-10}

Lors de la caractérisation structurale par MET nous avons observé que les domaines de polarité inversée se créent à la base des µFs et se propagent le long de la direction de croissance. Idéalement, il aurait fallu corréler les propriétés optiques de ces domaines le long

d'un µF étudié, avant ou après, par MET aussi. Pour ce faire, une lame mince contenant un µF aminci par FIB a été étudiée en CL, mais malheureusement nous avons constaté que l'amincissement FIB avait eu pour conséquence de fortement dégrader les propriétés de luminescence, rendant l'échantillon inexploitable. Nous avons alors décidé de gratter les µFs et de les transférer sur un substrat hôte (conducteur) pour pouvoir les observer en CL sur le côté, par les **facettes latérales** {10-10}.

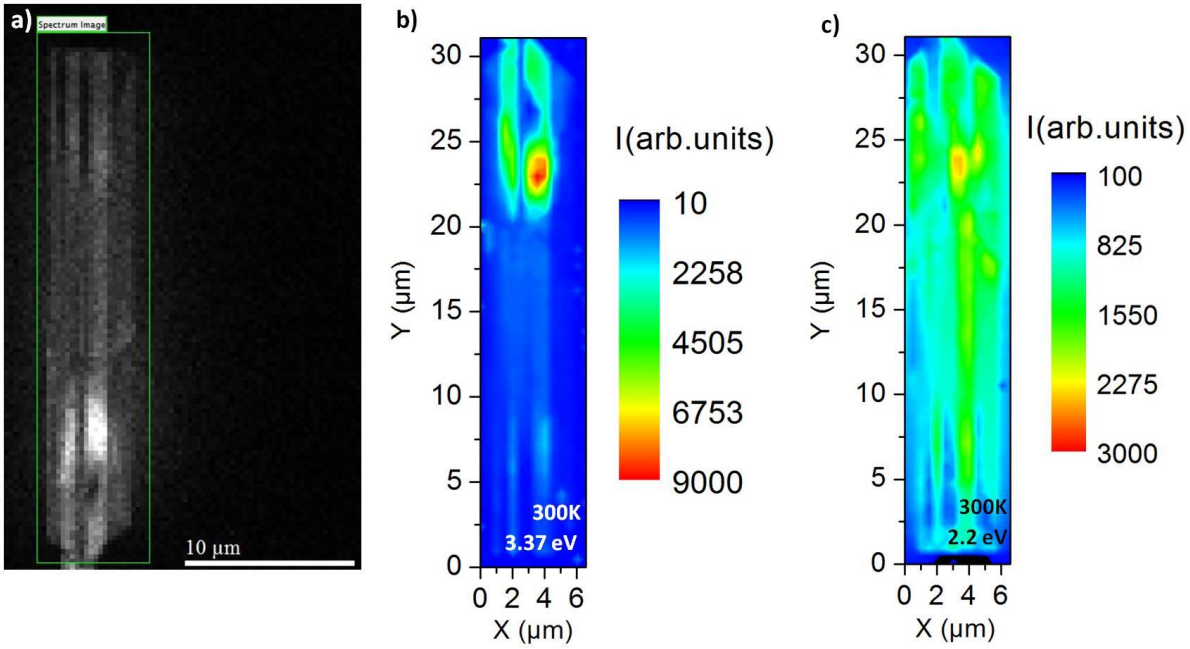


Figure II-51 : (a) Image panchromatique d'un µF déposé/gratté sur un substrat Si. Le carré vert indique la région d'acquisition de la cartographie. Cartographies CL réalisées à 300 K du (b) maximum d'intensité de la transition BB à 3.37 eV et du (c) maximum d'intensité de la transition YB à 2.2 eV.

La Figure II-51-a présente une image panchromatique à 300 K d'un µF déposé/gratté sur un substrat Si. Le diamètre relativement élevé du µF (≈ 4.1 µm) permet de distinguer une alternance de domaines de polarité Ga et N au fur et à mesure que nous nous déplaçons d'un bord à l'autre du µF. Ces domaines se propagent du sommet du µF, en haut de l'image, jusqu'à la base du µF (qui s'est cassée lors de la séparation du µF de son substrat de départ). L'attribution de la polarité à un domaine donné a été effectuée grâce à la différence de hauteur entre les domaines de polarité opposée, comme illustré sur la Figure II-52-a. Ainsi, la polarité N correspond au domaine de plus forte intensité sur l'image panchromatique acquise (Figure II-52-b). La variation d'intensité de la transition du bord de bande et de la bande jaune a été extraite sur la totalité du µF, et est présentée sur les Figure II-51-b et c. Ces données confirment les observations faites par le sommet : une émission très peu intense du bord de bande dans le domaine de polarité Ga, et une bande jaune intense aussi bien sur le domaine

Ga que sur le domaine N ; par ailleurs, pour ce fil l'intensité de la bande jaune est plus grande pour le domaine N que pour le domaine Ga. Cependant, les dimensions de la cartographie réalisée (6.5x31 µm²), ainsi que la taille de pixel utilisée (0.47x0.47 µm²), ne permettent pas de résoudre de façon fine les propriétés optiques des différents domaines de polarité. Des cartographies ont donc été réalisées pour de plus faibles dimensions (6x1.3 µm² à 300 K et 6.5x1 µm² à 80 K) et avec des tailles de pixel inférieures (0.091x0.091 µm² à 300 K et 0.13x0.13 µm² à 80K). Elles sont présentées dans la Figure II-52. Même si d'un point de vue spectrale elles ne confirment que ce que nous venons de constater à plus grande échelle, d'un point de vue spatial elles permettent de mieux appréhender la distribution spatiale des différents domaines et leur propagation. En particulier, nous pouvons noter que tandis que la plupart des domaines de polarité inversée se propagent de façon parallèle à l'axe c, certains (à droite de l'image) peuvent augmenter de taille et, évidemment, d'autres réduire leur taille. Ceci vient compléter la représentation schématique que nous avons pu développer précédemment (Figure II-32) et, surtout, montre une des limitations des études par le sommet, puisqu'en fonction de la profondeur de notre sonde nous pouvons exciter un domaine ou un autre.

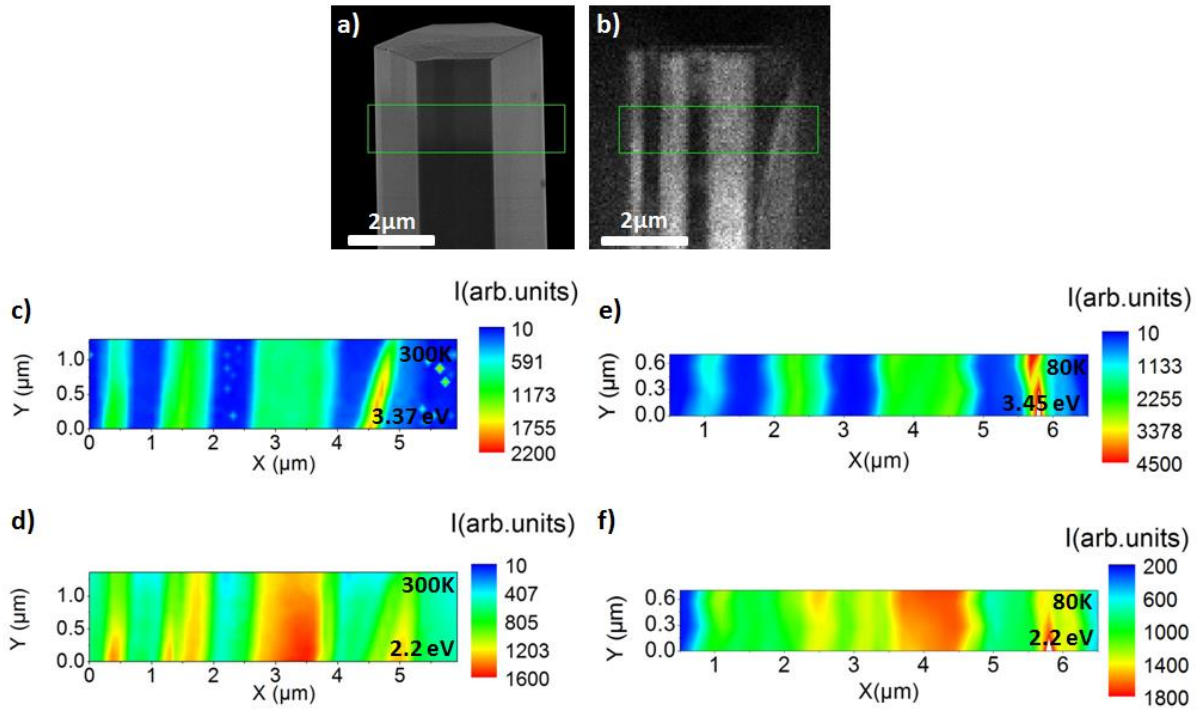


Figure II-52 : (a) Images MEB inclinées à 5° du sommet d'un µF déposé/gratté sur substrat Si. (b) Image panchromatique du µF en (a). Le carré vert indique la région d'acquisition de la cartographie. Cartographies CL réalisées à 300 K du (c) maximum d'intensité de la transition NBE à 3.37 eV et du (c) maximum d'intensité de la transition YB à 2.2 eV. Cartographies CL réalisées à 80 K du (e) maximum d'intensité de la transition NBE à 3.45 eV et du (f) maximum d'intensité de la transition YB à 2.2 eV.

IV.2.3. Discussion

Nous allons maintenant discuter de la nature des transitions observées :

1) - L'émission de la bande jaune est généralement attribuée aux transitions entre un donneur (ou un électron) et un accepteur profond.[187] Les lacunes de gallium, notées V_{Ga} (défauts du cristal causés par l'absence d'un atome de Ga, pouvant être sous une forme isolée ou formant un complexe avec une impureté), semblent être à l'origine de la luminescence de la bande jaune.[188] Des complexes impliquant des atomes de carbone sur des sites N ont également été proposés.[189] De plus, les caractérisations structurales effectuées dans la partie II ont montré que les dislocations étaient confinées à l'interface entre le saphir et le GaN, confirmant ainsi que l'émission de la bande jaune dans nos µFs ne peut pas être liée à la présence de dislocations.

2) - L'émission de la transition eA^0 est reliée à l'incorporation d'accepteurs, sous la forme d'impuretés, qui semblent être dans notre cas des atomes de Si, provenant du dopage SiH_4.[190] En effet, même si le Si est le dopant de type *n* le plus communément utilisé par la communauté des nitrures, lorsqu'un très fort dopage de Si est utilisé, certains des atomes Si peuvent s'incorporer en tant qu'accepteurs.

La différence du rapport I_{NBE}/I_{YB} entre le domaine de polarité N et Ga ($I_{NBE}/I_{YB}(Ga) < I_{NBE}/I_{YB}(N)$) a déjà été relevée dans la littérature pour des couches massives.[191] Les auteurs proposent la formation d'une couche de déplétion à la surface de la polarité Ga qui impliquerait que le niveau de Fermi se rapproche de la bande de valence, favorisant ainsi l'occupation des niveaux accepteurs profonds. Cela permettrait d'expliquer un rapport I_{NBE}/I_{YB} plus faible dans le domaine de polarité Ga. Au contraire, l'absence (ou la taille plus petite) de cette couche de déplétion à la surface de la polarité N favoriserait l'émission du bord de bande. Bien que cette explication pourrait aussi s'appliquer à nos observations (mais auraient des difficultés à expliquer les propriétés optiques après attaques chimiques), nous proposons deux autres idées permettant d'expliquer les différences observées en CL et, qui sont basées sur une incorporation d'impuretés (lacunes de Ga et atomes de Si) qui dépendent de la polarité, ce qui a été souvent reporté dans la littérature:

1) - Concentration de V_{Ga} : Si la concentration de V_{Ga} est haute (basse), les trous sont alors majoritairement concentrés sur les accepteurs V_{Ga} (accepteurs Si), plutôt que sur les accepteurs Si (accepteurs V_{Ga} ou autres), favorisant donc l'émission de la YB (de la transition eA^0). Dans notre cas, une explication possible de la concentration élevée de V_{Ga} pourrait être l'augmentation de sa concentration grâce à la formation de complexes V_{Ga-Si}. Si cette hypothèse est correcte, alors, puisque l'émission de la YB est plus élevée que l'émission du bord de bande dans le domaine Ga, la formation de complexes V_{Ga-Si} serait donc plus importante dans le domaine Ga que dans le domaine N.

2) - Concentration d'atomes de Si : si nous supposons que la concentration de V_{Ga} est la même dans les deux types de domaines, alors nos observations indiqueraient une incorporation favorable des atomes de Si dans le domaine N, puisque une concentration plus grande d'accepteurs Si conduirait à une émission plus intense de eA^0 par rapport à la bande jaune.

Dans un cas comme dans l'autre, les µFs de GaN auto-assemblés réalisés sur substrat saphir semblent présenter une différence d'incorporation d'impuretés entre les domaines de polarité Ga et N. Afin de confirmer cette hypothèse, des expériences de spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) au sein d'un SEM ont été réalisées sur des µFs de GaN (expériences réalisées en collaboration avec l'Université Slovaque de Technologie à Bratislava). Les résultats ont, certes, montré des distributions de Si inhomogènes au sein des µFs de GaN élaborés, mais la résolution latérale (limitée totalement par les effets de charge) ne nous a pas permis d'en étudier la distribution au sein des domaines de polarité de façon concluante. Cependant, des études sur la concentration de dopants/d'impuretés ont déjà été réalisées sur des nanofils par analyse dispersive en énergie (EDS ou EDX) avec une bonne résolution.[192] Une étude de ce genre sur une lame FIB d'un µF nous permettrait de confirmer ou non l'incorporation de Si en site accepteur dans le domaine N.

IV.3. Transition de la section dopée à la section nid : Estimation du dopage et Fautes d'empilements

IV.3.1. Section GaN dopé silane Vs Section GaN non intentionnellement dopé (nid)

Comme expliqué dans la section II.4, la croissance de µF nécessite un apport de SiH_4 pour favoriser la croissance verticale. Lorsque l'apport de SiH_4 est coupé, une section de GaN non intentionnellement dopé (nid) va continuer de croître au sommet du µF. De ce fait, deux sections possédant des propriétés optiques et électriques différentes devraient coexister au sein de chaque µF (à ne pas confondre avec les domaines de polarité opposée). Il est important de préciser que dans la partie III (Caractérisation structurale de µFs), aucune caractéristique structurale ne nous a permis de révéler la présence de ces deux régions. Nous allons donc ici mettre en lumière ces différentes sections par le biais de la CL.

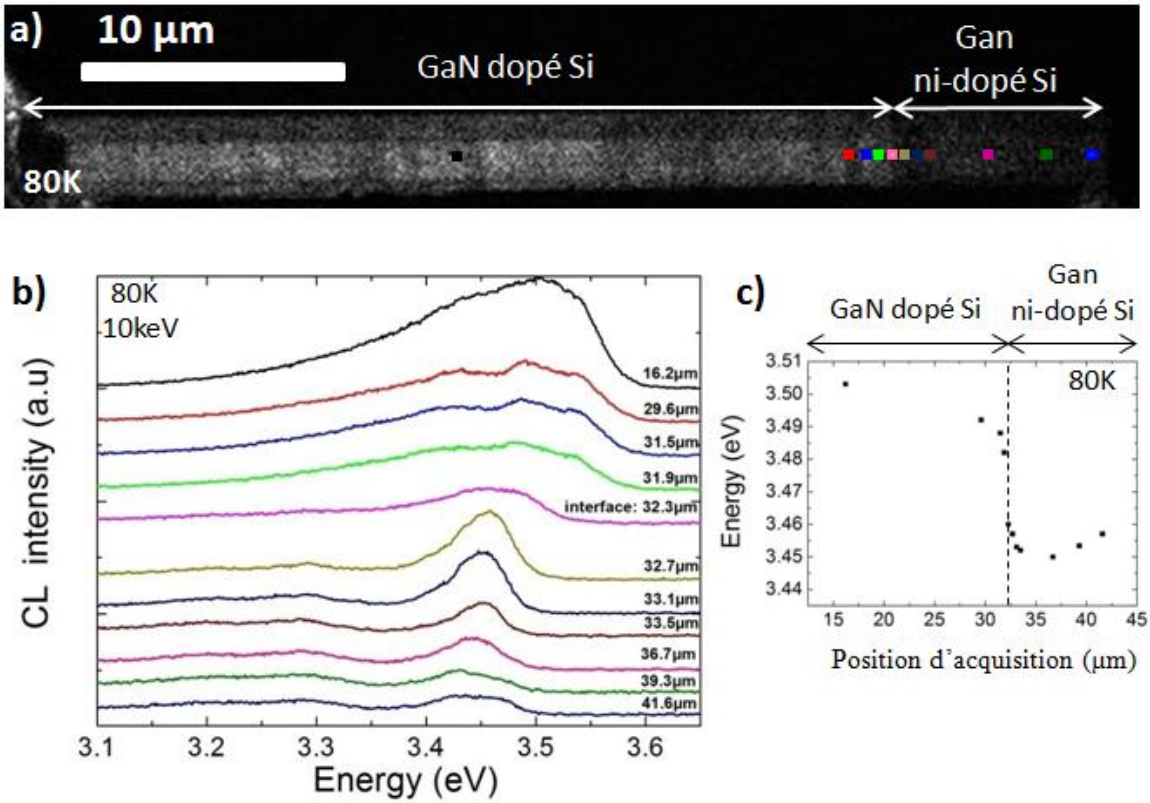


Figure II-53 : (a) Image monochromatique d'un µF déposé/gratté sur substrat Si, acquise à 80 K pour une énergie de 3.4 eV. Les carrés de différentes couleurs positionnés le long du µF, sont associés aux spectres de la figure (b). (b) Spectres de CL acquis à différentes position le long du µF, à 80 K, pour une tension d'accélération de 10 keV, un réseau de diffraction de 1200 t/mm. (c) Evolution de l'énergie de la transition du bord de bande à 80 K en fonction de la position d'acquisition le long du µF.

La Figure II-53-a montre une image de CL monochromatique, à 3.4 eV, d'un µF gratté/déposé sur substrat Si. Deux sections d'intensités différentes peuvent être clairement distinguées. La réalisation d'une cartographie CL permet d'extraire avec précision l'intensité de CL à différentes positions (les couleurs des spectres de la Figure II-53-b sont associées aux carrés de différentes couleurs représentées sur la Figure II-53-a), de la partie dopée jusqu'au sommet du µF. Ces spectres sont présentés sur la Figure II-53-b.

Premièrement, nous remarquons que le spectre acquis dans la section basse du µF (carré et spectre noir) présente une largeur à mi-hauteur (en anglais full width at half maximum, FWHM) élevée (≈ 190 meV), ce qui est le signe d'un fort dopage de type n dû au Si.[51] Deuxièmement, une nette diminution de la FWHM est observée à une certaine position du µF (en passant du carré/spectre rose clair au carré/spectre beige), suggérant qu'à cet endroit-là, nous passons d'une section fortement dopée à une section de GaN moins dopée (en effet, au vu de la FWHM le dopage résiduel est toujours important). Enfin, en reportant la position en énergie du bord de bande (Figure II-53-b) en fonction de la position d'acquisition, comme indiqué sur la Figure II-53-c, nous observons dans la section dopée Si que la valeur du bord de bande est décalée vers les plus hautes énergies, autour de 3.5 eV (recombinaisons des électrons, jusqu'au niveau de Fermi, avec des trous localisés sur la queue de la bande de valence), ce qui est aussi le signe d'un fort dopage Si.[51] Puis, en avançant le long du µF, nous observons une diminution progressive de l'énergie du bord de bande jusqu'à arriver à une valeur proche de 3.46 eV, au sommet du µF.

Afin de résoudre spatialement les différences de propriétés optiques entre ces deux sections, nous avons réalisé une cartographie sur les facettes latérales d'un autre µF. La Figure II-54-a montre l'image MEB d'un µF mesurant 45 µm de long, gratté/déposé sur un substrat Si. Les cartographies de la Figure II-54-c, d, e, f et g représentent la variation de l'énergie de bord de bande, le maximum d'intensité de la transition du bord de bande, le maximum d'intensité de la bande jaune, le maximum d'intensité à 3.60 eV et la FWHM de la transition du bord de bande.

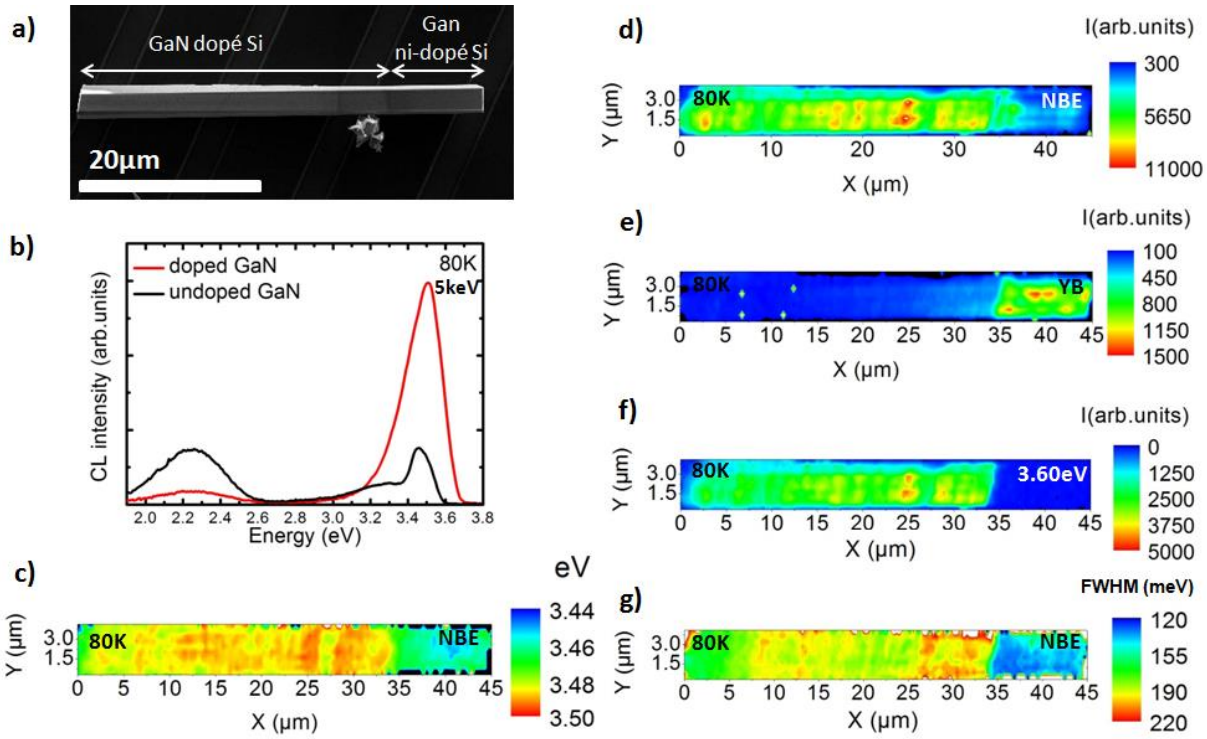


Figure II-54 : (a) Image MEB d'un µF déposé/gratté sur un substrat Si. (b) Spectres de CL acquis dans la partie dopée Si (spectre rouge) et non intentionnellement dopée Si (noir), à 80 K, pour une tension d'accélération de 5 kV et, avec un réseau de diffraction de 150 t/mm. (c) Cartographie CL réalisée à 80 K de l'énergie du bord de bande (NBE) de GaN. Cartographies CL réalisées à 80 K du (d) maximum d'intensité de la transition NBE, (e) du maximum d'intensité de la transition YB à 2.2 eV et du, (f) maximum d'intensité à 3.60 eV. (g) Cartographie CL de la FWHM de la transition du NBE, réalisée à 80 K.

Ces différentes grandeurs permettent de faire la distinction entre la section intentionnellement dopée Si et la section nid, étant donné que cette transition est accompagnée systématiquement (et ce pour tous les µFs étudiés) de: (1) un décalage du bord de bande vers les plus basses énergies, de 3.50 eV environ à 3.46 eV (Figure II-54-c), et donc un décalage du front d'émission à plus haute énergie de 3.7 eV environ dans la zone dopée à 3.6 eV dans la zone nid (Figure II-54-f) ; (2) une diminution de l'intensité d'émission du bord de bande (Figure II-54-d) ; (3) une augmentation de l'intensité d'émission de la bande jaune (Figure II-54-e), qui sera discutée par la suite, et (4) une diminution de la FWHM d de l'émission du bord de bande, passant d'environ 190 meV à 130 meV (Figure II-54-g). Il est important de préciser que, pour nos conditions d'acquisitions, les valeurs de la FWHM obtenues à partir des spectres de CL doivent être déconvoluées du profil de ligne de l'instrument et ce d'autant plus que les spectres de la Figure II-55 ont été obtenus avec un réseau de diffraction de 150 traits/mm. En effet, pour un réseau de diffraction de 1200 traits/mm, les Figure II-55-b et Figure II-56-c, présentées dans la sous-section suivante, montrent que les valeurs réelles de la FWHM sont de l'ordre de 100-140 meV pour la section

dopée, et environ 20-50 meV pour la région nid, selon l'endroit exact de la mesure et le µF. Ces valeurs de la FWHM, utilisées pour extraire des valeurs de dopage (Figure I-12), témoignent donc du fort dopage Si dans la section dopée et d'un dopage résiduel dans la section nid.

En effet, pour des couches de GaN élaborées par EPVOM il a été montré, pour un dopage Si allant de 4×10^{17} à 6×10^{19} cm^{-3}, qu'une augmentation du dopage engendrait un décalage du front d'émission d'abord vers de plus basses énergies, puis vers de plus hautes énergies pour des dopages supérieurs à 10^{19} cm^{-3}.[51] Dans notre cas, le décalage vers de plus hautes énergies de la transition NBE (≈ 3.5 eV) observé pour la section fortement dopée Si, ainsi qu'une FWHM élevée (100-140 meV), sont le signe d'un fort dopage Si (≈ 10^{20} cm^{-3} d'après la Figure I-12). Ensuite, en passant de la section dopée Si à la section nid, et en allant jusqu'au sommet du µF, nous observons un décalage de la transition NBE vers de plus basses énergies. Ces mesures indiquent donc une diminution du dopage au fur et à mesure que nous nous éloignons de la section dopée. Cependant, les valeurs élevées de la FWHM mesurée aux sommets des µFs (20-50 meV) sont le signe d'un fort dopage résiduel de l'ordre de quelques 10^{18} cm^{-3}. Aussi, la variation d'énergie du front d'émission dans la partie nid (de ≈ -40 à -20 meV en fonction du µF étudié), semble indiquer une forte variation du dopage résiduel dans la partie nid du µF. Comme dit précédemment lors de l'étude des domaines de polarité, une détermination par spectrométrie de masse de la concentration d'impuretés Si viendrait confirmer ces valeurs estimées de dopage Si.

Nous pouvons aussi constater l'influence du dopage Si sur la bande jaune, avec une forte diminution du rapport d'intensité NBE/YB en passant de la section dopée à la section nid. Ce comportement est en contradiction avec certaines études réalisées sur des couches de GaN dopées Si par EPVOM,[52,53,54] mais a déjà été reporté pour des valeurs élevées du dopage.[3,55] En effet, plusieurs auteurs ont observé une diminution de l'intensité de la YB lorsque la concentration de porteurs est supérieure à $1.6x10^{19}cm^{-3}$,[188] ou $10^{20}cm^{-3}$,[193] ce qui est consistant avec la densité de porteurs estimée dans les µFs étudiés.

IV.3.2 Fautes d'empilement

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la zone de transition entre la section fortement dopée et la section nid du µF. Nous venons de voir précédemment qu'un changement abrupt des propriétés optiques intervient dans cette région de transition mais,

c'est aussi dans cette même région que nous espérons observer des fautes d'empilement, comme l'indiquait l'étude MET réalisée dans la section III.5.2 (voir Figure II-38).

Pour pouvoir identifier facilement la zone de transition, nous avons tout d'abord employé des µFs de GaN présentant une zone de surcroissance avec une épaisseur de coquille inhomogène. Tandis que lors des études MET réalisées dans la section III.5.2 nous avions étudié des coquilles avec une largeur de l'ordre de 200 à 300 nm (Figure II-38), le µF présenté sur les Figure II-55-a et b montre une largeur de coquille supérieure à 1 µm sur une, voire deux, de ses facettes latérales. La largeur de la coquille sur les facettes latérales restantes est du même ordre de grandeur que celle mesurée par MET. Cette inhomogénéité de taille nous permet de localiser facilement la zone de transition au MEB (comme indiqué sur la Figure II-55-b). L'image monochromatique acquise à 3.4 eV et 80 K montre une variation de l'intensité lumineuses le long du µF: une plus forte intensité à 3.4 eV dans la partie basse, une absence d'intensité lumineuse à 3.4 eV au sommet du µF (domaine de polarité Ga) et, enfin, une très forte intensité lumineuse en bas de la zone de surcroissance. La réalisation d'une cartographie CL permet d'extraire avec précision l'intensité de CL dans la zone de surcroissance (carré et spectre verts et bleus) ainsi que de part et d'autre de l'interface visible au MEB (carré et spectres bleus et mauves). Des spectres supplémentaires correspondants à la section dopée (carré et spectre rouges) et nid (carré et spectre noirs) ont été aussi obtenus.

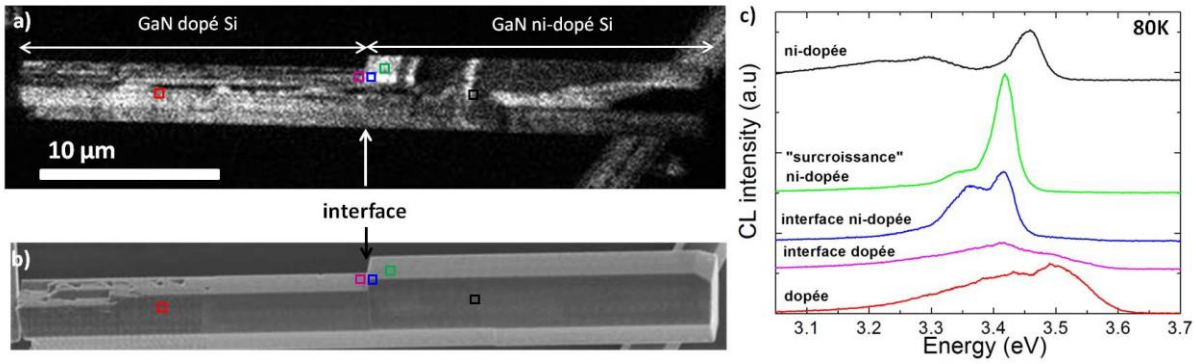


Figure II-55 : (a) Image monochromatique d'un µF déposé/gratté sur substrat Si, acquise à 80 K pour une énergie de 3.4 eV. (b) Image MEB du même µF déposé/gratté sur substrat Si. Les carrés de différentes couleurs, positionnés le long du µF, sont associés aux spectres de la figure (c). (c) Spectres de CL acquis en différentes positions le long du µF, à 80 K, pour une tension d'accélération de 10 keV et un réseau de diffraction de 1200 t/mm.

Notons d'abord que les spectres de la partie dopée et nid, à 80 K, montrent le même comportement que reporté dans la section précédente avec le réseau 150traits/mm, à savoir : une luminescence large du bord de bande qui se trouve décalé à haute énergie, à 3.50 eV pour la section dopée, et des pics de luminescence à 3.455 eV (NBE), 3.29 eV (eA^0) et 3.21 eV (réplique phonon LO de eA^0) pour la section nid.

Si nous nous intéressons maintenant aux spectres extraits dans la zone de surcroissance, toujours à 80 K, nous remarquons une très forte intensité de luminescence à 3.418 eV (intensité de CL trois à cinq fois supérieure aux émissions des sections dopée et nid), un pic proche de 3.35 eV et l'absence d'émission du bord de bande. D'après des caractérisations optiques effectuées sur des couches de GaN plan-c,[194,195,196] et non-polaires,[186,197] l'énergie de luminescence des BSFs de type I1 et I2 est ≈ 3.42 eV et ≈ 3.35 eV, respectivement. Ceci, combiné à l'information structurale que nous avons obtenue à partir des observations MET, nous permet d'attribuer les émissions à 3.418 eV et 3.35 eV à la luminescence de BSFs de type I1 et I2, respectivement.[186,194,195,196,197] La présence de BSFs est donc bien localisée au niveau de la zone de surcroissance, comme indiqué par les caractérisations MET. A noter la présence d'une faible bande de luminescence à 3.418 eV (intensité CL trois à cinq fois inférieure aux spectres bleu et vert) dans le spectre extrait dans la partie dopée, mais à proximité de la zone de surcroissance (spectre mauve). Cette émission, qui disparaît lorsque la mesure est réalisée en nous éloignant encore, montre que le volume de la poire d'interaction est suffisamment grand pour exciter les BSFs présentes dans la zone de surcroissance et, surtout, que les BSFs ne sont pas présentes hors de cette zone.

D'autres acquisitions ont été réalisées pour des µFs présentant une zone de surcroissance avec une coquille homogène et de très faible épaisseur (Figure II-56-b). Bien que la différence de diamètre entre la section du µF avec et sans coquille soit de l'ordre de quelques dizaines/centaines de nanomètres (comme pour les µFs étudiés en MET), l'interface entre ces deux sections est toujours visible par MEB.

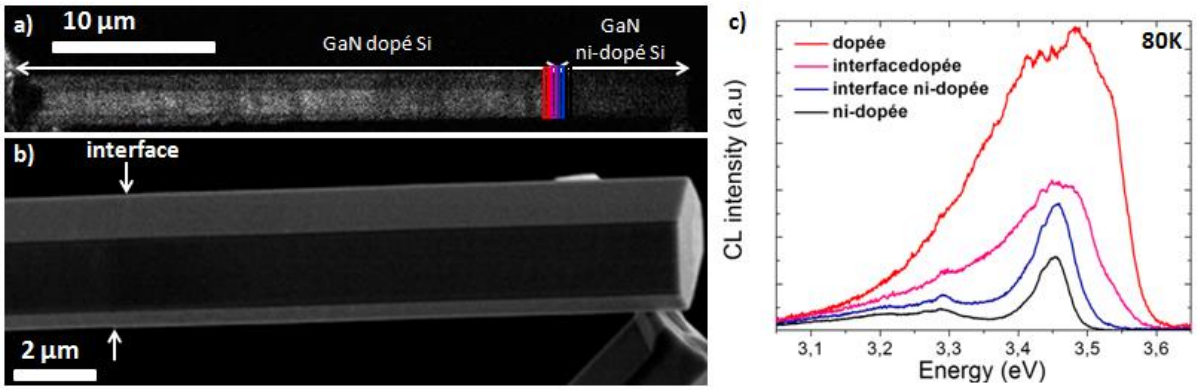


Figure II-56 : (a) Image monochromatique d'un µF déposé/gratté sur substrat Si, acquise à 80 K pour une énergie de 3.4 eV. Les rectangles de différentes couleurs positionnés le long du µF, sont associés aux spectres de la figure (c), ces rectangles représentent une bande de pixels. (b) Image MEB du même µF déposé/gratté sur substrat Si. (c) Spectres de CL acquis à différentes positions le long du µF, à 80 K, pour une tension d'accélération de 10 keV et, un réseau de diffraction de 1200 t/mm. Echelle logarithmique.

La Figure II-56-a montre une image de CL monochromatique d'un µF, acquise à 3.4 eV et 80 K, permettant clairement de distinguer la section dopée de la section nid. A nouveau, des spectres de CL ont été acquis près de la zone de transition, comme indiqué par le code de couleur sur la Figure II-56-a (les couleurs des rectangles sont associées aux couleurs des spectres). Les spectres sur la Figure II-56-c montrent encore le même comportement observé en passant d'une section à l'autre, cependant aucune transition n'est détectée à ≈ 3.42 eV ou 3.35 eV. Ainsi, aucune signature optique des BSFs n'est observée pour ce deuxième µF, ou du moins leur faible densité ne permet pas de les détecter par CL. Le même constat a été fait pour d'autres µFs présentant le même type de morphologie, à savoir une coquille nid homogène de dimensions similaires (largeur de l'ordre d'une centaine de nanomètres). Des mesures complémentaires ont été réalisées par µPL, mais seul des µFs possédant une coquille nid inhomogène ont présenté la signature optiques des BSFs (cf Annexe III). Même si ce constat nous fait supposer que la densité de BSFs dépend de la largeur de la coquille de GaN nid, il ne nous permet pas d'appréhender le mécanisme de génération de ces BSFs.

Pour résumer cette étude réalisée autour de la transition de la section dopée à la section nid, nous avons tout d'abord pu caractériser de façon précise le changement abrupte des propriétés optiques (énergie du front d'émission et FWHM de l'émission NBE) des différentes sections des µFs, qui sont parfaitement corrélées à la procédure de croissance décrite dans la section II (Croissance de Microfils). Par ailleurs, des mesures optiques résolues spatialement près de la zone de transition entre les deux sections ont confirmé la présence de BSFs, qui nous avait été révélée par la MET. Enfin, en nous basant sur des mesures optiques nous avons pu faire une plus grande statistique, par rapport à la MET, et tout semble indiquer que les BSFs ne sont pas créées lorsque la coquille de GaN nid est homogène sur les six facettes latérales et, lorsque son épaisseur est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

IV.4. Résonateurs optiques à base de μFs : Modes de Galerie Vs Modes de Fabry-Perot

Les études optiques par μPL ont permis de mettre en évidence, dans des μFs uniques de GaN, l'apparition de résonances optiques liées à des modes de galeries (de l'anglais Whispering Gallery Modes, WGMs) et à des modes de type Fabry-Perot (FPMs). Les simulations numériques de ces modes permettront de distinguer les deux types de résonances à partir des mesures résolues en polarisation, mais aussi de déterminer la dispersion des indices de réfraction ordinaire et extraordinaire du GaN.

IV.4.1. Introduction : Résonances optiques dans les μFs

Comme illustré par la Figure II-57-a et b, les μFs de GaN auto-assemblés présentent une section transverse hexagonale. Si nous les considérons pendant un instant seulement en tant que milieu diélectrique, dont la forme géométrique hexagonale est bien définie, nous pouvons y espérer la formation de résonances optiques, comme si il s'agissait de fibres optiques. En tenant compte de la géométrie des μFs, différents types de résonances devraient pouvoir être observées : des WGMs, qui sont dus à une réflexion totale interne des photons sur chacune des facettes de l'hexagone (Figure II-57-e), des FPMs transverses, dus aux réflexions des photons sur des facettes latérales opposées (Figure II-57-d), et enfin des FPMs longitudinaux, dus aux réflexions des photons sur les facettes {0001} à la base et au sommet des μFs (Figure II-57-c).

Lorsqu'un émetteur (par exemple, un exciton provenant de GaN massif, ou de puits/boîtes quantiques) est inséré dans une cavité optique, il peut se coupler au champ électromagnétique confiné ; de cette façon, un échange d'énergie s'établit entre la cavité et l'émetteur, de telle sorte que l'émission de photons générés suite à l'excitation de l'émetteur réexcite à nouveau l'émetteur et ainsi de suite... Ce phénomène, connu sous le nom d'oscillations de Rabi, est observé lorsque le système cavité/émetteur opère dans le régime de couplage fort. Ce régime de couplage fort est obtenu si l'interaction entre le photon et l'exciton est plus intense que les pertes excitoniques et photoniques de façon simultanée ; dans le cas contraire, le système opère dans le régime de couplage faible.

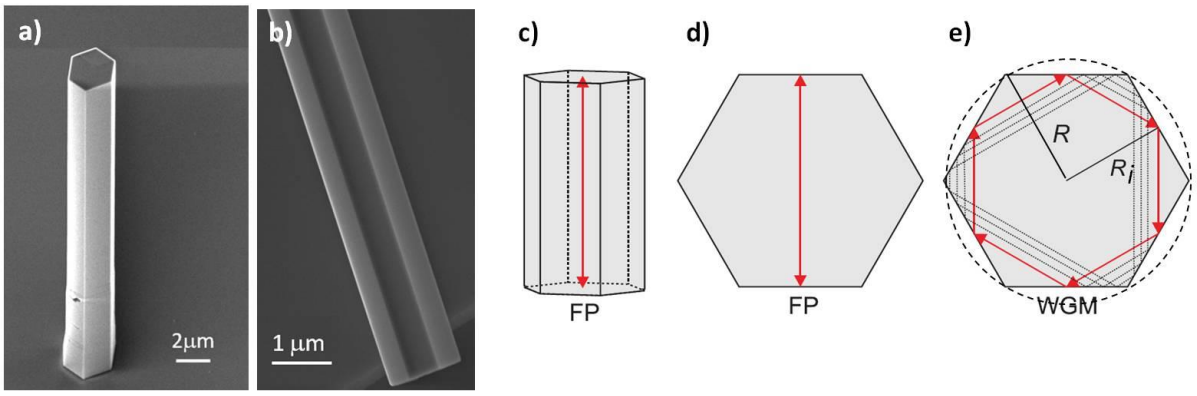


Figure II-57 : (a) Image MEB d'un µF de GaN observé (a) à 30° et (b) 90° par rapport à l'axe longitudinal du µF. Représentation schématique (c) des modes de Fabry-Pérot longitudinaux, (d) des modes de Fabry-Pérot transverses, (e) des modes de galeries. Le chemin indiqué par les flèches rouges représente le parcours du photon pour chacun des modes. Dans une section transverse hexagonale il est égale à $6xR_i$, avec R_i le rayon du cercle inscrit dans l'hexagone (passant par les coins de l'hexagone rouge formé par les flèches).

Le plus souvent, ces microcavités optiques sont fabriquées en empilant des puits quantiques entre deux miroirs de Bragg, épitaxiés par des techniques de croissance (comme l'EJM ou l'EPVOM) mettant en jeu des processus difficiles et couteux, qui s'expliquent par la complexité inhérente à ces structures. La réalisation de cavités à base de GaN exploitant le phénomène de réflexion interne, comme c'est le cas dans les µFs ou encore dans les microdisques, permettrait, premièrement, de s'affranchir de la réalisation de miroirs de Bragg. Et, deuxièmement, permettrait de maximiser le recouvrement entre l'exciton et le mode optique, qui est une des figures de mérite des cavités optiques.

IV.4.2. Propriétés spectrales

Afin d'étudier les résonances optiques dans les µFs de GaN, de nombreux µFs ont été grattés/déposés sur des substrats Si puis étudiés par µPL. La Figure II-58 montre les spectres de µPL à 300 K acquis pour trois µFs possédant des rayons R différents. Tout comme pour les spectres présentés précédemment dans les parties IV.2 à IV.3, les spectres de la Figure II-58 sont dominés par une émission dans la bande jaune (pour rappel, YB), autour de 2.25 eV, et par une émission près du bord de bande (pour rappel, NBE) ayant deux contributions, à 3.35 eV et à 3.4 eV.

Mais le fait le plus marquant est la présence de pics séparés en énergie qui modulent les deux bandes nommées précédemment, en particulier la YB (de 1.8 à 2.8 eV). Par ailleurs, nous remarquons que plus le rayon du µF augmente, plus l'espacement entre deux pics consécutifs, que nous appellerons à partir de maintenant modes, diminue.

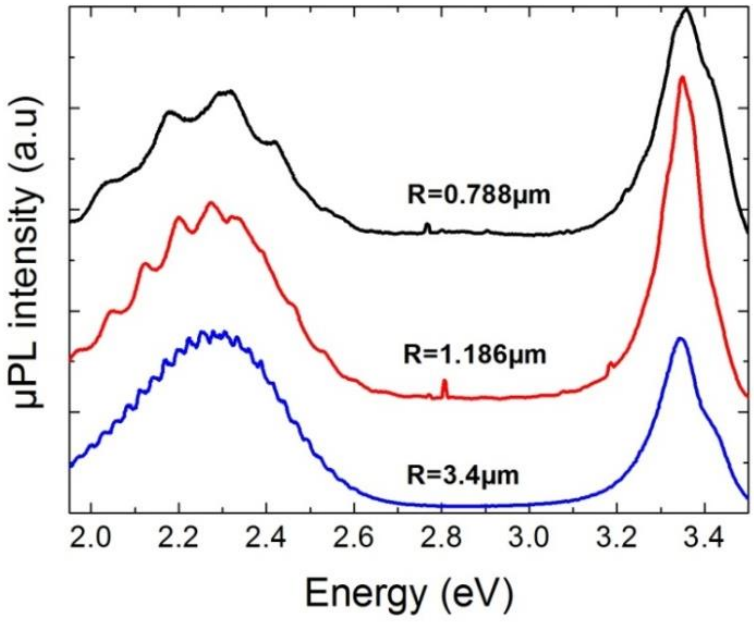


Figure II-58 : Spectres de μPL obtenus dans la partie nid de trois μFs de rayons différents, à 300 K, sans polariseur, et avec un réseau de diffraction de 150 t/mm.

Des mesures résolues en polarisation ont donc été réalisées à l'aide d'un polariseur placé le long du trajet optique et, plus précisément, placé juste avant que la luminescence émise par l'échantillon ne soit focalisée sur la fibre de sortie (Figure II-40). Nous parlerons de polarisation transverse électrique (TE) lorsque le champ électrique est perpendiculaire à l'axe **c** du μF, et de polarisation transverse magnétique (TM) lorsque le champ électrique est parallèle. Les Figure II-59-a et b montrent les propriétés de polarisation pour deux μFs de rayon R différents, tels que mesurés par MEB (Figure II-59-e et f). A noter que la valeur du rayon R peut-être mesurée de deux manières différentes (comme indiqué sur les différentes images MEB) : à partir du diamètre **d** ou à partir de $\mathbf{d_i}$. Nous obtenons ainsi directement ($\mathbf{R=d/2}$) ou indirectement ($\mathbf{R'= d_i/\sqrt{3}}$) la valeur du rayon pour chaque μF. Nous verrons par la suite que ces deux mesures indépendantes, qui sont évidemment redondantes dans le cas d'hexagones parfaits, auront une importance capitale pour comprendre les différences observées entre certains fils. Nous remarquons dans les Figure II-59-a et b que les modes mesurés en polarisation TE et TM ne sont pas exactement pareils et ce, à cause d'un décalage en énergie qui est clairement observé dans les Figure II-59-c et d. Ces observations indiqueraient alors la présence de WGMs, similaires à ceux observés dans des microdisques.[198,199,200,201]

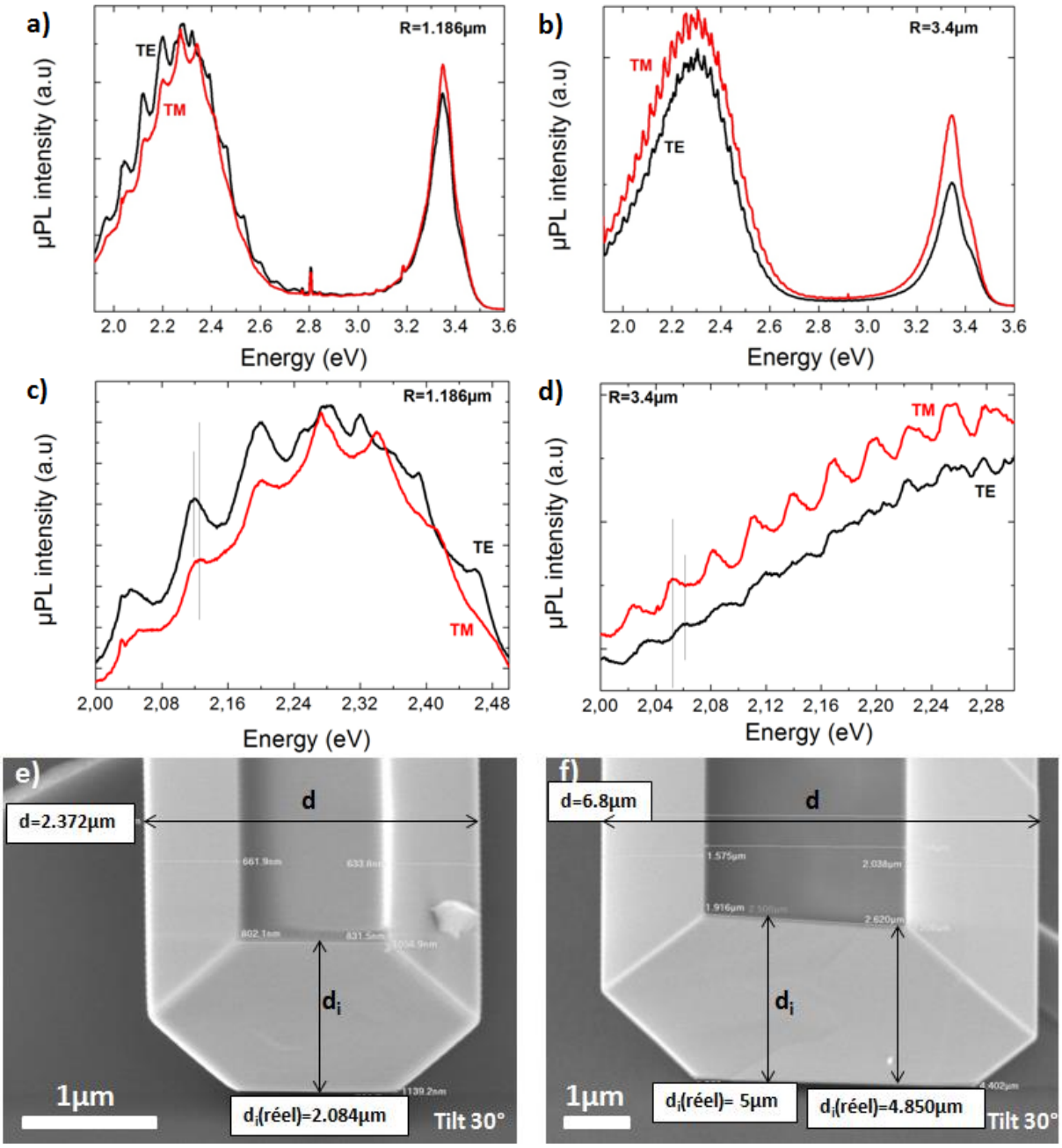


Figure II-59 : Spectres de µPL obtenus dans la partie nid, à 300K, pour une polarisation TE et TM pour un µF de (a) 1.186 µm et (b) 3.4 µm de rayon R. (c) et (d) Détail des spectres en (a) et (b) permettant de mettre en lumière le décalage en énergie entre les modes TE et TM. (e) Image MEB inclinée à 30° du µF associé aux figures (a) et (c). (f) Image MEB inclinée à 30° du µF associé aux figures (b) et (d). La flèche horizontale indique la mesure du diamètre *d* et la flèche verticale la mesure du diamètre d_i (réel) de la cavité formée entre 2 facettes parallèles (d_i(réel) = d_i(MEB) / sin(angle d'inclinaison)).

Les Figure II-60-a et b présentent des spectres de µPL acquis dans les sections dopée et nid, résolus en polarisation, pour deux µFs de rayons différents. En plus du comportement habituellement observé en CL en passant d'une section dopée à une section nid (à savoir, une diminution de la FWHM du NBE, une diminution de l'intensité du NBE et une augmentation de l'intensité de la YB), indépendamment de la section, dopée ou nid, nous remarquons que

l'intensité du NBE est systématiquement supérieure pour la polarisation TM (déjà observé sur les Figure II-59-a et b).

Enfin, lorsque les spectres de µPL sont acquis dans la section nid, les modulations sont principalement observées dans le domaine visible (1.8 - 2.8 eV), alors qu'elles sont observées systématiquement jusqu'à l'UV (de 3 à 3.5 eV) lorsque les spectres sont acquis dans la section dopée. Afin d'observer des WGMs, ces derniers doivent se propager et donc ne pas être absorbés, ce qui signifie que le matériau doit être transparent. Or lorsqu'un semiconducteur est fortement dopé (comme dans la section dopée Si), les électrons remplissent la bande de conduction jusqu'au niveau de Fermi (qui peut se trouver à l'intérieur de la bande) et le front d'absorption est déplacé à plus haute énergie (effet Moss-Burnstein) : le matériau devient alors transparent, si nous ne tenons pas compte de l'absorption bande à bande. Ceci explique que tous les µFs présentent des modes visibles jusqu'à l'UV dans la section dopée, alors que seuls certains µFs montrent ces modes dans l'UV dans la section nid (cela doit dépendre du dopage résiduel).

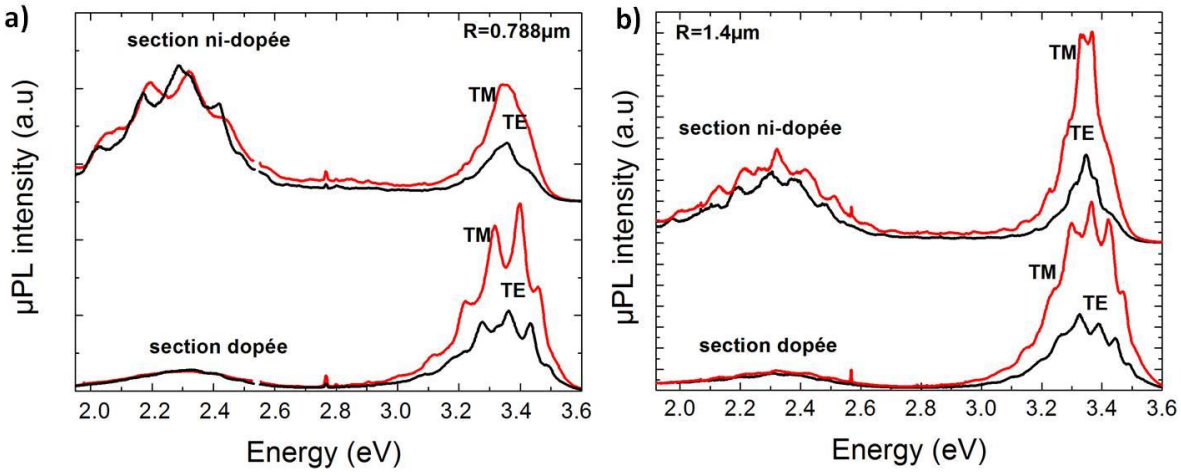


Figure II-60 : Spectres de µPL acquis dans la section dopée et nid à 300K, pour une polarisation TE et TM pour un µF de (a) 0.79 µm et (b) 1.4 µm de rayon R.

IV.4.3. Modes de Gallerie (WGMs)

Afin d'étudier l'énergie de résonance (E) des WGMs, un modèle supposant une onde plane se réfléchissant à l'intérieur d'un hexagone, et incluant l'anisotropie de l'indice de réfraction du GaN a été utilisé.[202,203] L'idée essentielle de ce modèle repose sur le fait que le chemin $6xR_i$ parcouru par l'onde plane (représentée par des flèches rouges sur la Figure II-57-e) doit être égale à un nombre entier M de longueurs d'ondes $\lambda=2\pi/nRe(k)$, comme dans un calcul par tracé de rayons ; cependant, cela ne suffit pas pour que la position des WGMs soit

bien reproduite. En effet, il faut tenir compte de la polarisation de l'onde et prendre en compte le déphasage introduit lors de la réflexion de l'onde à l'interface GaN/air, qui dépend de la polarisation de l'onde. Dans la limite de petites longueurs d'onde en comparaison avec la taille des résonateurs étudiés (λ<<R avec R le rayon du cercle passant par les sommets de la section hexagonale du µF), l'énergie (E) des WGMs peut-être écrite sous la forme suivante :

$$E = \frac{1}{3}.\frac{hc}{2R_i}\left[\frac{M}{n} + \frac{6}{\pi.n}\arctan\beta\sqrt{3n^2-1}\right] \qquad \textbf{Eq. WGMs}$$

avec R_i le rayon du cercle intérieur tel que $R_i=\sqrt{\mathbf{3}}R/2$ (Figure II-57-e), h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, n l'indice de réfraction (qui est fonction de l'énergie), M l'ordre d'interférence et β un terme dépendant de la polarisation. Pour une polarisation parallèle à l'axe longitudinal du µF (TM) $\beta = n^{-1}$, alors que pour une polarisation perpendiculaire (TE) $\beta = n$. De plus, au vu du caractère uniaxial de la structure wurtzite l'indice de réfraction ordinaire (extraordinaire) $n = n_{ord}$ (n_{ext}) devrait être utilisé pour une polarisation TE (TM).

Pour vérifier si l'équation précédente rend bien compte des WGMs, les positions des maxima d'énergie de chaque mode, nommés E_{TE} et E_{TM}, sont déterminées expérimentalement grâce aux spectres de µPL (Figure II-59-c et d), et ce pour chacune des polarisations (TE et TM). Ensuite, le rayon R de chaque µF est déterminé par MEB à partir de la mesure du diamètre d. Ainsi, en prenant un indice de réfraction (n_{ord} et n_{ext}, respectivement n_{TE} et n_{TM}) issu de la littérature,[204] il est possible de déterminer l'ordre d'interférence "expérimental" M_{TE} et M_{TM}, associé aux maxima consécutifs E_{TE} et E_{TM}. Pour cela nous avons réalisé un programme Matlab permettant de calculer les M_{TE} (M_{TM}), M_{TE}+1 (M_{TM}+1), … entiers associés aux E_{TE} (E_{TM}), pour une valeur du rayon R fixé. Nous vérifions ensuite que la série de "points expérimentaux" M_{TE} et M_{TM}, qui sont des entiers consécutifs pour des modes se suivant les uns aux autres, permettent de reproduire la position de tous les WGMs selon l'Eq. WGMs et ce pour un même R. Après cette vérification, et afin d'obtenir un meilleur accord entre la dispersion expérimentale et théorique des WGMs, la valeur du rayon R implémenté dans le programme Matlab est modifiée. Nous différencions alors le rayon R mesuré par MEB du rayon R_{fit} implémenté dans le programme. Au final, nous pouvons tracer les courbes théoriques et les points expérimentaux, comme représenté à la Figure II-61, ce qui permet de visualiser leur accord parfait. Bien que la position des WGMs est bien reproduite

par l'équation théorique, deux phénomènes limitent son domaine d'application. Premièrement, lorsque les WGMs approchent des résonances excitoniques une forte interaction entre les modes photoniques et les excitons libres peut avoir lieu, menant éventuellement à la formation de polaritons dont la description va au-delà du cadre de cette thèse.[205] Deuxièmement, l'approximation des longueurs d'onde petites face au rayon des µFs, faite pour obtenir l'Eq. WGMs, limite son domaine d'application à des µFs possédant un diamètre supérieur à environ 1 µm. Malgré cela, notons que ces limites sont plutôt diffuses puisque sous certaines conditions, l'Eq. WGMs est toujours valide pour décrire la dispersion des modes hors de ces limites.

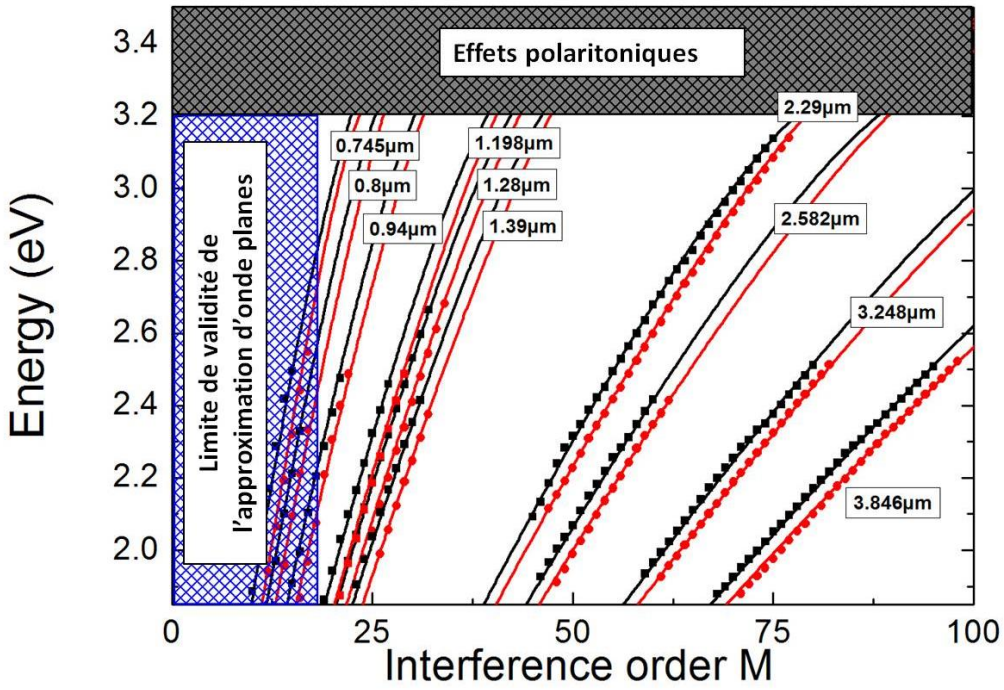


Figure II-61 : Energie des maxima d'intensité des WGMs E_{TE} (carrés noirs) et E_{TM} (cercles rouges) en fonction de l'ordre d'interférence « expérimental » M_{TE} et M_{TM}. Les lignes associées représentent la dispersion théorique des WGMs donnée par l'équation $E(M)_{WGMs}$ (courbe noir pour une polarisation TE et courbe rouge pour une polarisation TM). Les valeurs en micromètres indiquent la valeur du rayon R_{fit} implémenté dans le programme Matlab, de telle manière que les points expérimentaux E_{TE} et E_{TM} et les courbes théoriques montrent un meilleur accord.

La dispersion des R_{fit} en fonction des R déterminés par MEB, représenté à la Figure II-62, permet de visualiser leur écart. Nous observons qu'une grande partie des µFs étudiés sont situés à proximité de la courbe x = y, à plus ou moins 100 nm de différence entre R_{fit} et R. De plus, la dispersion des modes observée pour ces mêmes µFs suit l'équation des WGMs (domaine rose). Cependant, nous remarquons que plusieurs µFs présentent un R_{fit} largement inférieur au R mesuré (jusqu'à 25% de différence) (domaine jaune). Ainsi, les points situés dans le domaine jaune correspondent à des µFs dont les résonances ne peuvent pas être reproduites par l'équation des WGMs, mais qui suivent une équation décrivant des modes de

FP. Notons aussi que pour certains µFs, (par exemple pour les deux points noirs dans le domaine blanc), il y a une différence entre le rayon R mesuré parallèle au plan du substrat, et le rayon R' mesuré perpendiculairement au plan du substrat. Pour ces µFs, qui ne présentent pas une section hexagonale parfaite mais dont les modes suivent encore l'équation des WGMs (avec une différence entre R et R' typiquement inférieure à 10%), le R_{fit} tiré des simulations numériques se trouve compris entre les valeurs R et R'.

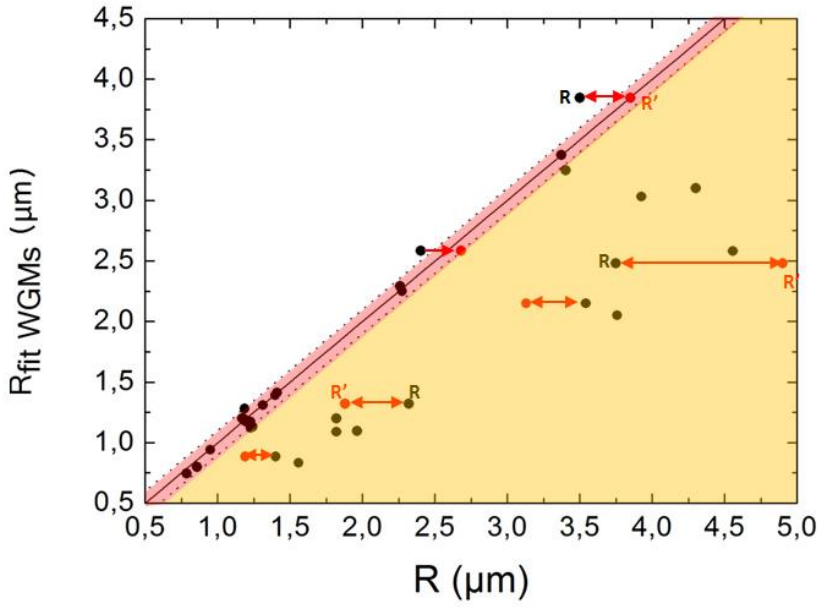


Figure II-62 : Dispersion des R_{fit} en fonction des R déterminés par MEB. Les points compris dans le domaine rose sont associés à des µFs présentant des résonances qui suivent l'Eq. WGMs. Les points situés dans le domaine jaune sont associés à des µFs présentant des résonances suivant l'Eq. FPMs. Les flèches rouges indiquent l'écart entre les mesures R et R' des rayons, parallèle au plan du substrat et perpendiculaire au substrat, respectivement. Elles donnent une idée de la fourchette « acceptable » pour R_{fit}.

V.4.4. Modes de Galerie (WGMs) Vs Modes de Fabry-Perot (FPMs)

Nous allons maintenant étudier la nature des résonances observées dans les µFs situés dans le domaine jaune de la Figure II-62. La Figure II-63-a présente les spectres acquis sur deux µFs de rayons R différents (0.95 µm et 1.401 µm), pourtant, nous remarquons que le même nombre de modulations est observé sur les deux spectres. Les résonances observées pour le µF de 0.95 µm de rayon ont déjà été attribuées à des WGMs (R_{fit} = 0.94 µm sur la Figure II-61). Notons que dans la courbe théorique de la Figure II-63 les ordres d'interférence pour chacun des pics se suivent, c'est-à-dire qu'ils correspondent à l'ordre d'interférence du pic précédent plus un. Cependant, lorsque nous essayons de reproduire la dispersion

expérimentale du deuxième µF avec l'équation des WGMs et avec le rayon mesuré de 1.401 µm, le programme de Matlab que nous avons implémenté associe des ordres d'interférence qui ne se suivent pas les uns aux autres, et ce même pour des maxima consécutifs ; c'est ce que nous montrons dans la Figure II-63-b-☹ lorsque nous indiquons M+2 (au lieu de M+1). Par contre, si nous prenons un R_{fit} largement inférieur à celui mesuré en MEB, à savoir un R_{fit} de 0.885 µm, le programme donne des ordres d'interférence M_{TE} et M_{TM} de la forme M+1 qui sont alors en accord avec l'Eq. WGMs (Figure II-63-b-☺). Cette différence élevée entre le R mesuré par MEB et le R_{fit} nous indique que nous ne pouvons pas attribuer les résonances observées à des WGMs. En comparant les valeurs de d et d_i mesurées par MEB (Figure II-63-d), nous observons que ce µF ne possède pas une section hexagonal régulière, loin de là, avec R' bien inférieur à R.

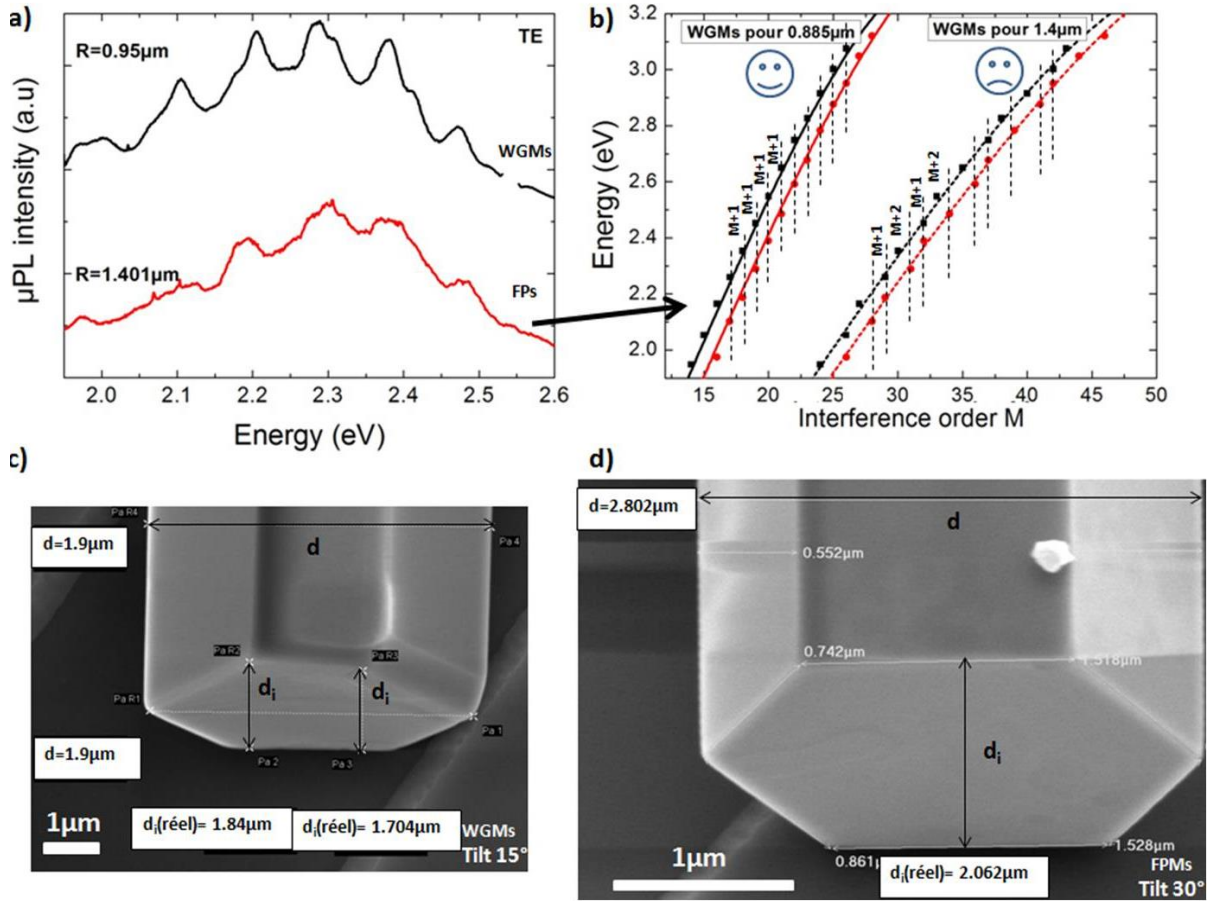


Figure II-63 : (a) Spectres de µPL montrant les résonances observées au niveau de la YB pour des µFs de tailles différentes (respectivement 0.95 et 1.401 µm), à 300K et pour une polarisation TE. (b) Energie du maximum d'intensité des modes de résonance (carrés noirs pour TE et cercles rouges pour TM) en fonction de l'ordre d'interférence « expérimentale » M_{TE} et M_{TM} pour un R_{fit} = 0.885 µm et 1.4 µm. Les lignes associées représentent la dispersion des WGMs donnée par l'équation $E(M)_{WGMs}$ pour un rayon de 0.885 µm et 1.4 µm. (c) Image MEB inclinée à 15° du µF de R=0.95µm. (d) Image MEB inclinée à 30° du µF de R=1.401µm.

D'un point de vue général, nous constatons que la plupart des µFs étudiés ne présentent pas une section hexagonale parfaite. La Figure II-64 donne une idée claire de l'écart entre les sections transverses des µFs étudiés et une section hexagonale parfaite. Les points situés sur la courbe x = y indiquent un hexagone régulier alors que les autres µFs possèdent une section hexagonale déformée suivant la direction 1/3[11-20] (R'<R), ou 1/2[10-10] (R'>R). Les µFs possédant des résonances de type WGMs sont représentés par des points noirs sur la Figure II-64. Nous observons alors qu'une section hexagonale régulière semble favoriser l'apparition de WGMs. Bien évidemment, ce critère est seulement qualitatif et ne permet pas de savoir *a priori* quel type de résonance va présenter un µF en particulier. Pour les autres µFs étudiés (points blancs), qui présentent aussi des résonances mais dont la dispersion ne peut pas être reproduite par l'équation des WGMs, nous pouvons penser que les résonances observées sont de type Fabry-Pérot transverses, plutôt que longitudinales. En effet, même si des FPs longitudinaux ont déjà été observés dans des fils dans la littérature,[206] dans notre cas, lorsque nous séparons les µFs du substrat, la base est souvent clivée en formant un angle par rapport à l'axe **c**, ce qui empêche donc la formation des ces FPs longitudinaux.

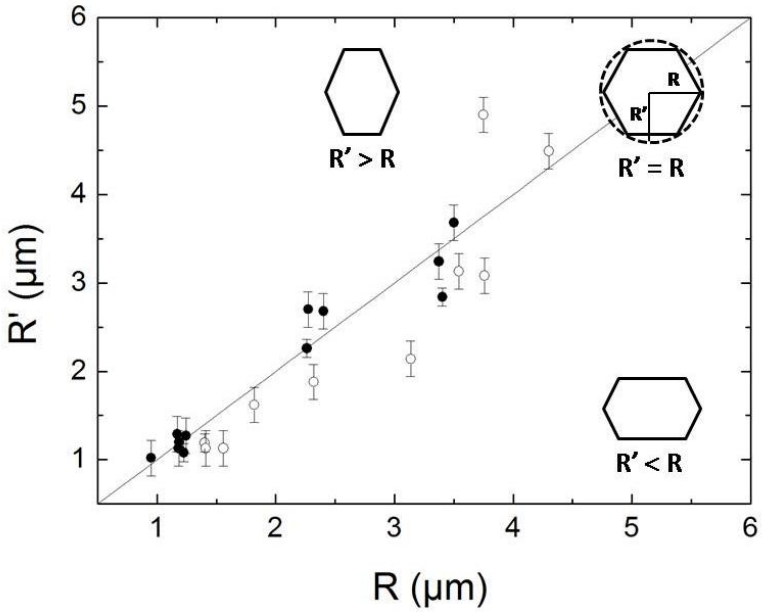


Figure II-64 : Dispersion de la section hexagonale pour différents µFs étudiés. Les µFs possèdant une section hexagonale régulière sont positionnés sur la droite x = y. Dans le cas contraire les µFs possèdent une section déformée suivant la direction 1/3[11-20] (R'<R) ou 1/2[10-10] (R'>R). Les points noirs sont associés à des µFs présentant des WGMs. Les points blancs sont associés à des µFs présentant des FPs.

Si nous supposons que les µFs ont un rayon R supérieur à la longueur d'onde des photons, nous pouvons considérer les µFs comme des lames de GaN infinies, en extension latérale, et comprises entre le substrat Si et l'air.[207] Dans ce cas, la position en énergie E des résonances est simplement donnée par :

$$E = \frac{1}{2}.\frac{hc}{d_i}.\frac{M}{n} \qquad \textbf{Eq. FPMs}$$

avec M l'ordre d'interférence (M=1, 2...), d_i l'épaisseur de la cavité FP (égal au diamètre d_i du cercle inscrit), n l'indice de réfraction (qui est fonction de l'énergie), et E l'énergie des modes. Les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire seront nécessaires en fonction de la polarisation étudiée puisque nous traitons ici avec du « GaN nonpolaire ».

A partir des positions de chaque mode, nommées E_{TE} et E_{TM}, et en prenant un indice de réfraction issu de la littérature (n_{TE} et n_{TM}), il est possible de tracer l'évolution de $2.n_{TE}.E_{TE}/hc$ ($2.n_{TM}.E_{TM}/hc$) en fonction de l'ordre d'interférence M. La pente de cette droite donne alors directement l'inverse de l'épaisseur de la cavité d_i. Ainsi, en se servant de l'Eq. FPMs, nous pouvons déterminer le diamètre d_i de la cavité FP puis le rayon R' associé, que nous appellerons R_{TE} et R_{TM}, pour les modes TE et TM. La comparaison entre le rayon R_{TE} (R_{TM}) et le rayons R et R' va nous permettre d'obtenir une indication sur le type de résonances observées, FPs ou WGMs. Ainsi, la Figure II-65, qui représente la dispersion du rayon R_{TM} (déterminé à partir de l'Eq. FPMs) en fonction du rayon R' de la cavité mesurée, montre que lorsque la différence entre R_{TM} (ou R_{TE}) et R' (ou R) est faible (plus ou moins 100 nm), les résonances observées correspondent à des modes de FP. Au contraire, les points éloignés de la droite x = y correspondent à des µFs présentant des WGMs.

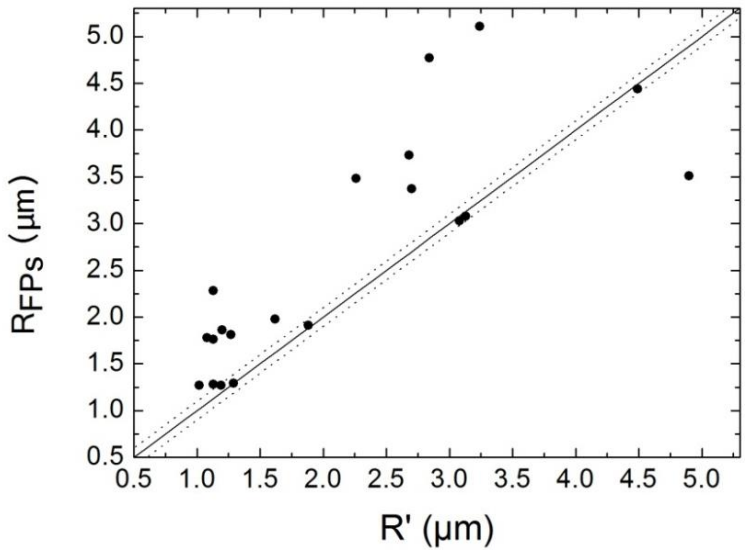


Figure II-65 : Dispersion du rayon R_{TM} obtenue à partir de l'Eq. FPMs en fonction du rayon R' mesuré de la cavité formée entre la facette en contact avec le substrat Si et la facette opposée. Les points compris entre les deux droites en pointillés sont associés à des µFs présentant des modes de FP.

Même si les critères comparant le rayon obtenu expérimentalement (en MEB) avec le rayon implémenté R_{fit} (Figure II-62) ou, avec le rayon simulé numériquement R_{TM} (Figure II-65), nous donne un bon aperçu du type de résonances observées, il ne s'agit pas d'une méthode fiable à 100%. Ainsi, une autre façon de distinguer le type de résonances observées consiste à utiliser les deux critères pour chacun des µFs étudiés : ceci équivaut à comparer les énergies des maxima d'intensité des modes, E_{TE} et E_{TM}, en fonction de l'ordre d'interférence "expérimental", M_{TE} et M_{TM}, avec la dispersion théorique des WGMs donnée par l'équation $E(M)_{WGMs}$ et la dispersion théorique des FPMs donnée par l'équation $E(M)_{FPMs}$. L'accord de la dispersion expérimentale avec $E(M)_{WGMs}$ ou $E(M)_{FPMs}$ permet alors de déterminer la nature des résonances observées. Pour avoir une idée des différences évidentes entre une équation et l'autre, nous allons comparer dans cette dernière partie, des spectres acquis sur deux µFs de rayon R et R' similaires mais dont les résonances sont différentes en nature (Figure II-66-a).

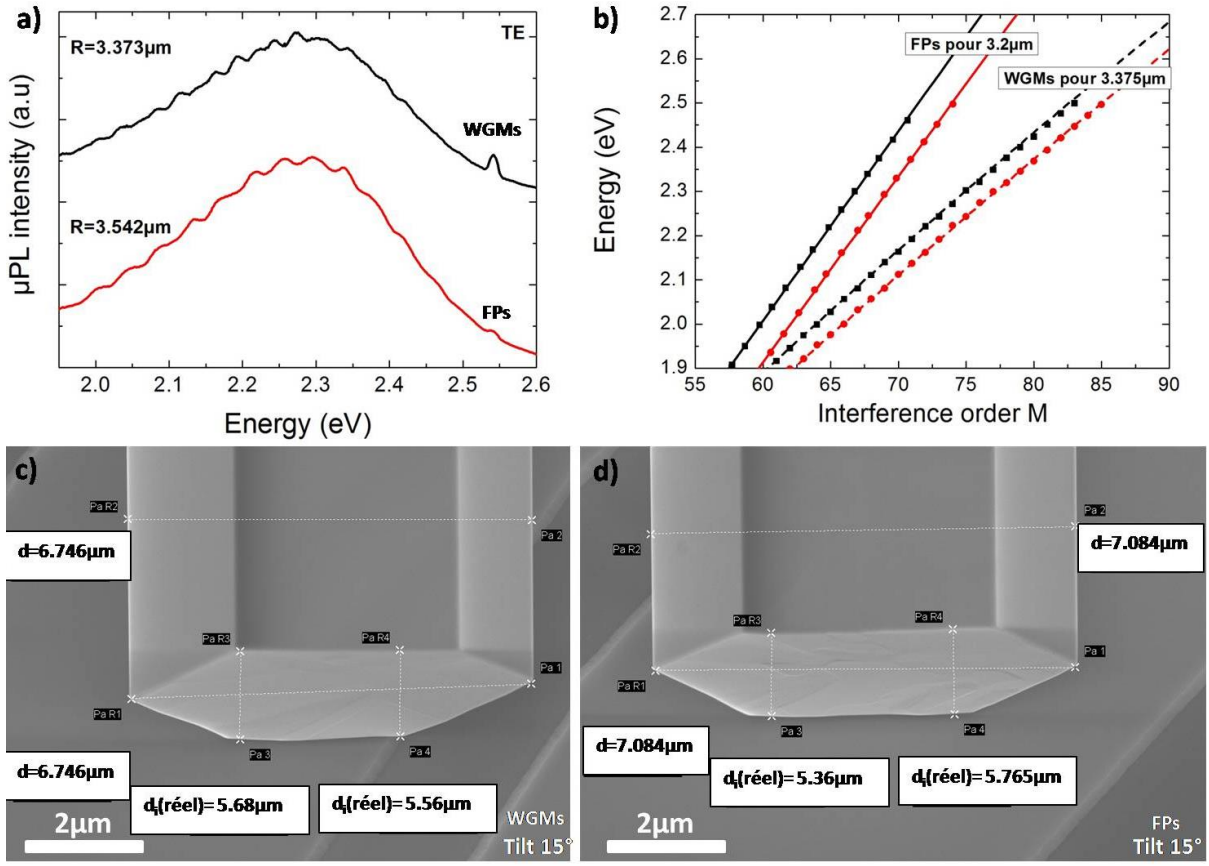


Figure II-66 : (a) Spectres de µPL montrant les résonances observées au niveau de la YB pour des µFs de tailles similaires (3.373 et 3.542 µm), à 300K et pour une polarisation TE. (b) Energie du maximum d'intensité des résonances (carrés noirs pour TE et cercles rouges pour TM) en fonction de l'ordre d'interférence pour les µFs de rayon R= 3.373 et 3.542 µm. Les lignes associées représentent d'une part la dispersion des WGMs donnée par l'équation $E(M)_{WGMs}$ pour le µF de rayon 3.373 µm, et d'autre part la dispersion des FPMs donnée par l'équation $E(M)_{FPMs}$ pour le µF de rayon 3.542 µm. (c) Image MEB inclinée à 15° du µF associé au spectre noir de la figure (a). (d) Image MEB inclinée à 15° du µF associé au spectre rouge de la figure (a).

Notons d'abord que les deux µFs, bien que possédant des tailles similaires, ne présentent pas le même nombre de maxima pour une même plage d'énergie, allant de 1.95 eV à 2.6 eV (24 et 15 maxima, respectivement, pour le µF de R=3.373 µm et le µF de R=3.542 µm). Si nous traçons la pente obtenue pour $E(M)_{WGMs}$ (Eq. WGMs pour un $R_{fit} \approx 3.375$ µm) ainsi que la pente obtenue pour $E(M)_{FPs}$ (Eq. FPMs pour un rayon de cavité FP $R_{fit} \approx 3.2$ µm), comme le montre la Figure II-66-b, nous remarquons une nette différence entre la pente associée aux WGMs et celle associée aux FPs ; cette différence de pente, combinée à la mesure des rayons par MEB, a été le critère ultime suivi dans cette thèse pour associer des résonances à un type de mode ou à un autre. C'est d'ailleurs pour cela que nous avons choisi d'écrire les équations des WGMs et des FPMs sous une forme particulière, qui permet de souligner la différence de pente entre les deux types modes, qui est de l'ordre de 1.5 (si nous négligeons le second terme de l'équation des WGMs).

Avant de conclure cette section il est intéressant de se poser des questions sur le paramètre qui détermine quel type de résonance va être observée dans un µF, et voire même, qui nous indique dans quelles conditions les deux types de modes vont être observés de façon simultanée. En effet, certains µFs présentent des densités de modes trop grandes pour être des FPMs ainsi que des positions qui ne sont pas en accord avec l'équation des WGMs (ni des FPMs) ; par conséquent, et dans certains cas, il serait alors possible que nous détections les deux types de modes. Dans une étude similaire, réalisée par µPL résolue en angle sur des µFs de ZnO de rayons compris entre 0.5 et 10 µm,[208] les auteurs montrent que pour des tailles de µFs intermédiaires (R = 3.25 µm), les deux types de modes sont observés, ainsi que des quasi-WGMs (résonances entre seulement trois facettes de l'hexagone).[209] D'après leur statistique, il semblerait même que des µFs de rayons inférieurs à 3.25 µm auraient une tendance à montrer principalement des WGMs, alors que l'observation de FPMs serait favorisée pour des µFs de rayons supérieurs à 3.25 µm. Cette tendance semble être respectée dans notre cas puisque, des WGMs sont uniquement observés de R = 0.788 µm à R = 1.4 µm, des FPMs sont uniquement observés à partir de R= 3.5 µm et les deux sont observés entre ces deux rayons (Figure II-62). De plus, la géométrie de la section hexagonale semble aussi avoir une influence sur le type de résonance observée. Plus la section hexagonale du µF sera parfaite, plus les chances d'observer des WGMs sera importante. Au contraire, plus le µF présentera une déformation importante de sa section hexagonale (suivant la direction 1/3[11-20]), plus la probabilité d'observer des FPMs sera importante. Pour aller plus loin dans notre compréhension il faudrait, probablement, faire des simulations qui tiennent compte de la

géométrie exacte du fil et des pertes associées à chacun des modes ; ainsi, nous verrions si des tendances se dégagent en termes de dissipation d'énergie. Du point de vue expérimental, nous pouvons avoir quelques informations en étudiant le facteur de qualité associé à ces modes.

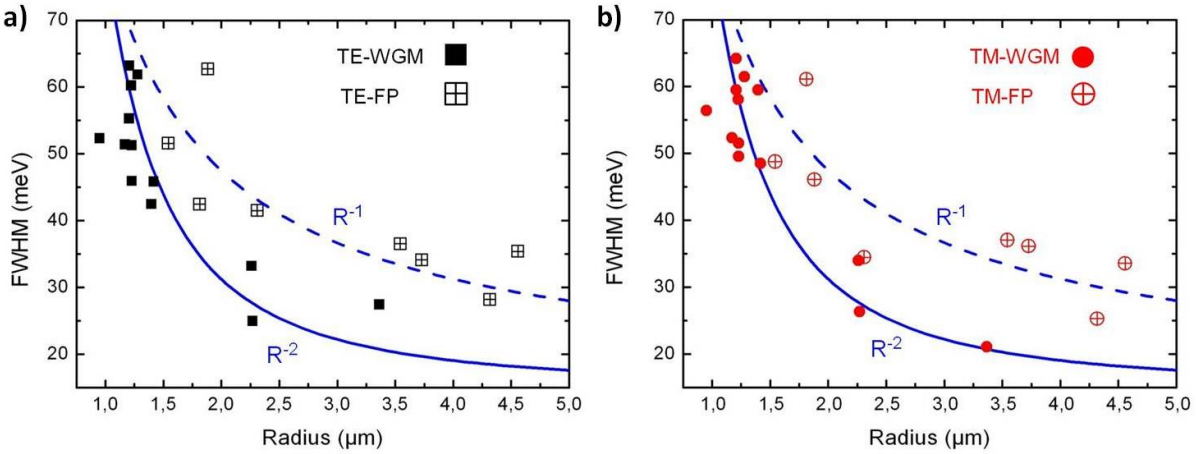


Figure II-67 : FWHM des modes autour de 2.25 eV en fonction du rayon R du µF pour une polarisation (a) TE et (b) TM.

Le facteur de qualité ($Q=\lambda/\Delta\lambda$, avec λ la longueur d'onde du mode de cavité et $\Delta\lambda$ sa FWHM) est proportionnel à la durée de vie du photon à l'intérieur du résonateur et, par conséquent, inversement proportionnel aux pertes. Les Figure II-67-a et b présentent la FWHM de modes positionnés autour de 2.25 eV en fonction du rayon R du µF, pour les deux polarisations, TE et TM, ainsi que pour les deux types de modes, WGMs et FPMs. Nous observons que pour une longueur d'onde (une énergie) donnée, la FWHM des résonances diminue lorsque le rayon augmente, indépendamment de la polarisation (Figure II-67-a et b). De plus, la réduction de la FWHM est plus abrupte pour les WGMs que pour les FPMs. Cette observation est consistante avec une dépendance en R^{-2} pour les WGMs,[210] et une dépendance en R pour les FPMs.[211] Cependant, en termes de valeurs absolues, ces µFs présentent des Q typiques de l'ordre de 30 – 100, loin de l'état de l'art obtenu pour des cavités à base de nitrure de type microcavités planaires,[212,213] et microdisques.[201] Cette faible valeur de Q est particulièrement surprenante étant donné que le contour du µF de GaN est défini par des facettes lisses. Il y a deux raisons, une instrumentale et une "structurale", qui permettent d'expliquer ces faibles Qs. La principale raison est reliée à notre système de mesure et la nature dispersive, en angle, de tous ces modes. En effet, ces modes présentent une dispersion angulaire de type parabolique, lorsque nous traçons cette dépendance en fonction du vecteur d'onde parallèle à l'axe longitudinal du fil. Ceci veut dire que, puisque notre ouverture numérique vaut 0.4, nous intégrons l'intensité des modes allant de -23.5° à +23.5° et donc même s'ils étaient infiniment étroits, nous mesurerions une certaine FWHM, de quelques

meVs, voire dizaines de meVs.[205] La deuxième raison est liée au fait que le µF de GaN soit en contact avec le substrat Si, ce qui diminue le contraste d'indice, par rapport à l'air, et peut emmener à une forte absorption des modes (par le Si). Ceci différencie nos mesures de celles réalisées sur des microdisques, qui sont isolés du substrat. Pour tout cela, nos mesures de FWHM présentées dans les Figure II-67-a et b doivent être considérées comme qualitatives, plus que quantitatives. Si nous avions voulu comparer ces mesures avec des calculs portant sur les pertes optiques, il aurait fallu refaire des mesures en sélectionnant l'angle de collecte, afin d'éviter l'élargissement dû à la dispersion angulaire des modes, ainsi qu'avec des µFs encore posés sur leur substrat initial, de façon à avoir de l'air autour des six facettes latérales.

IV.4.5. Détermination de l'indice de réfraction

Dans cette dernière section nous allons exploiter les modes optiques décrits précédemment, pour en extraire des propriétés physiques du matériau GaN.

De nombreuses méthodes, ainsi que de nombreux échantillons de GaN, ont été utilisés pour mesurer l'indice de réfraction du GaN, mais seulement quelques une d'entre elles donnent accès simultanément à l'indice de réfraction ordinaire et extraordinaire : la technique de couplage de prismes,[211,214] la réflectivité sur du GaN nonpolaire,[204] ou l'éllipsométrie.[215]

Nous venons de voir précédemment que notre configuration expérimentale, avec des µFs crûs suivant l'axe **c** et déposés sur un support Si, donne facilement accès aux deux indices de réfraction (n_{TE} et n_{TM}) et ce pour les WGMs et les FPMs. Ainsi, pour un rayon de µF donné, les équations des WGMs et des FPMs établissent une correspondance entre les positions des maxima d'énergie des modes (E_{TE} et E_{TM}), les indices de réfraction n_{TE} et n_{TM}, et l'ordre d'interférence M. Ainsi, pour déterminer n_{TE} et n_{TM} de façon précise, il est nécessaire de connaître les M_{TE} et M_{TM} associés aux E_{TE} et E_{TM}. Nous présentons ici la procédure adoptée et appliquée à chacun des µFs mesurés :

1- A partir du rayon R déterminé par MEB et d'un indice de réfraction (n_{TE} et n_{TM}), que nous avons d'abord pris constant, nous pouvons déterminer l'ordre d'interférence des pics grâce à l'équation des WGMs (ou FPs). Le choix d'un indice de réfraction n_{TE} et n_{TM} ne dépendant pas de l'énergie est peut être une estimation grossière, qui va tendre à augmenter le nombre d'itérations, mais ce choix a été utilisé dans notre cas afin de

ne pas imposer *a priori* la dépendance fonctionnelle d'un indice de réfraction issu de la littérature.

2- A partir des ordres d'interférences obtenus, de la forme M, M+1,… pour des pics consécutifs, nous obtenons point par point les n_{TE} et n_{TM} satisfaisant l'équation des WGMs (ou FPMs).

3- Une fois que les n_{TE} et n_{TM} sont déterminés pour chaque E_{TE} et E_{TM} associés à un M_{TE} et M_{TM}, nous réalisons un ajustement avec une fonction de Sellmeier de 2ème ordre :

$$n^2 = 1 + \frac{A.\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_A^4} + \frac{B.\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_B^4}$$

4- Nous calculons ensuite l'erreur quadratique moyenne entre les n_{TE} et n_{TM} expérimentaux déterminés à l'étape 2 et les valeurs obtenues par l'équation de Sellmeier. Si l'erreur est inférieure à une valeur seuil, l'ajustement de Sellmeier est considéré comme satisfaisant ; sinon, le rayon R_{fit} du µF est modifié afin de minimiser l'erreur et la procédure est réinitialisée à la 1ère étape.

5- Les paramètres A, λ_A, B et λ_B obtenus permettent d'obtenir la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie/la longueur d'onde pour le µF étudié. Cet indice de réfraction ($n_{TE}(E)$ et $n_{TM}(E)$) est ensuite implémenté à l'étape 1 du programme (en remplacement d'un indice constant), afin d'affiner la détermination des n_{TE} et n_{TM} expérimentaux pour ce même µF.

6- Les paramètres A, λ_A, B et λ_B étant légèrement différents d'un µF à l'autre, les n_{TE} et n_{TM} expérimentaux obtenus après l'étape 5 ont tous été regroupés, et ce pour la quasi-totalité des µFs montrant des WGMs (14 µFs considérés). Nous avons ensuite réalisé un ajustement à une fonction de Sellmeier de 2ème ordre sur l'ensemble des données collectées.

	WGMs	
	n_{ord}	n_{ext}
A	1.5001	0.7757
λ_A (nm)	288.311	318.4733
B	2.7550	3.9933
λ_B (nm)	0.0706	0.6801
Range (nm)	380-680	380-680

Tableau II. 4 : Paramètres de la fonction de Sellmeier du 2ème ordre et limite de validité.

Les indices de réfraction extraordinaire et ordinaire ainsi que les courbes de Sellmeier de 2ème ordre obtenus en ajustant les n_{TE} et n_{TM} de 14 µFs sont représentés sur la Figure II-68; les paramètres de la fonction de Sellmeier finale sont donnés dans le Tableau II. 4. Tout d'abord, nous remarquons que les valeurs n_{TE} et n_{TM} expérimentales sont principalement concentrées sur une gamme de longueur d'onde allant de 480 à 680 nm. En effet, nous avons pu voir sur les différents spectres acquis que les résonances de types WGMs (ou FPs) sont principalement observées dans le domaine visible, de 2.6 à 1.80 eV (bande jaune). Seul un µF, dont les modes observés de 1.8 eV à 3.20 eV ont clairement été identifiées comme étant des WGMs (Figure II-61 pour R_{fit} = 2.29 µm), permet de déterminer n_{TE} et n_{TM} dans une gamme allant de 380 à 480 nm. Ensuite, nous remarquons que certaines valeurs de n_{TE} et n_{TM} sont fortement décalées par rapport à la courbe de dispersion finale. Plusieurs observations peuvent expliquer ce décalage. Premièrement, nous notons que pour certains µFs, la détermination de la position des maxima d'énergie de chaque mode, nommés E_{TE} et E_{TM}, n'est pas facile (exemple des modes acquis avec une polarisation TE à la Figure II-59-d), ce qui peut entraîner des erreurs sur la détermination de l'indice de réfraction. Deuxièmement, pour certains µFs, il a été observé que pour un rayon R_{fit} fixé, l'erreur quadratique déterminée à l'étape 4 pouvait être très faible pour les n_{TE} et, de façon simultanée, plus élevée pour les n_{TM}, et vice versa, entrainant ainsi un moins bon accord avec la courbe de dispersion pour l'un des deux indices. Enfin, il a aussi été observé que la variation du rayon R_{fit} pouvait avoir une influence sur l'ordre d'interférence M_{TE} et M_{TM} et donc sur la détermination de n_{TE} et n_{TM}.

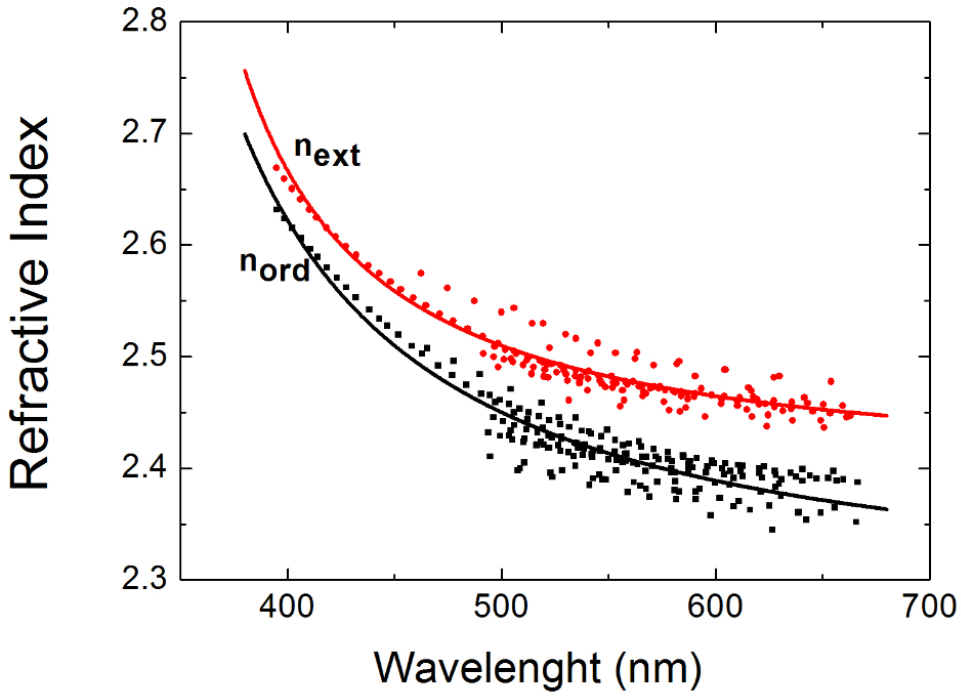


Figure II-68 : Indice de réfraction extraordinaire (ronds rouges) et ordinaire (carrés noirs) obtenus pour 14 µFs présentant des WGMs. Les lignes associées représentent l'ajustement des n_{TM} et n_{TE} par une fonction de Sellmeier de 2ème ordre.

Si nous comparons nos résultats avec ceux de la littérature, comme présenté à la Figure II-69, nous constatons que les indices de réfraction n_{TE} et n_{TM} déterminés dans cette thèse reproduisent les valeurs obtenues par des techniques plus complexes, comme l'ellipsométrie ou la technique de couplage de prismes. La principale différence avec la littérature se trouve au niveau de la valeur absolue de la dispersion de l'indice de réfraction ordinaire ($dn_{ord}/d\lambda$), qui est plus grande dans notre cas. Par ailleurs, l'indice de réfraction extraordinaire suit parfaitement la dispersion mesurée par Gosh et al.[215] pour du GaN nonpolaire (Figure II-69-b). Il peut paraître surprenant que la détermination finale de l'indice de réfraction moyenné sur 14 µFs soit aussi bonne, et ce, même si la détermination de n_{TE} et n_{TM} est réalisée à partir d'une valeur constante de l'indice de réfraction et, même si l'erreur sur l'ordre d'interférence M peut systématiquement décaler vers le haut ou vers le bas la courbe de dispersion de l'indice de réfraction d'un µF. Cela nous permet de valider notre approche, consistant à déterminer n_{TE} et n_{TM} à partir de résonances de types WGMs, et nous laisse envisager des mesures similaires sur d'autres matériaux nitrures (AlGaN, InGaN ou AlInN).

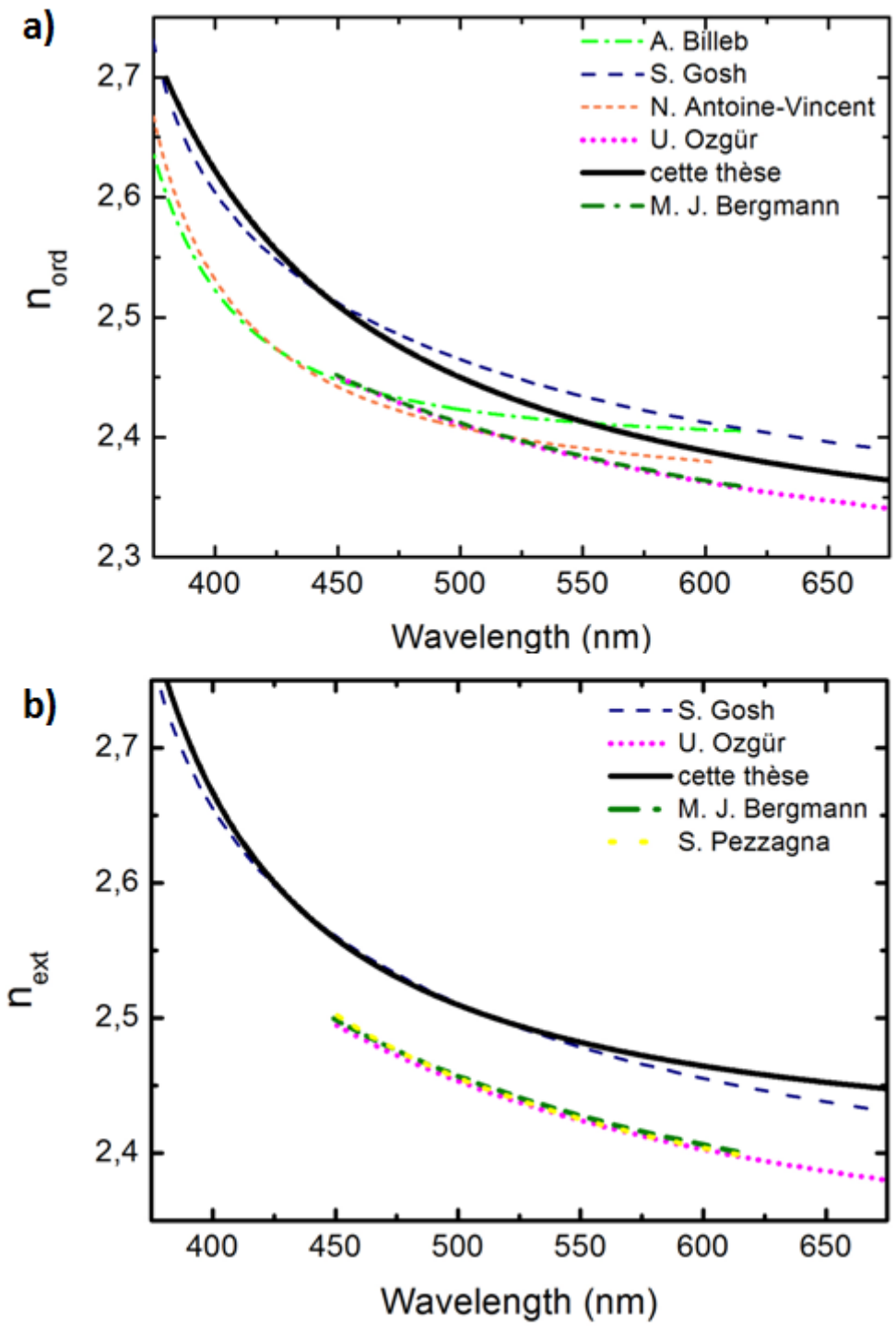


Figure II-69 : (a) Comparaison entre l'indice de réfraction ordinaire obtenu à partir des WGMs (ligne noire, notée "cette thèse") et les valeurs issues de la littérature.[216,215,217,218,214] (b) Comparaison entre l'indice de réfraction extraordinaire obtenu à partir des WGMs (ligne noire, notée "cette thèse") et les valeurs issues de la littérature.[215,218,214,204]

V. Conclusion

Dans cette partie consacrée aux µFs de GaN une approche originale permettant la croissance de µFs de GaN a été reportée. La croissance de µFs de GaN auto-assemblés a été réalisée sur substrat saphir (0001) et le paramètre clef, assurant la croissance de µFs de GaN, a été identifié comme étant l'incorporation de silane. Cependant, l'injection de silane entraîne une dégradation de la morphologie des µFs, d'où la réalisation d'une section non-intentionnellement dopée assurant une bonne morphologie des µFs en fin de croissance. De plus, les conditions de traitement de surface du substrat avant croissance (recuit et nitruration), les conditions de nucléation, le faible rapport V/III et une température élevée contribuent aussi à favoriser la croissance suivant l'axe **c**, plutôt que la croissance des facettes latérales {10-10}.

Ces µFs de GaN auto-assemblés ont ensuite été étudiés structuralement et optiquement. Les mesures CBED (couplées aux attaques KOH) ont indiqué la présence systématique de domaines de polarité opposée au sein d'un même fil. Ces domaines sont séparés par des parois d'inversion de domaine qui se propagent de l'interface GaN/Al_2O_3 jusqu'au sommet du fil. L'origine de la double polarité est étroitement liée à la nature nonpolaire du substrat utilisé et aux conditions de nucléation à haute température. De plus, les caractérisations MET ont aussi mis en évidence la présence de défauts qui sont des dislocations et des BSFs. Néanmoins, ces défauts sont observés dans des régions localisées et limités du µFs: les dislocations sont contenues dans les 100/200 premiers nanomètres, avant de se courber vers les surfaces libres du µF; les BSFs sont, quant à elles, localisées au pied des µFs ainsi que dans la région dite de surcroissance, associée à la croissance d'une section non-intentionnellement dopée.

En parallèle, des mesures de CL et de µPL ont été réalisées sur ces même µFs, notamment dans le but de corréler les observations structurales et optiques. Ainsi, la présence systématique de domaines de polarité opposée au sein d'un même fil a été confirmée par CL. De plus, il a clairement été observé que les µFs de GaN auto-assemblés réalisés avec la procédure mise en place au CRHEA présentent une différence d'incorporation d'impuretés entre les domaines de polarité Ga et N avec, probablement, une incorporation de Si plus importante dans le domaine N. Aussi, la résolution spatiale de la CL nous a permis de

distinguer la section fortement dopée Si de la section non-intentionnellement dopée. Enfin, les expériences de µPL ont mis en évidence la présence de WGMs et de FPMs dans de telles structures. Une méthode a même été développée afin d'extraire les indices de réfraction n_{TM} et n_{TE} du GaN.

Chapitre III : Croissance localisée et caractérisation de Nanofils

Sommaire

I. Croissance localisée de nanofils 156

II. Caractérisation structurale 182

III. Caractérisation optique 190

A la différence du chapitre II, consacré à la croissance et la caractérisation de µFs de GaN auto-assemblés, le chapitre III de cette thèse va s'orienter vers la croissance localisée et la caractérisation des NFs résultants. La réalisation de telles croissances a été rendue possible grâce à l'arrivée d'un système de lithographie électronique (en anglais, "e-beam lithography"), ainsi qu'à la modification du bâti de croissance (ajout d'une nouvelle ligne NH_3 permettant d'avoir une gamme de flux de NH_3 allant de 1sccm à 50sccm).

Ce chapitre présentera l'élaboration du masque assurant une croissance localisée de NFs, ainsi que les différents paramètres de croissance permettant de contrôler le rapport d'aspect hauteur sur diamètre, tout en ayant des dimensions de NFs homogènes. Ces NFs seront ensuite caractérisés structuralement par MET et optiquement par CL.

I. Croissance localisée de nanofils

La réalisation de croissances localisées n'est pas récente puisque des études théoriques ont été effectuées dès 1986 sur la croissance sélective NSAG (pour" nano selective area growth") de GeSi sur substrat silicium.[219] Cependant, ce n'est que récemment, grâce aux

progrès effectués en nano-lithographie par faisceau d'électrons, que l'épitaxie à l'échelle nanométrique a pu voir le jour ; ceci aura permis à plusieurs groupes de réaliser des croissances localisées de NFs aussi bien par EJM que par EPVOM (lire chapitre I, partie II). L'épitaxie sélective ou SAG (pour "Selective Area Growth", en anglais) consiste donc à réaliser une croissance sur un substrat partiellement masqué par un dépôt diélectrique (SiN, SiO_2, TiN…), le but étant d'assurer la diffusion des espèces réactives jusque dans les nanos/micro-ouvertures définies dans le masque, augmentant ainsi localement la densité d'adatomes. Bien évidemment, la croissance localisée ou sélective n'est pas assurée par la présence d'un masque, mais a aussi besoin de conditions de croissances appropriées (température, pression, atmosphère H_2/N_2…). Nous présenterons tout d'abord le procédé d'élaboration du nano-masque diélectrique, pour ensuite décrire l'influence des principaux paramètres de croissance.

I.1. Elaboration du nano-masque diélectrique

I.1.1. Le choix du substrat

Avant de présenter et détailler les étapes technologiques nécessaires à l'élaboration d'un nano-masque diélectrique, il est important de préciser la nature du substrat utilisé pour la croissance localisée de NFs. Dans la partie II.2.3 du chapitre I, nous avons pu constater la faisabilité d'une croissance localisée de NFs de GaN sur différents substrats, ou pseudo-substrats, comme du saphir ou des pseudo-substrats GaN de polarité Ga et N. Dans notre cas, le nano-masque diélectrique a été fabriqué sur un pseudo-substrat GaN de polarité Ga. Le choix d'un pseudo-substrat GaN est justifié par le procédé d'élaboration du masque que nous avons implémenté, et plus particulièrement par l'étape d'insolation par faisceau d'électrons. En effet, la taille et la forme des nano-ouvertures peuvent être affectées par les effets de charges, surtout lorsque le substrat est isolant, comme pour le saphir. Ensuite, le choix d'un pseudo-substrat de GaN de polarité Ga plutôt que de polarité N s'est "autojustifié" par la disponibilité (et le coût) des deux pseudo-substrats.

I.1.2. Les étapes technologiques

Les différentes étapes technologiques employées dans cette thèse pour l'élaboration de masques sont représentées sur la Figure III-1. Elles consistent en :

1) Un dépôt diélectrique de 30 nm par pulvérisation cathodique. Deux dépôts différents ont été utilisés au cours de cette thèse : SiN et SiO_2.

2) Un dépôt de 150 nm (350 nm) de résine positive ZEP520A sur SiN (ou SiO_2).

3) Une étape d'insolation par faisceau d'électrons, suivant des motifs préétablis (Figure III-3), permettant de modifier localement la configuration des chaînes de polymères. Pour une résine positive les zones insolées deviennent solubles (et inversement pour une résine négative).

4) Une étape de révélation des zones insolées.

5) Une étape d'ouverture du masque de SiN (ou de SiO_2) par gravure sèche RIE (de l'anglais "Reactive Ion Etching"). La gravure RIE consiste à créer un plasma gazeux, à l'aide d'une source RF, puis à accélérer les ions vers l'échantillon à graver en polarisant le porte-substrat. Les vitesses de gravure des différentes couches/dépôts en fonction des mélanges de gaz utilisés dans cette thèse sont présentées dans le Tableau III-1.

		Mélanges de gaz	
		CL_2/Ar	SF_6
Vitesses de gravure	Résine ZEP 520A	500 Å/min	1100 Å/min
	SiN	150 Å/min	400 Å/min
	SiO_2	80 Å/min	60 Å/min
	GaN	450 Å/min	Pas observée

Tableau III-1 : Vitesses de gravure des différentes couches/dépôts pour différents mélanges de gaz.

6) Une étape de retrait de la résine.

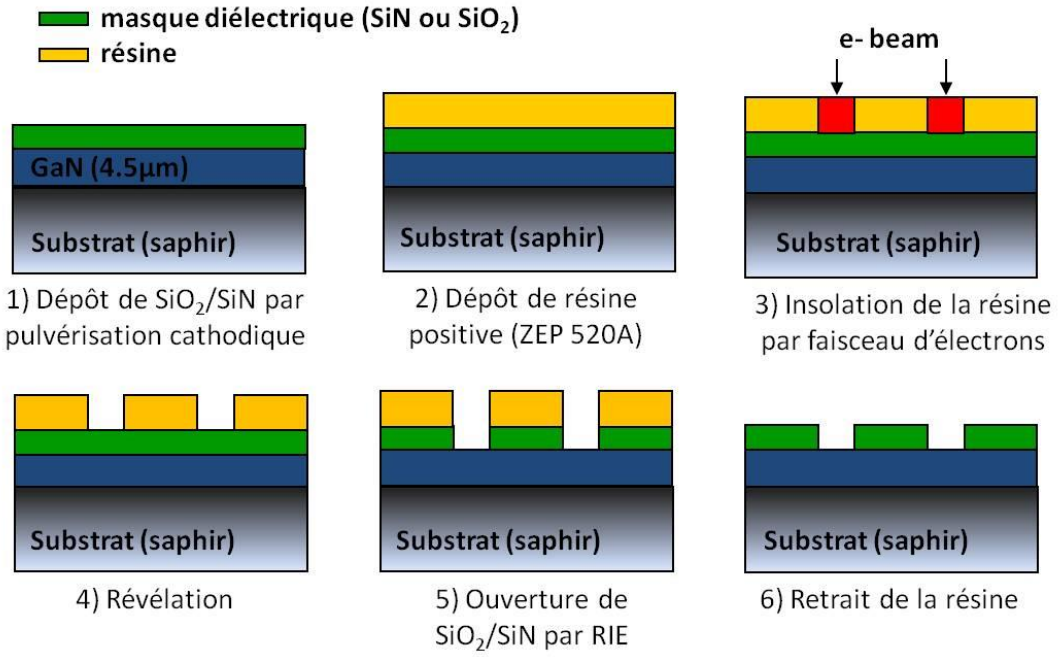


Figure III-1 : Etapes technologiques lors de la réalisation d'un nano-masque diélectrique.

I.1.3. Reproductibilité du procédé de nano-masquage

Le système de lithographie électronique que nous avons utilisé pour la fabrication de nano-masques a été livré au CRHEA au cours de cette thèse. Lors de sa mise en service cette thèse a contribué à mettre en place un procédé reproductible de fabrication de nano-masques, et ceci en collaboration avec V. Brändli, D. Lefebvre, et S. Chenot.

Nous venons de voir précédemment que la réalisation d'un masque possédant des ouvertures de tailles nanométriques nécessite plusieurs étapes technologiques. Ainsi, la résolution finale des motifs (taille et forme) dépend du diamètre du faisceau incident et de son énergie, de la nature du substrat, de la qualité des dépôts diélectriques (SiN ou SiO_2), du dépôt de la résine et de sa révélation et, enfin, des étapes de gravure par RIE. La stratégie adoptée a donc consisté à : (a) réaliser un nano-masque diélectrique, (b) caractériser les dimensions et la morphologie des ouvertures via MEB et AFM, (c) réaliser une croissance localisée, (d) en fonction des observations réalisées en (b) et (c), modifier une des étapes technologiques.

Cependant, un des problèmes majeurs rencontré lors du processus d'élaboration du nano-masque a justement été la reproductibilité d'un même processus. La Figure III-2 montre des nano-ouvertures de différentes dimensions obtenues à partir de deux essais de nano-

masquage censés être identiques. Nous remarquons premièrement que le diamètre des nano-ouvertures obtenus en fin de processus est supérieur aux diamètres souhaités, indiqués en haut à droite de chaque image MEB. Deuxièmement, nous observons clairement une différence de diamètre entre les deux essais de nano-masquage, le premier (Figure III-2-a, b, c et d) possédant des dimensions inférieures au second (Figure III-2-e, f, g, h). Ce problème de reproductibilité d'un processus à l'autre a été récurrent et n'a été résolu que lorsque la thèse était dans une phase très avancée.

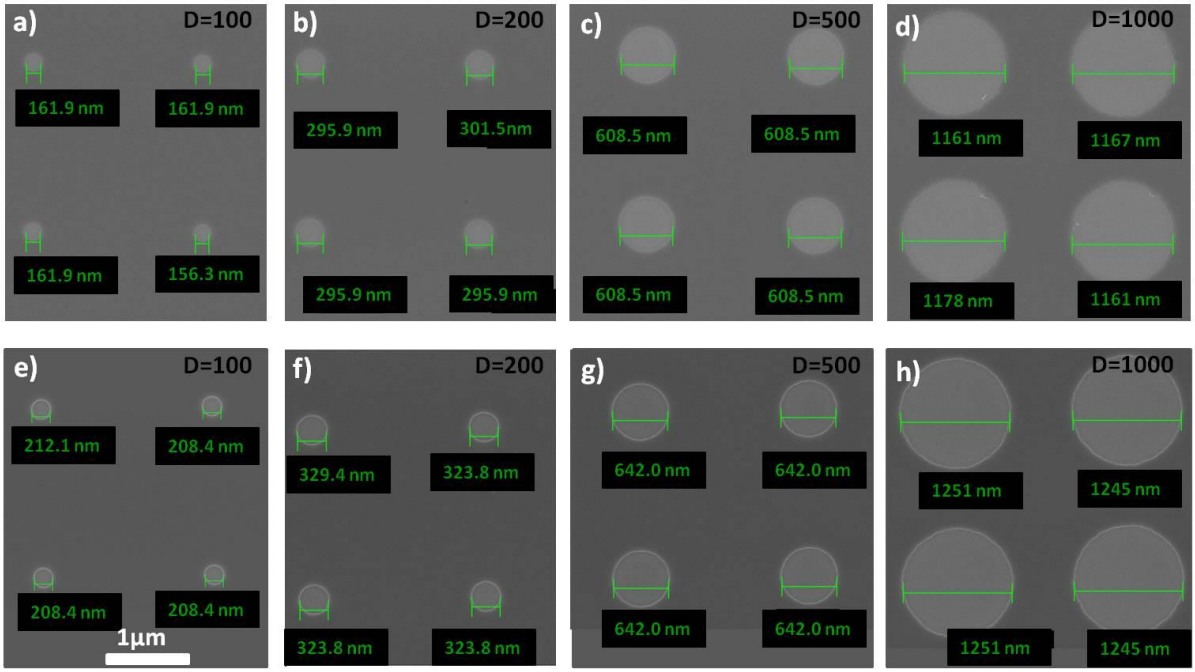


Figure III-2 : Images MEB indiquant les dimensions des nano-ouvertures. Les dimensions souhaitées sont indiquées en haut à droite de chaque image MEB. Les images a), b), c), d) et les images e), f), g), h) sont issues de deux fabrications censées être identiques.

Pour nous affranchir partiellement de ce problème et pouvoir comparer les effets des conditions de croissance lorsque celles-ci sont modifiées, des séries de croissance ont été réalisées en fonction d'un seul paramètre de croissance, mais toujours sur un même nano-masque. Plus précisément, les études sur l'influence du flux de NH_3 et de la température ont été réalisés sur un masque, alors que les études sur l'influence du rapport H_2/N_2 et de la pression ont été réalisés sur un deuxième masque, qui était censé être le même. Pour plus de précision sur l'optimisation du procédé d'élaboration du nano-masque sur SiN et SiO_2, ainsi que sur les différents problèmes rencontrés, le lecteur pourra se référer à l'annexe "Elaboration et optimisation du procédé de nano-masquage au CRHEA".

I.2. Influence du motif sur la croissance localisée : taille et densité

Les conditions de croissance employées pour la croissance localisée de NFs ont été initialement inspirées par les travaux de Choi *et al.*[157] Elles consistent premièrement en un recuit sous NH_3 à 1000 °C pendant 20 min, puis en une étape de croissance à 1150 °C (température de consigne), 100 mbars, NH_3= 15 sccm, TMGa = 2.5 sccm (rapport V/III = 65) pour un rapport H_2/N_2 = 0.4 et une durée totale de croissance de 20 min.

Afin de voir si le diamètre des trous et/ou l'espacement entre les trous peuvent favoriser ou non la croissance localisée de NFs, différentes tailles de trous ainsi que différents espacements ont été réalisés sur un même masque. La Figure III-3 présente les différents motifs[xi] élaborés ainsi que leurs dimensions/configurations. A noter que les diamètres indiqués à la Figure III-3 ne seront pas les diamètres réels des nano-ouvertures, puisque le diamètre des nano-ouvertures obtenu en fin de fabrication est en général supérieur aux diamètres souhaités (Figure III-2). Le diamètre réel des ouvertures sera donc précisé.

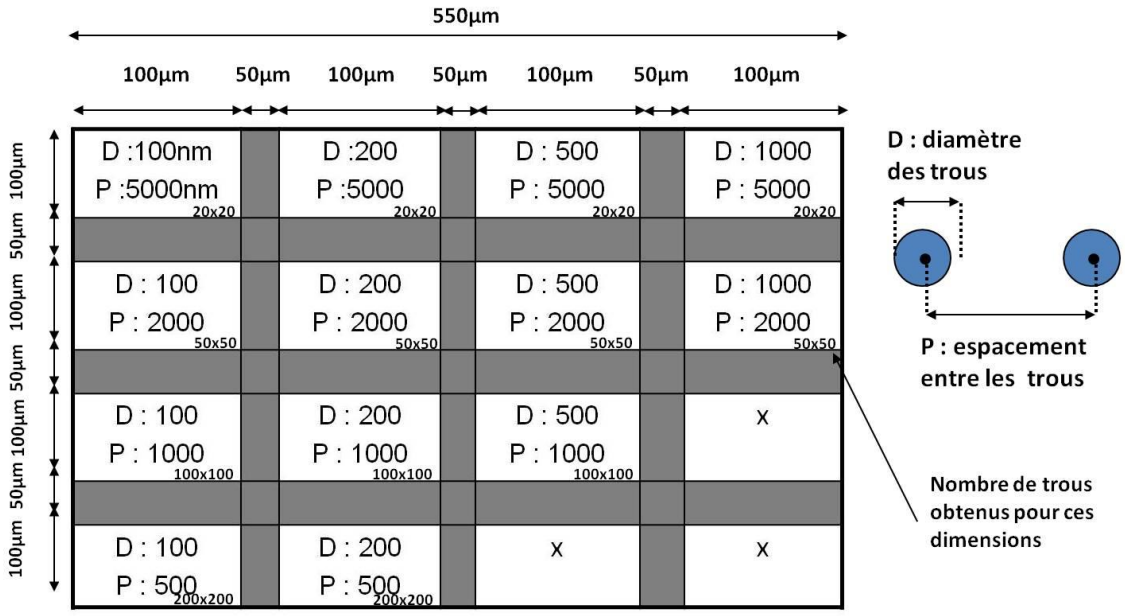


Figure III-3 : Représentation schématique du masque élaboré par lithographie électronique.

Les Figure III-4-a, b, c et d montrent des croissances localisées de NFs de GaN obtenues dans les conditions de croissances présentées précédemment, et ce pour différents

[xi] Le terme motif se réfère ici, et dans la suite du manuscrit, à une combinaison particulière de tailles de trous et d'espacements entre trous. Par exemple, le motif positionné en haut à gauche de la Figure III-3 possède des trous de 100 nm de diamètre espacés de 5µm, le tout sur une surface de 100 µm².

motifs possédant un diamètre réel d'ouvertures d'environ 220 nm et des espacements de 500 nm, 1 µm, 2 µm et 5 µm. Notons d'abord un excellent taux de remplissage des motifs, et ce indépendamment de l'espacement entre trous. Le même comportement est observé pour des motifs de diamètres supérieurs (diamètres réels de 315, 635 et 1190 nm). Cela témoigne de la qualité de notre dépôt diélectrique, qui empêche la nucléation de GaN à sa surface, et de la qualité de l'ouverture du masque diélectrique, ce qui implique une absence totale de bourrelet autour du trou et une non-passivation de la surface du GaN. Nous remarquons aussi que pour une durée de croissance de 20 min, un faible espacement entre les trous entraîne l'apparition de zones coalescées (Figure III-4-a). De manière générale, et quelque soit le diamètre des trous, après 20 min de croissance des zones coalescées peuvent être observées pour un rapport diamètre sur espacement supérieur ou égal à D/P = 0.44 (tel que D/P = 220/500 ; 315/500 ; 635/1000 et 1190/2000 d'après la Figure III-3).

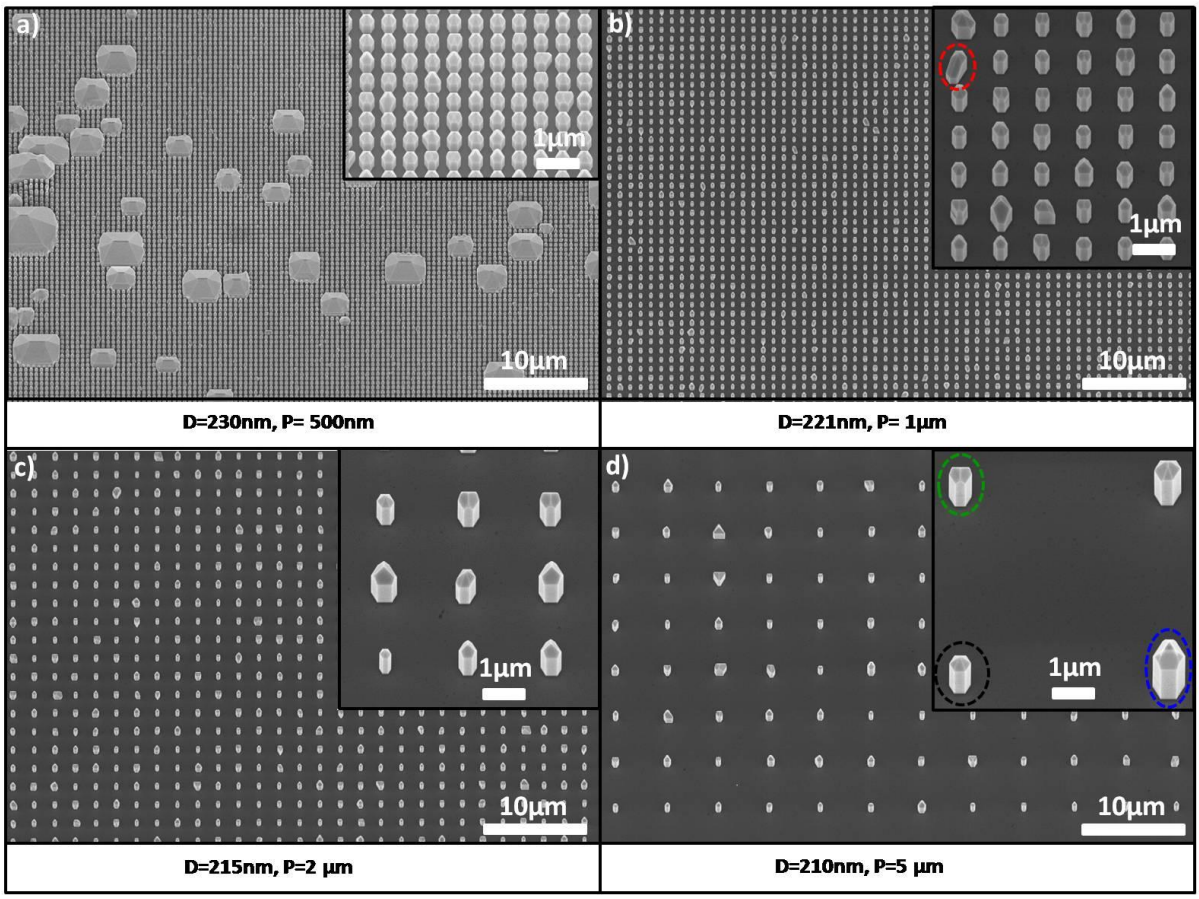


Figure III-4 : Images MEB (inclinées à 25°) d'un réseau de NFs obtenu pour des motifs d'environ 220 nm de diamètre et différents espacements, après 20 min de croissance à T=1150°C, P=100mbars, NH3=15sccm, TMGa=2.5sccm et H_2/N_2=0.4. Les inserts permettent d'observer la morphologie et les dimensions des NFs à plus fort grandissement. Les traits en pointillés indiquent les différentes configurations possibles des facettes supérieures {1-10n}: 1) en noir: 6 facettes {1-10n} de dimensions identiques ; 2) en bleu: 3 facettes {1-10n} de dimensions supérieures aux 3 autres ; 3) en vert: seulement 3 facettes {1-10n} de dimensions identiques ; et 4) en rouge: une facette {1-10n} dont la croissance latérale est grandement supérieure aux autres.

Morphologie des NFs

La morphologie des NFs obtenus en croissance localisée est similaire d'un NF à l'autre, étant donné que la plupart des NFs possèdent systématiquement des facettes latérales {10-10} ainsi que des facettes supérieures du type {1-10n}. Les NFs adoptent en quelque sorte une morphologie en crayon (« pencil shape ») et vont parfois présenter des facettes {0001} en leur sommet. Cependant, les inserts des Figure III-4-a, b, c et d montrent que les facettes supérieures {1-10n} peuvent avoir plusieurs configurations, à savoir : 6 facettes {1-10n} de dimensions identiques (cercle noir), 3 facettes {1-10n} de dimensions supérieures au 3 autres (cercle bleu), seulement 3 facettes {1-10n} de dimensions identiques (cercle vert), ou encore une (ou plusieurs) facettes {1-10n} dont la croissance latérale est grandement supérieure aux autres (cercle rouge). Notons d'ailleurs que les NFs qui ne possèdent pas 6 facettes {1-10n} de dimensions identiques ont généralement, si ce n'est systématiquement, des diamètres plus élevés et, par conséquent, une croissance latérale plus importante.

Dimensions des NFs

Les Figure III-4-a, b, c et d et leurs inserts montrent que les dimensions des NFs ne sont pas homogènes au sein d'un même motif. Par ailleurs, l'inhomogénéité des dimensions semble dépendre de l'espacement entre les trous. Afin de prendre en compte l'homogénéité ou l'inhomogénéité des dimensions, les mesures de diamètres et de hauteurs seront représentées sous la forme de "box plot", comme le montre les Figure III-5-a et b. Cette représentation permet de visualiser sur une même ordonnée: la médiane (ligne horizontale), la valeur moyenne (carré noir), l'écart inter quartile ("box"), et les valeurs min et max mesurées (petites lignes horizontales reliées par une ligne verticale). Rappelons que la médiane est la valeur telle que 50% des valeurs sont plus petites et 50% sont plus grandes, et que l'écart interquartile est quant à lui utilisé comme indicateur de dispersion et correspond à 50% des effectifs situés dans la partie centrale de la distribution. C'est tout l'avantage de cette représentation en "box-plot" qui permet de donner plusieurs informations sur la distribution en taille des NFs dans une même figure.

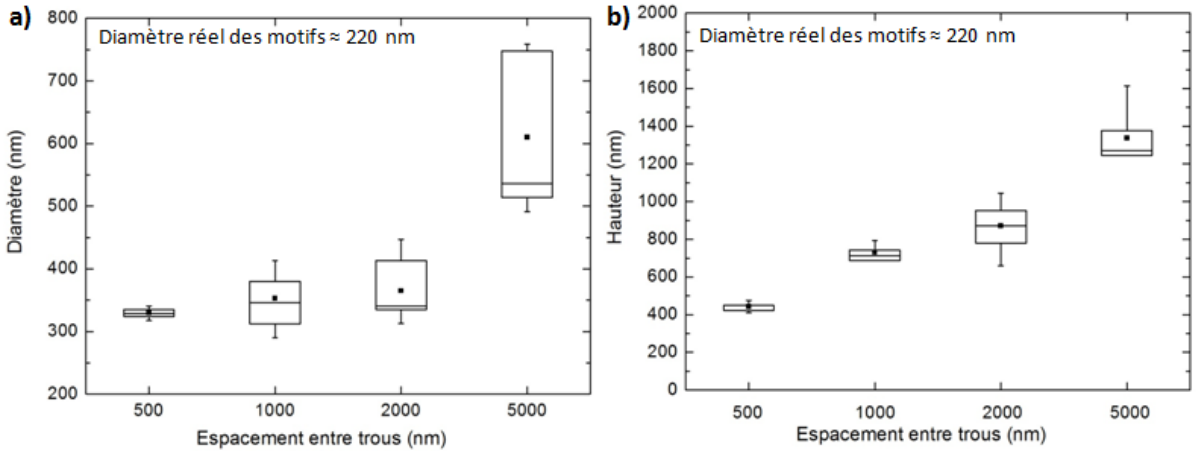


Figure III-5 : (a) Box plot du diamètre des NFs de la Figure III-4 en fonction de l'espacement entre trous, pour des motifs d'environ 220 nm de diamètre. (b) Box plot de la hauteur des NFs de la Figure III-4 en fonction de l'espacement entre trous, pour des motifs de 220 nm de diamètre.

La représentation en "box plot" de la Figure III-5-a montre ainsi que lorsque l'espacement entre les trous augmente, le diamètre (médian et moyen) des NFs augmente très légèrement, tandis que la distribution devient de plus en plus large (inhomogène). Enfin, lorsque l'espacement entre les trous atteint les 5 micromètres, autant le diamètre que la largeur de la distribution augmentent brusquement. Par exemple, pour un diamètre d'ouvertures d'environ 220 nm et un espacement de 500 nm, les diamètres des NFs sont compris entre 315 et 335 nm, contre des diamètres compris entre 500 et 750 nm pour 5 µm d'espacement. S'agissant de la hauteur des NFs en fonction de l'espacement entre les nano-ouvertures, la Figure III-5-b montre que la hauteur (médiane et moyenne) des NFs augmente de façon graduelle avec l'espacement. Comme pour le diamètre, la distribution des mesures de hauteurs devient de plus en plus large et inhomogène lorsque l'espacement augmente, mais sans aucun saut significatif. Le même comportement est observé pour des diamètres de 315, 635 et 1190 nm. Ces observations indiquent que la croissance latérale[xii] et verticale de NFs, ainsi que l'inhomogénéité des dimensions, sont plus importantes pour des espacements élevés, et ce indépendamment du diamètre des trous.

La Figure III-6-a représente l'évolution de la croissance latérale de NFs en fonction de l'espacement et ce pour différents diamètres de trous (la valeur réelle des trous est ici précisée). Nous observons une augmentation systématique de la croissance latérale avec l'augmentation de l'espacement et ce, pour tous les diamètres étudiés. Cette évolution de la croissance verticale et latérale avec l'augmentation de l'espacement entre trous semble être

[xii] La croissance latérale est définie dans ce chapitre comme la différence entre le rayon final du NF et celui des ouvertures.

due à une concentration localement plus élevée d'espèces réactives, étant donné la présence du masque diélectrique. En effet, si nous supposons que les espèces ne sont pas désorbées à la surface du masque, et puisque pour des espacements plus élevés la surface masquée devient de plus en plus importante, nous pouvons en déduire que la quantité d'espèces diffusant en direction d'un trou (ou d'un NF) augmente avec l'espacement. Par ailleurs, nous constatons que la croissance latérale des NFs augmente avec le diamètre des trous quelque soit l'espacement considéré.

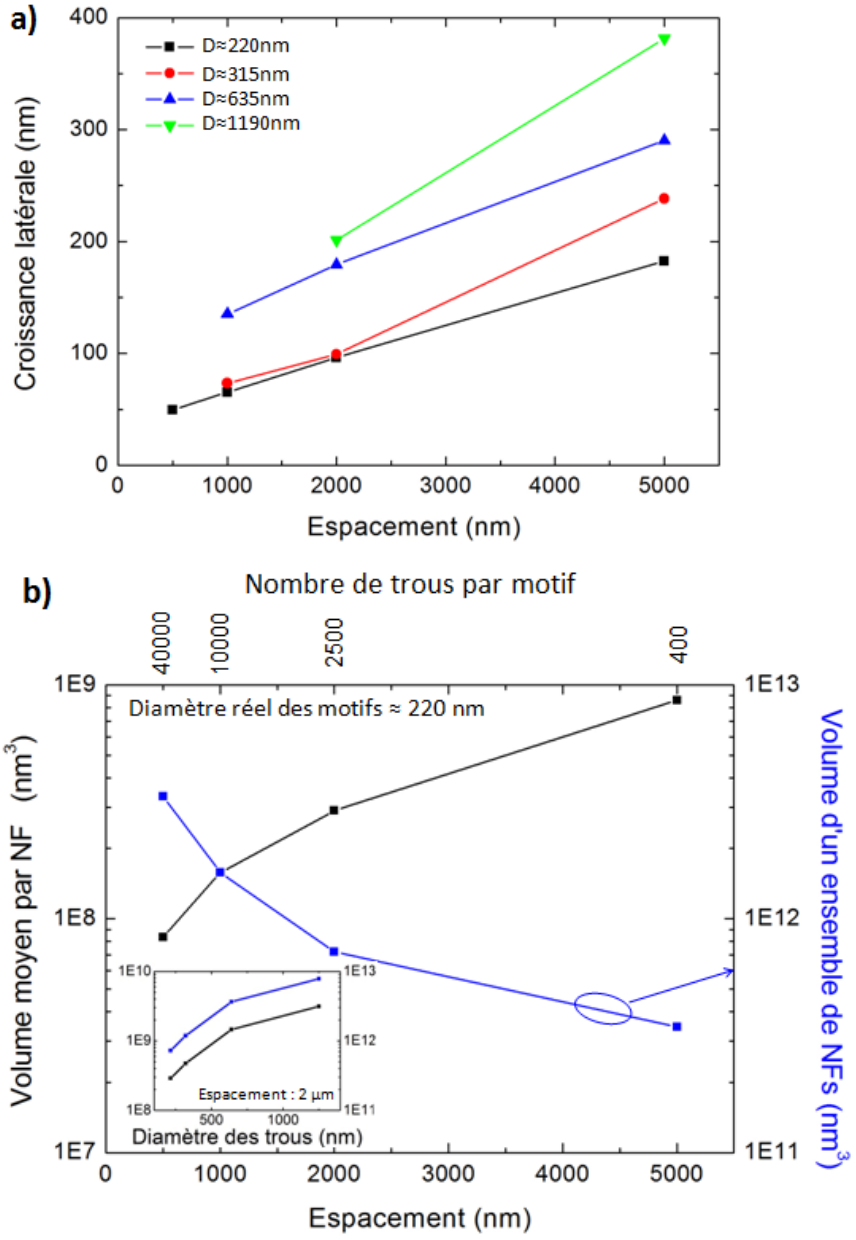


Figure III-6 : (a) Evolution de la croissance latérale de NFs de GaN en fonction de l'espacement entre trous, pour différents diamètres d'ouvertures. La valeur réelle des trous est ici précisée. (b) Evolution du volume moyen par NF et du volume total pour des matrices de 100 µm² et une taille de trous de 220 nm, en fonction de l'espacement entre les trous (ou en fonction du nombre de trous par motif). L'insert en b montre l'évolution du volume moyen par NF et du volume total pour des matrices de 100 µm² et un espacement de 2 µm, en fonction du diamètre des trous

Afin de comprendre comment l'apport de matière se produit, nous avons calculé le volume moyen d'un NF associé à un motif, qui dépend de la géométrie du NF (diamètre et hauteur), ainsi que le volume total de l'ensemble de NFs associé à un motif, qui tient compte des dimensions des NFs mais aussi de l'espacement entre ces mêmes NFs. Le volume moyen par NF associé à un motif donné est calculé suivant la formule: [150]

$$V_{NF} = \frac{1}{2} d^2 \sqrt{3} H$$

avec d et H respectivement associés au diamètre intérieur moyen (tel que d=$\sqrt{3}$D) et à la hauteur moyenne. Dans le but de prendre en compte le volume de la partie pyramidale située au sommet d'un NF, le volume final d'un NF associé à un motif est corrigé et divisé en deux parties : $0.5V_{NF}$ pour la partie hexagonale et $1/3x0.5V_{NF}$ pour la partie pyramidale.[150]

La Figure III-6-b représente le volume moyen par NF associé à un motif ainsi que le volume de l'ensemble de NFs (sur une surface de 100x100 µm²) en fonction de l'espacement/du nombre de trous par motif. Nous observons, comme attendu, une augmentation du volume du NF lorsque l'espacement augmente, signe que l'apport de matière assurant la croissance localisée de NFs (croissance latérale et verticale : Figure III-6-a et Figure III-5-b) est plus important pour des espacements élevées. Cependant, nous remarquons que le volume de l'ensemble de NFs associé à un motif diminue lorsque le nombre de nano-ouvertures diminue, signe que l'apport total de matière contribuant à la croissance localisée de NFs sur une surface de 100 µm² diminue lorsque l'espacement augmente. Cependant, pour un espacement fixé, l'insert de la Figure III-6-b montre que le volume de l'ensemble de NFs associé à un motif augmente lorsque le diamètre augmente.

Etant donné qu'une faible densité de nano-ouvertures implique une plus grande surface masquée nous pouvons conclure que, dans les conditions de croissances utilisées, les espèces diffusant à la surface du masque ont une probabilité importante d'être désorbées avant d'atteindre le trou ou le NF le plus proche.

I.3. Influence du rapport V/III sur la croissance localisée: Flux de NH_3[xiii]

Afin d'étudier l'influence du rapport V/III sur les différentes caractéristiques d'un NF, les paramètres de croissance que sont la température (1150°C), la pression (100mbars), le rapport H_2/N_2 (0.4) et le flux de TMGa (2.5 sccm) ont été fixés, et seul le flux de NH_3 a été varié. Ainsi, une variation de flux de NH_3 allant de 2 sccm à 20 sccm permettra de réaliser des croissances localisées pour des rapports V/III variant entre 8.7 et 86.6. La Figure III-7 montre des croissances localisées de NFs obtenues pour des flux de NH_3 de 5, 10, 15 et 20 sccm, pour un motif composé de trous de 215 nm espacés de 2 µm. Un excellent taux de remplissage des motifs est observé sur les images de la Figure III-7.

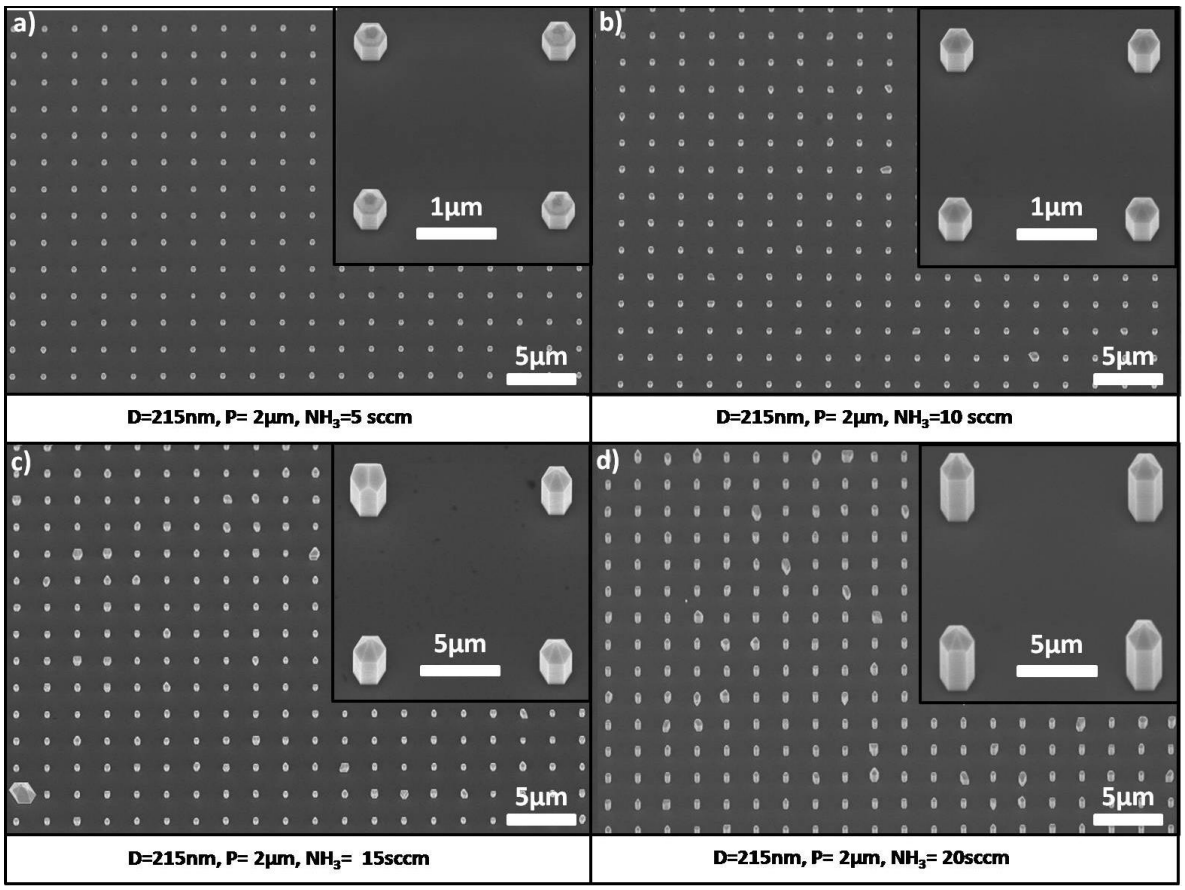


Figure III-7 : Images MEB (inclinées à 25°) d'un réseau de NFs obtenu pour un motif possédant des trous de 215 nm de diamètre espacés de 2 µm, et pour différents flux de NH_3: (a) 5 sccm, (b) 10 sccm, (c) 15 sccm, (d) 20 sccm. Les inserts permettent d'observer la morphologie et les dimensions des NFs à plus fort grandissement.

[xiii] Précisons ici que la représentation en "box plot" (Figure III-5-a et b) ne sera pas utilisée par la suite par manque de clarté lorsque plusieurs données, correspondantes à des échantillons différents, sont superposées sur une même ordonnée. L'homogénéité des dimensions sera donc discutée au cas par cas.

Morphologie des NFs

Pour des flux de NH_3 inférieurs à 2 sccm, comme illustré à la Figure III-8, nous observons une compétition entre la croissance localisée de nano-structures et l'évaporation de la couche de GaN, cette évaporation du GaN étant plus importante pour de larges ouvertures (Figure III-8-c et d). Dans ces conditions de croissance, un flux de NH_3 de 2 sccm constitue une valeur seuil (minimale) pour la croissance de GaN.

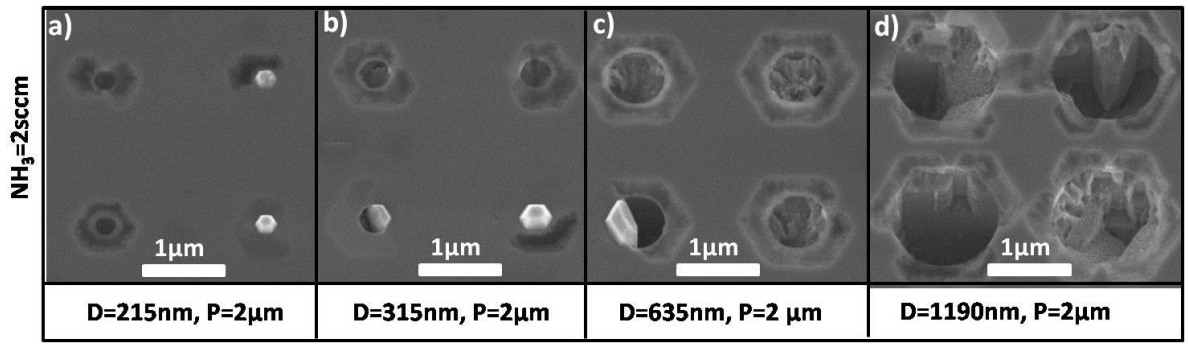


Figure III-8 : Images MEB (inclinées à 25°) d'un réseau de NFs obtenu pour différents motifs et pour un flux de NH_3 de 2 sccm.

Une observation importante, et sur laquelle nous reviendrons dans la section portant sur l'influence de la température de croissance, est la présence d'une rugosité sur les facettes latérales {10-10} des NFs, et ce quelque soit le flux de NH_3 employé et le motif étudié. Cette rugosité peut être appréciée à fort grandissement sur la Figure III-9.

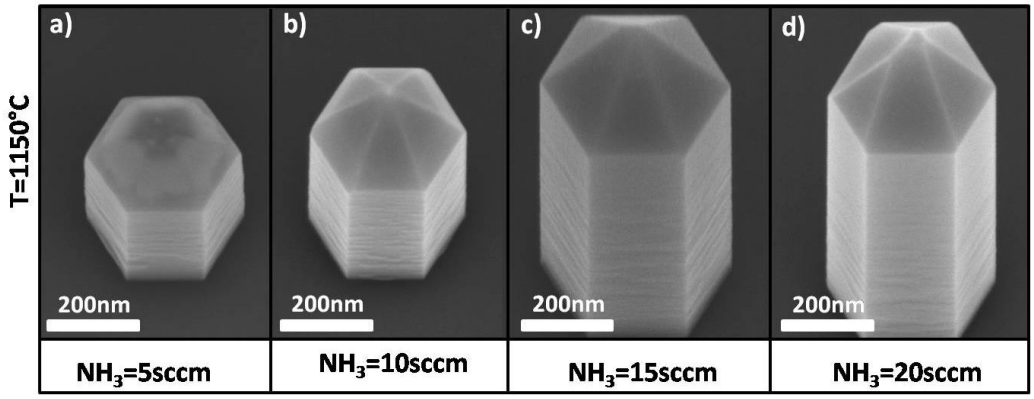


Figure III-9 : (a) - (d) Images MEB (inclinées à 25°) d'un NF (D=215nm, P=2000nm) obtenu pour différents flux de NH3 à une température de 1150°C.

Dimensions des NFs

Superposé à l'effet des motifs sur la largeur de la distribution en taille des NFs (comme discuté précédemment : la diminution de l'espacement entre trous améliore l'homogénéité des dimensions), un effet du flux de NH_3 est observé sur cette même distribution, la rendant de plus en plus large au fur et à mesure que le flux augmente. Par

exemple, pour D=215 nm et P=2000 nm, le diamètre des NFs est compris entre 325 et 350 nm pour 5 sccm de NH_3 contre des diamètres compris entre 335 et 600 nm pour 20 sccm de NH_3

Les Figure III-10-a et b montrent qu'indépendamment de l'espacement entre trous, une augmentation du flux de NH_3 résulte en une augmentation de la hauteur, tandis que pour le diamètre, une augmentation est uniquement observée pour les flux les plus importants (15sccm et 20sccm). De ce point de vue-là, nous pourrions penser qu'il faille utiliser un faible flux de NH_3 pour obtenir des NFs. Cependant, si nous traçons le rapport d'aspect de ces "objets" pour les différents flux (Figure III-10-c et d), nous nous rendons compte que ce rapport d'aspect augmente avec le flux NH_3 et, de ce point de vue-là, il faudrait alors augmenter le flux.

Cela montre que si nous voulons maintenir le plus petit diamètre de NFs possible, il nous faudra alors trouver un autre paramètre de croissance qui nous permette d'augmenter la hauteur moyenne des fils.

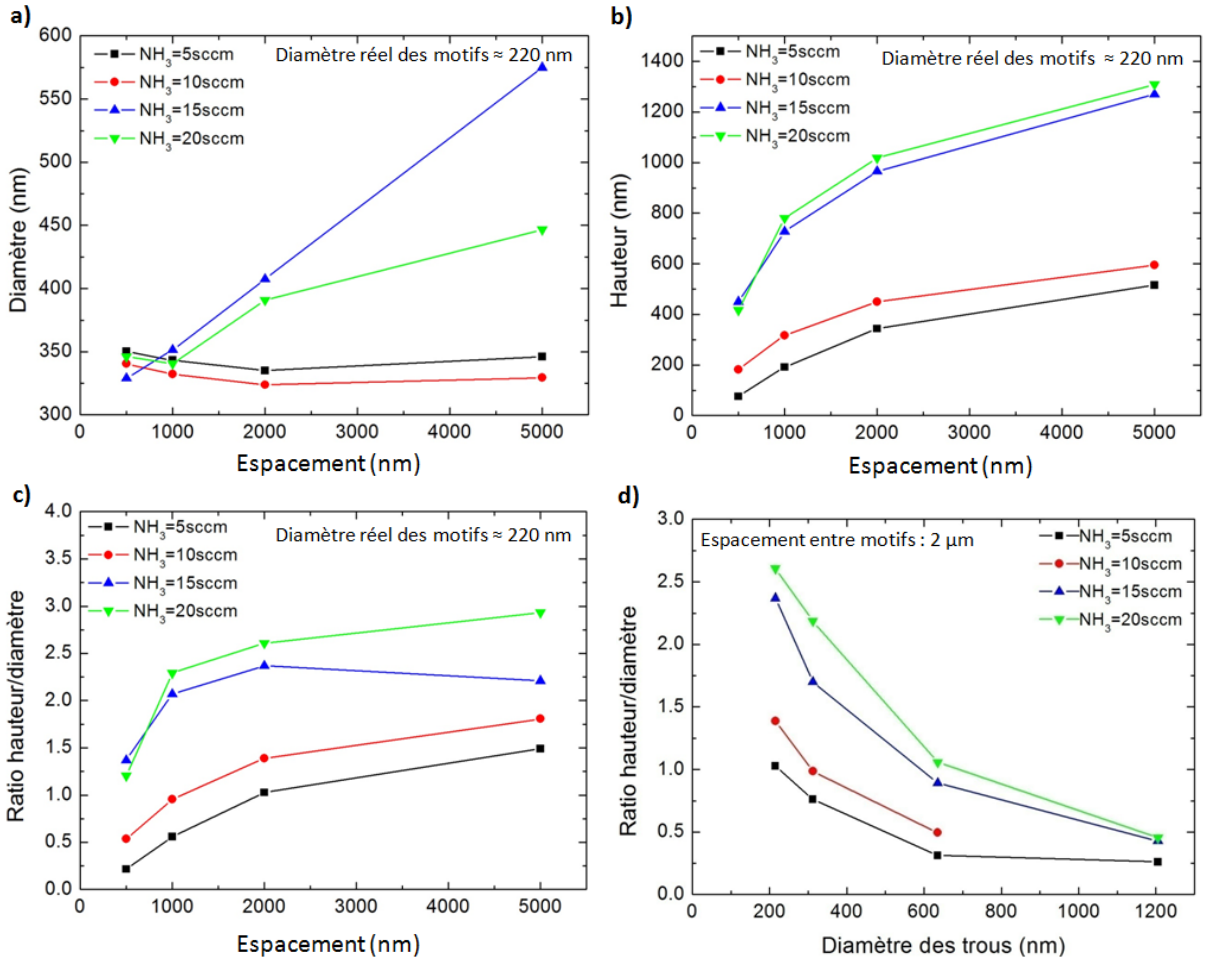


Figure III-10 : (a) Evolution du diamètre médian de NFs de GaN en fonction de l'espacement entre trous, pour différents flux de NH_3. (b) Evolution de la hauteur médiane d'un NF en fonction de l'espacement entre trous, pour différents flux de NH_3. (c) Evolution du rapport d'aspect (hauteur/diamètre) d'un NF en fonction de l'espacement entre trous, pour différents flux de NH_3. (d) Evolution du rapport d'aspect d'un NF en fonction du diamètre des trous, pour différents flux de NH_3.

I.4. Température

La même stratégie a été utilisée pour étudier l'influence de la température sur les différentes caractéristiques des NFs. Les paramètres de croissance que sont le flux de NH_3 (10 sccm), la pression (100 mbars), le rapport H_2/N_2 (0.4) et le flux de TMGa (2.5 sccm) ont été fixés, alors que la température de croissance a été variée de 1050°C à 1200°C par pas de 50°C. La Figure III-11 montre des croissances localisées de NFs obtenues pour des températures de 1050°C, 1100°C et 1150°C, pour un motif composé de trous de 215 nm de diamètre espacés de 2 µm. Encore une fois, un excellent taux de remplissage est observé sur la totalité des motifs, et ce indépendamment de la température de croissance.

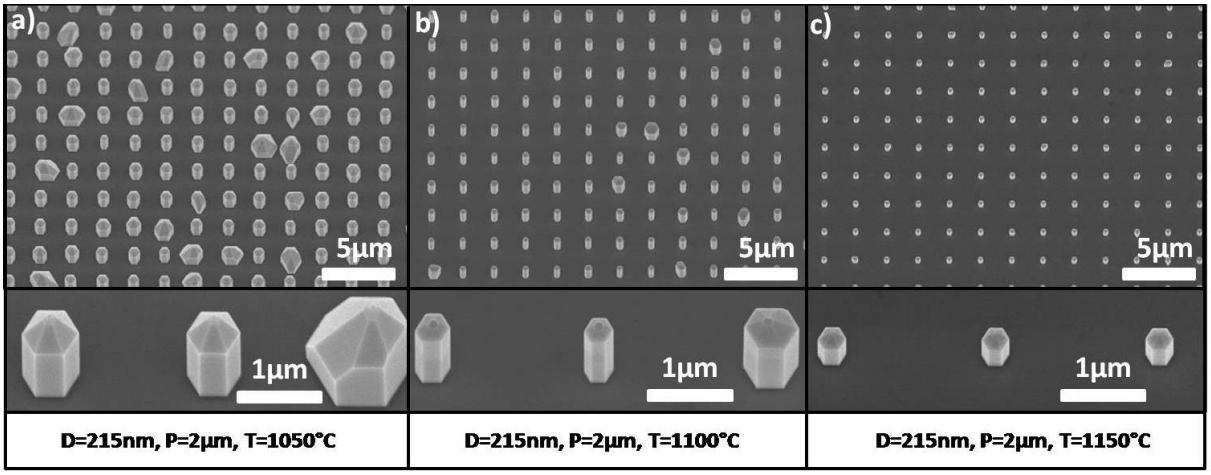


Figure III-11: Images MEB (inclinées à 25°) d'un réseau de NFs obtenu pour un motif possédant des trous de 215 nm de diamètre espacés de 2 µm, et pour différentes températures: (a) 1050°C, (b) 1100°C, (c) 1150°C. Les inserts permettent d'observer la morphologie et les dimensions des NFs à plus fort grandissement.

Morphologie des NFs

Nous avons vu dans la section précédente, dédiée à l'effet du flux de NH_3, que les NFs élaborés présentaient une certaine rugosité, visible au MEB, sur les facettes latérales {10-10}, et ce quel que soit le flux de NH_3 employé et le motif étudié. Dans la Figure III-12, qui présente des NFs élaborés à différentes températures, nous remarquons que la diminution de la température de croissance de 1150°C à 1100°C permet de lisser les facettes latérales {10-10} du NF.

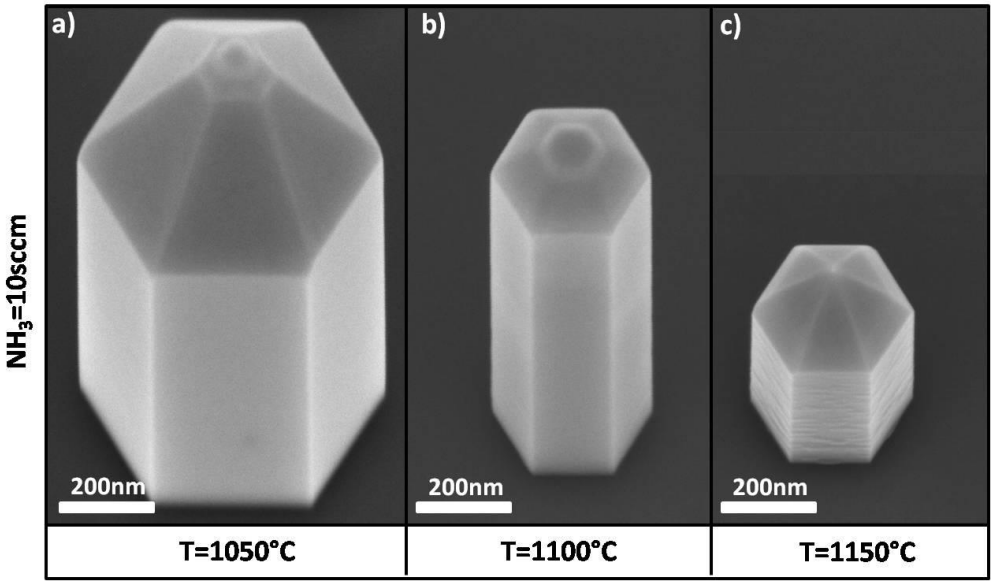


Figure III-12 : (a) - (c) Images MEB (inclinées à 25°) d'un NF (D=215nm, P=2000nm) obtenu pour différentes températures de croissance (1050°C, 1100°C et 1150°C, respectivement).

Pour des températures de croissance plus élevées (1200°C est la température maximale permise dans notre système), le taux de remplissage ainsi que la morphologie des NFs se dégradent de façon radicale. La Figure III-13 présente des croissances localisées de NFs obtenues à 1200°C pour différents motifs. Une multitude d'objets de dimensions et d'orientations différentes (des pyramides, des pyramides tronquée, des NFs et µFs de sections hexagonales inhomogènes, des multipodes) apparaissent à la surface des échantillons, aussi bien dans les trous que sur le masque diélectrique. Au vu de ces images, il est vraisemblable qu'une température de 1200°C dégrade la qualité du masque et empêche une nucléation sélective.

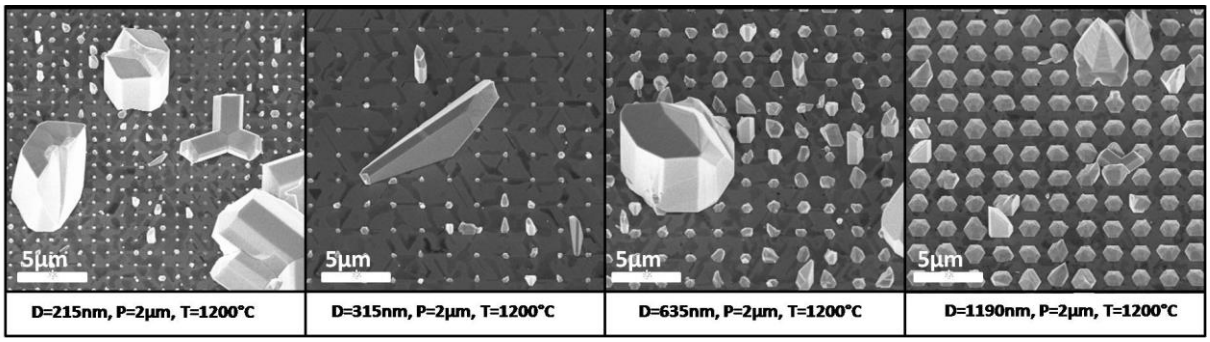


Figure III-13: Images MEB (inclinées à 25°) d'un réseau de NFs obtenu pour différents motifs et pour une température de 1200°C.

Dimensions des NFs

La température a un effet drastique sur la largeur de la distribution en taille des NFs, qui augmente énormément lorsque la température utilisée est inférieure à 1100°C, comme

observé sur la Figure III-11. Par exemple, pour un motif avec trous de D=215 nm et P=2000 nm, le diamètre des NFs est compris entre 320 et 370 nm pour 1150°C, contre des diamètres compris entre 625 et 1835 nm pour 1050°C.

Les Figure III-14-a et b montrent le diamètre médian (pour des motifs d'environ 220 nm de diamètre) et la hauteur médiane (pour les mêmes diamètres) en fonction de l'espacement pour différentes températures de croissances. Nous remarquons tout de suite que la température la plus basse (1050°C) montre un comportement différent des deux autres, puisque le diamètre des fils dépend fortement de l'espacement entre les trous et sa valeur est systématiquement la plus grande parmi les trois températures. De ce point de vue-là, il faudrait utiliser une température de 1100°C ou 1150°C, pour obtenir des NFs avec des diamètres les plus petits possibles.

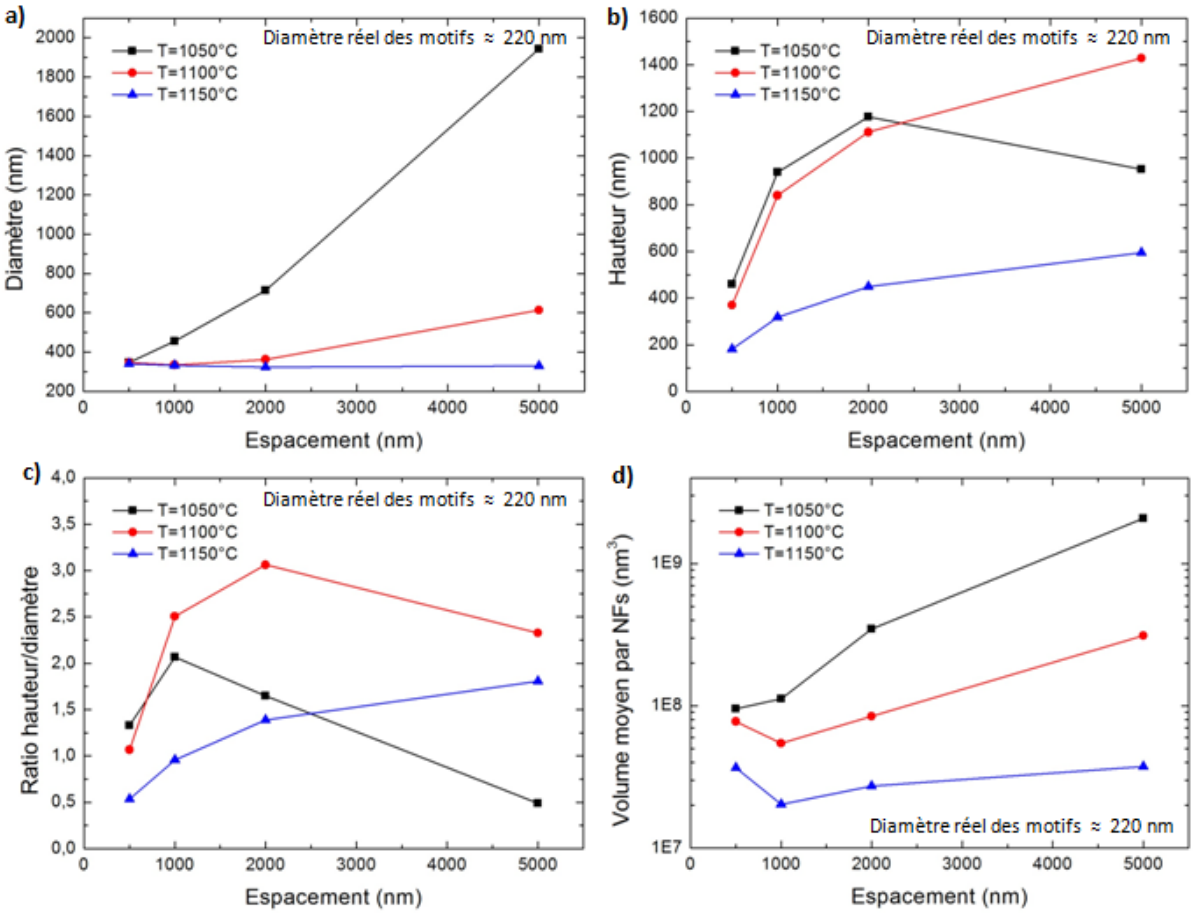


Figure III-14: (a) Evolution du diamètre médian des NFs de GaN en fonction de l'espacement entre trous, pour différentes températures. (b) Evolution de la hauteur médiane des NFs de GaN en fonction de l'espacement entre les trous, pour différentes températures. (c) Evolution du rapport d'aspect (hauteur/diamètre) des NFs de GaN en fonction de l'espacement entre les trous, pour différentes températures. (d) Evolution du volume moyen par NF en fonction de l'espacement entre trous, pour différentes températures.

Par ailleurs, si nous croisons cet aspect avec deux autres: la hauteur des NFs en fonction de la température de croissance, qui montre des valeurs maximales pour 1050°C et 1100°C, et la réduction de la rugosité latérale discutée ci-dessus, nous pouvons conclure qu'un optimum existe pour la température de croissance. Cet optimum se trouve autour de 1100°C. Cette tendance est confirmée par la courbe qui trace le rapport d'aspect des NFs en fonction de l'espacement entre les trous pour les différentes températures (Figure III-14-c). Par ailleurs, il faut noter que le volume moyen par NF ne semble pas dépendre de la température lorsque celle-ci atteint les 1150°C (Figure III-14-d) ; ceci pourrait vouloir dire que pour cette température, la désorption/évaporation des espèces sur la surface du masque devient importante et le rôle du masque, comme réservoir de matière pour la croissance du fil, n'est plus assuré.

I.5. Rapport H_2/N_2

Tout comme pour le flux de NH_3 et la température, l'influence du rapport H_2/N_2 sur les différentes caractéristiques des NFs a été étudiée pour des conditions de croissances fixées : le flux de NH_3 (10 sccm), la pression (100 mbars), la température (1100°C) et le flux de TMGa (2.5 sccm). La Figure III-15 montre des croissances localisées de NFs obtenues pour des rapport H_2/N_2 de 0.4, 1 et 1.33, pour un motif composé de trous de 202 nm de diamètre espacés de 2 µm. Comme déjà observé précédemment, les NFs présentent systématiquement des facettes latérales {10-10} et supérieures {1-10n} et un excellent taux de remplissage est observé sur la totalité des motifs, indépendamment du rapport H_2/N_2.

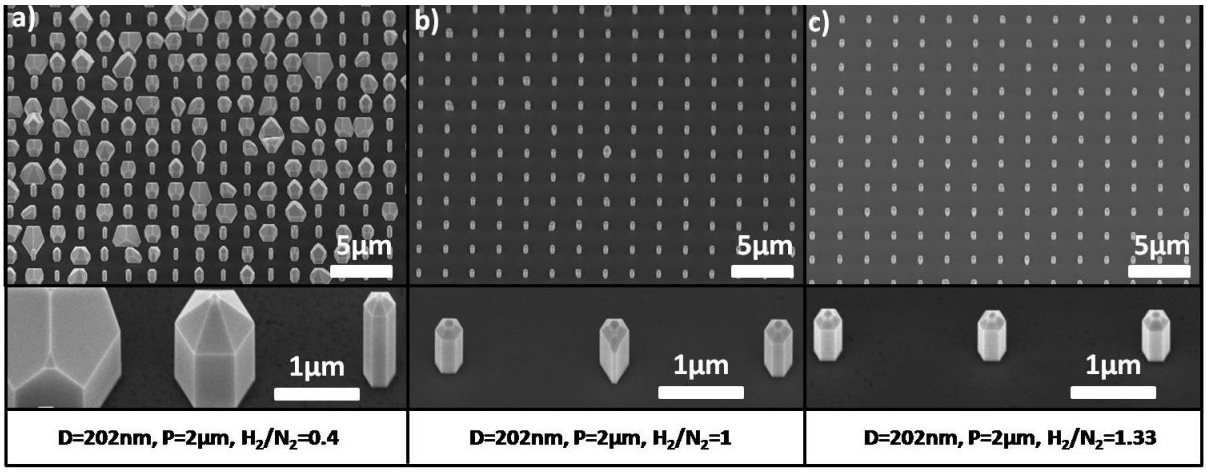


Figure III-15: Images MEB (inclinées à 25°) d'un réseau de NFs obtenu pour un motif avec des trous de 202 nm de diamètre espacés de 2 µm, et pour différents rapports H_2/N_2: (a) 0.4, (b) 1, (c) 1.33. Les inserts permettent d'observer la morphologie et les dimensions des NFs à plus fort grandissement.

Dimensions des NFs

De façon similaire à ce que nous avons observé pour la température, la distribution des dimensions des NFs est homogène pour un rapport égal ou supérieur à 1, mais se dégrade considérablement lorsque ce rapport est inférieur à 1, comme observé sur la Figure III-15. Par exemple, pour D=202 nm et P=2000 nm, le diamètre des NFs est compris entre 312 nm et 324 nm pour H_2/N_2=1.33 contre des diamètres compris entre 368 nm et 1675 nm pour H_2/N_2=0.4. L'augmentation de l'espacement entre les ouvertures détériore aussi l'homogénéité des dimensions, d'autant plus que le rapport H_2/N_2 est faible.

Les Figure III-16-a et b présentent le diamètre médian (pour des motifs d'environ 206 nm d'ouverture) ainsi que la hauteur moyenne en fonction de l'espacement, pour différents rapports H_2/N_2. Tout comme la température, le rapport H_2/N_2 montre qu'à partir d'un certain seuil (ici 1), le diamètre des NFs n'augmentent pas avec l'espacement entre trous mais la hauteur oui, tandis que pour un rapport de 0.44 il y a une forte augmentation du diamètre avec l'espacement. Nous pouvons dire que de ce point de vue-là , il suffit d'avoir un rapport H_2/N_2 de 1 pour obtenir des NFs avec des diamètres les plus petits possibles.

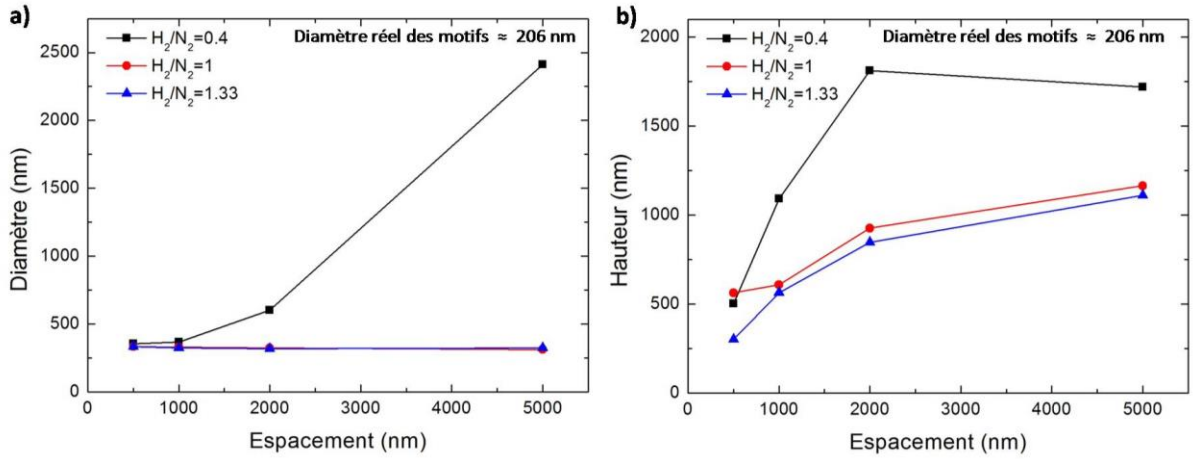


Figure III-16: (a) Evolution du diamètre médian de NFs de GaN en fonction de l'espacement entre nano-ouvertures, pour différents rapport H_2/N_2. (b) Evolution de la hauteur médiane d'un NF en fonction de l'espacement entre les nano-ouvertures, pour différents ratpport H_2/N_2.

Un point important, notamment pour de futures applications (par exemple pour la fabrication des cristaux photoniques à base de NFs), qui différencie le comportement observé en fonction du rapport H_2/N_2 des comportements identifiés pour les autres paramètres de croissance (le flux de NH_3 et la température), est l'absence de dépendance de croissance latérale avec la taille des trous lorsque le rapport H_2/N_2 est supérieur à 1, comme représenté dans la Figure III-17-a.

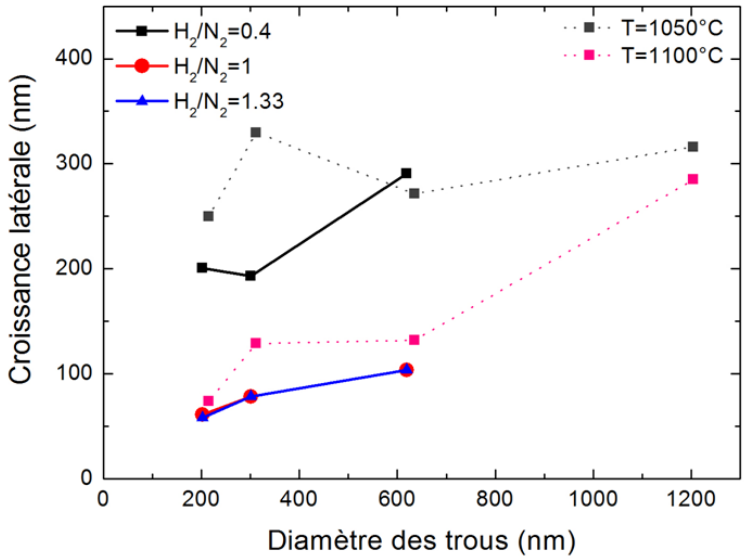


Figure III-17: (a) Evolution de la croissance latérale des NFs en fonction de l'espacement entre les trous, pour différents rapports H_2/N_2 (lignes en continu), et exemple (en pointillé) du comportement en fonction de la température.

I.6. Pression

Tout comme pour les paramètres étudiés précédemment, l'influence de la pression sur les différentes caractéristiques des NFs a été étudiée pour des conditions de croissances fixées, qui sont: le flux de NH_3 (10 sccm), la température (1100°C), le rapport H_2/N_2 (=1) et le flux de TMGa (2.5 sccm). La pression a été variée de 100 à 500 mbars.

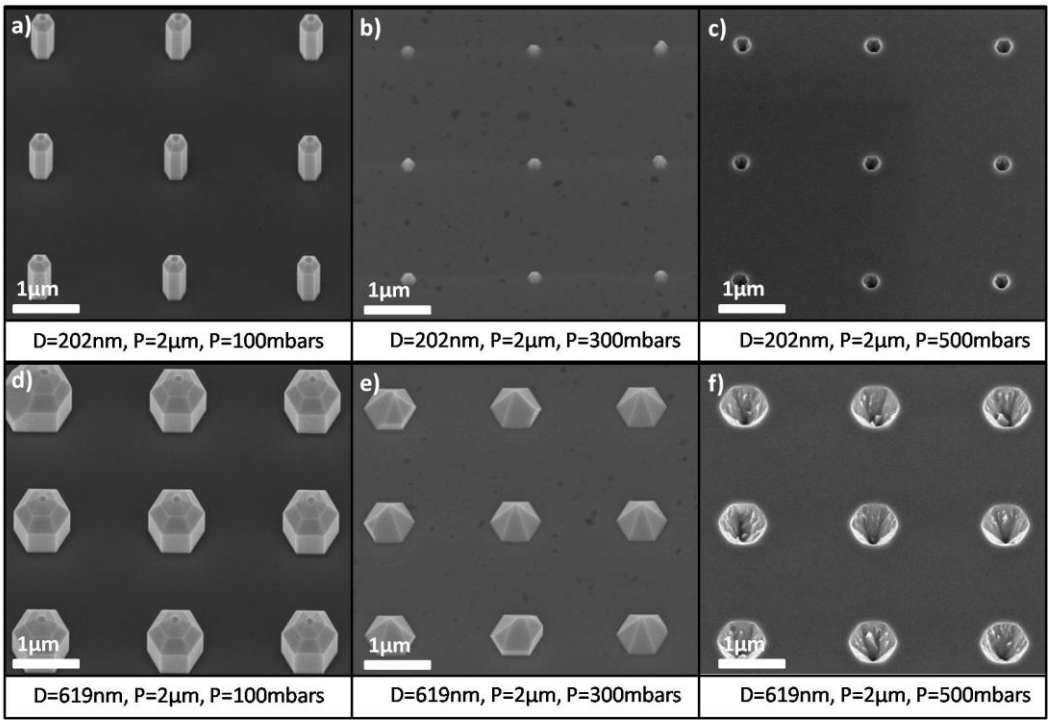


Figure III-18: Images MEB (inclinées à 25°) d'un réseau de NFs obtenu pour différents motifs et pour une pression de 100, 300 et 500 mbars.

La Figure III-18 montre des croissances localisées de NFs obtenues pour des pressions de 100, 300 et 500 mbars, pour des motifs composés de diamètres de 202 nm et 619 nm espacés de 2 µm. A 100 mbars, la croissance de NFs est effective, avec un rapport d'aspect hauteur sur diamètre qui passe de 3 à 1, en augmentant le diamètres des trous de 202 nm à 619 nm ; à 300 mbars, seules des structures pyramidales sont observées, alors qu'à 500 mbars aucune ouverture n'est remplie par du GaN. Ces résultats semblent indiquer que pour 500 mbars la diffusion en surface est totalement bloquée, ainsi que l'arrivée directe des molécules vers les trous, tandis qu'à plus basse pression c'est le rapport V/III local qui semble changer, ce qui détermine la stabilité des différentes facettes cristallographiques : en effet, à 300 mbars nous avons formation de plans du type {10-1n}, alors qu'à plus basse pression nous avons des plans nonpolaires (avec un sommet pyramidale). Il est évident qu'une réduction de la pression est alors favorable à la formation de NFs.

I.7.Bilan sur la croissance localisée de NFs

La croissance localisée de NFs sur "template" GaN de polarité Ga a été démontrée dans les sections précédentes. D'un point de vue général, un faible flux de NH_3 (de l'ordre de la dizaine de sccm) associé à un *faible*[xiv] rapport V/III permet d'initier la croissance verticale de nanostructures, plutôt que la croissance de pyramides de GaN.[150,151] De plus, nous avons démontré que la variation conjointe des paramètres de croissances, c'est-à-dire, le flux de NH_3, la température et le rapport H_2/N_2, et de l'espacement entre trous permettait d'améliorer le rapport d'aspect des NFs.

Paramètres de croissance	Valeurs des paramètres de croissances	Homogénéité	Diamètre des NFs	Hauteur des NFs
Espacement	↘	↗	↘	↘
Flux de NH_3	↗	↘	↗	↗
Température	↗	↗	↘	↘
Rapport H_2/N_2	↗	↗	↘	↘

Tableau III-2 : Evolution de l'homogénéité, du diamètre et de la hauteur des NFs en fonction des différents paramètres de croissance.

[xiv] Le rapport V/III utilisé pour la croissance localisée de NFs est dit faible par rapport à celui utilisé lors de la croissance de couches minces.

Le Tableau III-2 reporte les tendances observées sur l'homogénéité des dimensions, le diamètre et la hauteur des NFs de GaN obtenus, pour chacun des paramètres de croissance étudiés. A noter qu'une amélioration du rapport d'aspect de NFs de GaN élaborés à partir d'autres systèmes masque/substrat (SiO_2/Al_2O_3 et Si_3N_4/Al_2O_3)[150,152,220] ont été reporté récemment. La gamme de paramètres de croissance étudiés dans cette thèse est représentée dans la Figure III-19.

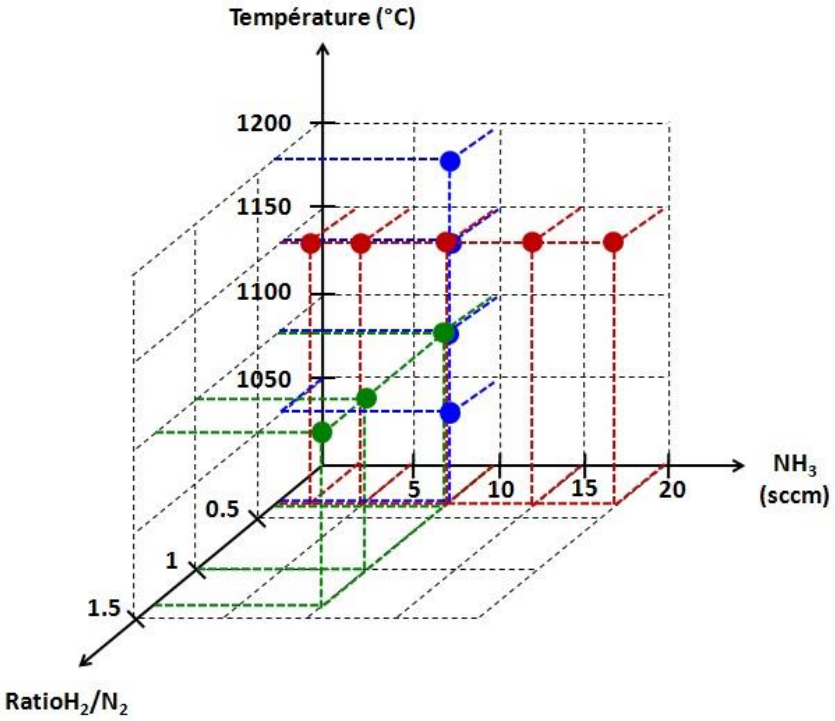


Figure III-19: Représentation des croissances localisées de NFs de GaN effectuées en variant le flux de NH_3, le rapport H_2/N_2 et la température de croissance, pour une durée de 20 minutes de croissance.

En croisant les conditions de croissance utilisées et les rapports d'aspects obtenus, deux plages de conditions de croissances assurant l'élaboration de NFs **de dimensions homogènes** (écart interquartile inférieur ou égal à 10 nm) peuvent être établies en fonction de l'espacement entre ouvertures (Figure III-20), soit pour des espacements de plus d'1 micromètre (Figure III-20-a), soit pour des espacements de moins d'1 micromètre (Figure III-20-b). Le point important à noter est que, plus l'apport de matière dans les ouvertures est important, plus la plage de conditions de croissance donnant des NFs de taille homogène n'est petite. Ceci pose de manière naturelle la question suivante : qu'est-ce qui se passe sur la distribution en taille lorsque nous faisons des croissances plus longues et donc avec un apport total de matière plus important ?

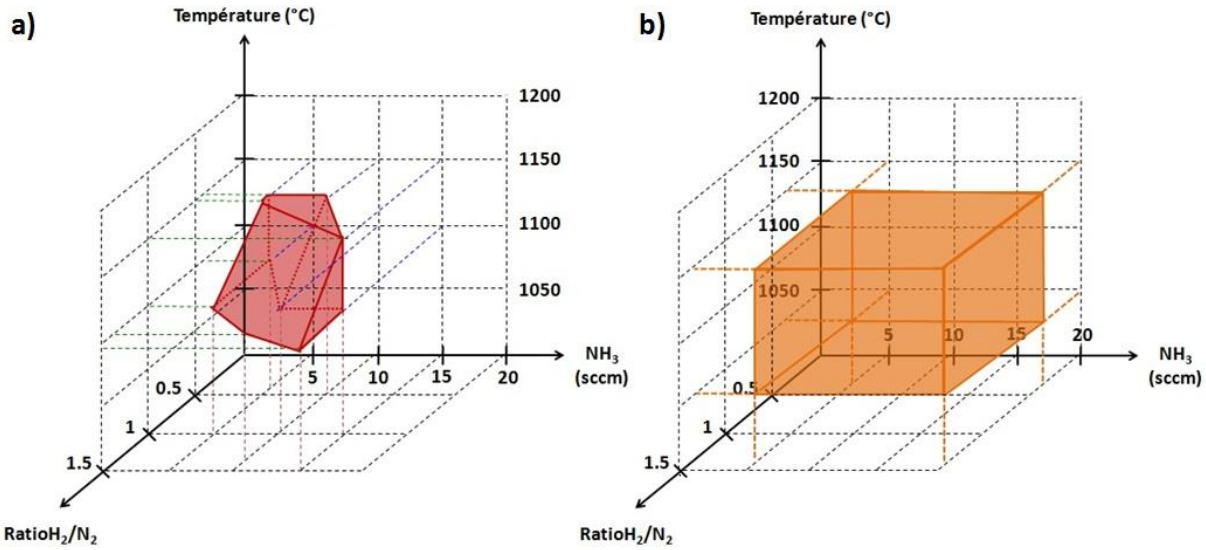


Figure III-20: Représentation des gammes de conditions de croissances (flux de NH_3, rapport H_2/N_2 et température de croissance) assurant la croissance de NFs localisés pour des motifs avec (a) des espacements entre ouvertures importants, (typiquement compris entre 1µm et 5µm), et (b) de faibles espacements entre ouvertures (typiquement compris entre 500nm et 1 µm).

I.8.Temps de croissance

Toutes les croissances réalisées dans les sections précédentes ont duré 20 minutes. Un temps de croissance supérieur engendre, évidement, un apport de matière supplémentaire et il est donc intéressant d'observer l'évolution des dimensions des NFs en fonction du temps de croissance. C'est pourquoi une croissance de 2 heures a été effectuée suivant les conditions suivantes : un flux de NH_3 de 10 sccm, une pression de 100 mbars, une température 1100°C, un flux de TMGa de 2.5 sccm et un rapport H_2/N_2 égal à 1.

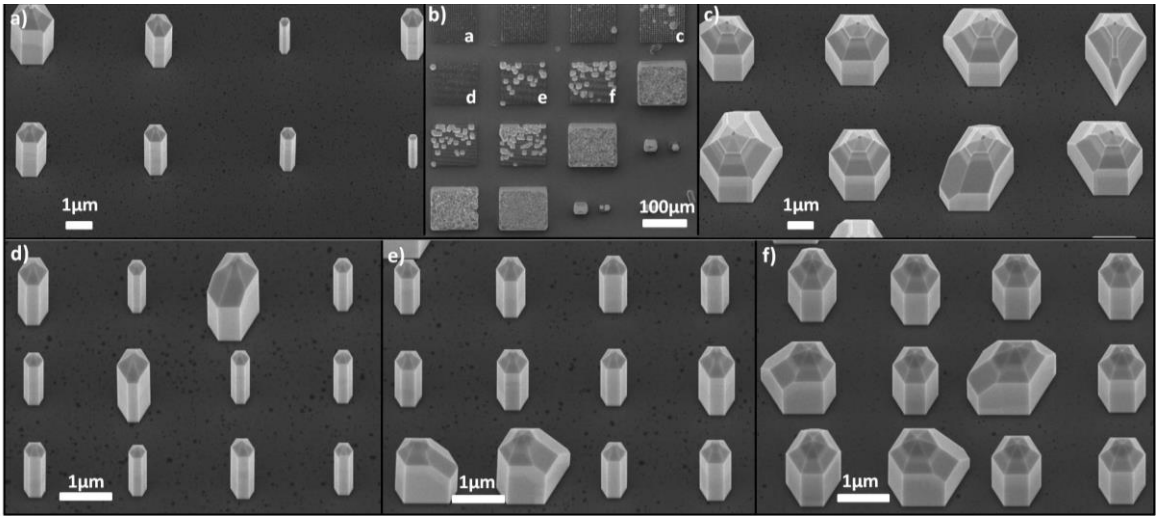


Figure III-21: Images MEB (inclinées à 25°) d'un réseau de NFs obtenu pour différents motifs et pour une durée de croissance de 2h. L'image MEB b), représentant la totalité des motifs (comme indiqué à la Figure III-3), précise la configuration du motif associé aux images a), c), d), e) et f).

Tout d'abord, notons qu'une durée de croissance de 2h entraîne une détérioration de l'homogénéité des diamètres (Figure III-15), alors qu'une croissance de 20 min réalisée dans les mêmes conditions de croissance (Figure III-15-b) présentait des diamètres de NFs homogènes. En effet, pour D=202 nm et P=2000 nm, les diamètres des NFs sont compris entre 312 et 400 nm pour 20 min de croissance, et entre 335 et 971 nm pour 2h de croissance. L'augmentation de l'espacement entre les ouvertures détériore d'autant plus l'homogénéité des dimensions. Par ailleurs, l'apport de matière additionnel, combiné à une croissance latérale non négligeable, conduit à l'apparition de zones coalescées pour des motifs possédant un rapport diamètre sur espacement supérieur ou égale à D/P = 0.15, contre 0.44 pour 20 min de croissance.

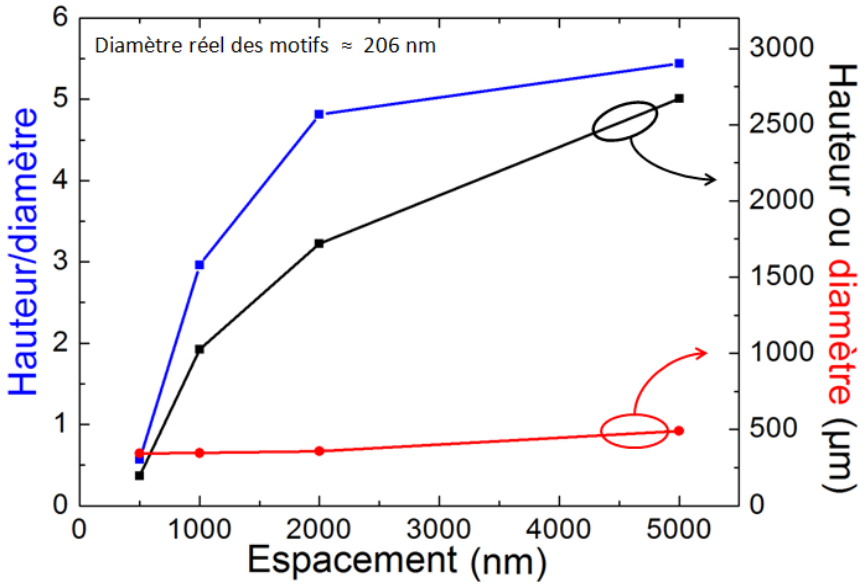


Figure III-22: Evolution du rapport d'aspect (hauteur sur diamètre), de la hauteur et du diamètre médian des NFs de GaN en fonction de l'espacement entre ouvertures, pour une durée de croissance de 2h.

Alors qu'une légère augmentation du diamètre est observée avec l'espacement, pour une croissance de 2h (Figure III-22) la hauteur médiane des NFs subit une forte augmentation en fonction de l'espacement entre les trous. Cependant, si nous comparons la hauteur après 20 min et après 2 heures de croissance, nous remarquons que la hauteur des NFs est seulement deux fois supérieure.

Ces résultats -une augmentation de l'inhomogénéité en taille et une incorporation inefficace d'espèces- indiquent que les conditions de croissance pour obtenir des NFs localisés ne doivent pas seulement tenir compte de la géométrie du motif (Figure III-20), mais aussi de la durée de la croissance et que, les paramètres optimum pour une certaine durée de croissance peuvent ne pas l'être pour une durée différente.

I.9.GaN dopé contre non dopé

Dans le chapitre II de cette thèse nous avons vu que l'injection de silane permettait de favoriser (plutôt d'assurer) la croissance verticale suivant l'axe **c**. Dans le but d'augmenter le rapport d'aspect des NFs élaborés en croissance localisée, nous avons essayé d'appliquer la même stratégie, à savoir: (1) une étape de remplissage des ouvertures, d'une durée de 5 min, (2) une croissance avec introduction de silane d'une durée de 30 min, et (3) une croissance non-intentionnellement dopée (nid) d'une durée de 30 min. Les conditions de croissances sont: un flux de NH_3 de 10 sccm, une pression de 100 mbars, un flux de TMGa de 2.5 sccm et un rapport H_2/N_2 égal à 1. Tout comme pour l'élaboration de µFs de GaN auto-assemblés, la température de croissance est diminuée entre l'étape (2) et (3) (de 1100°C à 1050°C) dans le but d'améliorer la morphologie des fils. Les Figure III-23 et Figure III-24 montrent les croissances localisées de NFs obtenues.

La Figure III-23 montre l'influence de l'injection de silane sur la croissance localisée de NFs. La présence de structures de dimensions micrométriques, aussi bien des µFs que des pyramides, est observée à la Figure III-23-a. Ces structures, pouvant aller jusqu'à 15 µm de haut, semblent issues de la coalescence de structures sous-jacentes ou bien même de nucléations "parasites" à la surface du masque (Figure III-23-b). De plus, nous remarquons que ces structures, dont la croissance verticale a été fortement favorisée, peuvent présenter une différence de hauteur entre deux régions, une région lisse et une région rugueuse, signe d'une différence de polarité (insert de la Figure III-23-a).

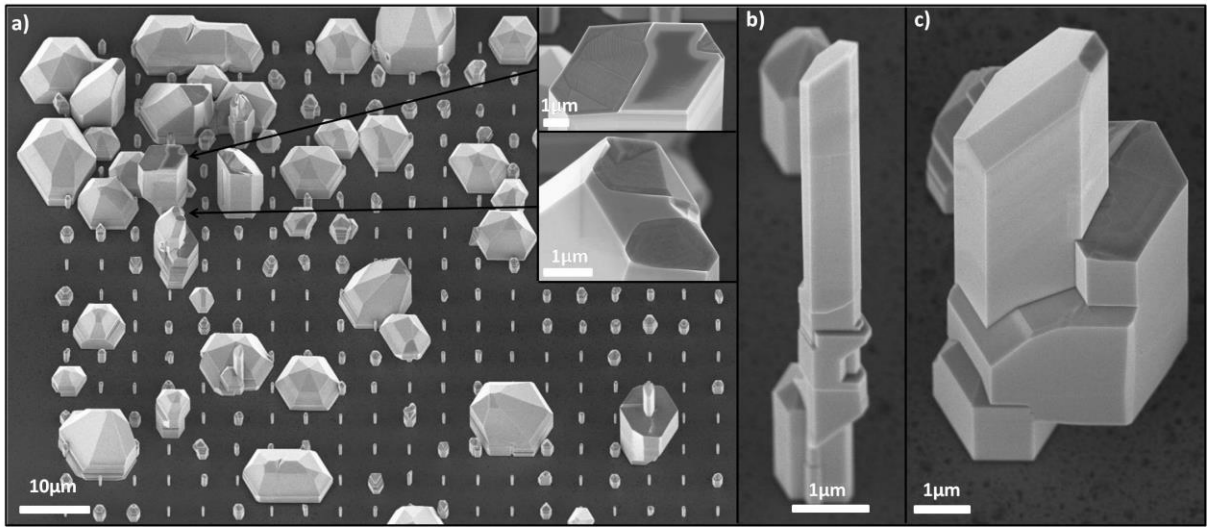


Figure III-23: Images MEB (inclinées à 25°) d'un réseau de NFs obtenu pour une croissance avec injection de silane de 30 min et une croissance nid de 30min.

Néanmoins, nous observons sur la Figure III-24 que la majeure partie des NFs épitaxiés présentent une section hexagonale homogène ainsi que des hauteurs inférieures à celles des structures micrométriques trouvées sur le même échantillon ; les hauteurs vont d'1 µm à 2,5 µm, selon les motifs. D'après les différences en dimensions et en morphologie observées entre les fils de la Figure III-23 et ceux de la Figure III-24, il faut se demander si l'incorporation de Si (introduit sous la forme de SiH_4 dans le réacteur) est effective pour la totalité des NFs, en particulier pour les NFs observés à la Figure III-24.

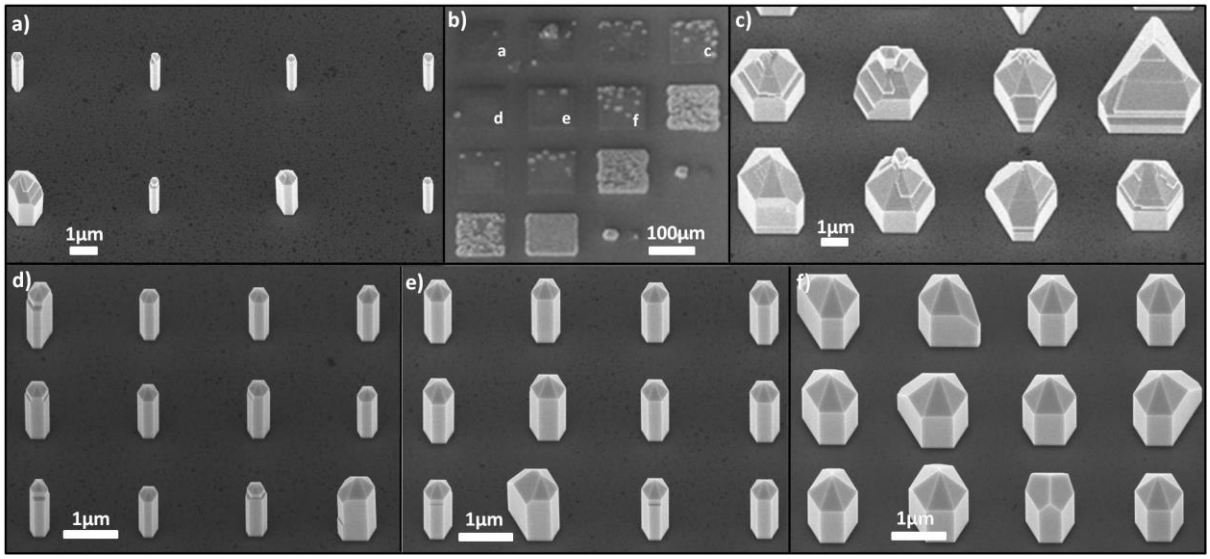


Figure III-24: Images MEB (inclinées à 25°) d'un réseau de NFs obtenu pour différents motifs et pour une durée de croissance avec injection de silane de 30 min et une croissance nid de 30min. L'image MEB b), représentant la totalité des motifs (comme indiqué à la Figure III-3), précise le motif associé aux images a), c), d), e) et f).

Pour rappel, dans le chapitre II il a été clairement observé que les µFs de GaN auto-assemblés sur substrat saphir possèdent systématiquement une double polarité, et que l'incorporation d'impuretés/de dopants est très différente du domaine de polarité Ga à celui de polarité N. Au vu des observations effectuées sur la croissance localisée (sur "template" GaN de polarité Ga) avec introduction de silane, il semblerait donc que l'incorporation de Si soit exacerbée dans les domaines de polarité N, confirmant ainsi nos conclusions du chapitre précédent.

II. Caractérisation structurale

Dans cette partie consacrée à la caractérisation structurale de NFs localisés, la morphologie des NFs ainsi que le mode de croissance déduit des mesures MET seront présentées. Par la suite, la polarité au sein des NFs ou encore le type de défauts observés ainsi que leur propagation seront étudiés. A noter que les NFs ont été amincis par FIB suivant le processus d'amincissement présenté à la partie III.2 du chapitre II. Les lames FIB étudiées sont toutes issues d'une même croissance dont les paramètres sont : 1150 °C (température de consigne), 100 mbars, NH_3= 15 sccm, TMGa = 2.5 sccm (rapport V/III = 65), un rapport H_2/N_2 = 0.4 et une durée totale de 20 min.

II.1. Morphologie

Dans la partie précédente, portant sur la croissance localisée de NFs de GaN, il a été observé que les NFs élaborés possèdent systématiquement des facettes latérales {10-10} ainsi que des facettes supérieures {1-10n}, adoptant ainsi une morphologie en crayon. L'observation par MET de ces mêmes NFs permet de déterminer la nature des facettes supérieures. Les Figure III-25-b, e, h et i montrent des images MET de NFs amincis par FIB, sur lesquelles un angle d'environ 61° est mesuré entre le plan (0001) et les facettes supérieures; ceci permet de les identifier comme facettes de types {1-101}, qui est le plan le plus stable de la structure wurtzite.

Notons qu'alors qu'un seul type de facettes supérieures {1-10n} est observé sur les images MEB effectuées avant amincissement (Figure III-25-a, c et f), deux, voire trois types de facettes peuvent être identifiées d'après les mesures d'angles effectuées à la Figure III-25-i. Cependant, ces mesures sont inexactes puisqu'elles sont effectuées alors que les facettes supérieures (et latérales) présentent des franges de contraste. Ces franges de contraste sous entendent donc que le plan de la facette n'est pas strictement parallèle à la direction d'observation (ici, l'axe de zone [11-20]). Ceci veut dire que la préparation FIB n'a pas strictement été réalisée au sommet (au centre) de la pyramide, comme indiqué dans l'insert de la Figure III-25-c. La lame FIB contient alors trois facettes supérieures qui semblent être d'orientations différentes.

Mais le phénomène le plus remarquable c' est la présence d'un trou (en anglais "void") d'environ 100 nm de diamètre, situé au centre des ouvertures, à quelques centaines de

nanomètres sous le masque de SiN (comme indiqué par les carrés en pointillés verts sur les Figure III-25-e et h). Ce trou est aussi observé durant la préparation FIB, comme indiqué sur les Figure III-25-d et g, et a certainement été déformé par cette dernière. A noter que ces trous sont systématiquement observés pour des ouvertures de 600 nm, mais n'ont pas été observés pour des ouvertures de 200 nm. Nous allons essayer de présenter un modèle de croissance qui permettrait d'expliquer la formation de ce trou et qui explique pourquoi sa présence dépend du diamètre du trou.

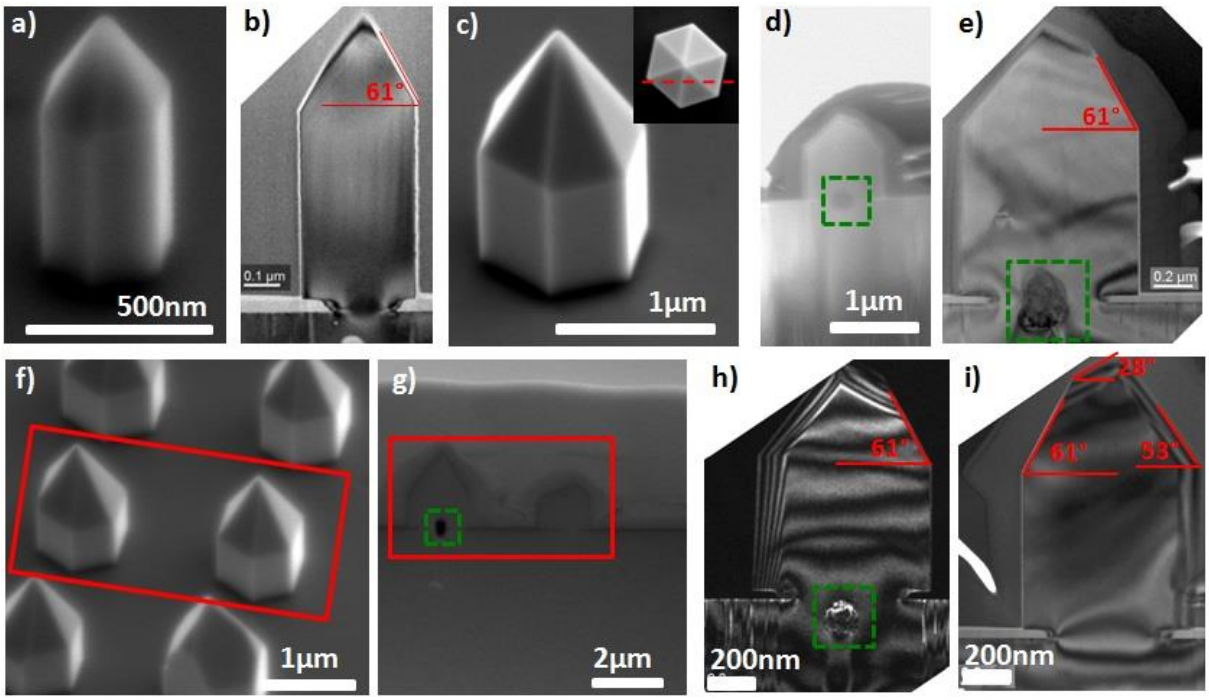


Figure III-25: (a), (c) et (f) Images MEB de NFs de GaN avant amincissement FIB. (d) et (g) Images MEB de NFs (c et f) au cours de l'amincissement FIB. (b), (e), (h) et (i) Images MET de NFs amincis par FIB, obtenus proche de l'axe de zone [11-20] pour un vecteur g=000-2. Les carrés en pointillés verts indiquent la présence d'un trou au centre des ouvertures, à quelques centaines de nanomètres sous le niveau du masque de SiN.

Tout d'abord il est nécessaire de rappeler qu'un recuit sous NH_3 est effectué à 1000°C avant d'initier la croissance de NFs de GaN. Ce recuit va avoir un impact sur les dimensions des ouvertures et notamment sur leur profondeur. Les Figure III-26-a et b présentent des mesures AFM effectuées pour des ouvertures de 600 nm de diamètre, avant et après recuit NH_3. Les profils en z extraits après recuit (Figure III-26-c et d), indiquent une forte augmentation de la profondeur des ouvertures avec la formation d'un profil en forme de "cône", contre un profil cylindrique avant recuit. Cette augmentation de la profondeur ainsi que la forme adoptée, semblent indiquer une évaporation "sélective" du GaN qui finit par révéler des facettes du type {10-1n}.

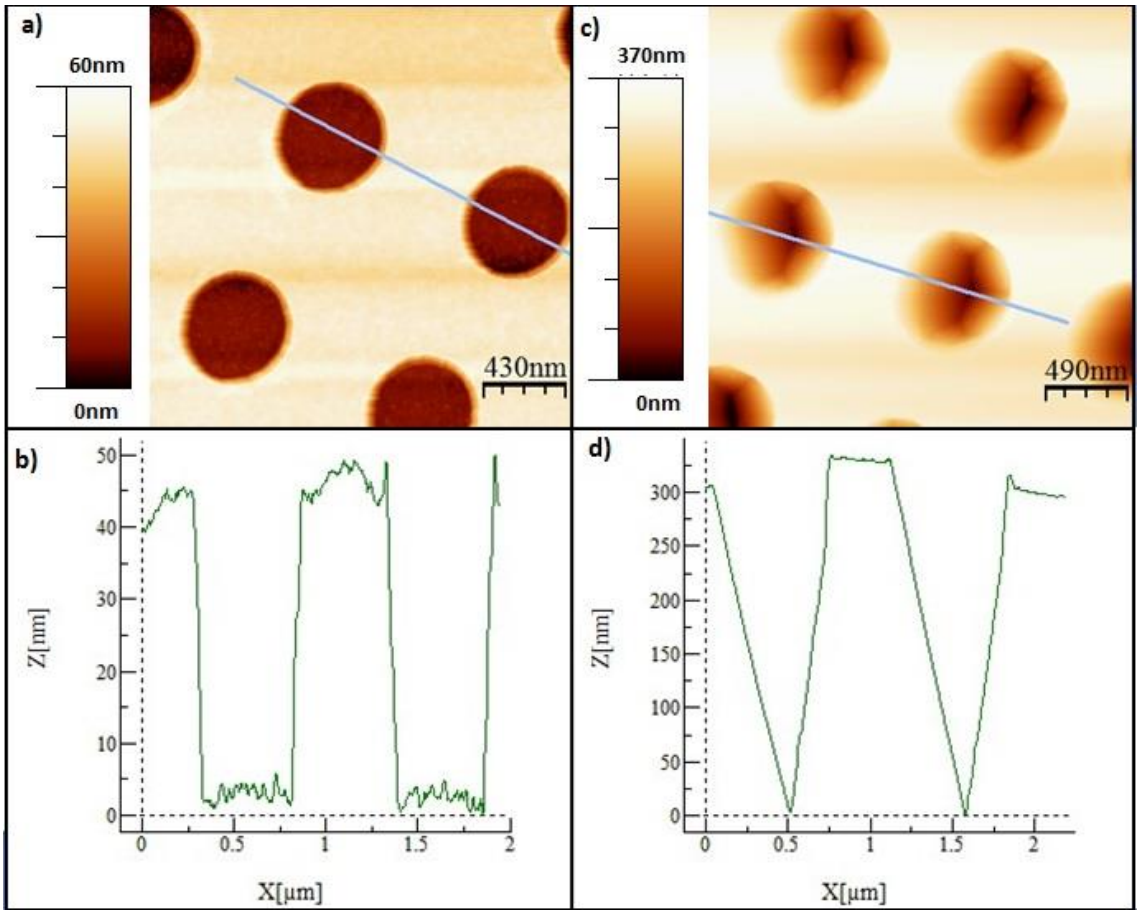


Figure III-26: (a) et (b) Mesures AFM d'ouvertures de 600nm de diamètre effectuées avant et après recuit sous NH_3. (c) et (d) Profils en z associés à (a) et (b).

Suite au recuit sous NH_3 le profil des ouvertures va donc changer, comme schématisé sur la Figure III-27-b et Figure III-28-b. Par la suite, la croissance de NFs est initiée via l'injection de TMGa et une réduction du flux initial de NH_3. Les adatomes diffusent en direction des trous et nucléent principalement en bord des ouvertures (c'est-à-dire, dans le trou mais à proximité du masque). Les observations MET, ainsi que les préparations FIB, suggèrent deux cas de figures différents en fonction du diamètre des ouvertures (Figure III-27-c et Figure III-28-c):

1) Ouvertures avec des diamètres d'environ 200nm : le remplissage des ouvertures se poursuit avec une augmentation des dimensions des îlots en bord de masque. Ceux-ci remplissent progressivement l'intérieur des ouvertures jusqu'à la formation d'une pyramide à 6 facettes. En sorti de masque, la croissance de NFs est initiée de par la formation de facettes latérales {10-10}. La Figure III-27-c représente schématiquement la formation de NFs pour des ouvertures de 200 nm.

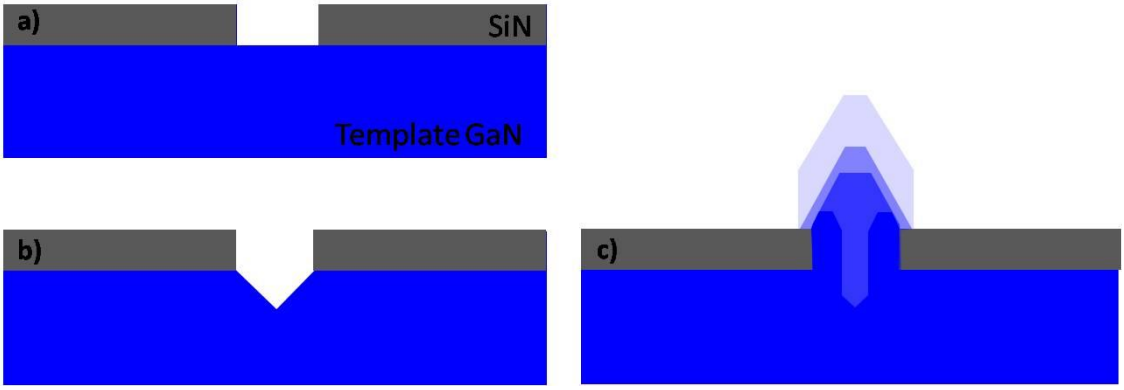


Figure III-27: Représentation schématique de la croissance de NFs pour des ouvertures d'environ 200 nm de diamètre. (a) Substrat structuré avant recuit NH_3; (b) Substrat structuré après recuit NH_3; (c) Remplissage des ouvertures et croissance de NFs.

2) Ouvertures avec des diamètres supérieures à 600 nm: le remplissage des ouvertures se poursuit aussi par une augmentation des dimensions des îlots en bord de masque. Cependant, l'emploi de conditions favorisant la croissance verticale suivant la direction **c**, associé à des ouvertures de 600 nm de diamètre, semble éviter un remplissage total des trous, avant fermeture de celui-ci par le sommet. Nous pouvons espérer la formation d'un anneau de GaN de forme hexagonal qui possède un trou au centre. La Figure III-28-c représente schématiquement la formation de NFs pour des ouvertures de 600 nm.

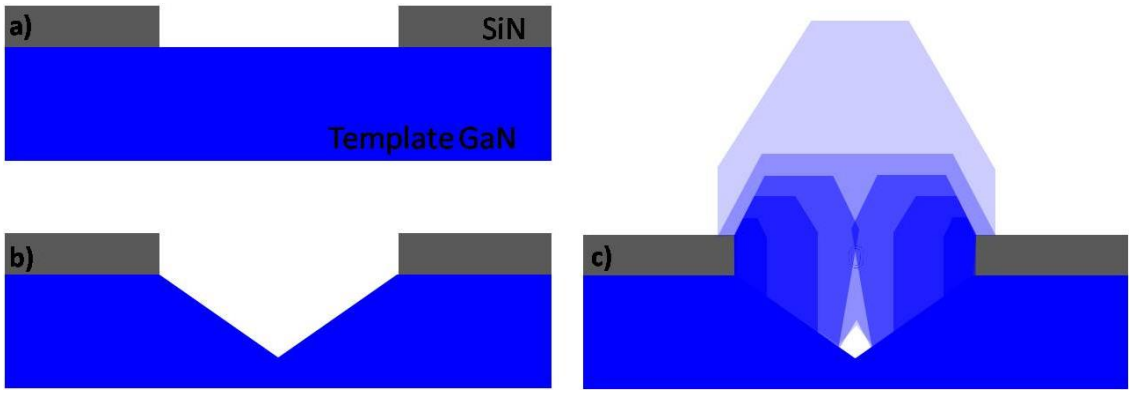


Figure III-28: Représentation schématique de la croissance de NFs pour des ouvertures d'environ 600 nm de diamètre. (a) Substrat structuré avant recuit NH_3; (b) Substrat structuré après recuit NH_3; (c) Remplissage des ouvertures et croissance de NFs avec la formation d'un trou localisé au centre des ouvertures, à quelques centaines de nanomètres sous le masque de SiN.

II.2. Polarité

Le substrat employé pour la réalisation des croissances localisées est un "template" de GaN de polarité Ga. Nous pouvons espérer que les NFs épitaxiés aient aussi la même polarité que le "template" de départ. Les Figure III-29-a et b montrent deux images MET obtenues

proches de l'axe de zone [10-10]. Les clichés CBED sont réalisés au dessus des ouvertures (Figure III-29-a et b), mais aussi au-dessus du masque de SiN (Figure III-29-a). En comparant le contraste expérimental des disques (0002) et (000-2) au contraste simulé, nous en déduisons que les NFs de GaN gardent la polarité du "template", à savoir une polarité Ga, et ce même au-dessus du masque diélectrique.

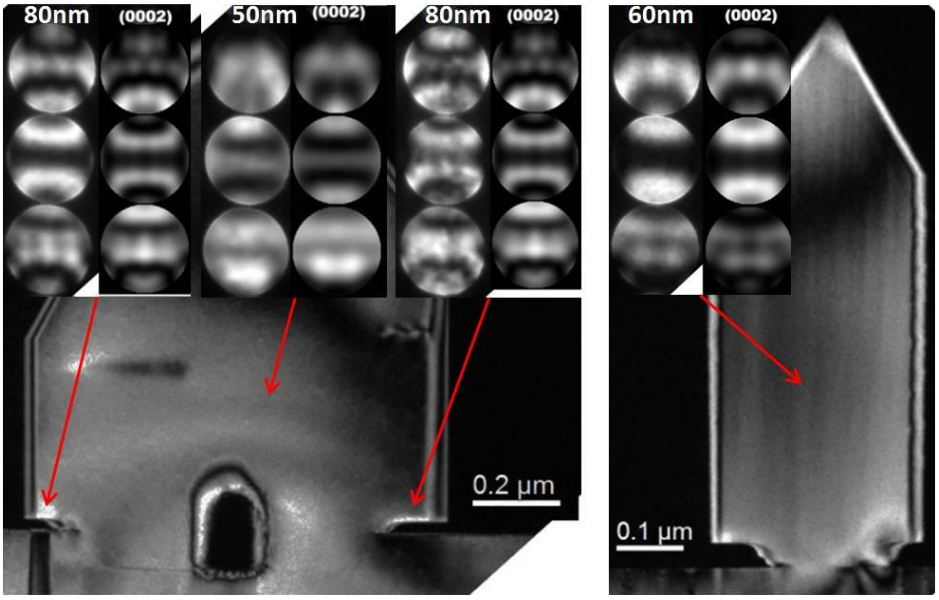


Figure III-29: (a) et (b) Images MET de NFs obtenues proches de l'axe de zone [10-10]. La position des clichés CBED est indiquée par une flèche rouge et ces derniers sont acquis suivant l'axe de zone [10-10] (expérimental à gauche et simulé pour différentes épaisseurs à droite).

Dans la littérature, il a été observé que la polarité des NFs de GaN élaborés à partir d'un « template » de polarité Ga était de polarité Ga.[146,157] Cependant, il était important de vérifier que la croissance latérale, qui se produit juste au-dessus du masque diélectrique, ne résultait pas en une inversion de polarité, comme il a été reporté par l'équipe d'A. Trampert sur des NFs localisés sur substrat saphir.[149,150]

II.3. Défauts

Dans cette partie, la génération et la propagation des défauts contenus dans les NFssera étudiée.

Courbure des dislocations

La Figure III-30 présente différentes lames minces de NFs de GaN amincis par FIB sur lesquelles des dislocations peuvent être observées. Ici, seul les NFs possédant un diamètre environ égal à 850 nm sont présentés, puisque les lames minces de NFs de diamètres

inférieurs (six NFs étudiés pour des diamètres compris entre 250 et 320 nm) ne présentent pas de dislocations (Figure III-29-b et Figure III-31-b et d). En effet, si nous tenons en compte que le « template » initial présente une densité de dislocations de l'ordre de $5x10^8 cm^{-2}$, et nous considérons une distribution homogène des dislocations dans le « template », nous devrions avoir en moyenne 0.35 dislocations par NF pour des diamètres de 300nm et 2.5 dislocations par NF pour des diamètres de 800nm.

La Figure III-30-a montre une image MET de la totalité de l'échantillon avec, de bas en haut: le substrat saphir, la couche de GaN, le masque de SiN et les NFs de GaN. La propagation de dislocations traversantes est clairement observée dans la couche de GaN, avec des lignes de dislocations parallèles (ou presque parallèles) à l'axe **c**. L'élaboration d'un nano-masque de SiN pour la croissance localisée de NFs devrait permettre de diminuer/de filtrer la densité de dislocations émergentes au sein des NFs, surtout lorsque le diamètre des ouvertures devient inférieur à une certaine valeur, qui dépend évidemment de la densité initiale de dislocations traversantes (pour une densité d'environ $5x10^8 cm^{-2}$, comme dans les "templates" employés, il faut aller en-dessous de 500 nm de diamètre).

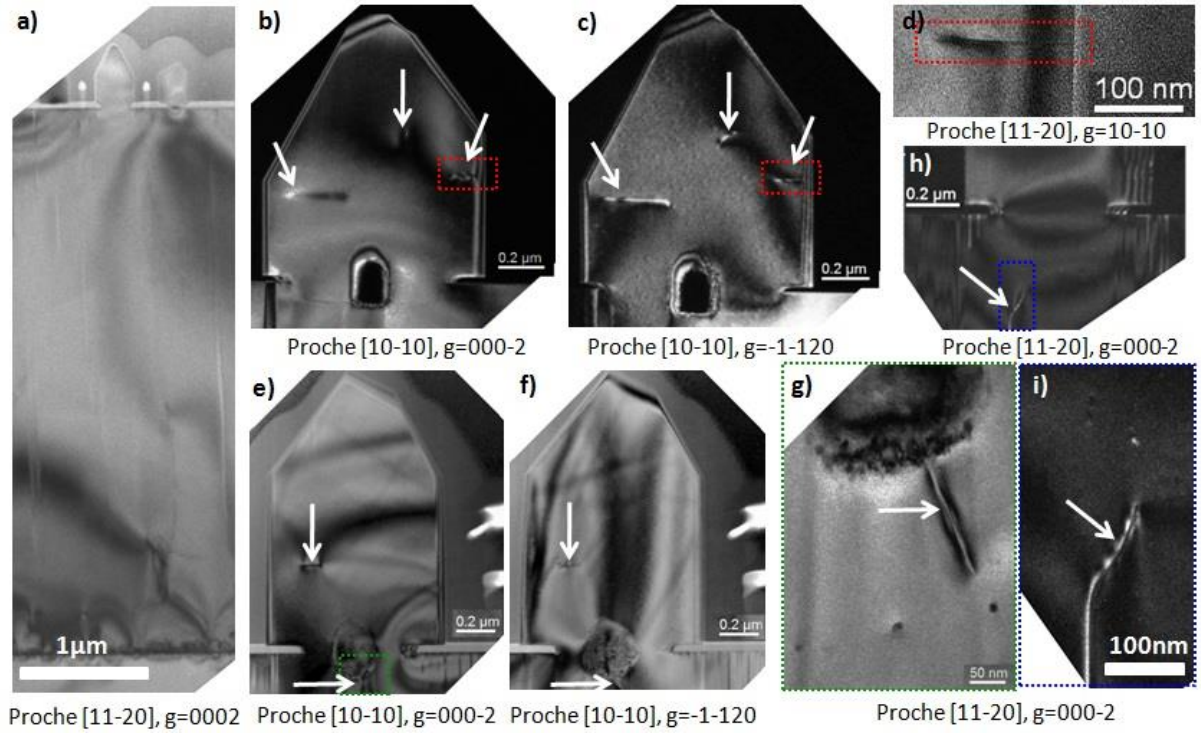


Figure III-30: (a) Image MET, obtenue proche de l'axe de zone [11-20] pour un vecteur g=000-2, de l'ensemble de la structure Al_2O_3/GaN/SiN/NFs de GaN après amincissement par FIB. (b), (c) et (d) Images MET acquises pour un même NF de GaN montrant la courbure des dislocations en direction des facettes latérales. (e), (f) et (g) Images MET acquises pour un même NF de GaN montrant la courbure d'une dislocation ainsi que l'élimination d'une dislocation dans le trou généré au pied du NFs. (h) et (i) Images MET acquises pour un même NF de GaN montrant la courbure/l'élimination d'une dislocation dans le trou généré au pied du NF. Les dislocations sont indiquées par une flèche blanche.

Les Figure III-30-b, c, e et f indiquent la présence de dislocations, identifiées comme étant de type **a+c**. Nous ne sommes pas en mesure de dire si l'origine de ces dislocations provient de la couche de GaN sous-jacente ou de la coalescence des îlots à l'intérieur des ouvertures. En effet, la trop faible épaisseur de la lame mince ne nous permet pas de voir les extrémités basses des lignes de dislocation. Cependant, nous observons clairement que ces dislocations se courbent vers les surfaces libres (Figure III-30-d), adoptant ainsi une nouvelle direction dans le plan basal. Les mécanismes à l'origine de la courbure des dislocations ont déjà été discutés dans la partie III.5 du chapitre II et peuvent être appliqués à la croissance localisée de NFs.

Notons aussi l'absence de défauts, en particulier de dislocations, au bord du trou (dans la zone de contact avec le masque), et ce quel que soit le NF étudié (11 au total). Cette absence de dislocations additionnelles semble être liée à l'épaisseur du masque diélectrique puisque pour des croissances localisées de NFs utilisant une épaisseur de masque diélectrique trop élevée (100 nm), la formation de dislocations en bord de masque a déjà été reportée par Bergbauer *et al*.[149] Et bien que le "template" utilisé par ce groupe de recherche soit de nature différente du nôtre, (à savoir, Al_2O_3/SiO_2/NFs de GaN), il est possible de comparer leurs résultats à ceux de Chen *et al*.[152] , sur le même type de masque/substrat mais avec une épaisseur de masque inférieure (5nm). Dans notre cas, une épaisseur de 35 nm n'engendre visiblement pas une dégradation de la qualité cristalline.

Enfin, les Figure III-30-g et i montrent que certaines dislocations issues de la couche 2D de GaN peuvent se courber et se terminer dans le trou formé à l'interface "template" GaN/NFs de GaN.

Fautes d'empilement

La Figure III-31 montre des images MET obtenues proches de l'axe de zone [11-20] pour deux NFs de 880 nm (Figure III-31-a et c) et 300 nm de diamètre (Figure III-31-b et d). Des défauts horizontaux sont observés au sommet des NFs (plus particulièrement dans la section pyramidale) pour un vecteur g = 10-10 (Figure III-31-c et d), alors que ces mêmes défauts sont hors contraste pour un vecteur g = 000-2 (Figure III-31-a et b). Ces défauts peuvent être identifiés comme étant des fautes d'empilement basales de type I1 ou I2. [186]

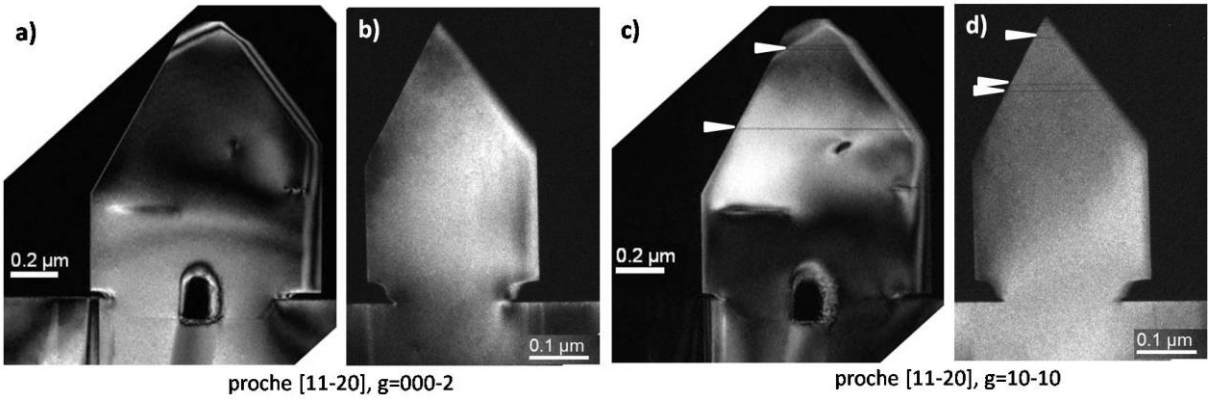


Figure III-31: (a) et (c) Images MET d'un NF de 880 nm de diamètre, obtenues proche de l'axe de zone [11-20], pour un vecteur g = 0002 et g = 10-10, respectivement. (b) et (d) Images MET d'un NF de 320 nm de diamètre, obtenues proche de l'axe de zone [11-20], pour un vecteur g = 0002 et g = 10-10, respectivement. Les BSFs sont indiquées par une flèche blanche.

Pour l'instant, avec les données que nous avons (les fautes ne se trouvent qu'au sommet des NFs), nous ne pouvons pas déterminer l'origine des BSFs, même si un changement du rapport III/V lors de la fin de la croissance et le refroidissement vers la température ambiante pourraient être envisageables comme causes possibles.

III. Caractérisation optique

Après avoir caractérisé structuralement les NFs de GaN, nous allons présenter leurs propriétés optiques. La diminution du diamètre ainsi que l'absence de dopants, en comparaison des µFs caractérisés au chapitre II, devrait résulter en un matériau de meilleure qualité. Les caractérisations ont été réalisées pour des NFs en relation d'épitaxie avec le template de GaN ainsi que pour des NFs grattés/déposés sur un substrat Si.

III.1. Cathodoluminescence

NFs de GaN attachés au "template" GaN

Les Figure III-32-a et b présentent les spectres de CL acquis sur le "template" de GaN, le bord du NF et le centre du NF, à 80 K et pour des tensions d'accélération de 5 et 20 keV. Les NFs étudiés sont présentés à la Figure III-32-c et possèdent une hauteur d'environ 1.5 µm pour des diamètres de l'ordre de 800-900 nm.

L'émission provenant du "template" de GaN est clairement dominée par les recombinaisons d'excitons liés aux donneurs neutres (D^0X), à 3.473 eV, ainsi que par leurs répliques phonons LO à 3.407 eV et 3.31 eV. Le "template" de GaN présente aussi une large émission centrée autour de 2.8 eV. Cette transition, qui est couramment appelée "blue luminescence" (BL) est typiquement observée dans les spectres de PL et CL de couches de GaN, dopées-Si et non-dopées, élaborées par EPVOM et HVPE.[189]

S'agissant de l'émission provenant des NFs de GaN, nous observons l'apparition d'une transition centrée autour de 3.3 eV possédant une largeur à mi-hauteur (FWHM) élevée, de l'ordre de 300-350 meV. A plus haute énergie, nous remarquons une émission à la même énergie que celle du "template" de GaN, à 3.473 eV, dont l'origine pourrait provenir du NF mai aussi du "template", et ce malgré le fait que les spectres CL soient acquis au centre du NF avec une faible tension d'accélération (spectre bleu de la Figure III-32-a). En effet, à 5 keV le volume d'interaction généré au sein des NFs a un rayon d'environ 125 nm et une profondeur de 250 nm. Les excitons ainsi créés ne sont pas censés exciter le "template" de GaN. Cependant, il se peut que l'émission des NFs soit réabsorbée par le "template" initial et réémise à une autre énergie, modifiant ainsi le spectre que nous associons aux NFs.

Finalement, notons que tous les spectres présentent une émission centrée autour de 2.23 eV, associée à la luminescence de la bande jaune (YB). Pour avoir une idée plus précise de la qualité optique des NFs, sans que les spectres soient perturbés par la présence du « template » initial, nous allons étudier des NFs dispersés sur un substrat silicium.

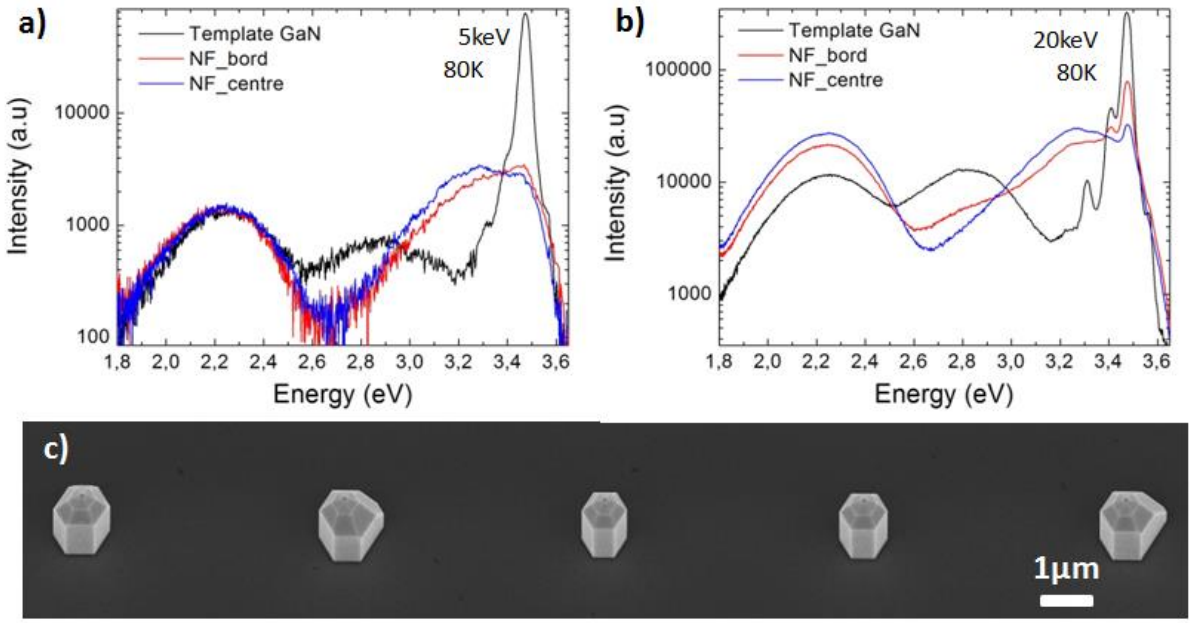


Figure III-32: (a) et (b) Spectres de CL acquis sur le "template" de GaN, le bord et le centre de la facette supérieur du NF, pour une tension d'accélération respective de 5keV et 20 keV et, un réseau de diffraction de 150 traits/mm. (c) Image MEB des NFs étudiés.

<u>NFs de GaN déposés/grattés sur substrat silicium</u>

Afin de s'affranchir de l'émission du "template" de GaN, des NFs ont été grattés sur un substrat silicium. Les Figure III-33-a et b montrent des spectres de CL acquis à 300 K et 80 K, pour trois NFs, avec un réseau de diffraction de 150 traits/mm. Les images MEB des NFs 1, 2 et 3 sont présentées sur les Figure III-33-c, d et e, respectivement. A noter que les spectres des Figure III-33-a et b sont acquis au milieu du NF (cercle rouge).

Que ce soit à température ambiante ou à 80K, les spectres mesurés sur les NFs changent de façon drastique lorsque nous les séparons de leur « template » d'origine. Notons d'abord que la « bande bleue » située entre 3.2 et 3.3eV à 80K n'est plus observée ce qui indique, étant donné qu'elle n'était pas présente dans le "template" de départ, que son origine se trouve à l'interface entre le NF et le template", c'est-à-dire, dans la zone où le cône inversé se forme. Cette partie de matériau reste attaché au "template" puisque les NFs se coupent au niveau du masque diélectrique. Par ailleurs, l'émission de la bande jaune n'est observable qu'à la base des NFs et son intensité, même dans cette région-là, est 50 fois plus faible que l'émission du bord de bande (insert de la Figure III-33-a).

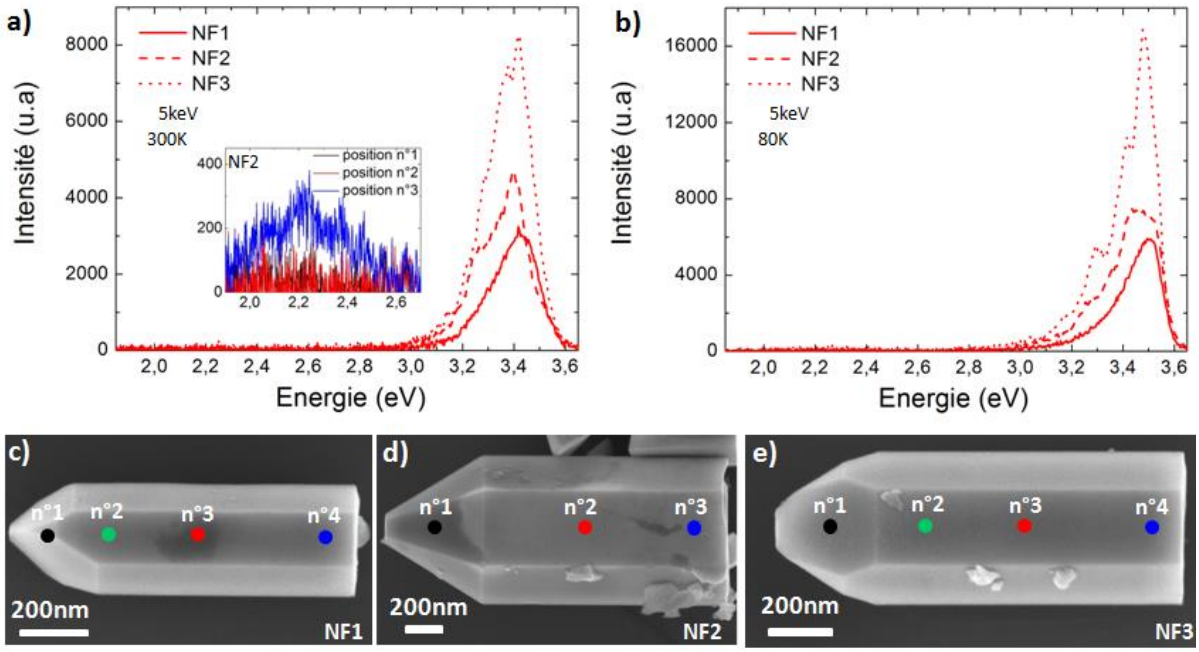


Figure III-33: (a) et (b) Spectres de CL respectivement acquis à 300K et 78K, pour des tensions d'accélération de 5 keV, un réseau de diffraction de 150 traits/mm et 3 NFs différents. L'insert de la Figure III-33-a montre les spectres acquis sur le NF2, en position 1, 2 et 3 (Figure III-33-d) pour une gamme d'énergie comprise entre 1.85 et 2.7 eV. (c), (d) et (e) Images MEB des NFs 1, 2 et 3. Les cercles de couleurs représentent les différentes positions d'acquisitions des spectres de CL tels qu'utilisés dans la Figure III-33-a et b.

L'homogénéité spatiale de ces propriétés optiques peut être aperçue sur la Figure III-34, qui montre des cartographies de CL pour un des NFs. Sur ces cartes, la déviation quadratique moyenne de l'énergie d'émission et de sa FWHM n'est que de 0.006 meV et 0.07 meV, respectivement, à l'intérieur d'un même NF, alors qu'une variabilité plus large est observée lorsque différents NFs sont comparés. Il semblerait que la forme exacte des spectres dépende surtout de la taille (du diamètre) des NFs, ces différences pouvant être liées aux phénomènes de recombinaison en surface, dont les effets (en particulier sur la FWHM de l'émission) seraient plus importants pour les NFs dont le diamètre est plus faible.[157]

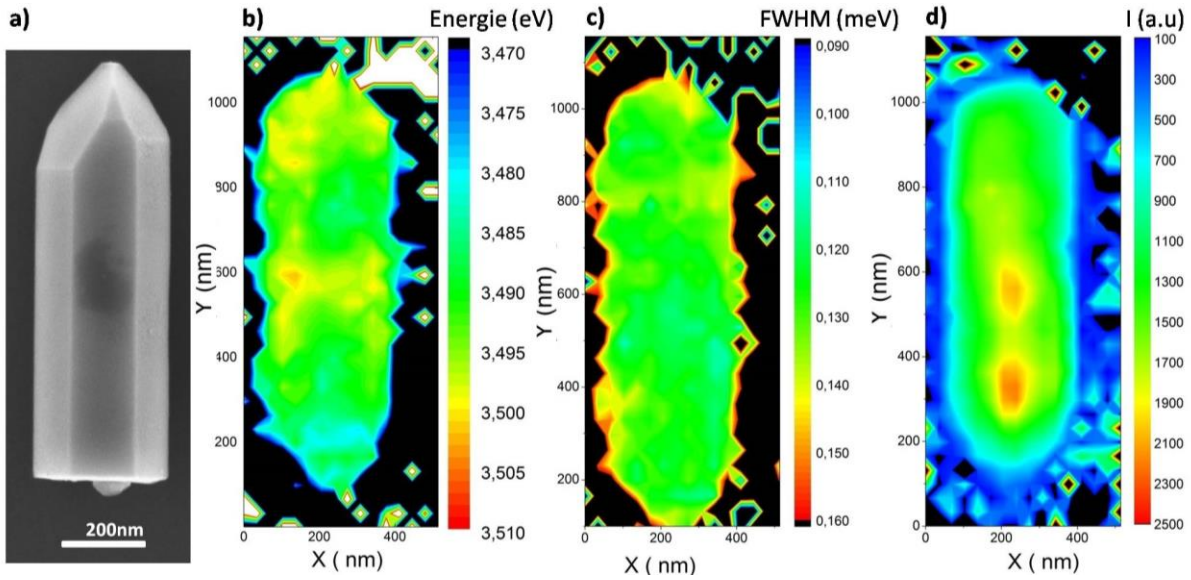


Figure III-34: (a) Image MEB du NF1 déposé/gratté sur substrat Si. Cartographies CL réalisées à 80 K, pour des tensions d'accélération de 5 keV et un réseau de diffraction de 150 tt/mm, de (b) l'énergie du bord de bande de GaN, (c) la FWHM de la transition du NBE (d) le maximum d'intensité de la transition du NBE.

En effet, lorsque nous regardons les émissions provenant du bord de bande avec plus de détail (utilisation d'un réseau de diffraction de 1200 traits/mm), comme sur les Figure III-35-a et b, nous reconnaissons des transitions élargies pour les NFs de plus faible diamètre (NF1). Notons qu'en plus de la transition du bord de bande, à 3.497 eV dans le NF3 des transitions supplémentaires à 3.415 eV, 3.35 eV et 3.304 eV, caractéristiques de la présence de BSFs, peuvent être identifiées, en accord avec les observations MET effectuées précédemment.

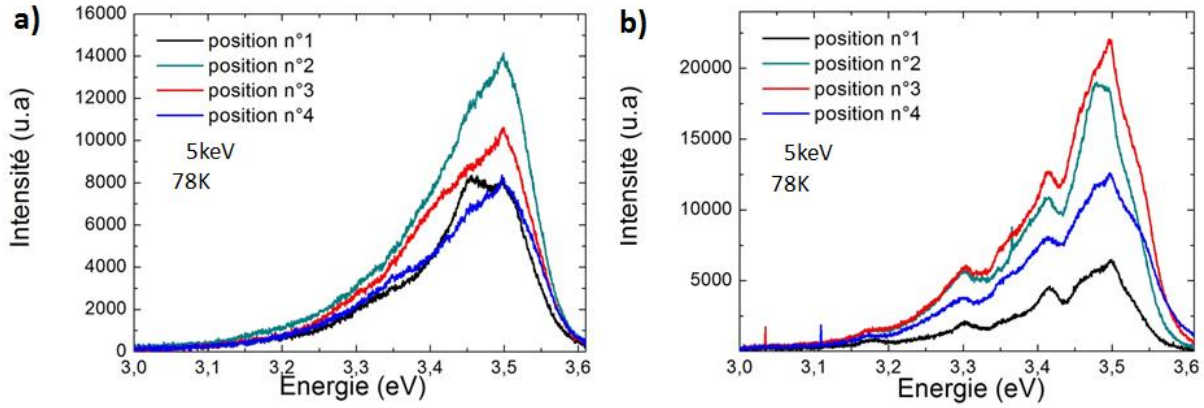


Figure III-35: Spectres de CL acquis dans différentes positions le long du (a) NF1 et du (b) NF3, à 80 K, pour une tension d'accélération de 5 keV et un réseau de diffraction de 1200 t/mm.

IV. Conclusion

Dans cette partie consacrée aux NFs (contrairement à la précédente qui traitait de µFs), une approche assurant la croissance localisée de NFs de GaN a été reportée. Cette dernière est effectuée sur un pseudo-substrat de GaN de polarité Ga, sur lequel un masque diélectrique structuré avec différents types de motifs (en diamètre et en périodicité) a été réalisé. Un excellent taux de remplissage, d'environ 100%, est assuré par de faibles valeurs de flux de NH_3. De plus, aussi bien la variation des conditions de croissance que la variation des motifs (variation de l'espacement entre trous) permettent de contrôler le rapport d'aspect hauteur sur diamètre, tout en ayant une distribution de dimensions de NFs homogène. En particulier, un faible espacement entre trous entraîne une faible croissance latérale suivant {10-10} et une bonne homogénéité des dimensions des NFs, et ce quelles que soient les conditions de croissance employées. Réciproquement, quelque soit le motif (diamètre des ouvertures et périodicité), une température de croissance élevée ou/et un rapport H_2/N_2 élevé conduisent à une faible croissance latérale suivant {10-10} et à une bonne homogénéité des dimensions des NFs. Néanmoins, avec les conditions de croissances étudiées, il n'a pas été possible d'obtenir des NFs présentant un rapport d'aspect élevé (>10); les meilleurs rapports d'aspect étant de l'ordre de 3 pour 20 min de croissance et de 5 pour 2h de croissance.

Ces NFs de GaN ont ensuite été étudiés structuralement. Tout d'abord, les mesures CBED ont indiqué que les NFs étaient systématiquement de polarité Ga, même pour les régions des NFs qui, par croissance latérale, se trouvent au-dessus du masque diélectrique. De plus, les caractérisations MET ont aussi mis en évidence la présence de quelques défauts, des dislocations et des BSFs. Néanmoins, tout comme pour les µFs de GaN étudiés dans le chapitre II, ces défauts sont observés dans des régions localisées spatialement: les dislocations sont contenues dans les 200/400 premiers nanomètres, avant de se courber vers les surfaces libres du NF; les BSFs sont, quant à elles, localisées au sommet de certains NFs.

Enfin, les propriétés optiques des NFs ont été étudiées par le biais de mesures de CL, qui ont mis en évidence leur grande homogénéité. Par ailleurs, la FWHM du bord de bande élevée peut être due à des phénomènes de recombinaisons aux surfaces.

CONCLUSION

La thématique abordée dans cette thèse concerne la croissance par EPVOM et la caractérisation de µFs et NFs de GaN. Deux problématiques majeures ont été traitées: l'étude des mécanismes de croissance de µFs de GaN auto-assemblés sur saphir, et l'étude des conditions de croissance donnant lieu à une distribution uniforme de NFs localisés et crûs sur un substrat de GaN structuré. Avec l'objectif de corréler les propriétés structurales et optiques de ces structures, la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique en transmission, la cathodoluminescence et la microphotoluminescence ont été largement utilisées. Nous résumons ici les principaux résultats obtenus:

- D'un point de vue général, la réalisation de µFs auto-assemblés ou de NFs localisés de GaN requiert l'emploi d'un flux de NH_3 et d'un rapport V/III faibles, lorsque nous les comparons avec les valeurs utilisées pour la réalisation de couches planaires de GaN. Cependant, la stratégie de croissance adoptée pour favoriser la croissance verticale suivant l'axe **c** diffère selon le substrat employé: la réalisation de µFs auto assemblés sur substrat saphir, possédant des rapports d'aspects bien plus grands que 10, est assurée par l'injection de silane; tandis que la réalisation de NFs localisés sur pseudo-substrat de GaN de polarité Ga, possédant des rapports d'aspect pouvant aller jusqu'à 3 en fonction des motifs, est obtenue pour de très faibles flux de NH_3, 5 à 20 fois inférieurs à ceux utilisés lors de la croissance de µFs auto-assemblés.

- Quelle que soit la structure élaborée (µFs ou NFs) seulement deux types de défauts ont pu être détectés, des dislocations et des fautes d'empilements, et avec une densité très faible. Ainsi, aucune dislocation traversante n'est observée le long des fils puisque lorsqu'il y en a, elles se courbent vers les surfaces libres après quelques centaines de nanomètres. Dans les µFs les mécanismes de génération et d'élimination des dislocations sont reliés à une croissance initiale de type 3D et à la coalescence des grains, tandis que dans le cas des NFs les dislocations proviennent du pseudo-substrat de GaN et se courbent suivant un mécanisme qui reste encore à déterminer. Au contraire, l'origine des fautes d'empilements n'a pu être éclaircie ni dans les NFs ni dans les µFs. Toutefois, dans le cas des µFs de GaN auto-

assemblés la corrélation de mesures MET et CL indique que la formation de BSFs ne se produit que dans la zone de recroissance, elle-même liée à la section non-intentionnellement dopée des µFs.

- Les µFs obtenus sur substrat saphir possèdent systématiquement deux polarités Ga et N, alors que les NFs obtenus sur pseudo-substrat de GaN de polarité Ga sont uniquement de polarité Ga. L'origine de la double polarité des µFs a pu être expliquée, leur présence n'étant pas en contradiction avec l'observation courante d'une polarité Ga dans des couches EPVOM obtenues sur saphir. De plus, les mesures de CL sur les µFs ont montré des différences d'incorporation de dopants/d'impuretés entre les domaines de polarité Ga et N, et elles semblent indiquer une incorporation plus efficace de Si dans le domaine N; ceci est consistant avec les observations sur les NFs localisés (de polarité Ga) lorsque du SiH_4 a été introduit dans le réacteur de croissance.

- Deux types de résonances optiques ont été observés dans les µFs de GaN: des modes de galerie ainsi que des modes de Fabry-Perot. Les simulations numériques de ces modes ont permis de distinguer les deux types de résonances à partir de mesures résolues spectralement et en polarisation, mais aussi de déterminer la dispersion des indices de réfraction ordinaire et extraordinaire du GaN.

Cependant, chacune des deux méthodes montre des limites et, par conséquent, quelques points devraient être encore étudiés de façon plus approfondie:

- Concernant la croissance auto-assemblée de µFs, des pistes peuvent être envisagées afin de préciser le rôle des domaines de polarité dans la croissance de µFs, ou encore afin d'étudier l'incorporation de dopants/d'impuretés en fonction de la polarité. Notamment l'obtention d'îlots de polarité unique (Ga ou N), en modifiant les conditions de nitruration du substrat saphir et/ou des conditions de croissance lors de la nucléation, permettrait de répondre à la question sur le besoin, ou pas, de la double polarité ou simplement de la polarité N pour avoir une croissance verticale sur substrat saphir. Par ailleurs, la réalisation d'un masque diélectrique structuré sur le substrat saphir, avec des ouvertures suffisamment petites pour

permettre la nucléation d'un seul domaine de polarité (Ga ou N), permettraient d'obtenir le même type d'information.

- Pour les croissances localisées de NFs de GaN, outre l'optimisation des conditions de croissance en fonction du motif utilisé pour augmenter le rapport d'aspect (si nécessaire), il faudrait optimiser le procédé de nano-masquage, par lithographie électronique, pour permettre de réaliser de façon reproductible des ouvertures nanométriques de diamètre compris entre 20 et 100 nm ; ceci permettrait ainsi de fabriquer en EPVOM, des nanofils de plus faible diamètre et avec un plus grand rapport d'aspect.

- La prochaine étape de développement intéressante consiste à fabriquer des hétérostructures axiales et, surtout, cœur-coquille, qui semblent plus adaptées à la croissance EPVOM de GaN. En plus des perspectives apportées par ce type d'hétérostructures en termes d'applications, la réalisation d'une coquille d'AlGaN ou d'AlN de bonne qualité permettrait de déterminer si la largeur à mi-hauteur relevée sur les NFs localisés provient bien de phénomènes de recombinaisons excitoniques à la surface des NFs.

- Enfin, la méthode élaborée permettant la détermination de la dispersion des indices de réfraction à partir des résonances de types WGMs, pourrait être appliquée à d'autres types de matériaux (en particulier à l'AlGaN) sous forme de µFs. Or, la fabrication de fils d'AlGaN par EPVOM reste pour l'instant un terrain peu exploré mais pourrait bénéficier de la croissance localisée.

L'étude effectuée au cours de cette thèse a donc permis de poser les fondements de l'élaboration de microfils (µFs) et de nanofils de GaN en EPVOM et a permis, aussi, de mieux comprendre leurs mécanismes de croissance.

Annexes

I. Préparation FIB

Le choix d'un amincissement FIB pour la réalisation de lames minces de µFs, plutôt qu'un amincissement classique par polissage mécanique, a été justifié dans la Partie III du Chapitre II de cette thèse. Cette annexe portant sur la préparation FIB a pour but d'apporter plus de précisions et de détails sur le déroulement du processus d'amincissement.

Avant de commencer la préparation FIB, l'échantillon est recouvert avec un dépôt de carbone (dans un métalliseur carbone) afin de s'affranchir des effets de charges. Il est aussi possible de réaliser un dépôt de lignes de platine autour du µF à amincir afin d'évacuer les charges hors de la zone d'intérêt. Ensuite, le plan d'amincissement est défini de façon à ce que ce dernier fasse un angle de 15° entre les directions 1/3 <11-20> et 1/2 <10-10> (30° entre ces deux directions), comme le montre la Figure A-1-a, l'objectif étant de pouvoir accéder aux deux axes de zone avec une seule lame. A noter que pour un MET possédant des angles de "tilt" supérieurs à 30°, cette étape est inutile. Enfin, un dépôt de platine d'environ 0,5 µm est réalisé sur les facettes latérales {10-10} (par évaporation électronique à 3 kV et 1,4 nA) et d'environ 1 µm sur la facette supérieure {0001} (par évaporation ionique à 30 kV et 0.28 nA) afin de consolider/protéger le µF. Les Figure A-1-b et c représentent ces deux dépôts de platine, effectués respectivement par évaporation électronique (Pt e^- dep) et par évaporation ionique (Pt ion dep), pour un angle d'inclinaison de 52°.

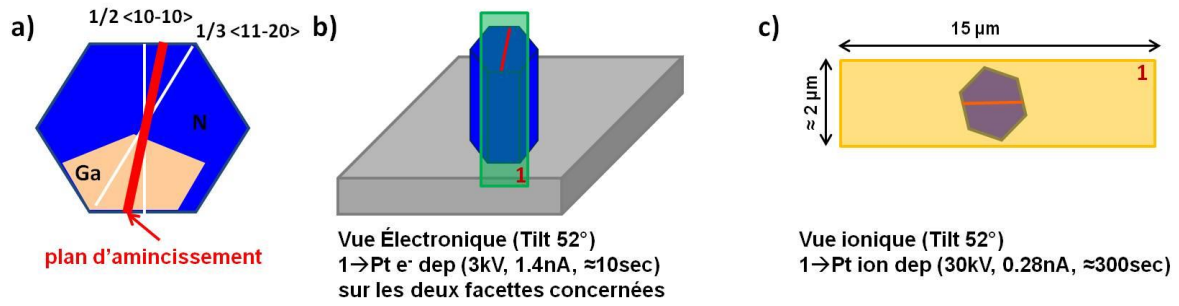


Figure A-1 : (a) Détermination du plan d'amincissement et alignement suivant ce même plan. (b) Dépôt de platine sur les facettes latérales {10-10}. (c) Dépôt de platine sur la facette supérieure {0001}. Les différents dépôts sont indiqués par un rectangle de couleur: vert pour un dépôt par évaporation électronique et jaune pour un dépôt par évaporation ionique.

Une fois le µF « renforcé » et le plan d'amincissement choisi, nous isolons une zone d'intérêt (ZI). Nous appellons zone d'intérêt un ensemble substrat saphir et µF de GaN; elle mesure environ 15x1 µm² pour une hauteur d'environ 3 µm plus la hauteur du µF. Cette zone est encerclée en rouge dans les diverses figures de la préparation FIB (Figure A-2-c, Figure A-4-a, Figure A-5-d)

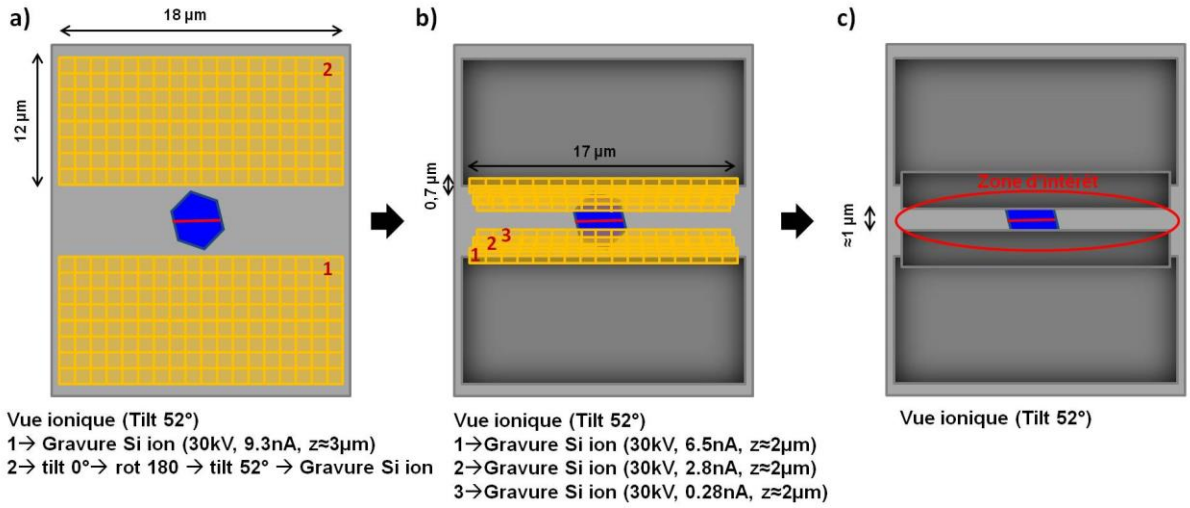


Figure A-2 : (a) et (b) Etapes de gravure permettant d'obtenir une zone d'intérêt de 15x1 µm². (c) Zone d'intérêt après gravure. Les gravures ioniques sont indiquées par un rectangle quadrillé de couleur jaune. Les étapes sont détaillées et numérotées dans l'ordre chronologique pour chaque figure.

Afin d'obtenir une ZI de 15x1 µm², nous gravons d'abord le substrat de part et d'autre du µF (et donc de part et d'autre du plan d'amincissement) sur une surface de 12x18 µm² et sur 3 µm de profondeur (Figure A-2-a). Nous amincissons ensuite la ZI jusqu'à obtenir une lame d'environ 1 µm de large (Figure A-2-b et c).

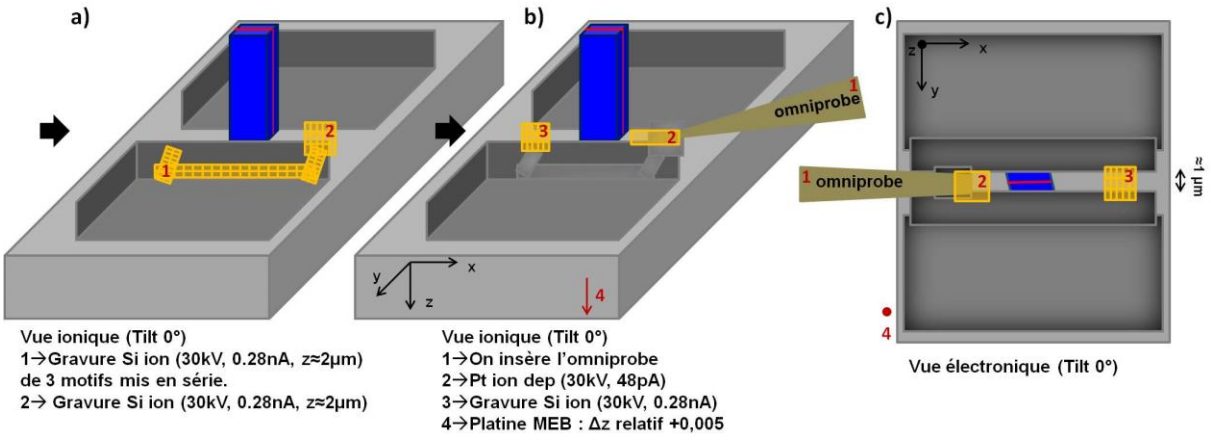


Figure A-3 : (a) et (b) Etapes de gravure permettant le retrait de la zone d'intérêt. (c) Vue électronique de (b). Les étapes sont détaillées et numérotées dans l'ordre chronologique pour chaque figure.

Nous procédons ensuite au retrait de la ZI, pour ce faire nous allons graver la région qui relie la ZI au reste du substrat, en prenant soin de laisser un pont à la surface (Figure A-3-a). Par la suite l'omniprobe est insérée dans l'enceinte MEB: elle est déplacée jusqu'à la ZI puis reliée à cette même ZI par un dépôt de platine. Enfin, le pont qui relie la ZI à l'échantillon est gravé et la ZI est retirée en déplaçant la platine MEB. (Figure A-3-b et c)

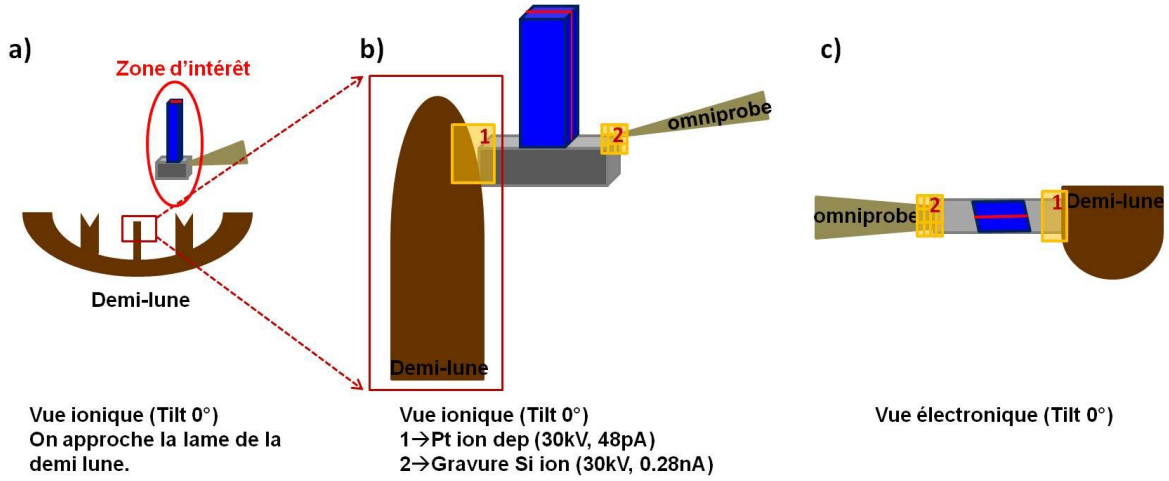


Figure A-4 : (a) et (b) Etapes de déplacement de la zone d'intérêt vers la demi-lune. (c) Vue électronique de (b). Les étapes sont détaillées et numérotées dans l'ordre chronologique pour chaque figure.

La ZI est retirée de l'échantillon puis déplacée vers une demi-lune afin de procéder à son amincissement (Figure A-4-a). Nous relions la ZI à la demi-lune par un dépôt de platine (Etape n°1 de la Figure A-4-b et c) puis l'omniprobe est retirée, après gravure du pont de Pt qui la relie à la ZI (Etape n°2 de la Figure A-4-b et c). Le µF est prêt à être aminci par la facette supérieure, de part et d'autre du plan formé par la bissectrice entre les directions 1/3<11-20> et 1/2<10-10>. L'amincissement par faisceau d'ions Ga est donc effectué suivant la direction **c**.

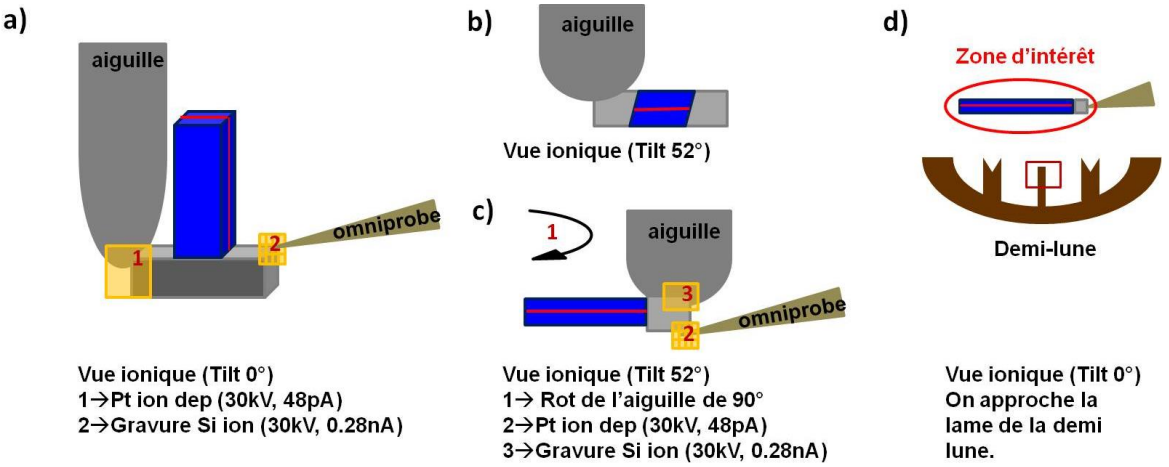


Figure A-5 : (a), (b) et (c) Etapes de rotation de la zone d'intérêt. (d) Déplacement de la zone d'intérêt vers la demi-lune. Les étapes sont détaillées et numérotées dans l'ordre chronologique pour chaque figure.

Cependant, si le µF choisi à une hauteur supérieure à 10 µm, l'amincissement risque de ne pas être homogène en épaisseur le long du µF. Dans ce cas, il est préférable d'effectuer une rotation de la ZI. Dans notre cas l'omniprobe utilisée n'a pas d'option de rotation, par conséquent nous avons réalisé un transfert sur une aiguille afin d'effectuer une rotation manuelle de 90° (Figure A-5). Le µF sera aminci par les facettes latérales, de part et d'autre du plan formé par la bissectrice entre les directions 1/3<11-20> et 1/2<10-10>. L'amincissement par faisceau d'ions Ga est alors dans ce cas effectué suivant une direction perpendiculaire à la direction **c** et colinéaire au plan de la bissectrice. L'axe **c** est alors contenu dans le plan d'amincissement représenté en rouge sur les Figure A-5-c et d.

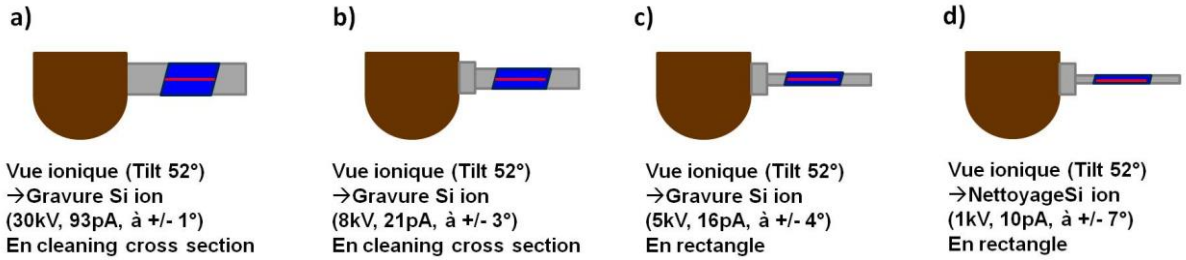


Figure A-6: (a), (b), (c) et (d) Etapes d'amincissement de la zone d'intérêt.

Une fois que la ZI est reliée à la demi-lune, nous procédons à son amincissement. L'amincissement est réalisé de part et d'autre du plan d'amincissement en inclinant l'échantillon de + ou – quelques degrés. Lorsque l'épaisseur de la lame est suffisamment réduite (de 1 µm à 600 nm), nous augmentons l'angle d'inclinaison tout en diminuant la tension et le courant du faisceau d'ions Ga. (Figure A-6-a à d). Cette étape est réitérée pour différentes épaisseurs de la lame FIB, jusqu'à obtenir une lame FIB comprise entre 80 et 200 nm.

II. Dimensions de la poire d'interaction en cathodoluminescence

La Figure A-7 présente des spectres de CL acquis dans le domaine N (et Ga en insert de la Figure A-7-a) en fonction de la tension d'accélération ainsi que les images MEB des µFs correspondants.

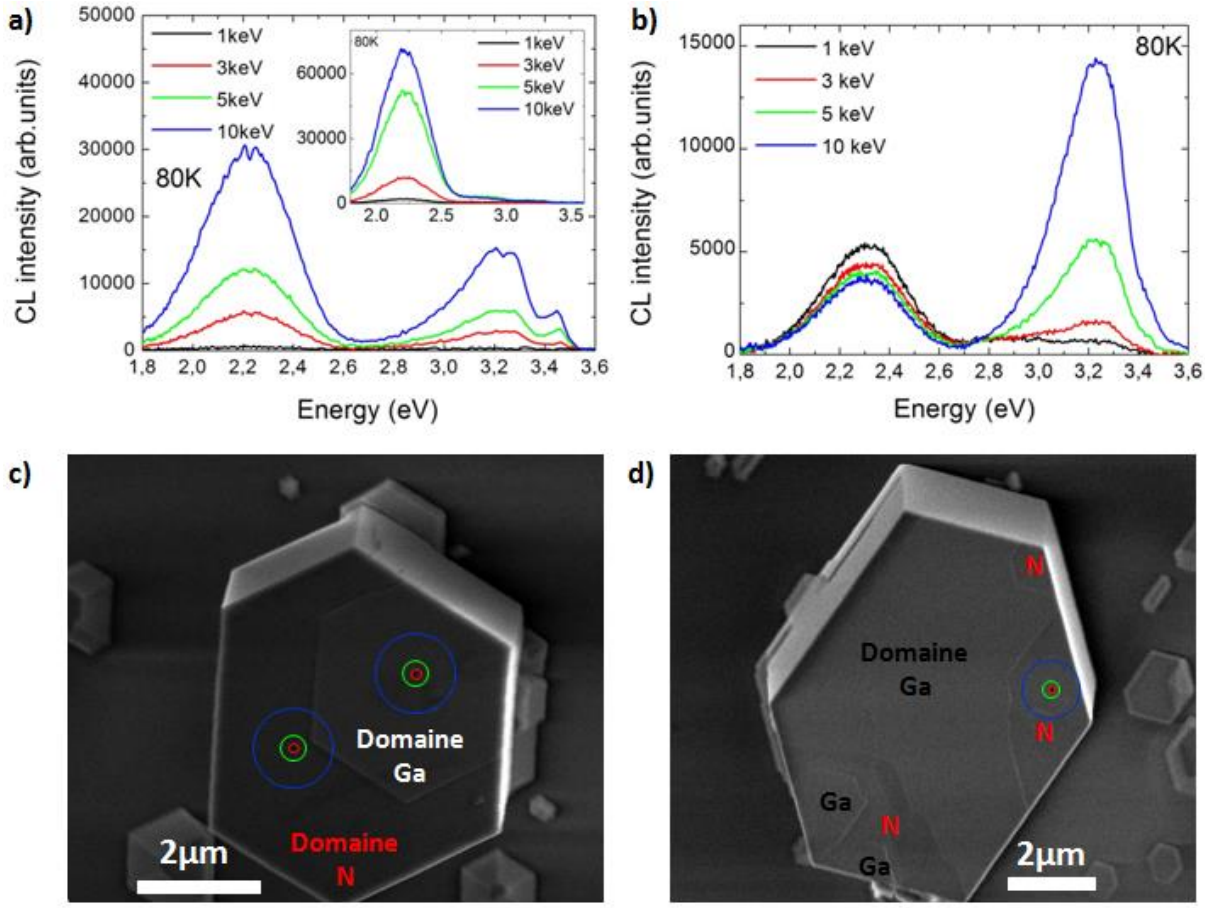


Figure A-7 : (a) et (b) Spectres de CL obtenus à 80 K sur deux microfils GaN, pour des tensions d'accélération de 1, 3, 5 et 10 keV, avec un réseau de diffraction de 150 t/mm, 10 s d'intégration et acquis respectivement dans le domaine N des µFs représentés en (c) et (d). L'insert en (a) montre les spectres CL acquis dans le domaine Ga, pour les mêmes conditions d'acquisitions. (c) et (d) Images MEB de la facette supérieure {0001} des deux µFs associés. Le rayon de la poire d'interaction à 1, 3, 5 et 10 keV, déterminé à travers le logiciel Casino, est représenté par des cercles noirs, rouges, verts et bleus selon les différentes tensions d'accélération. Les dimensions des cercles sont à l'échelle de l'image MEB acquise.

D'une part, pour les acquisitions réalisées dans le domaine de polarité N, nous observons que, plus la tension d'accélération augmente, plus l'émission de la transition eA^0 et

du bord de bande augmente (Figure A-7-a et b). Au contraire, les acquisitions obtenues pour différentes tensions dans le domaine de polarité Ga ne résultent pas en une augmentation de l'émission de la transition eA^0 ou de celle du bord de bande; cependant, il faut prendre en compte que le signal du bord de bande dans le domaine Ga se trouve au niveau du bruit et donc cette absence d'évolution est peu significative. Dans le cas de la Figure A-7-a, nous remarquons que nous allons pouvoir clairement distinguer la transition eA^0 de la transition bande à bande à partir de 3 keV. Cette distinction est bien moins évidente dans le cas de la Figure A-7-b où un léger épaulement, associé à la transition bande à bande, est observé entre 3.4 et 3.55 eV. D'autre part, nous observons une différence quant à l'évolution de l'intensité de la bande jaune entre les µFs des Figure A-7-c et d. Dans un cas, l'intensité de la bande jaune augmente avec la tension d'accélération (Figure A-7-a), dans l'autre, elle ne change pas, voire diminue, avec la tension d'accélération (Figure A-7-b).

Afin d'expliquer ces différences, des simulations par l'intermédiaire du logiciel Casino ont été réalisées pour déterminer le volume de la poire d'interaction pour différentes tensions d'accélérations. Pour un faisceau d'électrons de 10 nm de diamètre, les dimensions de la poire d'interaction ont été obtenues à partir de la trajectoire électronique simulée dans GaN par la méthode de Monte Carlo (Figure A-8-a) et ce, pour différents pourcentages de pénétration des électrons incidents (Figure A-8-b). Nous définissons ici le pourcentage de pénétration des électrons comme étant le nombre d'électrons, en pourcents, atteignant une profondeur donnée. Par exemple, pour une tension de 5 keV, 90% des électrons incidents vont pénétrer la couche de GaN jusqu'à une profondeur de 28 nm et un rayon d'interaction de 10 nm (diamètre du faisceau d'électron), alors que seulement 5% des électrons incidents vont aller à une profondeur de 210 nm et s'étendre sur 130 nm. En effet, la pénétration des électrons dans la couche s'effectue par collisions multiples, ce qui a pour conséquence de diminuer l'énergie cinétique des électrons incidents. Les Figure A-8-c et d représentent le rayon et la profondeur de la poire d'interaction en fonction de la tension d'accélération, pour différents pourcentages de pénétration des électrons incidents. Sachant que nos mesures sont effectuées avec des faisceaux d'électrons dont l'énergie est de l'ordre du keV (et que la bande interdite est "seulement" de quelques eVs), des paires électron-trou seront tout de même générées au sein du volume d'interaction atteint par 5% des électrons. Ce volume d'interaction correspond donc aux dimensions de la poire d'interaction, si nous considérons celle-là comme la région où des excitons sont créés.

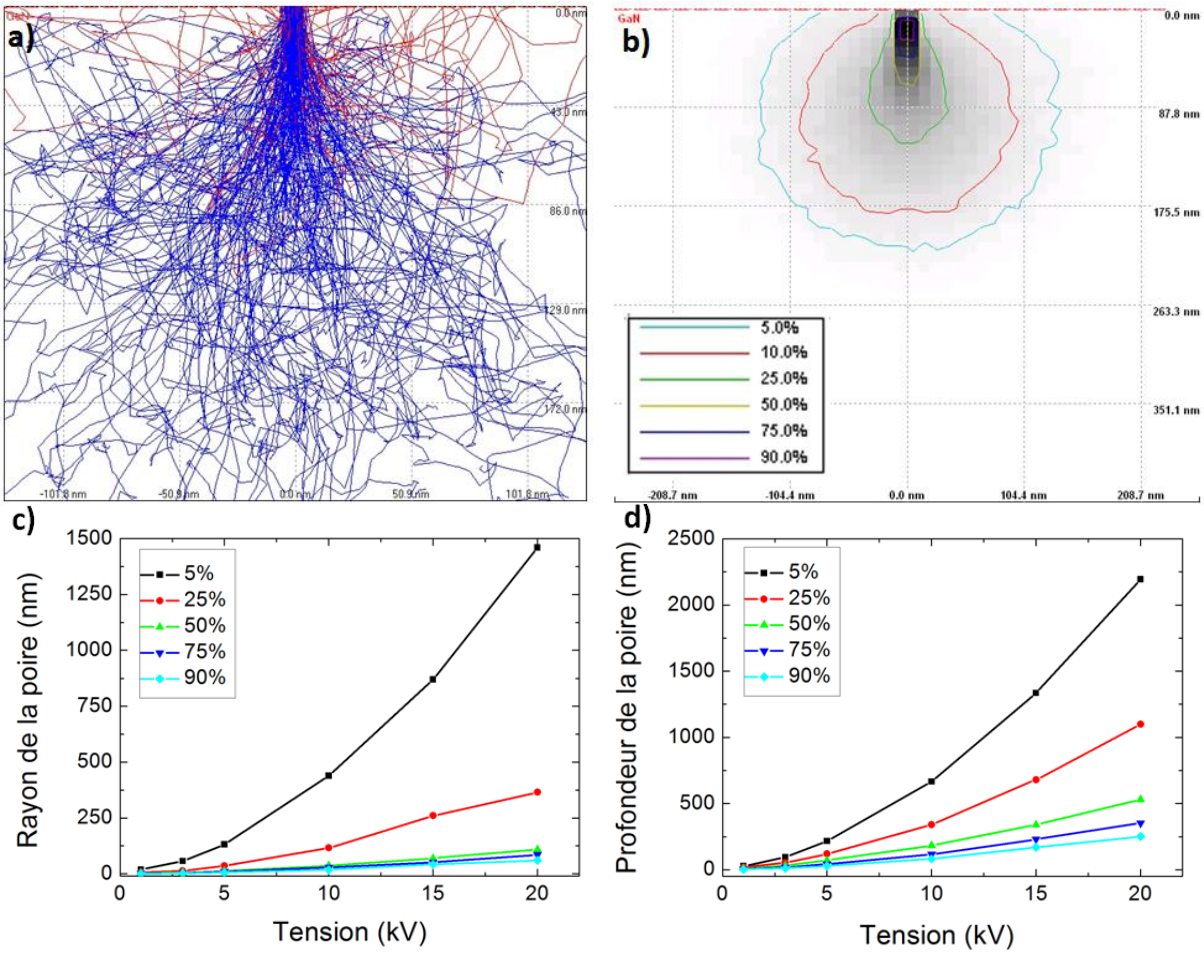


Figure A-8 : (a) Profondeur de pénétration et résolution spatiale obtenues à partir de la trajectoire électronique simulée dans GaN par méthode de Monte Carlo, pour une tension de 5 keV. (b) Profondeur de pénétration et résolution spatiale obtenues pour différents pourcentages de pénétration des électrons incidents, pour une tension de 5 keV. (c) Rayon de la poire d'interaction et (d) profondeur de la poire d'interaction en fonction de la tension d'accélération pour différents pourcentages de pénétration des électrons incidents.

Nous observons une augmentation du volume d'interaction (aussi bien le rayon que la profondeur) avec la tension d'accélération et ce, quelque soit le pourcentage de pénétration des électrons incidents considéré. Ainsi, en reportant le diamètre associé à une tension de 1, 3, 5 et 10 keV sur les Figure A-7-c et d, nous pouvons avoir une idée de la surface excitée. Nous remarquons alors sur la Figure A-7-c que le diamètre de la poire mesurée pour 10 keV interagit avec les deux domaines de polarité N et Ga. Etant donné que, comme le montre l'insert de la Figure A-7-a, les spectres acquis dans le domaine Ga ont une intensité d'émission de la YB plus élevée ainsi qu'une très faible émission du bord de bande, et ce quelque soit la tension d'accélération, nous pouvons supposer que le spectre acquis à 10 keV dans le domaine N a une contribution supplémentaire à l'émission de la YB, qui provient du domaine Ga voisin. Ceci impliquerait alors une diminution "apparente" de l'intensité d'émission des transitions eA^0 et NBE par rapport à celle de la YB.

Les effets de charges peuvent aussi induire une dérive de l'échantillon. Ainsi, bien que le temps d'intégration des spectres de CL soit de 10 secondes, il est possible que le faisceau dérive légèrement lors de l'acquisition, entraînant une possible contribution additionnelle du domaine de polarité opposée. En conclusion, il semblerait donc que les spectres acquis dans le domaine de polarité N (à 10 keV et peut-être 5 keV), pour le µF de la Figure A-7-c, aient des contributions du domaine de polarité Ga, ce qui ne semble pas être le cas pour les spectres acquis pour le µF de la Figure A-7-d.

III. Observation par µPL de BSFs dans la section nid d'un µF de GaN

Cette annexe apporte des observations en complément de celles déjà effectuées dans la sous-section IV.3.2 du chapitre II, portant sur la signature optique des BSFs, situées à proximité de la transition entre la section dopée et la section nid. Cependant, les acquisitions sont ici réalisées par µPL au lieu de CL.

Sur des µFs montrant une coquille nid homogène de faible largeur (µFs de morphologie similaire à celui du µF de la Figure II-56-b), aucun pic significatif de la présence de BSFs n'a pu être observé. En revanche, sur des µFs présentant une moins bonne morphologie, notamment avec la présence de coquille nid de largeur élevée (Figure A-9-a), la signature optique des BSFs est clairement détectable par mesures de µPL.

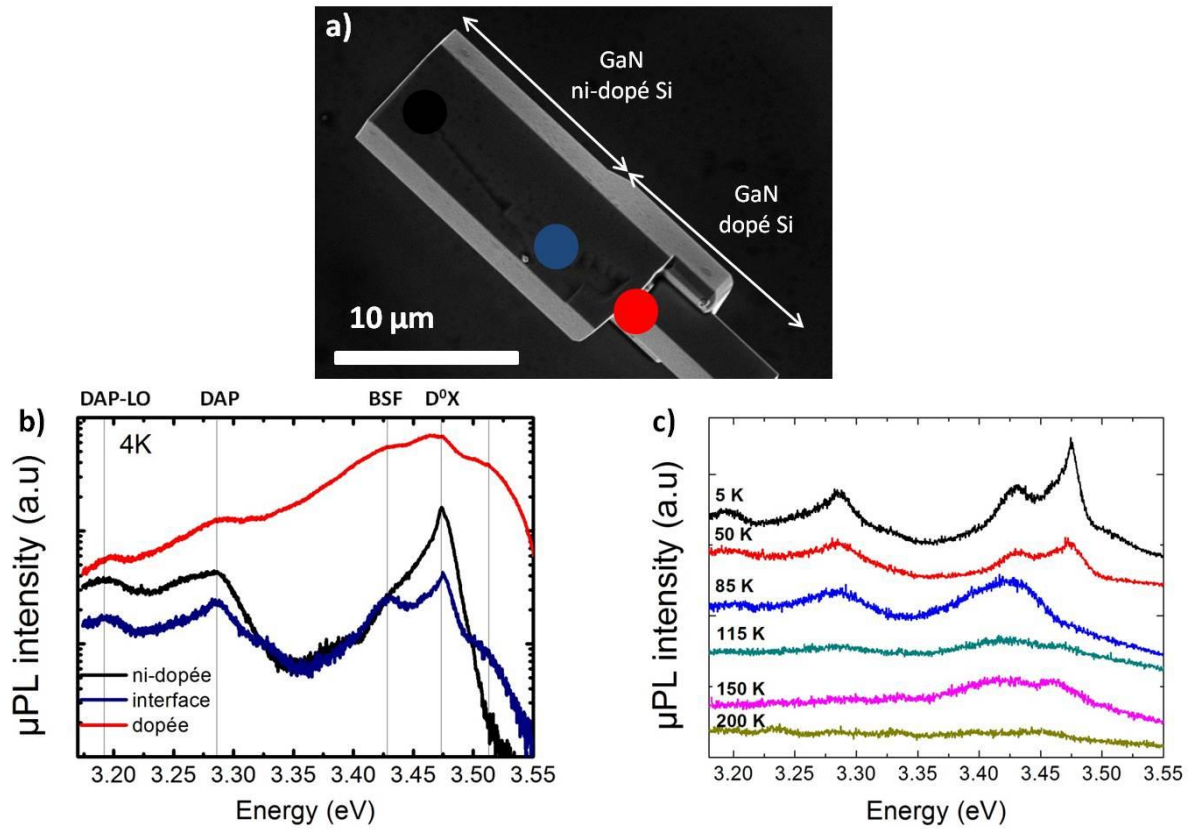


Figure A-9 : (a) Image MEB d'un µF déposé/gratté sur substrat Si. Les cercles de différentes couleurs positionnés le long du µF sont associés aux spectres de la figure (b). (b) Spectres de µPL acquis à différentes positions le long du µF, à 4 K et pour un réseau de diffraction de 1200 t/mm. (c) Spectres de µPL acquis en fonction de la température au niveau de l'interface (courbe bleue de la figure b) avec un réseau de diffraction de 1200 t/mm.

La Figure A-9-b présente les spectres de µPL obtenus à 5 K dans la section dopée, nid et à l'interface entre ces deux sections. Une luminescence large du bord de bande (FWHM de 110 meV) est observée pour la section dopée, alors que la section nid présente une forte émission à 3.473, reliée à des recombinaisons d'excitons liés aux donneurs neutres (D^0X), ainsi que des pics de luminescence à 3.28 eV (eA^0 ou D^0A^0) et 3.19 eV (réplique phonon LO). Lorsque nous regardons le spectre acquis à l'interface entre ces deux sections, un pic additionnel à 3.429 eV, caractéristique des BSFs de type I1, apparaît. A noter qu'un léger épaulement est observé à 3.429 eV dans la partie dopée (le spot rouge, associé au spectre dopé, est à cheval entre le cœur du µF dopé Si et la coquille nid de largeur élevée). En réalisant des acquisitions en fonction de la température (Figure A-9-c), nous remarquons un léger décalage de l'intensité d'émission des BSFs, passant de 3.429 eV pour 5 K à 3.42 eV pour 85 K, et disparaissant pour des températures supérieures à 150 K. Ces mesures sont consistantes avec celles obtenues en CL, puisque à 85 K en µPL nous avons une énergie d'émission de 3.42 eV, tandis qu'en CL à 80K les BSFs émettent vers 3.418 eV.

IV. Elaboration et optimisation du procédé de nano-masquage au CRHEA

Dans le chapitre III de cette thèse les différentes étapes technologiques permettant l'élaboration d'un masque ont été présentées (Figure III-1) et l'obtention de nano-ouvertures a été démontrée (Figure III-2). Cependant, la réalisation de tels masques pour la croissance localisée de NFs fut complexe. Cette annexe sert donc à présenter les problèmes rencontrés ainsi que les solutions proposées pour l'optimisation du processus de nano-masquage, pour un masque de SiN et de SiO_2.

III.1. Masque SiN

Les tous premiers masques diélectriques ont été réalisés à partir de dépôts de SiN par pulvérisation cathodique, de 30 nm d'épaisseur. Après un dépôt d'environ 150 nm de résine, l'insolation par faisceau d'électrons est effectuée suivant les motifs représentés sur la Figure A-10, et ce pour des doses allant de 20 $\mu C.cm^{-2}$ à 165 $\mu C.cm^{-2}$ par pas de 5 $\mu C.cm^{-2}$. La dose correspond à un nombre d'électrons déposés par unité de surface. Il s'agit du courant délivré par le faisceau multiplié par le temps d'exposition surfacique, le tout divisé par une distance appelée "area step size" (positionnement successif du faisceau entre chaque motif). La dose aura donc un effet direct sur l'obtention de nano-ouvertures ainsi que sur leurs dimensions. Après développement de la résine, deux gravures sèches par RIE ont été effectuées. Une gravure de 230 secondes à base de CL_2/Ar et une autre de 60 secondes à base de SF_6, toutes deux suivies d'un plasma Oxygène (O_2) de 5 min assurant le dérésinage. Une croissance de 10 min a ensuite été réalisée pour les deux essais de gravure suivant les paramètres de croissances introduits dans le Chapitre III Partie I.2 (recuit sous NH_3 à 1000 °C pendant 20 min puis croissance à 1150 °C, 100 mbars, NH_3= 15 sccm, TMGa = 2.5 sccm (ratio V/III = 65) pour un ratio H_2/N_2 = 0.4). A noter que la totalité des croissances réalisées durant la phase d'optimisation des masques diélectriques structurés ont été effectuées dans les mêmes conditions de croissances.

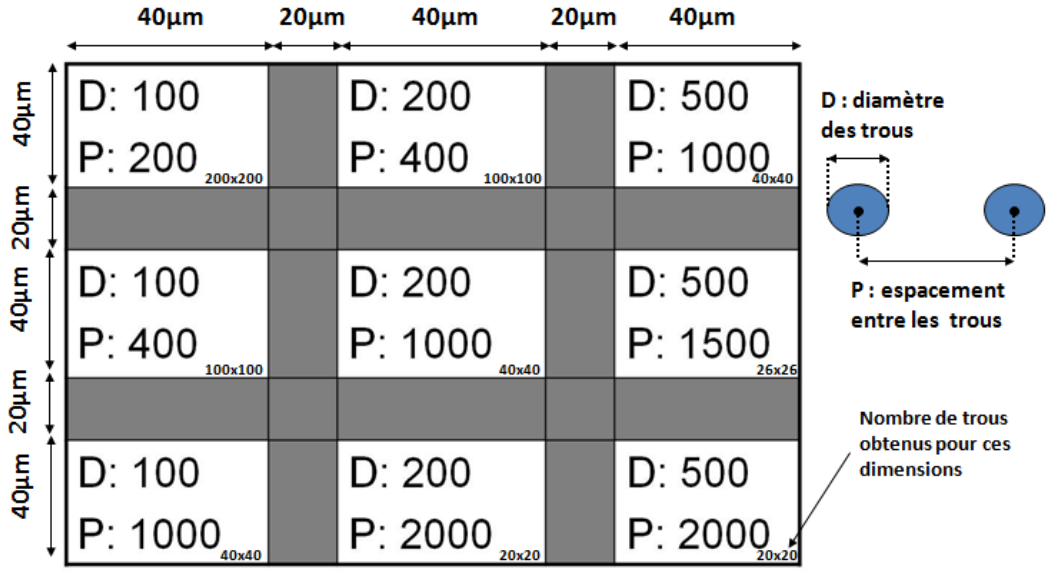


Figure A-10 : Représentation et configuration des 1ers motifs

Gravure CL_2/Ar

La Figure A-11 montre des images MEB de croissances localisées effectuées sur un masque de SiN pour une gravure CL_2/Ar de 230 sec et pour quatre doses différentes. La caractérisation du masque avant croissance montre que le diamètre des ouvertures augmente lorsque la dose augmente (de 45 µC.cm^{-2} à 165 µC.cm^{-2}). Nous remarquons aussi que la diminution de l'espacement entre les ouvertures entraîne une augmentation du diamètre des ouvertures, expliquée par un effet de proximité entre les ouvertures pouvant induire une insolation additionnelle. Ces caractérisations permettent d'expliquer l'augmentation du diamètre des NFs avec l'augmentation de la dose (de la Figure A-11-b à e (e à h, …)), ainsi qu'avec la diminution de l'espacement (de la Figure A-11-c à b (f à e, …)). Concernant la profondeur de gravure des trous, les mesures AFM de la Figure A-12 montrent que pour une même dose la profondeur de gravure des trous ne sera pas la même d'un motif à l'autre. Pour une dose de 90 µC.cm^{-2} les trous sont "ouverts" pour un diamètre de 500 nm et « fermés » pour un diamètre de 100 nm. Ainsi, d'un point de vue général pour obtenir des trous "ouverts ", plus le diamètre des ouvertures sera petit, plus la dose devra être importante. Cette observation est confirmée sur la Figure A-11 où les croix rouges positionnées sur l'emplacement d'un motif pointent l'absence de trous et, par conséquent, l'absence de NFs. Des trous de 100 nm de diamètre seront donc "ouverts" à partir d'une dose de 115/130 µC.cm^{-2} (en fonction de l'espacement), 200 nm à partir de 80 µC.cm^{-2} et 500 nm à partir de 45 µC.cm^{-2}. Cependant, bien que les trous soient "ouverts", aucune croissance localisée de NFs ne se produit pour des trous de 100 nm et 200 nm de diamètres. Et même si la présence de

couches coalescées est observée pour des motifs de 100 et 200 nm de diamètre possédant un plus faible espacement (Figure A-11-g et j), nous ne pouvons pas savoir si la couche a coalescée à partir de NFs, de pyramides ou à partir de croissances en bord de motifs.

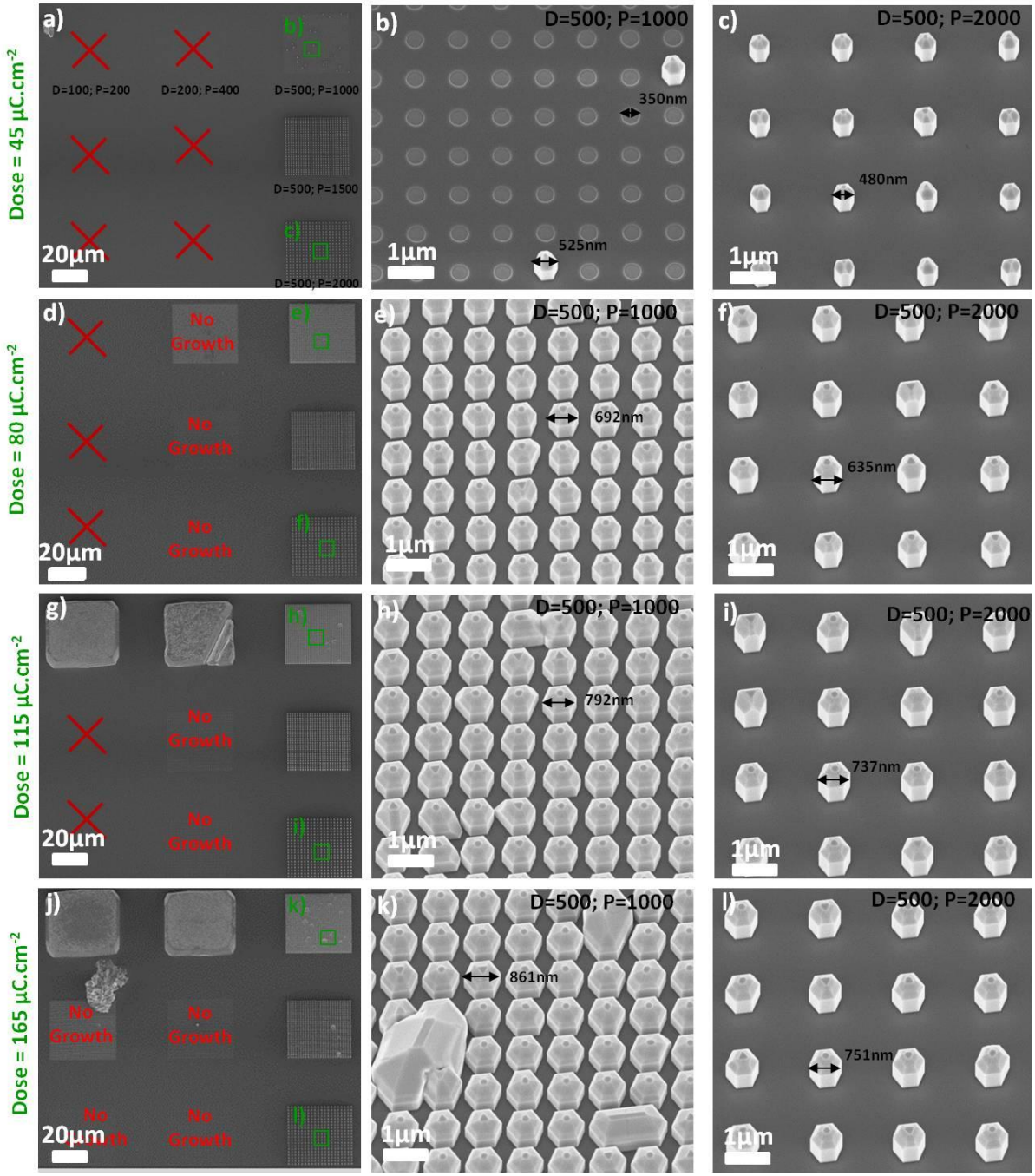


Figure A-11 : Images MEB de croissances localisées effectuées sur un masque de SiN pour une gravure CL_2/Ar de 230 sec. Les images MEB (a), (d), (g) et (j) montrent une vue d'ensemble des motifs représentés à la Figure A-10, obtenus respectivement pour une dose de 45, 80, 115, 165 µC.cm^{-2}. Les croix rouges indiquent l'absence de nano-ouverture alors que la mention « no growth » indique l'absence de croissance localisée en présence de nano-ouvertures. Enfin chaque carrée vert est associé à une image MEB.

Etant donné que la réalisation de masques de SiN gravés par CL_2/Ar a été reproduite et que, de façon systématique, une absence de croissance pour des motifs de 100 et 200 nm de diamètre est observée, nous pouvons imaginer la présence d'une fine couche de passivation à la surface du GaN. Cette couche pourrait être liée à la présence de résine ou de résidus de résine. Afin de vérifier cette hypothèse, un flash O_2 a été réalisé avant l'étape de gravure RIE par CL_2/Ar, afin de retirer les éventuels résidus de résine présent dans les ouvertures après révélation. Ainsi grâce à cette étape supplémentaire, des NFs de GaN ont pu croître pour des ouvertures de 100 et 200 nm. Cependant, la réalisation d'un flash O_2 avant gravure RIE a pour conséquence d'augmenter la taille des trous. Nous avons donc décidé d'abandonner ce procédé de nano-masquage réalisé avec une gravure RIE par CL_2/Ar.

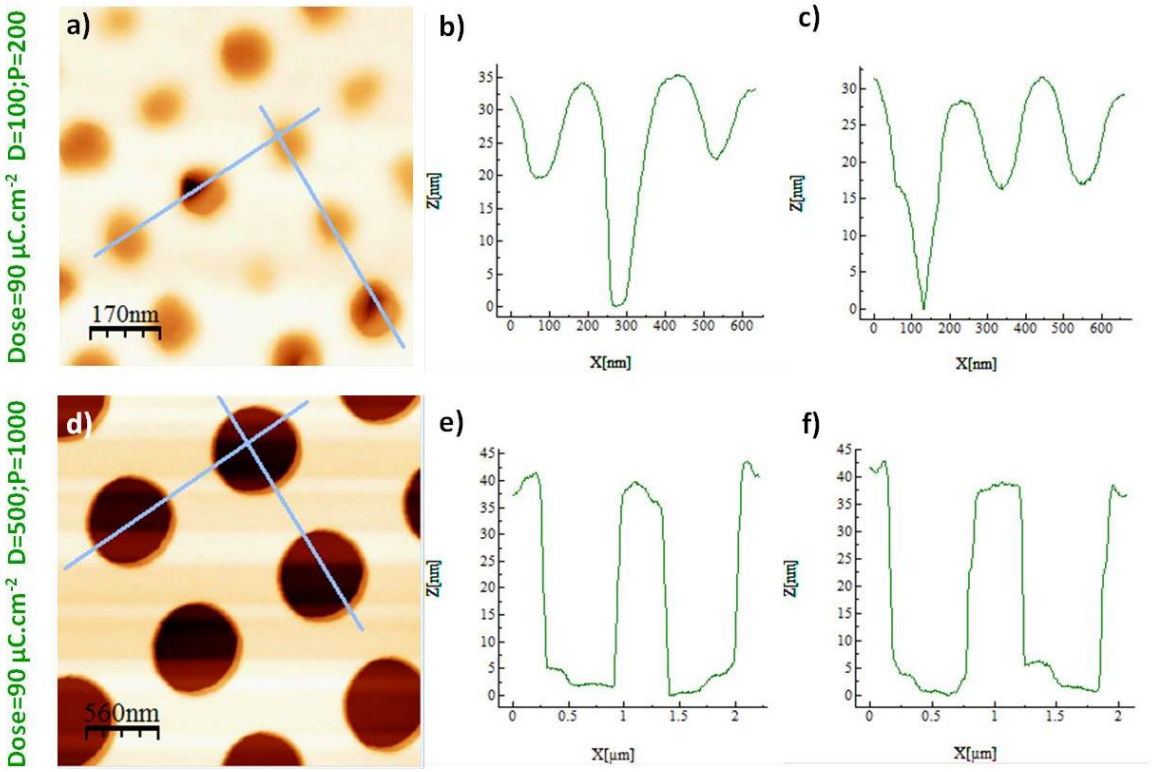


Figure A-12 : (a) et (d) Mesures AFM pour des ouvertures de 100nm et 500nm de diamètre. Précisons que les mesures sont ici effectuées avant recuit sous NH_3. (b), (c) et (e), (f) Profils en z associés à (a) et (b).

Gravure SF_6

La Figure A-13 montre des images MEB de croissances localisées effectuées sur le même masque de SiN pour une gravure SF_6 de 60 sec et pour les mêmes doses que précédemment. Le même comportement que pour la Figure A-11 est observé quant à l'évolution du diamètre en fonction de la dose et de l'espacement. De plus, nous observons que pour une gravure SF_6 les trous de 100 nm de diamètre seront "ouverts" à partir d'une dose de 115 µC.cm^{-2}, 200 nm à partir de 80 µC.cm^{-2} et 500 nm à partir de 45 µC.cm^{-2}. Ainsi, que

ce soit pour une gravure CL_2/Ar ou pour une gravure SF_6, les motifs seront "ouverts" pour des doses similaires, ce qui semble indiquer que le processus de lithographie électronique est reproductible. Mais alors que pour une gravure CL_2/Ar aucune croissance de NFs n'est observée pour des motifs « ouverts » de 100 et 200 nm, notons ici que pour une gravure SF_6 la totalité des motifs de 100 et 200 nm « ouverts » sont remplis par des pyramides de GaN. A noter qu'à plus fort grandissement, il est possible de voir que les pyramides de GaN possèdent à leurs bases, des facettes {10-10} d'une centaine de nanomètres de hauteur.

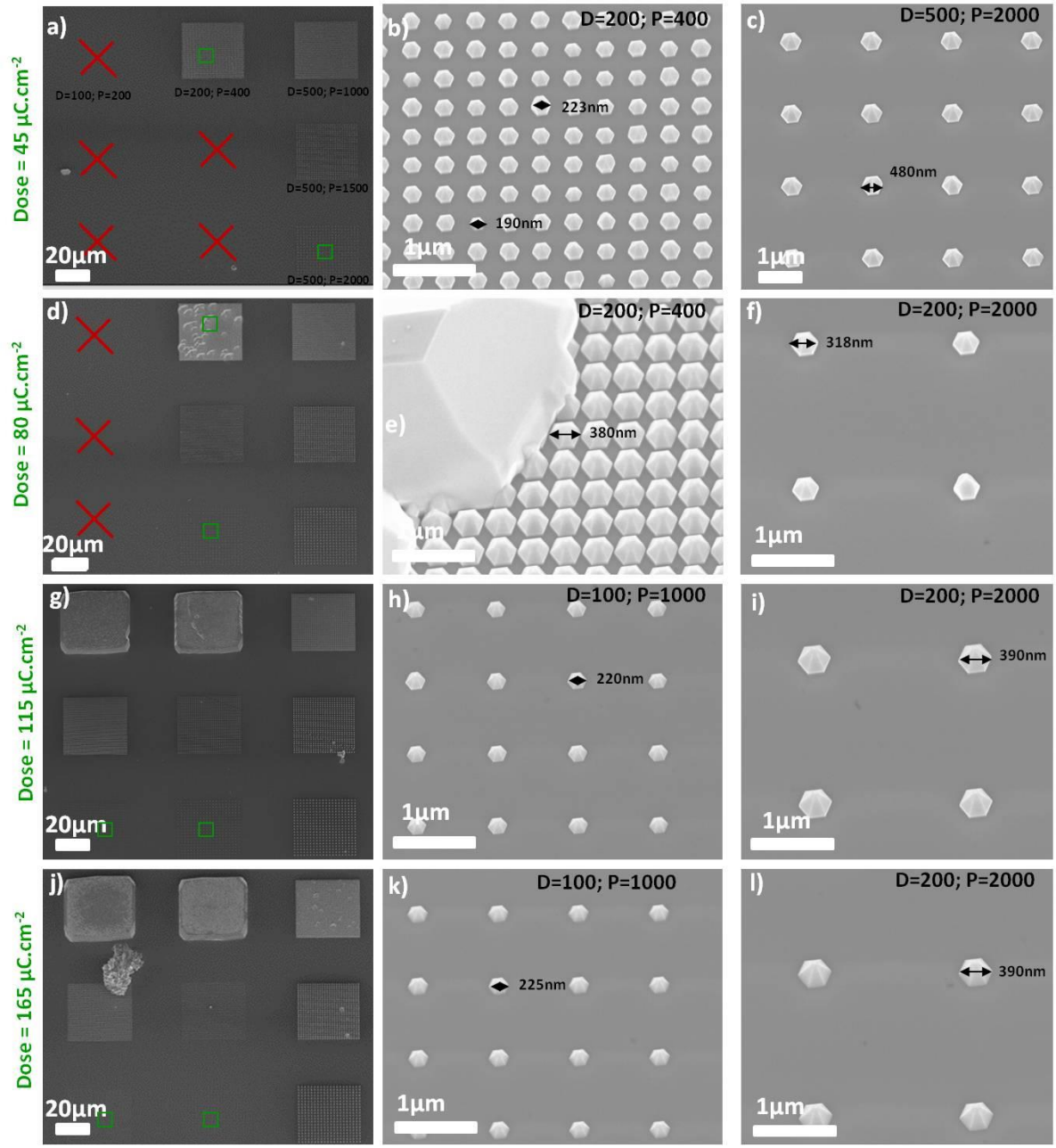


Figure A-13 : Images MEB de croissances localisées effectuées sur un masque de SiN avec une gravure SF_6 de 60 sec. Les images MEB (a), (d), (g) et (j) montrent une vue d'ensemble des motifs représentés à la Figure A-10 obtenus respectivement pour une dose de 45, 80, 115, 165 µC.cm^{-2}. Les croix rouges indiquent l'absence de nano-ouverture et chaque carrée vert est associé à une image MEB.

L'étape consistant à réaliser une gravure SF_6 a donc été retenue pour la réalisation d'un nano-masque sur SiN. De plus, d'après les observations MEB des croissances localisées de NFs, la géométrie des motifs (espacement entre les ouvertures) a été modifiée et le nombre de doses réduites. La Figure A-14 précise la nouvelle géométrie des motifs ainsi que leur disposition sur le substrat 2".

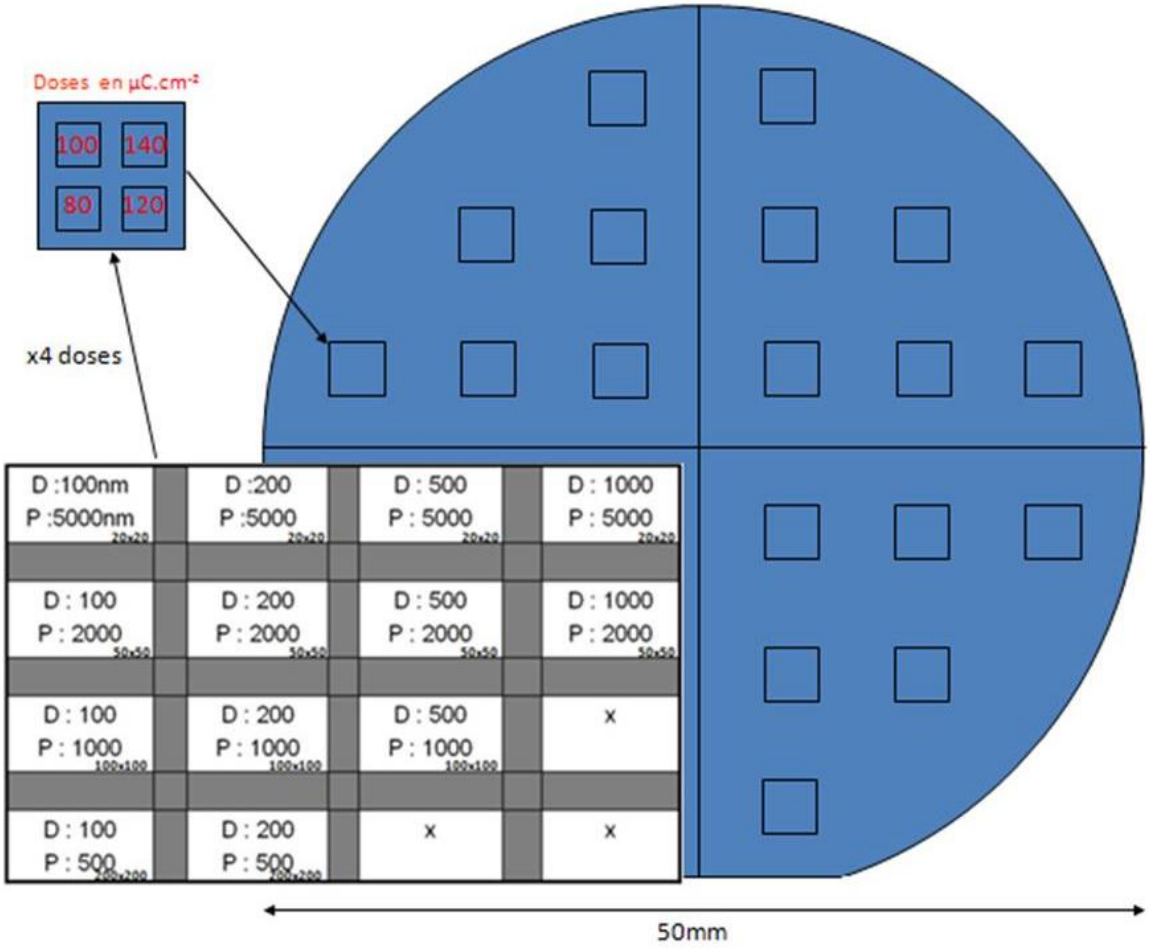


Figure A-14 : Représentation et configuration du 2ème motif réalisé pour 4 doses différentes (80, 100, 120 et 140 µC.cm^{-2}). La disposition des motifs sur le substrat 2" est aussi précisée.

Reproductibilité des gravures SF_6

Afin d'étudier la reproductibilité des gravures SF_6, la totalité d'un substrat 2" a été masqué, résiné puis insolé, suivant les étapes présentées dans le chapitre III. Cependant, avant de réaliser l'étape d'ouverture du masque SiN par gravure RIE sur la totalité du substrat, ce dernier a été clivé en plusieurs morceaux afin de réaliser plusieurs essais de gravure et donc de tester la reproductibilité des gravures SF_6. Les Figure A-15-a, b, c, d et les Figure A-15-e, f, g, h montrent les dimensions des nano-ouvertures pour deux gravures SF_6 censées être identiques. Remarquons premièrement que le diamètre des nano-ouvertures obtenus en fin de

gravure est supérieur aux diamètres souhaités, indiqués en haut à droite de chaque image MEB. Deuxièmement, il y a clairement une différence de diamètre entre les deux gravures SF_6 puisque le premier essai (Figure III-2-a, b, c et d) possède des dimensions inférieures au second (Figure III-2-e, f, g, h). Des essais de gravure SF_6 ont été renouvelés sur d'autres morceaux clivés, cependant les mesures de diamètres montrent systématiquement une différence d'un essai à l'autre.

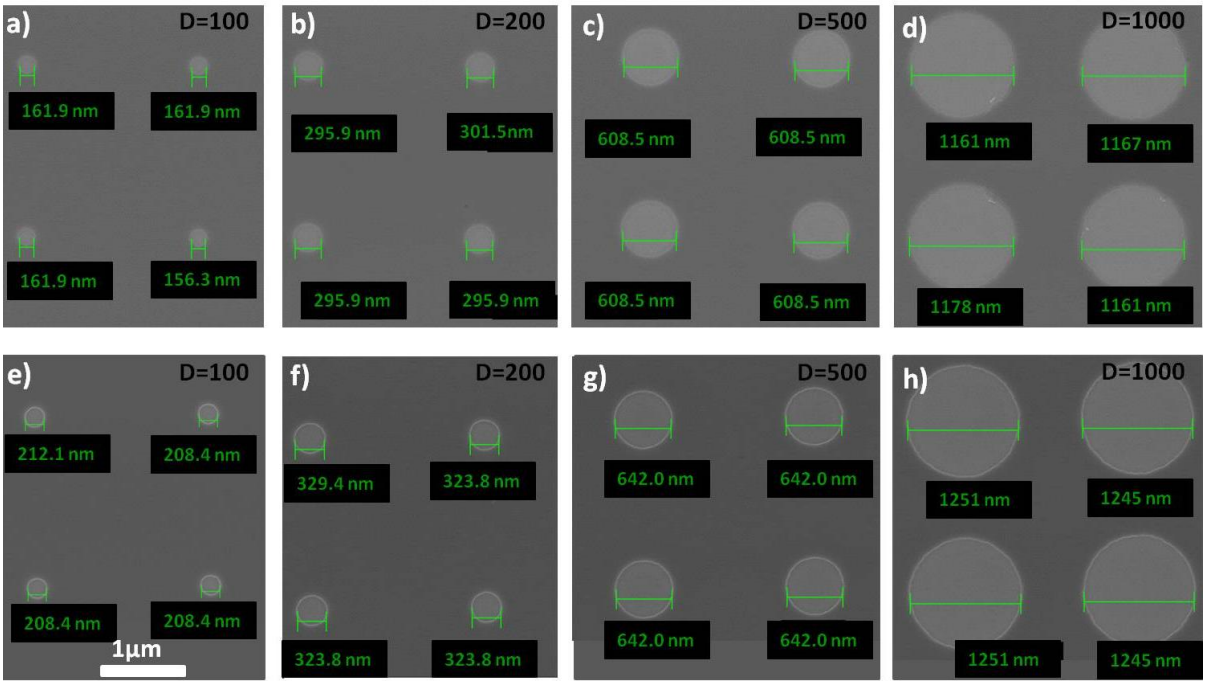


Figure A-15 : Images MEB indiquant la dimension des nano-ouvertures obtenues après un processus de nano-masquage. Les dimensions souhaitées sont indiquées en haut à droite de chaque image MEB. Les images a), b), c), d) et les images e), f), g), h) sont issues de gravure censés être identiques.

Ce problème de reproductibilité d'une gravure à l'autre, certainement dû à des gravures RIE non reproductibles fut récurrent. En conséquence, et afin de s'affranchir de cette contrainte, les différentes étapes technologiques permettant l'élaboration d'un masque ont été réalisées sur la totalité d'un substrat 2", donnant ainsi accès à 24 échantillons d'après la Figure A-14. Les essais de croissances localisées en fonction d'un paramètre de croissance, à savoir, le flux de NH_3, la température, le rapport H_2/N_2 ou encore la pression, ont donc été réalisés sur un même masque.

III.2. Masque SiO_2

Le même travail que pour le masque de SiN a été effectué sur le masque de SiO_2. Les nano-masques diélectriques sont réalisés à partir de dépôts de SiO_2 par pulvérisation cathodique, de 30 nm d'épaisseur. Après un dépôt de 350 nm de résine, l'insolation par faisceau d'électrons est effectuée suivant les motifs représentés sur la Figure A-14, et ce, pour des doses allant de 80 µC.cm^{-2} à 140 µC.cm^{-2} par pas de 20 µC.cm^{-2}. Après développement de la résine, une gravure RIE de 420 secondes à base de CL_2/Ar est effectuée, suivie d'un plasma Oxygène (O_2) de 20 min assurant le dérésinage. Une croissance de 15 min a ensuite été réalisée pour l'essai de gravure à base de CL_2/Ar (recuit sous NH_3 à 1000 °C pendant 20 min puis croissance à 1150 °C, 100 mbars, NH_3= 15 sccm, TMGa = 2.5 sccm (ratio V/III = 65) pour un ratio H_2/N_2 = 0.4). A noter que la totalité des croissances réalisées durant la phase d'optimisation ont été effectuées dans les mêmes conditions de croissances.

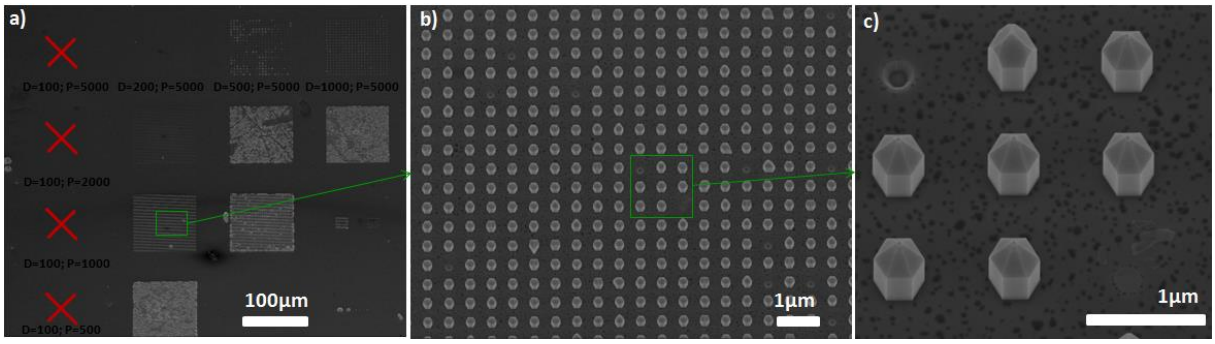


Figure A-16 : Images MEB de croissances localisées effectuées sur un masque de SiO_2 pour une gravure CL_2/Ar de 420 sec et une dose de 120 µC.cm^{-2}. Les croix rouges indiquent l'absence de nano-ouvertures.

<u>Gravure CL_2/Ar</u>

La Figure A-16 montre des images MEB de croissances localisées effectuées sur un masque de SiO_2 pour une gravure CL_2/Ar de 420 sec et pour une dose de 120 µC.cm^{-2}. La présence de croix à l'emplacement des motifs de 100 nm de diamètre (Figure A-16-a), indique l'absence de trous. Ces motifs ne sont pas révélés quelle que soit la dose employée (de 80 à 140 µC.cm^{-2}). De plus, remarquons sur la Figure A-16-b la présence de nano-ouvertures non remplies. A plus fort grandissement la Figure A-16-c montre, certes, qu'il peut s'agir de nano-ouvertures non remplies, mais aussi de nano-ouvertures non insolées (lors de l'insolation le faisceau d'électrons a sauté l'insolation d'une ouverture). Lorsque nous caractérisons les nano-ouvertures par AFM (Figure A-17), nous observons que les ouvertures de 200, 500 et 1000 nm sont ouvertes alors que celles de 100 nm ne le sont pas, comme le sous-entendait les

observations MEB (Figure A-16-a). Par ailleurs, sur les Figure A-17-c, d, g et h, nous observons que la profondeur des trous après gravure est assez importante, allant de 150 nm à 200 nm. A la différence d'une gravure SF_6, qui n'attaque pas le GaN, une gravure CL_2/Ar grave le GaN, ce qui explique les profondeurs observées. En plus de ces profondeurs d'ouvertures élevées, un "bourrelet" apparaît autour des ouvertures (pour des ouvertures de 200, 500 et 1000 nm). De plus, la hauteur du bourrelet varie en fonction des dimensions des ouvertures: ≈ 50 nm pour des ouvertures de 200 nm et ≈ 100 nm pour des ouvertures de 500 nm (le bourrelet pour une ouverture de 500 nm est par ailleurs clairement observé en MEB à la Figure A-17-e). A noter que les dimensions des ouvertures sont relativement proches des dimensions souhaitées.

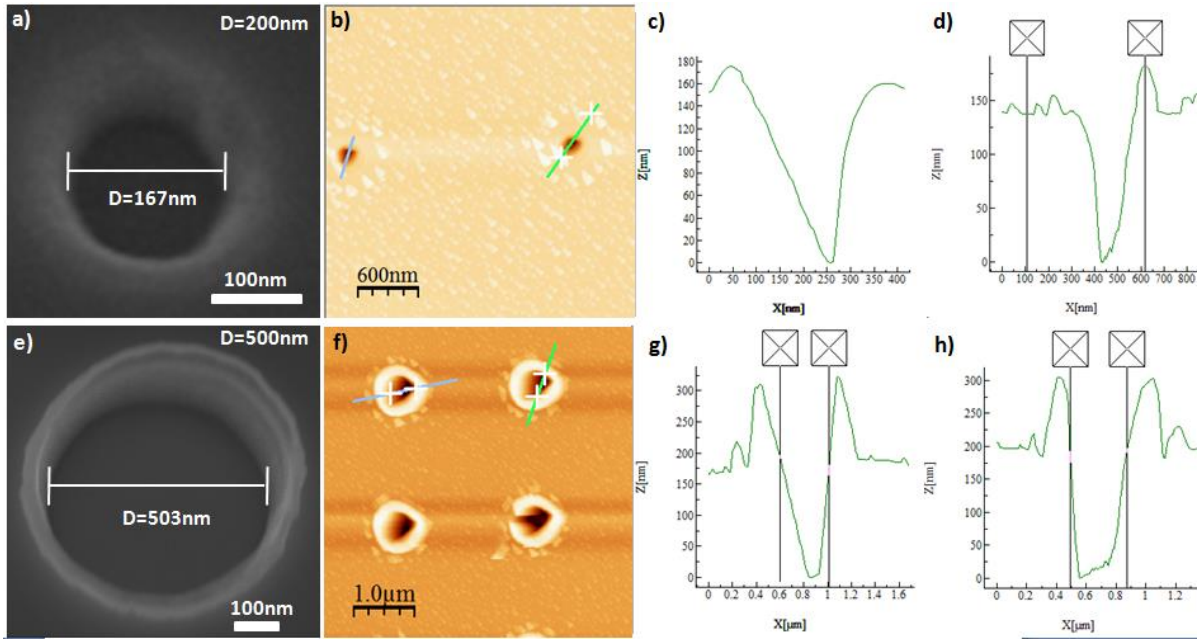


Figure A-17 : (a) et (b) Images MEB indiquant la dimension des ouvertures obtenues après le procédé de nano-masquage. Les dimensions souhaitées sont indiquées en haut à droite de chaque image MEB.
(b) et (f) Mesures AFM pour des ouvertures de 200nm et 500nm de diamètre. Nous précisons que les mesures sont ici effectuées avant recuit sous NH_3. (c), (d) et (g), (h) Profils en z associés à (a) et (b).

Dans le but de retirer les éventuels surplus de résine et, donc, d'éviter la formation de ce bourrelet, un plasma O_2 de 20 secondes a été utilisé entre l'étape de révélation et l'étape de gravure par CL_2/Ar. De plus, de par la diminution certaine de l'épaisseur de résine après un plasma O_2 de 20 secondes, le temps de gravure CL_2/Ar est réduit à 350 sec. L'étude par AFM (Figure A-18) des nano-ouvertures ainsi obtenues montre que les ouvertures de 200, 500 et 1000 nm sont ouvertes alors que celles de 100 nm ne le sont toujours pas. Cependant, nous observons une différence sur les profils effectués en z (Figure A-18-c, d, g et h), par rapport aux profils obtenus avec un procédé où le plasma O_2 de 20 secondes n'est pas réalisé avant

l'étape de gravure. En effet, les ouvertures de 200 nm ne possèdent plus de "bourrelet" en bord d'ouverture, et la hauteur du "bourrelet" pour des ouvertures de 500 nm est fortement réduite, passant de ≈ 100 nm à ≈ 30 nm. De plus, la réduction du temps de gravure CL_2/Ar résulte en une profondeur de trou moins élevée. En revanche, il semblerait que la réalisation d'un plasma O_2 avant gravure CL_2/Ar résulte en une augmentation du diamètre des ouvertures.

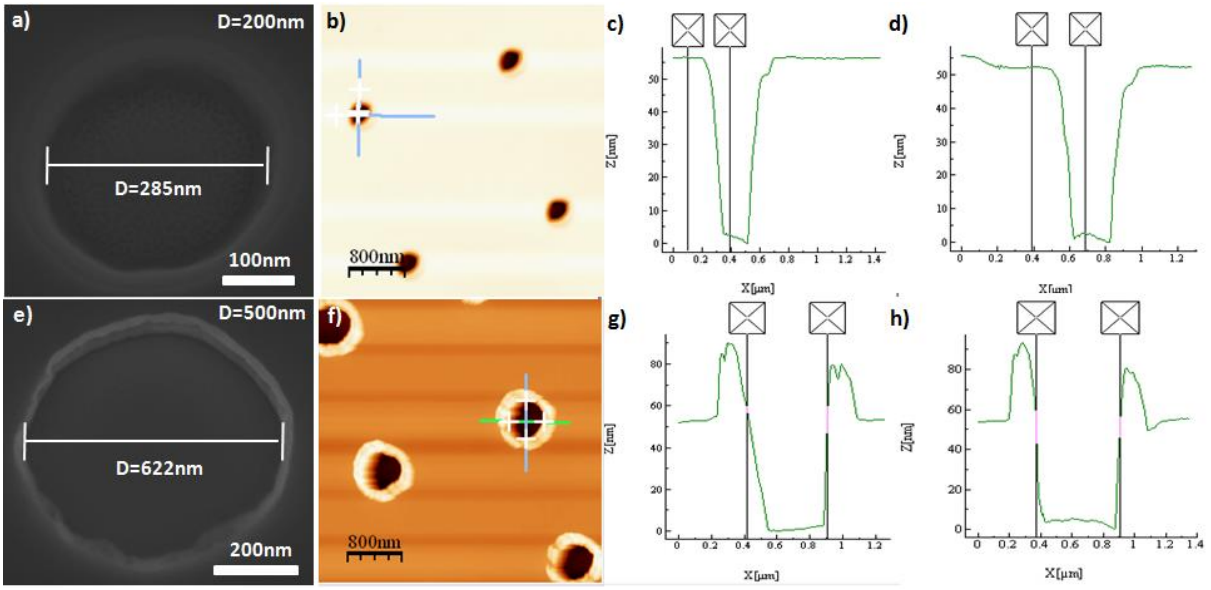


Figure A-18 : (a) et (b) Images MEB indiquant la dimension des ouvertures obtenues après le procédé de nano-masquage. Les dimensions souhaitées sont indiquées en haut à droite de chaque image MEB.
(b) et (f) Mesures AFM pour des ouvertures de 200nm et 500nm de diamètre. Précisons que les mesures sont ici effectuées avant recuit sous NH_3. (c), (d) et (g), (h) Profils en z associés à (a) et (b).

Au vu des résultats obtenus, un plasma O_2 de 40 secondes a cette fois-ci été réalisé, toujours pour un temps de gravure de 350 sec. Tout d'abord, nous observons par AFM (Figure A-19) que toutes les ouvertures (de 100 nm à 1000 nm) sont ouvertes. De plus, pour 40 sec de plasma O_2, aucune trace de bourrelet n'est observée par AFM sur les profils effectués en z (Figure A-19-c, d, g et h). Par contre, nous remarquons sur les images MEB de la Figure A-19-a et e, que les bords/flancs de masques ne sont plus droits mais inclinés.

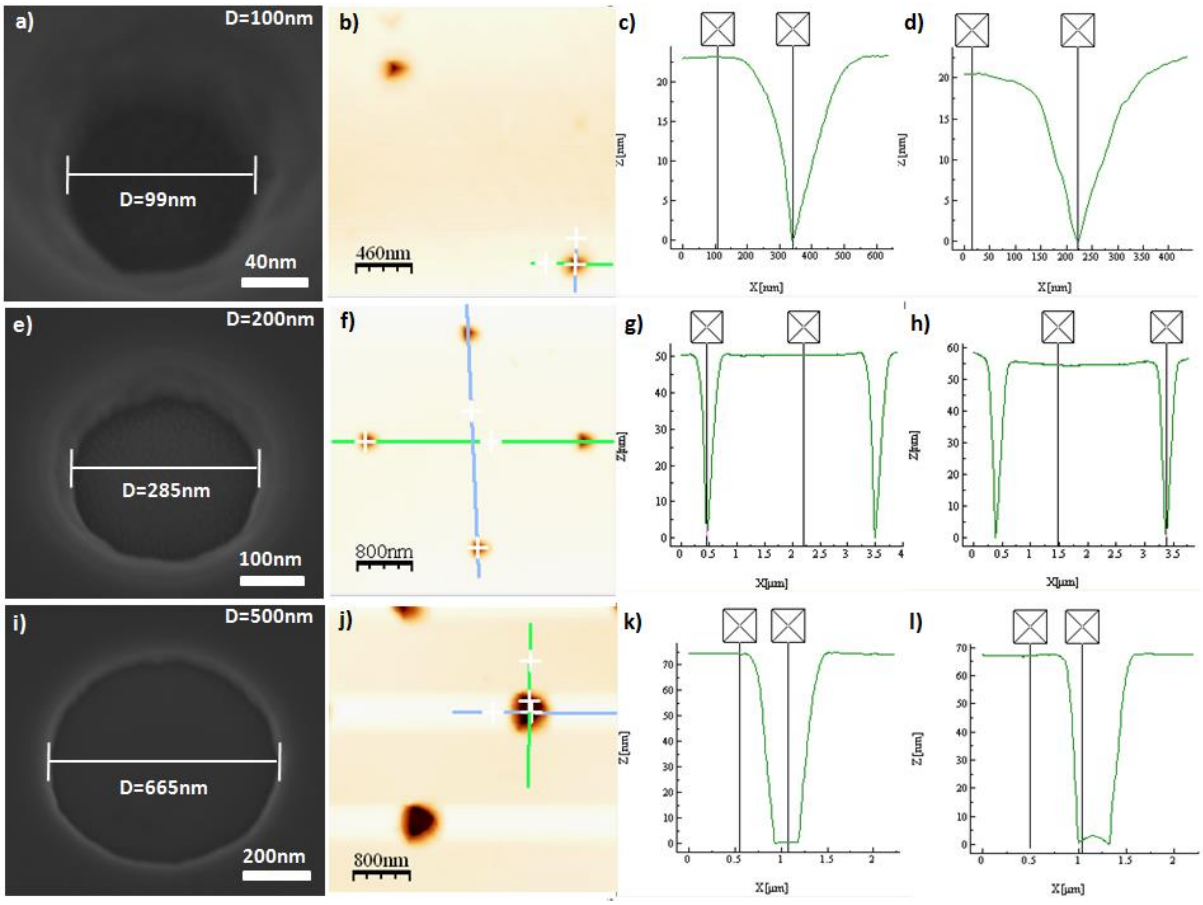


Figure A-19 : (a), (e) et (i) Images MEB indiquant la dimension des ouvertures obtenues après le procédé de nano-masquage. Les dimensions souhaitées sont indiquées en haut à droite de chaque image MEB. (b), (f) et (j) Mesures AFM pour des ouvertures de 100nm, 200nm et 500nm de diamètre. Précisons que les mesures sont ici effectuées avant recuit sous NH_3. (c), (d) ; (g), (h) et (k), (l) Profils en z associés à (a) et (b).

La réalisation d'un plasma O_2 de 40 secondes, entre l'étape de révélation et l'étape de gravure par CL_2/Ar, permet donc de supprimer les bourrelets en bord d'ouverture. La Figure A-20 présente la croissance de NFs effectuée à partir du procédé présenté (comprenant un plasma de 40 secondes). Même si un excellent taux de remplissage est observé pour la plupart des motifs, certains motifs présentent toujours un taux de remplissage qui n'est pas de 100%. Ce phénomène est aussi observé, avec plus ou moins d'ampleur, pour d'autres essais de masquage. Par ailleurs, nous observons que les dimensions des NFs semblent supérieures sur SiO_2 par rapport au masque SiN, pour des diamètres d'ouvertures similaires.

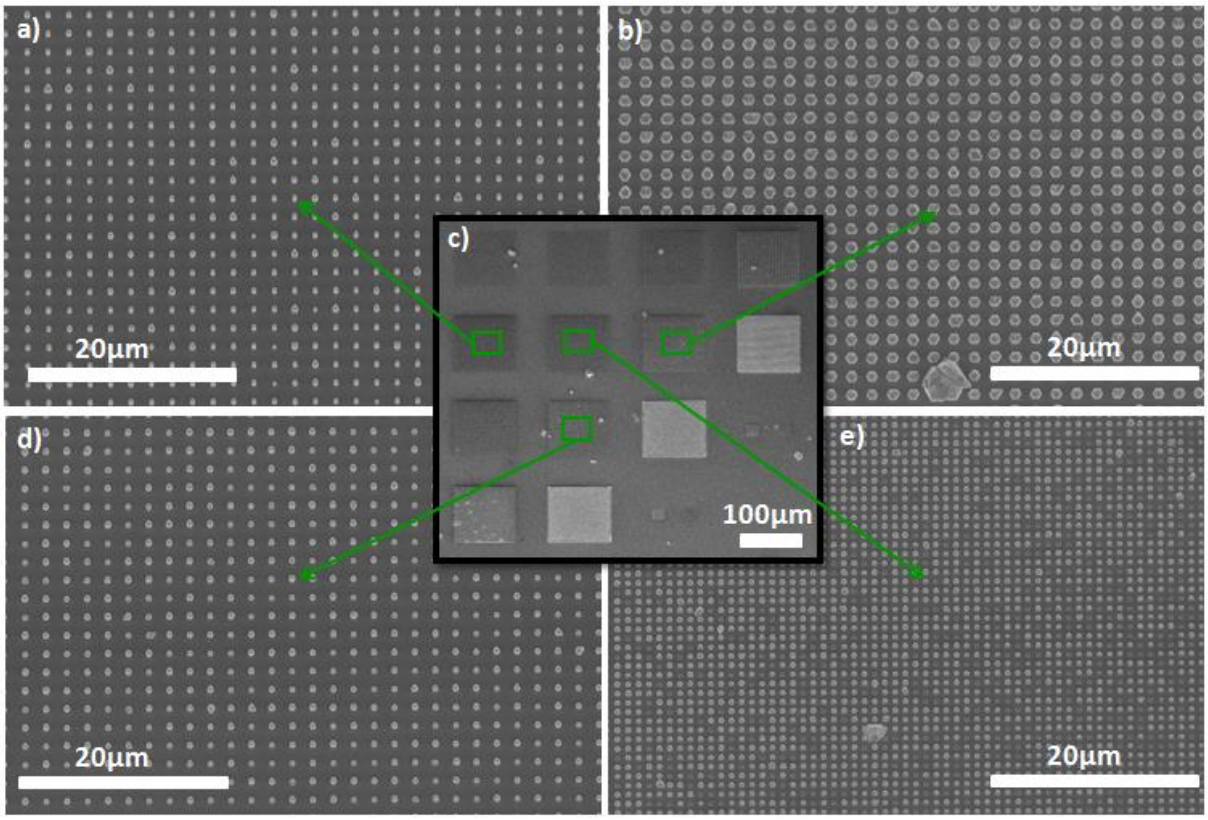


Figure A-20 : Images MEB de croissances localisées effectuées sur un masque de SiO_2 avec une gravure CL_2/Ar de 350 sec précédée d'un plasma O_2 de 40 secondes.

De par les difficultés rencontrées dans le procédé d'élaboration d'un nano-masque à partir d'un dépôt diélectrique de SiO_2, nous avons décidé de retenir le procédé d'élaboration avec dépôt diélectrique de SiN.

Bibliographie

[1] H. P. Maruska et J. J. Tietjen, "The preparation and properties of Vapor-Deposited Single-Crystal GaN ", *Appl. Phys. Lett.,* **15**, 327–329 (1969).

[2] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu et I. Akasaki, "p-type conduction in Mg-doped GaN treated with low energy electron beam irradiation (LEEBI)", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L2112–L2114 (1989).

[3] S. Nakamura et G. Fasol, *"The Blue Laser Diode"*, Springer, Berlin (1997).

[4] M. Yoshizawa, A. Kikuchi, M. Mori, N. Fujita et K. Kishino, "Growth of Self-Organized GaN Nanostructures on Al_2O_3(0001) by RF-Radical Source Molecular Beam Epitaxy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L459 (1997).

[5] M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Monroy, F. J. Sanchez, F. Calle, E. Munoz et R. Beresford, "The effect of the III/V ratio and substrate temperature on the morphology and properties of GaN- and AlN-layers grown by molecular beam epitaxy on Si(1 1 1)", *J. Cryst. Growth.,* **183**, 23 (1998).

[6] F. Glas, "Critical dimensions for the plastic relaxation of strained axial heterostructures in freestanding nanowires", *Phys. Rev. B.,* **74**, 121302 (2006).

[7] C.Y. Yeh, Z.W. Lu, S.Froyen, et A. Zunger, "Zinc-blende, wurtzite polytypism in semiconductors", *Phys. Rev. B.*, **46**, 10086-10097 (1992).

[8] M. A. Moram, Z. H. Barber et C. J. Humphreys, "Accurate experimental determination of the Poisson's ratio of GaN using high resolution x-ray diffraction", *J. Appl. Phys.,* **102**, 023505 (2007).

[9] V. Darakchieva, T. Paskova, P. P. Paskov, B. Monemar, N. Ashkenov et M. Schubert, "Structural characteristics and lattice parameters of hydride vapor phase epitaxial GaN free-standing quasisubstrates", *J. Appl. Phys.,* **97**, 013517 (2005).

[10] V. Darakchieva, B. Monemar et A. Usui, "On the lattice parameters of GaN", *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 031911 (2007).

[11] M. Hugues, P.A. Shields, F. Sacconi, M. Mexis, M. Auf der Maur, M. Cooke, M. Dineen, A. Di Carlo, D.W.E. Allsopp et J. Zúñiga-Pérez, "Strain evolution in GaN Nanowires: from free-surface objects to coalesced templates", J. Appl. Phys., **114**, 084307 (2013).

[12] J. Jasinski, Z. Liliental-Weber, Q. S. Paduano et D. W. Weyburne, "Inversion domains in AlN grown on (0001) sapphire", *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2811 (2003).

[13] M. Sumiya, K. Yoshimura, T. Ito, K. Ohtsuka, S. Fuke, K. Mizuno, M. Yoshimoto, H. Koinuma, A. Ohtomo et M. Kawasaki, "Growth mode and surface morphology of a GaN film deposited along the N-face polar direction on c-plane sapphire substrate", *J. Appl. Phys.,* **88**, 1158 (2000).

[14] M. Seelmann Eggebert, J.L. Weyher, H. Obloh, H. Zimmermann, A. Rar, et S. Porowsky, "Polarity of (00.1) GaN epilayers grown on a (00.1) sapphire", *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2635 (1977).

[15] A. R. Arehart, T. Homan, M.H. Wong, C. Poblenz, J.S. Speck, et S.A. Ringel. "Impact of N- and Ga-face polarity on the incorporation of deep levels in n-type GaN grown by molecular beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 242112 (2010).

[16] M. Sumiya, K. Yoshimura, K. Ohtsuka et S. Fuke, "Dependence of impurity incorporation on the polar direction of GaN film growth", *Appl. Phys. Lett.,* **76**, 2098 (2000).

[17] S. F. Chichibu, A. Setoguchi, A. Uedono, K. Yoshimura et M. Sumiya, "Impact of growth polar direction on the optical properties of GaN grown by metalorganic vapor phase epitaxy", *Appl. Phys. Lett.,* **78**, 28 (2001).

[18] F. Tuomisto, T. Suski, H. Teisseyre, M. Krysko, M. Leszczynski, B. Lucznik, I. Grzegory, S. Porowski, D. Wasik, A. Witowski, W. Gebicki, P. Hageman et K. Saarinen, "Polarity dependent properties of GaN layers grown by hydride vapor phase epitaxy on GaN bulk crystals", *Phys. Stat. Sol. (b),* **240**, 289-292 (2003).

[19] F. Bernardini, V. Fiorentini et D. Vanderbilt, "Spontaneous polarization and piezoelectric constant of III-V Nitrides", *Phys. Rev. B,* **56**, 10024-10027 (1997).

[20] M. Bockowski, "High pressure direct synthesis of III-V nitrides", *Physica B: Condensed Matter*, **265**, 1-5 (1999).

[21] K. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano et I. Akasaki, "Growth mechanism of GaN grown on sapphire with A1N buffer layer by MOVPE", *J. Crsyst. Growth.,* **115,** 628-633 (1991).

[22] P Vennéguès, B Beaumont, S Haffouz, M Vaille, et P Gibart, "Influence of in situ sapphire surface preparation and carrier gas on the growth mode of GaN in MOVPE", *J. Crsyst. Growth.,* **187**, 167-177 (1998).

[23] J. Martin, "Etude par Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMetalliques de la croissance selective de Nano-Hetero-Structures de materiaux a base de GaN", Université Paule Verlaine de Metz, **Thèse de doctorat** (2009).

[24] J.P. Hirth et J. Lothe, Theory of dislocations, 2nd edition , Wiley, New-York (1982).

[25] S. J. Rosner, E. C. Carr, M. J. Ludowise, G. Girolami, et H. I. Erikson, "Correlation of cathodoluminescence inhomogeneity with microstructural defects in epitaxial GaN grown by metalorganic chemical-vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.,* **70**, 420–422 (1997).

[26] M. Takeya, T. Mizuno, T. Sasaki, S. Ikeda, T. Fujimoto, Y. Ohfuji, K. Oikawa, Y. Yabuki, S. Uchida et M. Ikeda, "Degradation in AlGaInN lasers ", *Phys. Stat. Solidi (c),* **0**, 2292 (2003).

[27] C. Stampfl et C.G. Van de Walle, "Energetics and electronic structure of stacking faults in AlN, GaN, and InN", *Phys.Rev .B.,* **57**, R15052 (1998).

[28] G. Salviatti, M. Albrecht, C. Zanotti-Fregonara, N. Armani, M. Mayer, Y. Shreter, M. Guzzi, Y.V. Melnik, K. Vassilevski, V.A. Dmitriev, et H.P. Strunk, "Cathodoluminescence and Transmission Electron Microscopy Study of the Influence of Crystal Defects on Optical Transitions in GaN", *Phys. Stat. Sol. (a),* **171**, 325 (1999).

[29] L. T. Romano, J. E. Northrup, et M. A. O'Keefe, " Inversion domains in GaN grown on sapphire", *Appl. Phys. Lett.,* **69**, 2394 (1996).

[30] B. Daudin, J. L. Rouviere, et M. Arley, "Polarity determination of GaN films by ion channeling and convergent beam electron diffraction", *Appl. Phys. Lett.,* **69**, 2480 (1996).

[31] X. H. Wu, L. M. Brown, D. Kapolonek, S. Keller, B. Keller, S. P. Den-Baars, et J. S. Speck, "Morphological and Structural Transitions in GaN Films Grown on Sapphire by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition", *J. Appl. Phys.,* **80**, 3228 (1996).

[32] Z. Liliental-Weber, H. Sohn, N. Newman et J. Washburn, "Electron microscopy characterization of GaN films grown by molecular-beam epitaxy on sapphire and SiC", *J. Vac. Sci. Technol. B.,* **13**, 1578 (1995).

[33] L. T. Romano, B. S. Krusor, R. Singh et T. D. Moustakas, "Structure of GaN Films Grown by Molecular Beam Epitaxy on (0001) Sapphire", *J. Electron. Mater.* **26**, 285 (1997).

[34] J. E. Northrup, J. Neugebauer et L. T. Romano, "Inversion domain and stacking mismatch boundaries in GaN", *Phys. Rev. L.,* **77** 103 (1996).

[35] Won Ha Moon et Chang Hwan Choi, "Molecular-dynamics study of inversion domain boundary in w-GaN", *Phys. Lett. A.*, **352**, *538-542* (2006).

[36] F. Liu, R. Collazo, S. Mita, Z. Sitar, S. J. Pennycook et G. Duscher, "Direct Observation of Inversion Domain Boundaries of GaN on c-Sapphire at Sub-ångstrom Resolution", *Advanced Materials,* **20**, 2162–2165, (2008).

[37] C. Iwamoto, X. Q. Shen, H. Okumura, H. Matsuhata et Y. Ikuhara, "Structure Analysis of GaN Thin Film with Inversion Domains by High Voltage Atomic Resolution Microscopy", Materials Transactions, **43**, 1542 (2002).

[38] P. J. Schuck, M. D. Mason, R. D. Grober, O. Ambacher, A. P. Lima, C. Miskys, R. Dimitrov, et M. Stutzmann, "Spatially resolved photoluminescence of inversion domain boundaries in GaN-based lateral polarity heterostructures", *Appl. Phys. Lett.,* **79**, 952 (2001).

[39] B. Gil, O. Briot et R-L. Aulombard "Valence-band physiocs and the optical properties of GaN epilayers grown onto sapphire with wurtzite symmetry", *Phys. Rev. B.,* **52**, 17028-17031 (1995)

[40] W. Shan, R. J. Hauenstein, A. J. Fischer, J. J. Song, W. G. Perry, M. D. Bremser, R. F. Davis et B. Goldenberg, "Strain effects on excitonic transitions in GaN: Deformation potentials", *Phys. Rev. B.,* **54**, 13460 (1996).

[41] W. G. Perry, T. Zheleva, M. D. Bremser, R. F. Davis, W. Shan et J. J. Song, "Correlation of biaxial strains, bound exciton energies, and defect microstructures in GaN films grown on AlN/6H-SiC(0001) substrates", *J. Electron. Mater.,* **26**, 224 (1997).

[42] A. Shikanai, T. Azuhata, T. Sota, S. Chichibu, A. Kuramata, K. Horino et S. Nakamura, "Biaxial strain dependence of exciton resonance energies in wurtzite GaN", *J. Appl. Phys.,* **81**, 417-424 (1997).

[43] H. Lahreche, M. Leroux, M. Laugt, M. Vaille, B. Beaumont et P. Gibart, "Buffer free direct growth of GaN on 6H-SiC by metalorganic vapor phase epitaxy", *J. Appl. Phys.,* **87**, 577-583 (2000).

[44] E. Feltin, "Hétéro-épitaxie de Nitrure de Gallium sur substrat de silicium (111) et applications", Université de Nice Sophia-Antipolis, **Thèse de doctorat** (2003).

[45] Y. P. Varshni, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors", *Physica,* **34**, 149–154, (1967).

[46] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies et P. Gibart, "Temperature quenching of photoluminescence intensities in undoped GaN", *J. Appl. Phys.,* **86**, 3721 (1999).

[47] I. Vurgaftman et J. R. Meyer, "Band parameters for nitrogen-containing semiconductors", *J. Appl. Phys.,* **94**, 3675 (2003).

[48] M. Leroux, H. Lahreche, F. Semond, M. Laügt, E. Feltin, N. Schnell, B. Beaumont, P. Gibart et J. Massies, "From relaxed to higly tensily strained GaN groxn on 6H-SiC and Si(111): Optical characterization", *Mater. Sci. Forum.*,**795**, 353-356, (2001).

[49] H. Larèche, "Croissance de nitrures d'éléments III par Epitaxie en Phase Vapeur d'Organo-Métalliques sur substrats 6H-SiC et Si(111): applications aux transistors à effet de champ", Université de Nice - Sophia Antipolis, **Thèse de doctorat** (2000).

[50] A. Philippe, "Caractérisation électrique et optique du Nitrure de Gallium hexagonal et cubique en vue de l'obtention d'émetteurs bleus", **Thèse de doctorat** (1999).

[51] M. Leroux, B. Beaumont, N. Grandjean, P. Lorenzini, S. Haffouz, P. Vennéguès, J. Massies et P. Gibart, "Luminescence and reflectivity studies of undoped, n- and p-doped GaN on (0001) sapphire", *Mater. Sci. Eng. B.*, **50**, 97–104 (1997).

[52] P. Laukkanen, S. Lehkonen, P. Uusimaa, M. Pessa, J. Oila, S. Hautakangas, K. Saarinen, J. Likonen et J. Keränen, "Structural, electrical, and optical properties of defects in Si-doped GaN grown by molecular-beam epitaxy on hydride vapor phase epitaxy GaN on sapphire", *J. Appl. Phys*., **92,** 786 (2002).

[53] U. Kaufmann, M. Kunzer, H. Obloh, M. Maier, Ch. Manz, A. Ramakrishnan, et B. Santic, "Origin of defect-related photoluminescence bands in doped and nominally undoped GaN", *Phys. Rev. B.* **59**, 5561 (1999).

[54] E. F. Schubert, I. D. Goepfert et J. M. Redwing, " Evidence of compensating centers as origin of yellow luminescence in GaN", *Appl. Phys. Lett.* **71,** 3224 (1997).

[55] I. H. Lee, I. H. Choi, C. R. Lee, S. J. Son, J. Y. Leem et S. K. Noh, "Mobility enhancement and yellow luminescence in Si-doped GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition technique", *J. Crsyst. Growth.* **182,** 314 (1997).

[56] R. S. Wagner et W. C. Ellis, "Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth", *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89 (1964).

[57] P. M. Petroff, A. C. Gossard et W. Wiegmann, "Structure of AlAs-GaAs interfaces grown on (100) vicinal surfaces by molecular beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 620 (1984)

[58] E. Kapon, D. M. Hwang et R. Bhat, "Stimulated emission in semiconductor quantumwire heterostructures", *Phys. Rev. Lett.* **63**, 430 (1989).

[59] M.A. Reed, J. N. Randall, R. J.Aggarwal, R. J. Matyi, T. M. Moore et A. E. Wetsel, "Observation of discrete electronic stated in zero-dimensional semiconductor nanostructure", *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 535 (1988).

[60] K. Hiruma, H. Murakoshi, M. Yazawa et T. Katsuyama, "Self-organized growth of GaAs/InAs heterostructure nanocylinders by organometallic vapor phase epitaxy", *J. Crsyst. Growth.*, **163**, 226 (1996).

[61] X. Duan et C. M. Lieber, "General Synthesis of Compound Semiconductor Nanowires", *Adv. Mater.*, **12**, 298 (2000).

[62] E. Calleja, M. A. Sanchez-Garcia, F. J. Sanchez, F. Calle, F. B. Naranjo et E. Munoz, "Luminescence properties and defects in GaN nanocolumns grown by molecular beam epitaxy", *Phys. Rev. B.*, **62**, 24 (2000).

[63] X. Duan et C. M. Lieber, "Laser-Assisted Catalytic Growth of Single Crystal GaN Nanowires", *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 188-189 (2000).

[64] Chia-Chun Chen et Chun-Chia Yeh, "Large-Scale Catalytic Synthesis of Crystalline Gallium Nitride Nanowires", *Adv. Mater.*, **12**, 128 (2000).

[65] H. M. Kim, Y. H. Cho, H. Lee, S. I. Kim, S. R. Ryu, D. Y. Kim, T. W. Kang et K. S. Chung, "High brightness light emitting diodes using dislocation-free indium gallium nitride/gallium nitride multiquantum-well nanorod arrays", *Nano Lett.*, **4**, 1059–1062 (2004).

[66] 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.*, **43**, L1524 (2004).

[67] Y. Li, J. Xiang, F. Qian, S. Grade ak, Y. Wu, H. Yan, D. A. Blom et C. M. Lieber, "Dopant-Free GaN/AlN/AlGaN Radial Nanowire Heterostructures as High Electron Mobility Transistors", *Nano Lett.*, **6**, 1468 (2006).

[68] L. Rigutti, M. Tchernycheva, A. De Luna Bugallo, G. Jacopin, F. H. Julien, L. F. Zagonel, K. March , O. Stephan, M. Kociak et R. Songmuang, "Ultraviolet Photodetector Based on GaN/AlN Quantum Disks in a Single Nanowire", *Nano Lett.*, **10**, 2939-2943 (2010).

[69] Y. B. Tang, Z. H. Chen, H. S. Song, C. S. Lee, H. T. Cong, H. M. Cheng, W. J. Zhang, I. Bello et S. T. Lee, "Vertically aligned p-type single-crystalline GaN nanorod arrays on n-type Si for heterojunction photovoltaic cells", *Nano Lett.*, **8**, 4191–4195 (2008).

[70] J. C. Johnson, H.-j. J. Choi, K. P. Knutsen, R. D. Schaller, P. Yang et R. J. Saykally, "Single gallium nitride nanowire lasers", *Nat. Mater.*, **1**, 106–110 (2002).

[71] S. Gradecak, F. Qian, Y. Li, H.-G. Park et C. Lieber, "GaN nanowire lasers with low lasing thresholds", *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 173111 (2005).

[72] M. Hugues, P.A. Shields, F. Sacconi, M. Mexis, M. Auf der Maur, M. Cooke, M. Dineen, A. Di Carlo, D.W.E. Allsopp et J. Zúñiga-Pérez, "Strain evolution in GaN Nanowires: from free-surface objects to coalesced templates", *J. Appl. Phys.*, **114**, 084307 (2013).

[73] A. Whohlfart, A. Devi, E. Maile et R. A. Fischer, "Morphology controlled of arrays of GaN nanopillars and randomly distributed GaN nanowires on sapphire using $(N_3)_2Ga[(CH_2)_3NMe_2]$ as a single molecule precursor" *The royal Society of Chem. Commun.* **10**, 998-999 (2002).

[74] G. T. Wang, A. Alec Talin, D. J. Werder, J. R. Creighton, E. Lai, R. J. Anderson et I. Arslan, "Highly aligned, template-free growth and characterization of vertical GaN nanowires on sapphire by metal-organic chemical vapour deposition", *Nanotech.*, **17**, 5773-5780 (2006).

[75] C. M. Park, Y. S. Park, H. Im et T. W. Kang, "Optical properties of GaN nanorods rown by molecular-beam epitaxy ; dependence on growth time", *Nanotech.*, **17,** 952–5 (2006).

[76] L. Cerutti, J. Ristic, S. Fernandez-Garrido, E. Calleja, A. Trampert, K. H. Ploog, S. Lazic et J. M. Calleja, "Wurtzite GaN nanocolumns grown on Si(001) by molecular beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 2131140 (2006).

[77] Jun Hee Choi, Andrei Zoulkarneev, Sun Il Kim, Chan Wook Baik, Min Ho Yang, Sung Soo Park, Hwansoo Suh, Un Jeong Kim, Hyung Bin Son, Jae Soong Lee, Miyoung Kim, Jong Min Kim et Kinam Kim, "Nearly single-crystalline GaN light-emitting diodes on amorphous glass substrates", *Nat. Photon.*, **5**, 763–769 (2011).

[78] E. Ertekin, P. A. Greaney et D. C. Chrzan, "Equilibrium limits of coherency in strained nanowire heterostructures", *J. Appl. Phys.*, **97**, 114325 (2005).

[79] S. Raychaudhuri and E. T. Yu, "Critical dimensions in coherently strained coaxial nanowire heterostructures", *J. Appl. Phys.*, **99**, 114308 (2006).

[80] N. Huang, C. Lin et M. L. Povinelli, "Broadband absorption of semiconductor nanowire arrays for photovoltaic applications", *Journal of Optics*, **14**, 24004 (2012).

[81] T. J. Kempa, B. Tian, D. R. Kim, J. Hu, X. Zheng et C. M. Lieber, "Single and Tandem Axial p-i-n Nanowire Photovoltaic Devices", *Nano Lett.*, **8**, 3456 (2008).

[82] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally et P. Yang, "Nanowire dye-sensitized solar cells", *Nat. Mater.*, **4**, 455 (2005).

[83] T. Onuma, H. Amaike, M. Kubota, K. Okamoto, H. Ohta, J. Ichihara, H. Takasu, et S. F. Chichibu, "Quantum-confined Stark effects in the m-plane In0.15Ga0.85N/GaN multiple quantum well blue light-emitting diode fabricated on low defect density freestanding GaN substrate", *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 181903 (2007).

[84] Hiroto Sekiguchi, Katsumi Kishino et Akihiko Kikuchi, "Emission color control from blue to red with nanocolumn diameter of InGaN/GaN nanocolumn arrays grown on same substrate", *Appl. Phys. Lett.,* **96**, 231104 (2010).

[85] R. Calarco, M. Marso, T. Richter, A. Aykanat, R. Meijers, A. Hart, T. Stoica et H. Lüth, "Size-dependent photoconductivity in MBE-grown GaN-nanowires", *Nano Lett.,* **5**, 981–984 (2005).

[86] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W. U. Wang et C. M. Lieber, "Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays", *Nat. Biotech.,* **23**, 1294 (2005).

[87] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, Y. Yin, F. Kim et H. Yan, "One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications", *Adv. Mater.,* **15**, 353 (2003).

[88] Yao-Tong Lai, Abhijit Ganguly, Li-Chyong Chen et Kuei-Hsien Chen, "Direct voltammetric sensing of l-Cysteine at pristine GaN nanowires electrode", *Biosensors and Bioelectronics*, **26**, 1688–1691 (2010).

[89] N. Sofikiti, N. Chaniotakis, J. Grandal, M. Utrera, M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Iliopoulos et A. Georgakilas, "Direct immobilization of enzymes in GaN and InN nanocolumns: The urease case study", *Appl. Phys. Lett.,* **95**, 113701 (2009).

[90] Abhijit Ganguly, Chin-Pei Chen, Yao-Tong Lai, Chun-Chiang Kuo, Chih-Wei Hsu, Kuei-Hsien Chen and Li-Chyong Chen, "Functionalized GaN nanowire-based electrode for direct label-free voltammetric detection of DNA hybridization", *J. Mater. Chem.,* **19**, 928–933 (2009).

[91] B. Hahn. "New developments for high power leds" *In FORUM LED LYON France*, (2009).

[92] A. Kikuchi, M. Tada, K. Miwa, et K. Kishino, "Growth and characterization of InGaN/GaN nanocolumn led". *Quantum Dots, Particles, and Nanoclusters III*, **6129**, 612905 (2006).

[93] K. Kishino, A. Kikuchi, M. Yoshizawa, N. Fujita, K. Kushi et H. Sasamoto, "High-speed GaN growth and compositional control of GaN-AlGaN superlattice quasi-ternary compounds by RF-radical source molecular beam epitaxy", *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **4**, 550–556 (1998).

[94] K. Kishino, A. Kikuchi, H. Sekiguchi et S. Ishizawa, "InGaN/GaN nanocolumn leds emitting from blue to red", *Gallium Nitride Materials and Devices II*, **6473**, 64730T (2007).

[95] K. Kishino, K. Nagashima1 et K. Yamano "Monolithic Integration of InGaN-Based Nanocolumn Light-Emitting Diodes with Different Emission Colors", *Appl. Phys. Express.,* **6**, 012101 (2013).

[96] H.-W. Lin, Y.-J. Lu, H.-Y. Chen, H.-M. Lee et S. Gwo, "InGaN/GaN nanorod array white light-emitting diode", *Appl. Phys. Lett.,* **97**, 073101 (2010).

[97] W. Guo, A. Banerjee, P. Bhattacharya et B. S. Ooi, "InGaN/GaN disk-in-nanowire white light emitting diodes on (001) silicon", *Appl. Phys. Lett.,* **98**, 193102 (2011).

[98] Y.-L. Chang, J. L. Wang, F. Li et Z. Mi, "High efficiency green, yellow, and amber emission from InGaN/GaN dot-in-a-wire heterostructures on Si(111)", *Appl. Phys. Lett.,* **96**, 013106 (2010).

[99] H.-M. Kim, T. W. Kang et K. S. Chung, "Nanoscale ultraviolet-light-emitting diodes using wide-bandgap gallium nitride nanorods", *Adv. Mater.*, **15**, 567–569 (2003).

[100] S. Hersee, M. Fairchild, A. Rishinaramangalam, M. Ferdous, L. Zhang, P. Varangis, B. Swartzentruber et A. Talin, "GaN nanowire light emitting diodes based on templated and scalable nanowire growth", *Electronics Letters*, **45**, 75–76 (2009).

[101] F. Qian, S. Gradecak, Y. Li, C.-Y.Wen et C. Lieber, "Core/multishell nanowire heterostructures as multicolor, high-efficiency light-emitting diodes", *Nano Lett.*, **5**, 2287–2291 (2005).

[102] C.-H. Lee, J. Yoo, Y. J. Hong, J. Cho, Y.-J. Kim, S.-R. Jeon, J. H. Baek et G.-C. Yi. GaN/InGaN/GaN/ZnO nanoarchitecture light emitting diode microarrays", *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 213101 (2009).

[103] M. Lee, J.-H. Cheng, Y. Lee, D. Seghete, S. George, J. Schlager, K. Bertness, et N. Sanford, "Packaging and interconnect technologies for the development of GaN nanowire-based light emitting diodes", *Electronic Components and Technology Conference*, 843 –847, (mai 2009).

[104] Yong-Ho Ra, R. Navamathavan, Ji-Hyeon Park et Cheul-Ro Lee, "Coaxial InxGa1–xN/GaN Multiple Quantum Well Nanowire Arrays on Si(111) Substrate for High-Performance Light-Emitting Diodes", *Nano Lett.*, **13**, 3506-3516 (2013).

[105] F. Qian, Y. Li, S. Gradecak, H.-G. G. Park, Y. Dong, Y. Ding, Z. L. Wang et C. M. Lieber, "Multi-quantum-well nanowire heterostructures for wavelength-controlled lasers", *Nat. Mater.*, **7**, 701–706 (2008).

[106] I. Gur,- N. A. Fromer, M. L. Geier, et A. P. Alivisatos, "Air-Stable All-Inorganic Nanocrystal Solar Cells Processed from Solution*", Science*, **310**, 462 (2005).

[107] L. Tsakalakos, J. Balch, J. Fronheiser, B. A. Korevaar, O. Sulima et J. Rand, "Silicon nanowire solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 233117 (2007).

[108] B. Tian, X. Zheng, T.J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, et C. M. Lieber, "Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources", *Nature (London)*, **449**, 885 (2007).

[109] Y. Dong, B. Tian, T. J. Kempa et C. M. Lieber, "Coaxial group III-nitride nanowire photovoltaics", *Nano Lett.*, **9**, 2183–2187 (2009).

[110] B. Tian, T. J. Kempa et C. M. Lieber, "Single nanowire photovoltaics", *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 16–24 (2008).

[111] R.-S. Chen, H.-Y. Chen, C.-Y. Lu, K.-H. Chen, C.-P. Chen, L.-C. Chen et Y.-J. Yang, "Ultrahigh photocurrent gain in m-axial GaN nanowires", *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 223106–3 (2007).

[112] F. M. González-Posada Flores, R. Songmuang, M. I. Den Hertog et E. Monroy, "Room temperature photodetection dynamics of single GaN nanowires", *Nano Lett.*, **12**, 172-176 (2012).

[113] *Z. L. Wang et J. Song, "*Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays*", Science*, **312**, 242 (2006).

[114] X. Xu, A. Potié, R. Songmuang, J. W. Lee, B. Bercu, T. Baron, B. Salem et L. Montès, "An improved AFM cross-sectional method for piezoelectric nanostructures properties investigation: application to GaN nanowires", *Nanotech.*, **22**, 105704 (2011).

[115] C-T. Huang, J. Song, W-F. Lee, Y. Ding, Z. Gao, Y. Hao, L-J. Chen et Z. L. Wang, "GaN Nanowire Arrays for High-Output Nanogenerators", *J. Amer. Chem. Soc.*, **132**, 4766-4771 (2010).

[116] Xudong, Xudong, J. Zhou, Jinhui, J. Liu, N. Xu et Z. L. Wang, "Piezoelectric Field Effect Transistor and Nanoforce Sensor Based on a Single ZnO Nanowire", *Nano Lett.*, **6**, 2768-2772 (2006).

[117] J. Zhou, Y. Gu, P. Fei, W. Mai, Y. Gao, R. Yang, G. Bao et Z. L. Wang, " Flexible Piezotronic Strain Sensor", *Nano Lett.*, **8**, 3035-3040 (2008).

[118] T. Kuykendall, P. J. Pauzauskie, Y. Zhang, J. Goldberger, D. Sirbuly, J. Denlinger et P. Yang, "Crystallographic alignment of high-density gallium nitride nanowire arrays", *Nat. Mater.*, **3**, 524-528 (2004).

[119] Baodan Liu, Yoshio Bando, Chengchun Tang, Fangfang Xu, and Dmitri Golberg, "Quasi-aligned single-crystalline GaN nanowire arrays", *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 073106 (2005).

[120] L. Geelhaar, C. Cheze, W. M. Weber, R. Averbeck, and H. Riechert, Th. Kehagias, Ph. Komninou, G. P. Dimitrakopulos et Th. Karakostas, "Axial and radial growth of Ni-induced GaN nanowires", *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 093113 (2007).

[121] M. Yoshizawa, A. Kikuchi, N. Fujita, K. Kushi, H. Sasamoto, et K. Kishino, "Self-organization of GaN/Al0.18Ga0.82N multi-layer nano-columns on (0001) Al_2O_3 by RF molecular beam epitaxy for fabricating GaN quantum disks", *J. Cryst. Growth*, **189/190**, 138-141 (1998).

[122] M. Tchernycheva, C. Sartel, G. Cirlin, L. Travers, G. Patriarche, J.–C. Harmand, Le Si Dang, J. Renard, B. Gayral, L. Nevou et F. Julien, "Growth of GaN freestanding nanowires by plasma-assisted molecular beam epitaxy: structural and optical characterization", *Nanotech.*, **18**, 385306 (2007).

[123] R. Songmuang O. Landre et B. Daudin, "From nucleation to growth of catalystfree GaN nanowires on thin AlN buffer layer", *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 251902 (2007).

[124] J. Ristic, E. Calleja, S. Fernandez-Garrido, L. Cerutti, A. Trampert, U. Jahn et K. H. Ploog, "On the mechanisms of spontaneous growth of III-nitride nanocolumns by plasma-assisted molecular beam epitaxy", *J. Cryst. Growth*, **310**, 4035 (2008).

[125] T. Aschenbrenner, C. Kruse, G. Kunert, S. Figge, K. Sebald, J. Kalden, T. Voss, J. Gutowski et D. Hommel, "Highly ordered catalyst-free and mask-free GaN nanorods on r-plane sapphire", *Nanotech.*, **20**, 075604 (2009).

[126] V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, J. C. Harmand et F. Glas, "Growth kinetics and crystal structure of semiconductor nanowires", *Phys. Rev. B*, **78**, 235301 (2008).

[127] V. G. Dubrovskii, G. E. Cirlin, N. V. Sibirev, F. Jabeen, J. C. Harmand et P. Werner, "New model of vapor-liquid-solid Nanorwire Growth", *Nano Lett.*, **11**, 1247-1253 (2011).

[128] C. Chèze, L. Geelhaar, O. Brandt, W. M. Weber, H. Riechert, S. Münch, R. Rothemund, S. Reitzenstein, A. Forchel, T. Kehagias, P. Komninou, G. P. Dimitrakopulos, and T. Karakostas, "Direct comparison of catalyst-free and catalyst-induced GaN nanowires", *Nano Res.*, **3**, 528-536 (2010).

[129] P. Lefebvre, S. Fernández-Garrido, J. Grandal, J. Ristić, M.-A. Sánchez-García et E. Calleja, "Radiative defects in GaN nanocolumns: Correlation with growth conditions and sample morphology", *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 083104 (2011).

[130] K. A. Bertness, A. Roshko, N. A. Sanford, J. M. Barker et A. V. Davydov," Spontaneously grown GaN and AlGaN nanowires", *J. Cryst. Growth*, **287,** 522 (2006).

[131] O. Landre´, C. Bougerol, H. Renevier, et B. Daudin, "Nucleation mechanism of GaN nanowires grown on (111) Si by molecular beam epitaxy", *Nanotech.*, **20**, 415602 (2009).

[132] R. Songmuang, O. Landre´et B. Daudin, " From nucleation to growth of catalyst-free GaN nanowires on thin AlN buffer layer", *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 251902 (2007).

[133] H. Sekiguchi, T. Nakazato, A. Kikuchi et K. Kishino, "Selective growth of GaN nanocolumns by Al thin layer on substrate", *J. Cryst. Growth*, **300**, 259 (2007).

[134] V. Consonni, M. Knelangen, L. Geelhaar, A. Trampert, and H. Riechert, "Nucleation mechanisms of epitaxial GaN nanowires: Origin of their self-induced formation and initial radius" *Phys. Rev. B*, **81**, 085310 (2010).

[135] K. Kishino, S. 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*, **311**, 2063 (2009).

[136] H. Sekiguchi, K. Kishino et A. Kikuchi, " Selective-Area Growth of GaN Nanocolumns on Si(111) Substrates Using Nitrided Al Nanopatterns by RF-Plasma-Assisted Molecular-Beam Epitaxy", *Appl. Phys. Express*, **1**, 124002 (2008).

[137] A. Bengoechea-Encabo, F. Barbagini, S. Fernandez-Garrido, J. Grandal, J. Ristic, M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, U. Jahn, E. Luna et A.Trampert," Understanding the selective area growth of GaN nanocolumns by MBE using Ti nanomasks", *J. Cryst. Growth*, **325**, 89 (2011).

[138] K. A. Bertness, A. W. Sanders, D. M. Rourke, T. E. Harvey, A. Roshko, J. B. Schlager et N. A. Sanford, "Controlled Nucleation of GaN Nanowires Grown with Molecular Beam Epitaxy", *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 2911 (2010).

[139] E. Calleja, J. Ristı´c, S. Ferna´ndez-Garrido, L. Cerutti, M. A. Sanchez-Garcia, J. Grandal, A. Trampert, U. Jahn, G. Sanchez, A. Griol, and B. Sanchez, "Growth, morphology, and structural properties of group-III-nitride nanocolumns and nanodisks", *Phys. Stat. Solidi C*, **244**, 2816-2837 (2007).

[140] T. Schumann, T. Gotschke, F. Limbach, T. Stoica et R. Calarco, "Selective-area catalyst-free MBE growth of GaN nanowires using a patterned oxide layer", *Nanotech.*, **22**, 095603 (2011).

[141] 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*, **84**, 245302 (2011).

[142] S. Gangopadhyay, T. Schmidt et J. Falta,"N-plasma assisted MBE grown GaN films on Si(111)", *Phys. Stat. Solidi B*, **243**, 1416 (2006).

[143] L. Largeau, E. Galopin, N. Gogneau, L. Travers, F. Glas et Jean-Christophe Harmand, "N-Polar GaN Nanowires Seeded by Al Droplets on Si(111)", Cryst. Growth Des., 12, 2724−2729 (2012).

[144] T. Palacios, F. Calle, M. Varela, C. Ballesteros, E. Monroy, F. B. Naranjo, M. A. Sánchez-García, E. Calleja et E. Muñoz, "Wet etching of GaN grown by molecular beam epitaxy on Si(111)", *Semicond. Sci. Technol.*, **15**, 996 (2000).

[145] P. Deb, H. Kim, V. Rawat, M. Oliver, S. Kim, M. Marshall, E. Stach, et T. Sands, "Faceted and Vertically Aligned GaN Nanorod Arrays Fabricated without Catalysts or Lithography", *Nano Lett.*, 2005, **5**, 1847–1851 (2005).

[146] S. D. Hersee, X. Y. Sun et X. Wang, "The controlled Growth of GaN Nanowires", *Nano Lett.*, **6**, 1808 (2006).

[147] R. Koester, J. S. Hwang, C. Durand, D. Le Si Dang et J. Eymery, "Self-assembled growth of catalyst-free GaN wires by metal–organic vapour phase epitaxy", *Nanotech.*, **21**, 015602 (2010).

[148] X. J. Chen, B. Gayral, D. Sam-Giao, C. Bougerol, C. Durand et J. Eymery, "Catalyst-free growth of high-optical quality GaN nanowires by metal-organic vapor phase epitaxy", *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 251910 (2011).

[149] W. Bergbauer, M. Strassburg, Ch. Kölper, N. Linder, C. Roder, J. Lähnemann, A. Trampert, S. Fündling, S. F. Li, H.-H. Wehmann et A. Waag, "Continuous-flux MOVPE growth of position-controlled N-face GaN nanorods and embedded InGaN quantum wells", *Nanotech.*, **21**, 305201 (2010).

[150] W. Bergbauer, M. Strassburg, Ch. Kölper, N. Linder, C. Roder, J. Lähnemann, A. Trampert, S. Fündling, S. F. Li, H.-H. Wehmann et A. Waag, "N-face GaN nanorods: Continuous-flux MOVPE growth and morphological properties", *J. Cryst. Growth*, **315**, 164 (2011).

[151] X. J. Chen, G. Perillat-Merceroz, D. Sam-Giao, C. Durand et J. Eymery, "Homoepitaxial growth of catalyst-free GaN wires on N-polar substrates", *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 151909 (2010).

[152] X. J. Chen, J. S. Hwang, G. Perillat-Merceroz, S. Landis, B. Martin, D. Le Si Dang, J. Eymery et C. Durand, "Wafer-scale selective area growth of GaN hexagonal prismatic nanostructures on c-sapphire substrate", *J. Cryst. Growth*, **322**, 15 (2011).

[153] S. F. Li, S. Fuendling, X. Wang, S. Merzsch, M. A. M. Al-Suleiman, J. D. Wei, H.-H. Wehmann, A. Waag, W. Bergbauer et M. Strassburg, "Polarity and its influence on growth mechanism during MOVPE growth of GaN sub-micrometer rods", *Cryst. Growth Des.*, **11**, 1573 (2011).

[154] B. M. Imer, F. Wu, S. P. DenBaars et J. S. Speck, "Improved quality (11-20) a-plane GaN with sidewall lateral epitaxial overgrowth", *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 061908 (2006).

[155] J. E. Northrup, L. T. Romano et J. Neugebauer, "Surface energetics, pit formation, and chemical ordering in InGaN alloys", *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2319 (1999).

[156] C. G. Van de Walle et J. Neugebauer, "First-Principles Surface Phase Diagram for Hydrogen on GaN Surfaces ", *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 066103 (2002).

[157] K. Choi, M. Arita et Y. Arakawa, "Selective-area growth of thin GaN nanowires by MOCVD", *J. Cryst. Growth*, **357**, 58-61 (2012).

[158] N. Grandjean, J. Massies et M. Leroux, "Nitridation of sapphire. Effect on the optical properties of GaN epitaxial overlayers", *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2071 (1996).

[159] P. Vennégues and B. Beaumont, "Transmission electron microscopy study of the nitridation of the (0001) sapphire surface", *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4115 (1999).

[160] H.P.D. Schenk, P. Vennégues, O. Tottereau, T. Riemann et J. Christen, "Three-dimensionally nucleated growth of gallium nitride by low-pressure metalorganic vapour phase epitaxy", J. Cryst. Growth, **258**, 232-250 (2003).

[161] Y. Wang, X. L. Du,a_ Z. X. Mei, Z. Q. Zeng, M. J. Ying, H. T. Yuan, J. F. Jia et Q. K. Xue, "Cubic nitridation layers on sapphire substrate and their role in polarity selection of ZnO films", *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 051901 (2005).

[162] S. Haffouz, B. Beaumont et P. Gibart, "Effect of magnesium and silicon on the lateral overgrowth of GaN patterned substrates by metal organic vapor phase epitaxy", *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, **3**(8), (1998).

[163] S. F. Li, S. Fuendling, X. Wang, M. Erenburg, M. A. M. Al-Suleiman, J. D. Wei, W. Bergbauer, M. Strassburg, H.-H. Wehmann et A. Waag, "Selective area growth of GaN rod structures by MOVPE: Dependance on growth conditions", Phys. Status Solidi C, **7-8**, 2318-2320 (2011).

[164] B. Alloing, E. Beraudo, Y. Cordier, F. Semond, S. Sergent, O. Tottereau, P. Vennégues, S. Vézian et J. Zúñiga-Pérez, "Fabrication and growth of GaN–based micro and nanostructures", *Int. J. of Nanotech.*, **9,** 412-427 (2012).

[165] D.-S. Li, K. Yoshimura, Y. Suzuki, Y. Fukuda et S. Fuke, "Characteristics of the GaN Polar surface during an Etching Process in KOH Solution", *Phys. Stat. Solidi A*, **180**, 357 (2000).

[166] D.-S. Li, M. Sumiya, S. Fuke, D. Yang, D. Que, Y. Suzuki et Y. Fukuda, "Selective etching of GaN polar surface in potassium hydroxide solution studied by x-ray photoelectron spectroscopy", *J. Appl. Phys.*, **90**, 4219 (2001).

[167] David B. Williams et C. Barry Carter "Transmission electron microscopy: a textbook for materials science", (2009)

[168] Pierre Stadelmann , http://cimewww.epfl.ch/people/stadelmann/jemswebsite/jems.html (2004)

[169] http://temsamprep.in2p3.fr

[170] N. Grandjean, J. Massies, Y. Martinez, P. Vennéguès, M. Leroux et M. Laügt, "GaN epitaxial growth on sapphire (0001) : the role of the substrate nitridation", *J. Cryst. Growth*, **178**, 220–228 (1997).

[171] S. Yoshida, S. Misawa et S. Gonda, "Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates", *Appl. Phys. Lett.,* **42**, 427-429 (2009).

[172]S. Pezzagna, "Réalisation de structures GaN à polarité périodique en vue d'applications à l'optique non linéaire", Université de Nice - Sophia Antipolis, **Thèse de doctorat** (2005).

[173] M. Sumiya, M. Tanaka, K. Ohtsuka, S. Fuke, T. Ohnishi, I. Ohkubo, M. Yoshimoto, H. Koinuma et M. Kawasaki,"Analysis of the polar direction of GaN film growth by coaxial impact collision ion scattering spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 674 (1999).

[174] M. Sumiya, N. Ogusu, Y. Yotsuda, M. Itoh, S. Fuke, T. Nakamura, S. Mochizuki, T. Sano, S. Kamiyama, H. Amano et I. Akasaki, "Systematic analysis and control of low-temperature GaN buffer layers on sapphire substrates", *J. Appl. Phys.*, **93**, 1311, 15 (2003).

[175] M. Sumiya et S. Fuke, "Review of polarity determination and control in GaN", *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **9**, 1 (2004).

[176] J. L. Rouvière, M. Arlery, R. Niebuhr, K. H. Bachem et O. Briot, "Transmission electron microscopy characterization of GaN layers grown by MOCVD on sapphire", *Mat. Sci. Eng.*, **B43**, 161-166 (1997).

[177] J. L. Rouvière, M. Arlery, B. Daudin, G. Feuillet et O. Briot, "Transmission electron microscopy characterisation of GaN layers grown on (0001) sapphire", *Mat. Sci. Eng.*, **B50**, 61-71 (1997).

[178] F. A. Ponce, D. P. Bour, W. T. Young, M. Saunders et J. W. Steeds, "Determination of lattice polarity for growth of GaN bulk single crystals and epitaxial layers", *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 337 (1996).

[179] O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger et J. Hilsenbeck, "Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGaN/GaN heterostructures", *J. Appl. Phys.* **85**, 3222 (1999).

[180] R. Dimitrov, M. Murphy, J. Smart, W. Schaff, J. R. Shealy, L. F. Eastman, O. Ambacher, and M. Stutzmann, " Two-dimensional electron gases in Ga-face and N-face AlGaN/GaN heterostructures grown by plasma-induced molecular beam epitaxy and metalorganic chemical vapor deposition on sapphire", *J. Appl. Phys.*, **87**, 3375 (2000).

[181] S. Keller, N. A. Fichtenbaum, F. Wu, D. Brown, A. Rosales, S. P. DenBaars, J. S. Speck et U. K. Mishra, "Influence of the substrate misorientation on the properties of N-polar GaN films grown by metal organic chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys.*, **102**, 083546 (2007).

[182] S. Haffouz, H. Lahrèche, P. Vennéguès, P. De Mierry, B. Beaumont, F. Omnès et P. Gibart, "The effect of the Si/N treatment of a nitridated sapphire surface on the growth mode of GaN in low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy", *Appl. Phys., Lett.* **73**, 1278 (1998).

[183] D. Cherns, L. Meshi, I. Griffiths I, S. Khongphetsak, S. V. Novikov, N. Farley, R. P. Campion et C. T. Foxon, "Defect reduction in GaN/(0001) sapphire films grown by molecular beam epitaxy using nanocolumn intermediate layers", *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 121902 (2008).

[184] P. Vennégues, B. Beaumont, V. Bousquet, M. Vaille et P. Gibart, "Reduction mechanisms for defect densities in GaN using one-or two-step epitaxial lateral overgrowth methods", *J. Appl. Phys.*, **87**, 4175 (2000).

[185] D. Hull and D. J. Bacon, "Introduction to Dislocations", 4th ed., Butterworth–Heineman, Oxford (2001).

[186] T. Gühne, Z. Bougrioua, P. Vennégues, M. Leroux et M. Albrecht, "Cathodoluminescence spectroscopy of epitaxial-lateral-overgrown nonpolar (11-20) and semipolar (11-22) GaN in relation to microstructural characterization", *J. Appl. Phys.*, **101**, 113101 (2007).

[187] T. Ogino et M. Aoki, "Mechanism of Yellow Luminescence in GaN", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 2395 (1980)

[188] J. Neugebauer et C. G. Van de Walle, "Atomic geometry and electronic structure of native defects in GaN", *Phys. Rev. B.*, **50**, 8067 (1994).

[189] M. A. Reshchikov et H. Morcoç, "Luminescence properties of defects in GaN", *J. Appl. Phys.*, **97**, 061301 (2005).

[190] J. Jayapalan, B. J. Skromme, R. P. Vaudo et V. M. Phanse, "Optical spectroscopy of Si-related donor and acceptor levels in Si-doped GaN grown by hydride vapor phase epitaxy", *Appl. Phys. Lett.,* **73**, 1188 (1998).

[191] D. Da-Chao, Z. Jin-Cheng, O. Xin-Xiu, W. Hao, C. Ke, X. Jun-Shuai, X. Sheng-Rui et H. Yue, "Investigation of yellow luminescence intensity of N-polar unintentionally doped GaN", *Chin. Phys. B*, **20**, 037805 (2011).

[192] E. Robin (Laboratoire d'Etude des Matériaux par Microscopie Avancée, CEA/INAC/SPMM, Grenoble) dans le cadre d'un Séminaire sur la Microscopie Electronique en Transmission intitulé : "Analyse par spectroscopie dispersive en énergie des rayons X ", Université de Nice Sophia Antipolis, LPMC, (14/06/2013).

[193] X. Zhang, P. Kung, A. Saxler, D. Walker, T. C. Wang and M. Razeghi, "Growth of AlxGa1−x N:Ge on sapphire and silicon substrates", *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1745 (1995).

[194] Y. T. Rebane, Y. G. Shreter, and M. Albrecht, "Stacking faults as quantum wells for excitons in wurtzite GaN", *Phys. Stat. Solidi A*, **164**, 141 (1997).

[195] G. Salviati, C. Zanotti-Fregonara, M Albrecht et al.1997 *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **157**, 199 (1997).

[196] R. Liu, A. Bell, F. A. Ponce, C. Q. Chen, J. W. Yang et M. A. Khan, "Luminescence from stacking faults in gallium nitride", *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 021908 (2005).

[197] T. Gühne, Z. Bougrioua, S. Laügt, M. Nemoz, P. Vennégues, B. Vinter et M. Leroux, "Band-edge photoluminescence and reflectivity of nonpolar (11-20) and semipolar (11-22) GaN formed by epitaxial lateral overgrowth on sapphire", *Phys. Rev. B*, **77**, 075308 (2008).

[198] S. Chang, N. B. Rex, R. K. Chang, G. Chong et L. J. Guido, "Stimulated emission and lasing in whispering-gallery mods of GaN microdisck cavities", *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 166–168 (1999).

[199] A. C. Tamboli, E. D. Haberer, R. Sharma, K. H. Lee, S. Nakamura et E. L. Hu, "Room-temperature continuous-wave lasing in GaN/InGaN microdisks", *Nat. Photonics*, **1**, 61–64 (2007).

[200] D. Simeonov, E. Feltin, A. Altoukhov, A. Castiglia, J. F. Carlin, R. Butté et N. Grandjean, "High quality nitride based microdisks obtained via selective wet etching of AlInN sacrificial layers", *Appl. Phys. Lett.,* **92**, 171102 (2008).

[201] M. Mexis, S. Sergent, T. Guillet, C. Brimont, T. Bretagnon, B. Gil, F. Semond, M. Leroux, D. Néel, S. David, X. Chécoury et P. Boucaud, "High quality factor nitride-based optical cavities: microdisks with embedded GaN/Al(Ga)N quantum dots", *Opt. Lett.*, **36**, 2203–2205 (2011).

[202] T. Nobis, E. M. Kaidashev, A. Rahm, M. Lorenz et M. Grundmann, "Whispering Gallery Modes in Nanosized Dielectric Resonators with Hexagonal Cross Section", *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 103903 (2004).

[203] J. Wiersig, "Hexagonal dielectric resonators and microcrystal lasers", *Phys. Rev. A*, **67**, 023807 (2003).

[204] S. Pezzagna, J. Brault, M. Leroux, J. Massies et M. de Micheli, "Refractive indices and elasto-optic coefficients of GaN studied by optical waveguiding", *J. Appl. Phys.*, **103**, 123112 (2008).

[205] A. Trichet, F. Medard, J. Zuniga-Perez, B. Alloing et M. Richard, "From strong to weak coupling regime in a single GaN microwire up to room temperature", *New J. Phys.*, **14**, 073004 (2012).

[206] L. Yang, J. Motohisa, T. Fukui, L. X. Jia, L. Zhang, M. M. Geng, P. Chen et Y. L. Liu, "Fabry-Pérot microcavity modes observed in the micro-photoluminescence spectra of the single nanowire with InGaAs/GaAs heterostructure", *Optics Express*, **17**, 9338 (2009).

[207] C. Hums, T. Finger, T. Hempel, J. Christen, A. Dadgar, A. Hoffmann et A. Krost, "Fabry-Perot effects in InGaN/GaN heterostructures on Si-substrate", *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 033113 (2007).

[208] C. P. Dietrich, M. Lange, C. Sturm, R. Schmidt-Grund et M. Grundmann, "One- and two-dimensional cavity modes in ZnO microwires", *New J. Phys.*, **13**, 103201 (2011).

[209] L. Xun, H. Dong, W. Xie, Z. An, X. Shen, and Z. Chen, "Quasi-whispering gallery modes of exciton-polaritons in a ZnO microrod", *Optics Express*, **18**, 15371-15376 (2010).

[210] C. Czekalla, T. Nobis, A. Rahm, B. Q. Cao, J. Zuniga-Perez, C. Sturm, R. Schmidt-Grund, M. Lorenz, and M. Grundmann, "Whispering-gallery modes in zinc oxide micro- and nanowires", *Phys. Stat. Sol.*, B **247**, 1282-1293 (2010).

[211] E. F. Schubert, "Light-emitting diodes" (Cambridge University Press) **9**, (2003).

[212] S. Christopoulos, G. Baldasarri Höger von Högersthal, A. J. D. Grundy, P. G. Lagoudakis, A. V. Kavokin, J. J. Baumberg, G. Christmann, R. Butté, E. Feltin, J. F. Carlin et N. Grandjean, "Room-temperature polariton lasing in semiconductor microcavities", *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 126405 (2007).

[213] G. Christmann, R. Butté, E. Feltin, J. F. Carlin et N. Grandjean, "Room-temperature polariton lasing in a GaN/AlGaN multiple quantum well microcavity", *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 051102 (2008).

[214] M. J. Bergmann, U. Ozgur, H. C. Casey Jr, H. O. Everitt et J. F. Muth, "Ordinary and extraordinary refractive indices for $Al_xGa_{1-x}N$ epitaxial layers", *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 67-69 (1999).

[215] S. Ghosh, P. Waltereit, O. Brandt, H. T. Grahn et K. H. Ploog, "Polarization-dependent spectroscopic study of M-plane GaN on y-$LiAlO_2$", *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 413-415 (2002).

[216] A. Billeb, W. Grieshaber, D. Stocker, E. F. Schubert et R. F. Karlicek Jr., "Microcavity effects in GaN epitaxial films and in Ag/GaN/sapphire structures", *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2790-2792 (1997)

[217] N. Antoine-Vincent, F. Natali, M. Mihailovic, A. Vasson, J. Leymarie, P. Disseix, D. Byrne, F. Semond et J. Massies, "Determination of the refractive indices of AlN, GaN and AlxGa1-xN grown on (111)Si substrates", *J. Appl. Phys.*, **93**, 5222-5226 (2003).

[218] Ü. Ozgür, G. Webb-Wood, H. O. Everitt, F. Yun et H. Morkoç, "Systematic measurement of AlxGa1-xN refractive indices", *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 4103-4105 (2001).

[219] S. Luryi et E. Suhir, "New approach to the high quality epitaxial growth of lattice-mismatched materials", *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 140 (1986).

[220] S. F. Li, S. Fuendling, X. Wang, M. Erenburg, M. A. M. Al-Suleiman, J. D. Wei, W. Bergbauer, M. Strassburg, H.-H. Wehmann et A. Waag, "Selective area growth of GaN rod structures by MOVPE: Dependance on growth conditions", *Phys. Status Solidi C*, **7-8**, 2318-2320 (2011).