



HAL
open science

Nanofils de semiconducteurs à grande énergie de bande interdite pour des applications optoélectroniques

Gwenolé Jacopin

► **To cite this version:**

Gwenolé Jacopin. Nanofils de semiconducteurs à grande énergie de bande interdite pour des applications optoélectroniques. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112181 . tel-00746091

HAL Id: tel-00746091

<https://theses.hal.science/tel-00746091>

Submitted on 27 Oct 2012

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

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

UNIVERSITÉ PARIS-SUD
ÉCOLE DOCTORALE STITS
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THÈSE

présentée par

Gwenolé JACOPIN

pour obtenir le titre de

Docteur en Sciences

de l'Université Paris-Sud

Spécialité : Physique

Nanofils de semiconducteurs à grande énergie de bande interdite pour des applications optoélectroniques

Thèse soutenue le 26 septembre 2012 à l'Institut d'Électronique
Fondamentale

Membres du jury :

Guillaume CASSABOIS	<i>Rapporteur</i>
Benoît DEVEAUD-PLÉDRAN	<i>Examineur</i>
Bruno GAYRAL	<i>Rapporteur</i>
François JULIEN	<i>Directeur</i>
Odile STÉPHAN	<i>Présidente du Jury</i>
Maria TCHERNYCHEVA	<i>Co-directrice</i>
Jesús ZÚÑIGA-PÉREZ	<i>Examineur</i>

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut d'Electronique Fondamentale de l'Université Paris-Sud. Je remercie les directeurs successifs du laboratoire, Jean-Michel Lourtioz, Claude Chappert et André de Lustrac, de m'y avoir accueilli.

Je remercie Odile Stéphan d'avoir accepté de présider mon jury de soutenance. J'ai également beaucoup apprécié le travail effectué par Bruno Gayral et Guillaume Cassabois, rapporteurs de ce manuscrit ainsi que leurs remarques toujours très pertinentes. Je suis reconnaissant envers Benoît Deveaud-Plédran et Jesús Zúñiga-Pérez d'avoir participé à mon jury de thèse en tant qu'examineurs.

Je souhaite exprimer ici ma gratitude à ma directrice de thèse, Maria Tchernycheva. On peut difficilement rêver meilleur encadrement. Merci d'avoir su répondre à mes questions, d'avoir su me montrer la direction à suivre et de m'avoir toujours fait confiance. Ces trois années en sa compagnie ont été passionnantes scientifiquement et très agréables d'un point de vue humain.

Merci à Francois Julien qui m'a permis de profiter de sa grande expérience et de ses précieux conseils et qui m'a également donné envie de continuer dans le monde de la recherche grâce à son enthousiasme communicatif. Merci également pour sa bonne humeur et ses contrepètries.

Je tiens tout particulièrement à remercier Lorenzo Rigutti. Même si son encadrement n'est pas officiellement reconnu, il a pourtant été la condition *sine qua none* de la réussite de cette thèse à travers ses compétences et sa grande disponibilité. Merci également à Andrés, mon binôme de thèse, pour tous les échantillons de compèt' que tu as fabriqués pendant ta thèse. Heureusement aussi que tu étais là aussi pour tenir bon pendant ces *bad winters* avec ces nanofils parfois capricieux. J'en profite pour souhaiter ici bon courage à Pierre qui prend la relève et qui pose toujours les bonnes questions.

Je tiens à remercier Salam pour toutes nos discussions scientifiques ou non ainsi que pour son rôle central dans l'organisation des soirées Photis. Merci à l'ensemble de l'équipe ex-Photis, pour son excellente atmosphère de travail, qui me donnait envie tous les matins de venir au laboratoire. Je pourrais facilement leur dédier dix pages tant ces trois années ont été riches en anecdotes sympathiques, mais je me contenterai de tous les remercier chaleureusement pour l'excellente ambiance qu'ils ont contribué à créer au sein du laboratoire.

Mon travail de thèse a fait l'objet de nombreuses collaborations avec des laboratoires externes. Je remercie également toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance de collaborer. Tout d'abord, Jean-Christophe Harmand, Ludovic Largeau, Frank Glas et Elisabeth Galopin du LPN pour la croissance et la caractérisation d'échantillons de première qualité que j'ai eu la chance d'étudier pendant ma thèse. Ensuite, les groupes impliqués dans la croissance de Grenoble, notamment Rudeesun Songmuang, Joël Eymery et Christophe Durand pour leurs nanofils qui ouvrent des perspectives prometteuses. J'ai également bénéficié de nombreux

échantillons en provenance de différents pays. Je tiens en particulier à remercier Martin Eickhoff de l'université de Giessen pour ses échantillons aux propriétés optiques extraordinaires ainsi que pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire.

Merci aux amis et connaissances d'Antony et de Cachan avec qui j'ai pu avoir une vie sociale bien remplie malgré la thèse. Ils ont toujours su rivaliser d'ingéniosité pour me sortir de mes livres pendant la période de rédaction.

Je remercie mes parents, ma soeur et mon frère et toute ma famille pour m'avoir soutenu et encouragé non seulement pendant ma thèse mais aussi depuis le début de mes études de Physique. Pour terminer, je voudrais remercier Tiphaine pour ses encouragements, ses nombreuses relectures et corrections rigoureuses du manuscrit, sa patience et son amour.

Table des matières

Liste des abréviations	vii
Introduction	1
I Nanofils de semiconducteurs à grande bande interdite	5
1 Nanofils de nitrures d'éléments III et de ZnO	7
1.1 Présentation des nitrures d'éléments III et du ZnO	7
1.1.1 Propriétés structurales	7
1.1.2 Polarisation	10
1.1.3 Propriétés optoélectroniques	12
1.1.4 Excitons dans le GaN et le ZnO	15
1.2 Les nanofils	19
1.2.1 Croissance	20
1.2.2 Propriétés	22
1.2.3 Applications	25
II Propriétés optiques des nanofils	33
2 Contrainte dans les nanofils cœur-coquille GaN/AlGaN	35
2.1 Modélisation de la contrainte dans le cas d'un nanofil cœur-coquille GaN/AlGaN	36
2.1.1 Modélisation de la contrainte	36
2.1.2 Estimation de la contrainte	36
2.1.3 Influence de la contrainte sur la structure de bande	38
2.2 Photoluminescence des nanofils cœur-coquille GaN/AlN	42
2.2.1 Structure des échantillons	42
2.2.2 Propriétés optiques des nanofils cœur-coquille	43
2.2.3 Corrélation entre propriétés structurales et optiques	45
2.3 Polarisation des nanofils cœur-coquille GaN/AlGaN	48
2.3.1 Structure des échantillons	49
2.3.2 Photoluminescence des nanofils GaN/AlGaN	51
2.4 Conclusions	55
3 Confinement dans les disques quantiques dans les nanofils	57
3.1 Photoluminescence des nanofils contenant des disques uniques	58
3.1.1 Structure des échantillons	58

3.1.2	Caractérisation par microscopie électronique en transmission	59
3.1.3	Photoluminescence des nanofils à disque unique	60
3.1.4	Comparaison avec les simulations	65
3.1.5	Influence de la polarité sur les énergies de transitions interbandes	69
3.2	Photoluminescence des nanofils contenant des multi-disques quantiques	70
3.2.1	Simulation de la contrainte dans le cas d'un nanofil à hétérostructure axiale	71
3.2.2	Caractéristiques structurales	74
3.2.3	Propriétés de photoluminescence	75
3.2.4	Comparaison avec les simulations	78
3.3	Propriétés optiques des nanofils wurtzite GaN contenant des inclusions cubiques	82
3.3.1	Polytypisme	82
3.3.2	Structure des échantillons	87
3.3.3	Propriétés optiques des disques quantiques wurtzite/blende de zinc	88
3.3.4	Modélisation	91
3.4	Conclusions	93
4	Polarisation de la photoluminescence des nanofils	95
4.1	Phénomènes en compétition	95
4.1.1	Contraste diélectrique	96
4.1.2	Symétrie du cristal	96
4.2	Polarisation dans les nanofils ZnO	98
4.2.1	Croissance des nanofils	98
4.2.2	Propriétés optiques des ensembles	99
4.2.3	Propriétés optiques des nanofils uniques	104
4.3	Polarisation dans les nanofils GaN/AlGaN	107
4.3.1	Propriétés de polarisation à 4 K	108
4.3.2	Influence de la puissance et de la température	110
4.4	Conclusions	112
III	Dispositifs à base de nanofils	113
5	Photodétecteurs à matrice de nanofils	115
5.1	Gain photoconducteur	116
5.1.1	Modèle du gain photoconducteur	116
5.1.2	Résultats des simulations	121
5.2	Photoconducteurs à base de nanofils de ZnO	122
5.2.1	Étapes technologiques	122
5.2.2	Caractéristiques du photodétecteur	124

5.3	Détecteurs GaN p-n	126
5.3.1	Etapas technologiques	127
5.3.2	Caractérisations optoélectroniques	127
5.4	Défectivité des photodétecteurs	135
5.5	Conclusions	138
6	Transport dans les nanofils uniques à hétérostructure axiale	139
6.1	Croissance et caractérisations des nanofils	140
6.1.1	Structure des échantillons	140
6.1.2	Photoluminescence	141
6.2	Etude du transport	143
6.2.1	Influence des conditions environnementales	145
6.2.2	Transport à basse température	146
6.3	Absorption dans les disques quantiques	149
6.3.1	Caractéristiques courant-tension sous illumination	150
6.3.2	Spectroscopie de photocourant	153
6.4	Conclusions	158
7	Nanofils GaN/InGaN réalisés par EPVOM	161
7.1	Croissance et caractérisations	161
7.2	Photoluminescence	165
7.2.1	Photoluminescence de l'échantillon n-i-n	165
7.2.2	Photoluminescence de l'échantillon n-InGaN-n	167
7.2.3	Photoluminescence de l'échantillon n-InGaN-p	169
7.3	Spectroscopie de photocourant	170
7.3.1	Caractéristiques courant-tension	170
7.3.2	Spectroscopie de photocourant des échantillons n-i-n et n-InGaN-n	172
7.3.3	Réponse temporelle	172
7.3.4	Cartographie de photocourant	174
7.3.5	Spectroscopie de photocourant de l'échantillon n-InGaN-p	175
7.4	Electroluminescence	177
7.4.1	Electroluminescence à température ambiante	177
7.4.2	Nano-cathodoluminescence	178
7.4.3	Dépendance de l'électroluminescence au courant d'injection	179
7.4.4	Dépendance à la température	180
7.4.5	Modélisation	181
7.5	Conclusions	184
	Conclusion générale	185

A Règles de sélection en phase wurtzite	189
A.1 Modèle de Kane pour les semiconducteurs wurtzite	190
A.2 Dédution des éléments interbandes	191
B Dispositifs expérimentaux	193
B.1 Banc expérimental de micro-photoluminescence	193
B.2 Banc expérimental de spectroscopie de photocourant	194
B.3 Banc expérimental de cartographie de photocourant	195
C Confinement dans un nanofil binaire	197
C.1 Confinement quantique	197
C.2 Influence de la self-énergie	198
C.3 Couplage excitonique et self-énergie	199
D Fonctionnement du logiciel Nextnano3	203
E Liste des publications	205
Bibliographie	209

Liste des abréviations

CBED	<i>convergent beam electron diffraction</i>
DAP	<i>donor-acceptor pair</i>
EDX	<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
EJM	épitaxie par jets moléculaires
EPVH	épitaxie en phase vapeur à base d'halogénures
EPVOM	épitaxie en phase vapeur aux organométalliques
EQE	efficacité quantique externe
FIB	<i>focused ion beam</i>
FX	<i>free exciton</i>
HH	<i>heavy hole</i>
HSQ	hydrogène silsesquioxane
IQE	<i>internal quantum efficiency</i>
ITO	<i>indium tin oxide</i>
LED	<i>light emitting diode</i>
LH	<i>light hole</i>
LO	longitudinale optique
MC	monocouche
MEB	microscope électronique à balayage
NDR	<i>negative differential resistance</i>
NF	nanofil
OBIC	<i>optically beam induced current</i>
PL	photoluminescence
RIE	<i>reactive ion etching</i>
SIMS	<i>secondary ion mass spectrometry</i>
SO	<i>split-off</i>
STEM	<i>scanning transmission electron microscopy</i>
TEM	<i>transmission electronic microscopy</i>

TES *two-electron satellite*

UV ultraviolet

WZ wurtzite

ZB *zinc blende*

ZCE zone de charge d'espace

Introduction

Les semiconducteurs de nitrure d'éléments III ont été synthétisés pour la première fois en 1932 sous forme polycristalline [1]. Dès 1969, la croissance de GaN épitaxié en couches minces a été démontrée [2]. Cependant, l'intérêt pour ces matériaux n'a connu un essor considérable qu'à partir de 1989 quand l'équipe d'Isamu Akasaki a réussi à doper efficacement p le GaN [3]. Dès lors, cette famille de matériaux s'est développée de manière très rapide, aboutissant à la commercialisation des premières diodes électroluminescentes (LEDs pour *light emitting diode*) bleues en 1993 et de diodes laser bleues en 1995 par l'entreprise Nichia sous l'impulsion de Shuji Nakamura [4]. Les nitrures sont aujourd'hui au cœur de la technologie des LEDs blanches dont l'efficacité peut atteindre 254 lm/W à l'heure actuelle [5].

L'intérêt particulier des nitrures d'éléments III pour l'optoélectronique réside dans l'accordabilité de leur bande interdite qui permet de couvrir une large bande spectrale allant du proche infrarouge (0.7 eV pour l'InN) jusqu'à l'ultraviolet (UV) lointain (6.2 eV pour l'AlN). De plus, les nitrures d'éléments III, et en particulier le GaN, possèdent des propriétés photoniques remarquables. Ainsi, l'énergie de liaison de l'exciton dans le GaN (26 meV) permet d'observer des recombinaisons excitoniques jusqu'à température ambiante. En outre, l'émission de boîtes quantiques Stranski-Krastanov GaN/AlN montre une bonne stabilité thermique, ce qui a conduit à la réalisation de sources de photons uniques fonctionnant jusqu'à 200 K [6]. La forte discontinuité en bande de conduction (1.75 eV pour le système GaN/AlN [7]) et la grande énergie du phonon optique longitudinale (92 meV) en font des matériaux de choix pour les applications intersousbandes aussi bien dans le proche infrarouge [8] que dans le domaine THz [9]. Enfin, l'alliage AlGaIn rend possible la réalisation de photodétecteurs UV efficaces et insensibles à la lumière visible [10].

Si l'histoire récente des couches minces de nitrures d'éléments III est pavée de succès, il n'en demeure pas moins qu'aussi bien l'industrie que les chercheurs se heurtent à un certain nombre de difficultés. Tout d'abord, il n'existe pas de substrat adapté en maille peu onéreux pour la croissance de nitrures d'éléments III. De plus, il existe un fort désaccord de maille entre les différents nitrures d'éléments III binaires (GaN, InN et AlN). Il s'ensuit que les couches minces souffrent d'une grande densité de dislocations (10^8 à 10^{10} cm⁻²) qui peuvent agir comme des défauts non radiatifs et dégrader le rendement de luminescence. Les hétérostructures de nitrures épitaxiées dans la direction polaire sont également le siège d'un fort champ interne. Les nanofils (NFs), c'est-à-dire les nanostructures dont le diamètre est de quelques dizaines de nanomètres et qui ont un rapport d'aspect élevé, constituent potentiellement une solution élégante à ces verrous technologiques.

L'étude des NFs de semiconducteurs a été initiée il y a environ une vingtaine d'années. Grâce aux progrès des techniques de croissance, il est devenu possible de fabriquer par une approche ascendante des NFs ayant un diamètre nanométrique. De nombreuses briques de

base pour de futurs circuits électroniques et photoniques telles que les nano-transistors, nano-lasers, nano-LEDs et nano-détecteurs ont été démontrées [11, 12, 13]. Les NFs de nitrures d'éléments III et de ZnO apportent des solutions originales pour dépasser les limites actuelles des couches minces. Ainsi, le faible diamètre des NFs permet d'accommoder élastiquement la contrainte, ce qui rend possible la croissance de NFs exempts de dislocations sur des substrats peu onéreux tels que le silicium. De plus, la relaxation de la contrainte par les surfaces libres autorise la croissance d'hétérostructures axiales de matériaux désaccordés en maille sans création de défauts structuraux. En outre, la réalisation de structures cœur-coquille rend simultanément possible l'augmentation de la surface active des composants tels que les LEDs et l'élimination du champ interne. Ces atouts ouvrent la voie pour améliorer l'efficacité des LEDs actuelles. Concernant la photodétection, outre le substrat de croissance peu onéreux, les dispositifs à base de NFs peuvent tirer avantage de leur capacité à piéger les photons et de leur fort rapport surface sur volume, ce dernier permettant d'exalter le gain photoconducteur.

Qui plus est, ces nano-objets sont remarquablement adaptés à l'étude des propriétés fondamentales à l'échelle du nanomètre. Leur diamètre nanométrique leur confère des propriétés optiques et électriques uniques. Les boîtes quantiques insérées dans des NFs sont des systèmes modèles pour une étude du confinement puisqu'elles ont une structure cristalline parfaite et n'ont pas de couche de mouillage. De plus, il est facile d'isoler une boîte unique par simple dispersion des NFs. Le NF peut servir également d'accès électrique à la boîte, ce qui peut être exploité pour les applications à la cryptographie quantique. On peut ainsi envisager réaliser des sources de photons uniques contrôlées électriquement.

Bien que les NFs de nitrures d'éléments III et de ZnO aient déjà prouvé leur potentiel pour certaines applications, de nombreuses questions fondamentales restent encore ouvertes. Par exemple, la géométrie des NFs donne des degrés de liberté supplémentaires pour la fabrication de dispositifs innovants qu'il convient d'étudier de façon plus précise (cœur-coquille, hétérostructures axiales/radiales, ingénierie de contrainte, nanocône/NF, ...). Dans ce contexte, mon travail de thèse est centré sur l'étude des propriétés optiques, électriques et optoélectroniques fondamentales des NFs de nitrures d'éléments III et de ZnO dans le but de réaliser des dispositifs optoélectroniques innovants. Il se compose de trois parties.

Dans la première partie, je rappellerai les propriétés générales liées aux nitrures d'éléments III et au ZnO ainsi que les propriétés remarquables et spécifiques des NFs.

Le **chapitre 1** concernera la description des principales caractéristiques des matériaux utilisés et les propriétés et applications des NFs de semiconducteurs à large bande interdite.

Dans la deuxième partie, je discuterai les propriétés optiques des NFs de ZnO et des NFs hétérostructurés GaN/AlGaIn.

Dans le **chapitre 2**, je présenterai l'effet sur les propriétés optiques de la contrainte exercée par une coquille d'AlGaIn sur un cœur GaN. Je détaillerai en particulier le croisement des excitons X_A et X_C induit par la contrainte et ses implications sur les propriétés de polarisation des NFs.

Le **chapitre 3** concernera l'effet du confinement quantique dans des NFs de GaN contenant des disques quantiques. La confrontation de l'expérience avec les résultats de simulation du confinement quantique permettra de mettre en évidence des effets originaux propres à ce type d'hétérostructures.

Dans le **chapitre 4**, je présenterai les propriétés de polarisation de la photoluminescence des NFs de ZnO et des NFs de GaN contenant des multi-disques quantiques GaN/AlGaN. J'analyserai en particulier la compétition entre l'effet du contraste diélectrique et l'effet de la symétrie du cristal massif sur la polarisation de l'émission optique de ces NFs.

Dans la troisième et dernière partie, je m'intéresserai à la démonstration et la caractérisation de nano-dispositifs à base de NFs de semiconducteurs à large bande interdite, tirant profit des propriétés exceptionnelles de ces nano-objets.

Le **chapitre 5** sera focalisé sur l'étude des photodétecteurs à ensembles de NFs. Je montrerai notamment que la courbure de bande latérale induite par les défauts de surface peut conduire à des gains photoconducteurs élevés, même dans le cas des photodétecteurs GaN p-n.

Le **chapitre 6** correspondra à l'étude des propriétés de transport des NFs uniques GaN contenant des hétérostructures axiales GaN/AlN. J'expliquerai le rôle de la coquille sur les propriétés de transport. Entre autres, j'illustrerai la démonstration du transport tunnel cohérent par l'observation d'une résistance différentielle reproductible à basse température et jusqu'à 220 K.

Le **chapitre 7** présentera l'étude de NFs cœur-coquille InGaN/GaN réalisés par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM) pour les applications aux photodétecteurs et aux LEDs dans le visible. Je décrirai notamment le fonctionnement d'une LED à NF unique en mettant en évidence deux canaux différents de recombinaison radiative.

Première partie

Nanofils de semiconducteurs à grande
bande interdite

Nanofils de nitrures d'éléments III et de ZnO

Sommaire

1.1	Présentation des nitrures d'éléments III et du ZnO	7
1.1.1	Propriétés structurales	7
1.1.2	Polarisation	10
1.1.3	Propriétés optoélectroniques	12
1.1.4	Excitons dans le GaN et le ZnO	15
1.2	Les nanofils	19
1.2.1	Croissance	20
1.2.2	Propriétés	22
1.2.3	Applications	25

L'ensemble du travail de recherche présenté dans cet écrit a été réalisé à partir de NFs de nitrures d'éléments III et de ZnO. Les nanostructures semiconductrices utilisées dans la thèse sont donc introduites dans ce chapitre composé de deux parties.

Dans un premier temps, dans la mesure où les nitrures d'éléments III et le ZnO ont des propriétés particulières comparées à d'autres semiconducteurs classiques (tels que les arséniures d'éléments III par exemple), je vais détailler les propriétés de ces semiconducteurs à large bande interdite. Après avoir introduit la polarisation de ces matériaux, je présente leurs principales propriétés optoélectroniques ainsi que les différents types d'excitons dans le GaN et le ZnO.

Dans un deuxième temps, je rappelle la structure spécifique des NFs ainsi que l'utilisation qui peut en être faite. J'explique succinctement la croissance de ces nanostructures par les méthodes d'épitaxie par jets moléculaires (EJM), d'épitaxie en phase vapeur d'organo-métallique et d'épitaxie en phase vapeur à base d'halogénures (EPVH). Je décris ensuite les propriétés uniques liées à la géométrie spécifique des NFs. Finalement, je présente les applications possibles en optoélectronique des NFs à large bande interdite.

1.1 Présentation des nitrures d'éléments III et du ZnO

1.1.1 Propriétés structurales

Les nitrures d'éléments III et le ZnO existent sous deux formes cristallines : la structure wurtzite (WZ) (phase hexagonale) [14] et la structure blende de zinc (ZB) (phase cubique)

[15, 16]. De ces deux structures, la structure wurtzite est la plus favorable énergétiquement et c'est donc la plus stable thermodynamiquement. La majeure partie des échantillons étudiés dans ce manuscrit étant cristallisés sous phase hexagonale, nous nous concentrerons sur la présentation des propriétés de celle-ci. Cependant, un échantillon étudié dans le chapitre 3 présente des sections de GaN en phase cubique. Par conséquent, je présente aussi succinctement les propriétés structurales du GaN crû sous cette phase à la fin de cette section.

Structure cristallographique

La structure WZ se distingue de la structure ZB uniquement par la séquence d'empilements aux troisièmes voisins. Les plans hexagonaux s'empilent suivant la séquence ABCABC selon [111] en phase cubique et suivant la séquence ABAB selon [0001] en phase hexagonale.

La structure ZB appartient au groupe d'espace $F\bar{4}3m$ dans la notation de Hermann-Mauguin (ou Td dans la notation de Schoenflies). Cela correspond à deux sous-réseaux cubiques à faces centrées formés respectivement des atomes de la colonne III et V décalés l'un de l'autre du quart d'une diagonale du cube. Le paramètre de maille a correspond à la longueur d'une arête du cube. Dans le cas du GaN, les plans hexagonaux de Ga (ou N) s'empilent suivant la séquence ABCABC selon [111] comme illustré sur la figure 1.1 a).

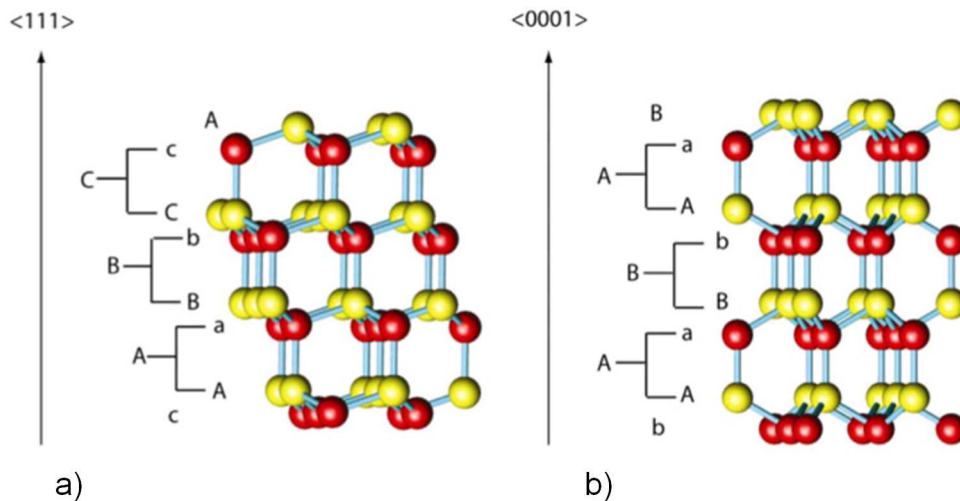


FIGURE 1.1 – Structures atomiques a) pour la structure ZB et b) pour la structure WZ. Les deux conventions de notation sont utilisées pour la séquence d'empilement : l'empilement des monocouches (AaBb..) et de bicouches (AB...). Les couleurs montrent deux types d'atomes différents. Figures issues de la référence [17].

La structure WZ appartient au groupe d'espace $P6_3mc$ dans la notation de Hermann-Mauguin (ou C_{6v}^4 dans la notation de Schoenflies) et correspond à deux sous-réseaux hexagonaux compacts composés d'atomes de chacune des deux colonnes (III-V ou II-VI) décalés de $3/8c$ dans le cas de la structure idéale, c et a étant les paramètres de maille. Dans les structures réelles, la valeur du décalage donne une indication de l'écart par rapport à la structure

WZ idéale. Les sous-réseaux forment un empilement de type ABAB selon l'axe $[0001]$ aussi appelé axe \vec{c} de la structure WZ comme illustré sur la figure 1.1 b).

Les valeurs des paramètres de maille du ZnO, GaN et AlN sont données dans le tableau 1.1 pour les structures WZ et ZB.

Les deux phases diffèrent très peu énergétiquement car, pour chaque atome, le voisinage est identique jusqu'aux deuxièmes voisins. Par exemple, la différence d'énergie requise lors de la formation des liaisons dans la maille, calculée dans la référence [18], est de $\Delta E = -9.88$ meV/atome pour le GaN et $\Delta E = -18.41$ meV/atome pour l'AlN, en faveur de la structure WZ. Il est malgré tout possible de faire croître ces matériaux en structure ZB si le substrat utilisé présente lui aussi cette structure, dans des conditions de croissance bien spécifiques [15, 16]. Cependant, la structure WZ étant plus stable thermodynamiquement, de nombreuses inclusions hexagonales vont se former au cours de la croissance dégradant ainsi la qualité des couches en phase cubique. De même, la phase cubique peut également apparaître dans une couche épitaxiale hexagonale si le cristal présente par exemple des défauts d'empilement [19]. La présence de plusieurs phases au sein d'un même matériau (polytypisme) est observée dans les structures en NFs de semiconducteurs III-V classiques. En effet, la présence de surfaces libres et de liaisons pendantes change la différence énergétique entre les deux phases [17].

	Paramètre	GaN	AlN	InN	ZnO
WZ	a	3.189 Å	3.112 Å	3.545 Å	3.249 Å
	c	5.185 Å	4.982 Å	5.703 Å	5.206 Å
	c/a	1.626	1.601	1.608	1.602
	u/c	0.377	0.382	0.375	0.382
ZB	a	4.5 Å	4.38 Å	4.98 Å	4.47 Å

Tableau 1.1 – Paramètres de maille des nitrures d'éléments III et de ZnO cristallisés dans la structure WZ et ZB [20, 16, 21].

Polarité

Une des caractéristiques principales de la structure WZ est qu'elle ne possède pas de centre d'inversion. Les directions $[0001]$ et $[000\bar{1}]$ ne sont donc pas équivalentes. On distingue deux polarités différentes selon l'orientation des liaisons III-N. Si la liaison métal-azote pointe vers la surface, la surface est de polarité métal sinon elle est de polarité azote. La figure 1.2 montre ces deux situations.

La nature de la polarité influence la morphologie de surface et la stabilité de la structure. Il a été démontré que les couches minces de GaN de polarité N sont plus réactives et peuvent être attaquées chimiquement contrairement aux couches de GaN de polarité Ga [22, 23, 24, 25]. La polarité obtenue pour la croissance de structures en couches minces dépend du substrat utilisé, de la composition et des conditions de croissance de la couche tampon [26, 27]. L'orientation

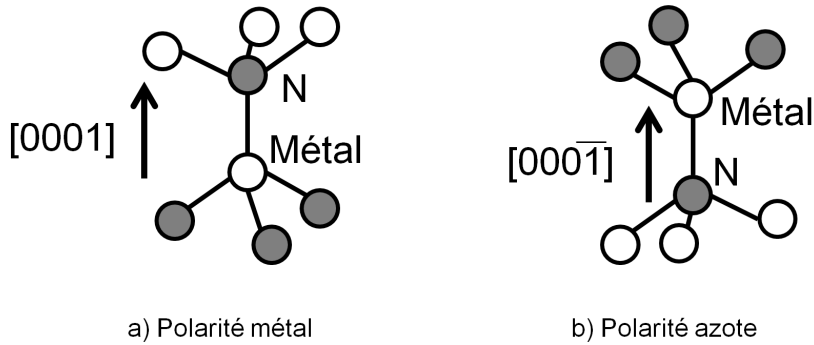


FIGURE 1.2 – Schéma des liaisons des nitrures d'éléments III selon la polarité a) métal b) azote.

face Ga ou $[0001]$ est la plus commune pour les structures 2D.

Pour la croissance des NFs de GaN, la polarité des structures est controversée. En effet, il a été montré que les NFs de GaN poussent suivant la polarité N ou polarité Ga en fonction des conditions de croissance et du choix du substrat [28, 29, 30]. Il a également été observé que les deux polarités peuvent exister dans un même échantillon [31, 32].

1.1.2 Polarisation

En raison de la forte ionicité de la liaison III-azote et de l'absence de centre d'inversion de la phase WZ, les nitrures d'éléments III sont caractérisés par l'existence d'une polarisation spontanée dans leur état d'équilibre. En effet, il existe une différence d'électronégativité entre le métal et l'azote, ce dernier ayant une électronégativité plus importante. Cela signifie que le nuage électronique de la liaison III-N est décalé vers l'azote. Les barycentres des charges positives et négatives ne se superposent pas dans la cellule élémentaire, ce qui crée un dipôle dans celle-ci et donne lieu à une polarisation macroscopique. De plus, la structure WZ des nitrures d'éléments III n'est pas la structure idéale ($\frac{c}{a} \neq \sqrt{\frac{8}{3}}$) et le tétraèdre est légèrement déformé. Cela rend la liaison III-N plus petite dans la direction $[0001]$, décalant ainsi encore les barycentres des charges positives et négatives. Bernardini *et al.* [33] montrent par calcul *ab initio* que la polarisation spontanée est très élevée dans les nitrures d'éléments III. Les valeurs de la polarisation spontanée P_{sp} pour les nitrures d'éléments III et le ZnO sont listées dans le tableau 1.2.

	GaN	AlN	InN	ZnO
P_{sp} (C m ⁻²)	-0.029	-0.081	-0.032	-0.057

Tableau 1.2 – Valeurs de polarisation spontanée calculées par méthode *ab initio* d'après [33] pour les nitrures d'éléments III et pour le ZnO [34, 21].

La polarisation piézoélectrique apparaît dans les nitrures lors de l'application d'une

contrainte. Cela crée une déformation supplémentaire du tétraèdre par rapport au cas non contraint qui fait varier la distance entre les barycentres des charges positives et négatives dans la cellule élémentaire. La polarisation créée par l'application d'une contrainte est liée à la déformation par le tenseur piézoélectrique e_{ijk} :

$$P_i^{pe} = \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 e_{ijk} \varepsilon_{jk}$$

où P_i^{pe} est la polarisation piézoélectrique dans la direction i et ε_{jk} est la composante de la déformation. A cause de la symétrie du tenseur, il y a uniquement 18 e_{ijk} indépendants. Cela rend possible la notation matricielle en définissant de nouveaux symboles [35] en remplaçant jk par un seul suffixe en suivant la règle :

Notation tensorielle	11	22	33	23,32	31,13	12,21
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

En appliquant la même règle aux composantes de déformations, on obtient la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} P_1^{pe} \\ P_2^{pe} \\ P_3^{pe} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} & e_{14} & e_{15} & e_{16} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} & e_{24} & e_{25} & e_{26} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} & e_{34} & e_{35} & e_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}$$

En se basant sur des arguments de symétrie du groupe ponctuel $\bar{6}mm$, on peut réduire le nombre de composantes non nulles e_{ij} à 5 dont uniquement 3 indépendantes. La matrice piézoélectrique devient donc :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Un raisonnement similaire permet d'obtenir la relation matricielle entre la contrainte et la polarisation piézoélectrique par le tenseur d_{ij} :

$$\begin{pmatrix} P_1^{pe} \\ P_2^{pe} \\ P_3^{pe} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix}$$

Le tableau 1.3 donne les valeurs des coefficients piézoélectriques pour le GaN, AlN et InN.

	GaN	AlN	InN
d_{31} (pm/V)	-1.6	-2.1	-3.5
d_{33} (pm/V)	3.1	5.4	7.6
d_{15} (pm/V)	3.1	3.6	5.5
e_{31} (C/m ²)	-0.35	-0.5	-0.57
e_{33} (C/m ²)	1.27	1.79	0.97
e_{15} (C/m ²)	0.28	0.42	0.25

Tableau 1.3 – Valeur des coefficients piézoélectriques pour les nitrures d'éléments III d'après les références [20, 36].

En fonction de la valeur de la contrainte mais aussi de la polarité, les composantes piézoélectrique et spontanée de polarisation peuvent soit s'ajouter soit se soustraire.

1.1.3 Propriétés optoélectroniques

Les nitrures d'éléments III et le ZnO sous phase WZ sont des matériaux à bande interdite directe. Cela signifie que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au point Γ . Dans le cadre de ma thèse, une connaissance de la structure de bande dans la région proche de $\vec{k} = 0$ est suffisante pour décrire les principales propriétés optiques. Je décris donc ici les structures de bandes des semiconducteurs massifs de chacune des deux structures ZB et WZ.

Structure de bande

La structure de bande de la phase ZB est schématisée sur la figure 1.3 a). Les états de la bande de conduction trouvent leur origine dans les liaisons anti-liantes de type s du réseau cristallin, ceux des bandes de valence proviennent des liaisons liantes de type p . Chacune de ces bandes est dégénérée en spin. La prise en compte du couplage spin-orbite laisse les états de la bande de conduction inchangés en $\vec{k} = 0$ alors que la dégénérescence des états de valence est partiellement levée. On a alors, au centre de la zone de Brillouin, la bande de conduction qui est séparée de la première bande de valence par la bande interdite de largeur E_g . Les bandes de valence se décomposent en une bande dite de trous lourds (HH pour *heavy hole*), une bande de trous légers (LH pour *light hole*) dégénérées en centre de zone et une bande dite de *split-off* (SO) située à une énergie plus petite donnée par l'énergie de couplage spin-orbite Δ_{SO} .

Dans le cas de la structure WZ, l'abaissement de symétrie de la structure entraîne une levée de dégénérescence partielle des bandes de valence par l'interaction avec le champ cristallin Δ_{CR} . L'interaction spin-orbite lève ensuite la dégénérescence de la bande de valence de plus

haute énergie donnant ainsi trois bandes de valence non dégénérées appelées bandes A, B et C comme illustré sur la figure 1.3 b). Par abus de langage et en référence à la structure ZB, on les appelle aussi respectivement bande de trous lourds, bande de trous légers et bande de *split-off*. L'influence de la symétrie des bandes de valence sur les règles de sélection de la phase WZ est exposée dans l'annexe A.

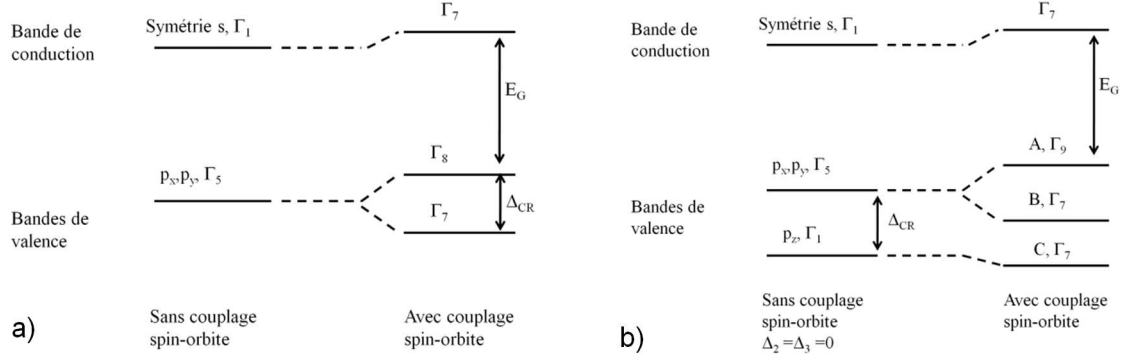


FIGURE 1.3 – Représentation schématique de la structure de bande d'un semiconducteur de structure cristallographique de type a) ZB et b) WZ.

Les paramètres caractéristiques de la structure de bande de GaN, AlN, InN et ZnO sont présentés dans le tableau 1.4. On remarque que le signe du décalage induit par le champ cristallin est de signe négatif pour le cas de l'AlN. Ce signe a une influence sur les propriétés de polarisation de l'AlN mais aussi de l'AlGaIn comme discuté dans le chapitre 2.

Paramètre	Phase	GaN	AlN	InN	ZnO
E_G (eV)	WZ	3.51	6.25	0.78	3.44
	ZB	3.299	5.4	0.78	3.27
Δ_{SO} (meV)	WZ	17	19	5	8-16
	ZB	17	19	5	-
Δ_{CR} (meV)	WZ	10	-169	40	40
$m_e^t (m_0)$	WZ	0.2	0.30	0.07	0.24
$m_e^p (m_0)$	WZ	0.2	0.32	0.07	0.28
$m_e (m_0)$	ZB	0.15	0.25	0.07	-
$m_{hh} (m_0)$	WZ	1	10.42	1.63	0.59

Tableau 1.4 – Paramètres caractéristiques de la structure de bande des nitrures d'éléments III et de ZnO cristallisés dans la phase WZ et ZB [20, 16, 37, 38]. m_e^p et m_e^t sont les masses effectives de l'électron, respectivement, le long de l'axe \mathbf{c} et perpendiculairement à l'axe \mathbf{c} .

Dans le tableau 1.4, j'ai également listé les masses effectives pour les différents matériaux. Les masses effectives des électrons dans les nitrures d'éléments III en structures WZ et ZB au point Γ sont les valeurs conseillées par Vurgaftman et Meyer [20]. Pour le ZnO, les valeurs des masses effectives des électrons et des trous lourds dans la structure WZ au point Γ sont

issues de la référence [39]. Pour la masse des trous lourds des nitrures d'éléments III, j'ai uniquement pris en compte les valeurs théoriques données dans la référence [40].

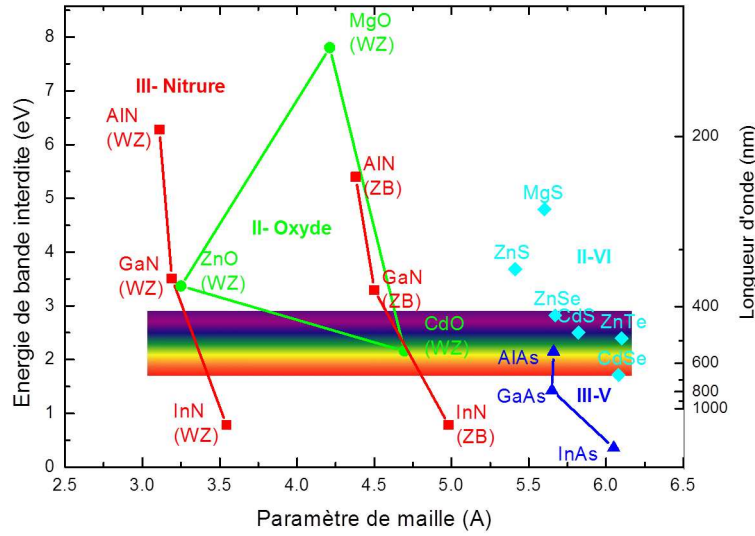


FIGURE 1.4 – Énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour plusieurs familles de semiconducteurs [20, 16, 37, 38].

La figure 1.4 permet de comparer l'énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour plusieurs familles de semiconducteurs. On remarque que les nitrures d'éléments III couvrent une large bande spectrale de l'infrarouge pour l'InN (0.7 eV) jusqu'à l'UV lointain pour l'AlN (6.2 eV).

Influence de la température

Pour décrire l'influence de la température T sur l'énergie de bande interdite $E_g(T)$, on utilise le modèle semi-empirique de Varshni [41] :

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

où $E_g(0)$ est l'énergie de bande interdite pour $T = 0$ K, α et β sont des paramètres servant à décrire la variation de la bande interdite avec la température.

Ce modèle est semi-empirique car il s'appuie sur une étude théorique de l'effet de la température sur l'énergie de bande interdite du semiconducteur mais utilise deux paramètres ajustables. Deux mécanismes servent à décrire la variation de l'énergie de bande interdite avec la température :

1. Lorsque l'on augmente la température, il y a une dilatation du réseau qui se traduit par une interaction moins forte entre les atomes et a comme conséquence une diminution de l'énergie de bande interdite. On peut également le voir comme équivalent à l'effet d'une pression hydrostatique sur le réseau qui induit un changement par le biais des potentiels de déformation. Pour des températures très supérieures à la température de Debye, des

calculs théoriques montrent que cet effet est censé être linéaire avec la température. A l'inverse, à basse température, la résultante de cet effet est plus complexe. Varshni estime la contribution de cet effet à environ 25 % du décalage observé.

2. La contribution majeure vient de la dépendance en température des interactions entre électrons et le réseau (phonons). En augmentant la température, l'interaction électron-phonon est modifiée. Cela induit deux effets : l'élargissement des raies de luminescence et la diminution de la valeur de la bande interdite. Théoriquement, on trouve que cet effet est de la forme :

$$\begin{cases} \text{Pour } T \ll \theta, & \Delta E_g \propto T^2 \\ \text{Pour } T \gg \theta, & \Delta E_g \propto T \end{cases}$$

avec θ la température de Debye du semiconducteur considéré. Ce comportement est bien reproduit par la loi de Varshni pour $\theta = \beta$. Les paramètres α et β pour les nitrures d'éléments III pour la structure ZB et WZ sont reportés dans le tableau 1.5.

Paramètre	Structure	GaN	AlN	InN	ZnO
α (meV/K)	WZ	0.909	1.799	0.245	0.505
	ZB	0.593	0.593	0.245	-
β (K)	WZ	832	1462	624	900
	ZB	600	600	624	-

Tableau 1.5 – Paramètres caractéristiques de la structure de bande des nitrures d'éléments III et de ZnO cristallisés dans la phase WZ et ZB [20, 39].

Energie de bande interdite des alliages

Pour les alliages ternaires $A_{1-x}B_xN$, l'énergie de bande interdite varie avec la composition selon une loi quadratique [42] :

$$E_g(A_{1-x}B_xN) = (1-x)E_g(AN) + xE_g(BN) + x(1-x)b$$

où le paramètre b , connu comme le *bowing parameter*, représente la non-linéarité induite par l'alliage. b est de l'ordre de 0.7 eV pour l'AlGaN et de 1.4 eV pour l'InGaN [20].

1.1.4 Excitons dans le GaN et le ZnO

Dans les semiconducteurs, l'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale à la largeur de bande interdite provoque la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. L'électron excité laisse une place vacante dans la bande de valence, appelée trou, de charge positive. L'électron et le trou photogénérés peuvent se lier par interaction coulombienne pour former un exciton.

La description exacte des excitons relève d'un problème à N corps. En effet, l'exciton décrit l'interaction coulombienne entre les N-1 électrons de la bande de valence et l'électron de la bande de conduction. Il s'avère que le potentiel cristallin du semiconducteur inclut une composante d'échange corrélation qui décrit l'énergie que peut gagner le système par le mouvement corrélé des électrons entre eux. Ce potentiel a pour effet d'augmenter la distance moyenne entre deux électrons et réduit ainsi l'énergie coulombienne due aux interactions électron-électron [43]. Ainsi, dans la plupart des semiconducteurs, l'exciton peut être décrit, dans l'approximation de la masse effective, par l'interaction d'un trou de masse m_h et de charge $+e$ avec un électron de masse m_e et de charge $-e$. Ce modèle permet de rendre compte qualitativement et quantitativement des propriétés des excitons dans les matériaux massifs [44].

On peut alors modéliser l'exciton par l'Hamiltonien :

$$H_X = \frac{p_e^2}{2m_e} + \frac{p_h^2}{2m_h} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 \|\vec{r}_e - \vec{r}_h\|} + E_g$$

où p_e (respectivement p_h) est la quantité de mouvement de l'électron (respectivement du trou). \vec{r}_e (respectivement \vec{r}_h) est la position de l'électron (respectivement du trou). ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide et ϵ est la permittivité diélectrique relative du matériau considéré.

Le terme coulombien agit uniquement sur la position relative du trou et de l'électron. L'Hamiltonien de l'exciton peut alors être séparé en deux termes H_{CM} et H_{rel} qui décrivent, respectivement, le mouvement du centre de masse de l'exciton et le mouvement relatif de l'électron et du trou. En définissant $M = m_e + m_h$, la somme des masses, et R , la position du centre de masse, on a :

$$H_{CM} = \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 + E_g$$

et

$$H_{rel} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}$$

où \hbar est la constante de Planck, μ est la masse réduite de l'exciton définie par $1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$ et $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h$ est la position relative du trou et de l'électron. La fonction d'onde de l'exciton Ψ est donnée par le produit des états propres de H_{CM} et H_{rel} qui correspond à une onde plane multipliée par une fonction d'onde de type hydrogénoïde. La fonction d'onde de l'état de plus basse énergie de symétrie 1s est alors :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \sqrt{\frac{1}{\pi a_b^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_b}\right)$$

où $\vec{K} = \vec{k}_e + \vec{k}_h$ est le vecteur d'onde de l'exciton et Ω est le volume du cristal et :

$$a_b = \frac{4\pi\hbar^2}{\mu e^2}$$

est le rayon de Bohr 1s de l'exciton (par analogie avec l'atome d'hydrogène). L'énergie propre correspondante est :

$$E_x = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - E_B$$

avec E_B , l'énergie de liaison de l'exciton 1s :

$$E_B = \frac{\mu e^2}{32\hbar^2\pi^2(\varepsilon\varepsilon_0)^2}.$$

Les valeurs de l'énergie de liaison de l'exciton et de son rayon de Bohr pour différents semiconducteurs III-V et II-VI sont listées dans le tableau 1.6. On remarque que l'énergie de liaison de l'exciton est supérieure à l'énergie thermique à température ambiante (25 meV) pour le GaN, l'AlN et le ZnO. Ces matériaux pourront donc montrer des caractéristiques excitoniques à température ambiante. On observe que les rayons de Bohr associés sont inférieurs à 2.8 nm. Puisque les NFs étudiés dans ce manuscrit ont un rayon supérieur à 15 nm, on ne s'attend pas à observer l'effet du confinement quantique radial pour les transitions interbandes (voir détails en annexe C).

Semiconducteur	E_B (meV)	a_b (nm)
ZnO	60	0.9
AlN	44	1.2
ZnS	29	-
CdS	27	-
GaN	26	2.8
ZnSe	19.9	1.7
InP	5.1	11.3
GaAs	4.9	11.2

Tableau 1.6 – Energie de liaison de l'exciton 1s (E_B) et rayon de Bohr excitonique (a_b) pour différents semiconducteurs III-V et II-VI [45, 46, 47, 48, 49]. La double ligne sépare les matériaux dont l'énergie de liaison de l'exciton est supérieure à l'énergie thermique à température ambiante.

Dans les matériaux semiconducteurs WZ, il y a trois bandes de valence distinctes en énergie. Il y a donc trois types d'excitons, chacun lié à une bande de valence. On définit ainsi les excitons X_A , X_B et X_C comme l'interaction coulombienne d'un électron de la bande de conduction avec un trou, respectivement, de la bande de valence de trous lourds, de trous légers et de trous de la bande issue des couplages spin-orbite et champ cristallin.

Dans les études de photoluminescence (PL) du GaN et du ZnO massifs à basse température, on observe plusieurs transitions excitoniques libres ou liées à des défauts. On peut observer les transitions interbandes issues des excitons libres recombinaient radiativement. Les raies de luminescence associées à ces transitions sont notées FX (pour *Free Exciton*). Dans les

cristaux dopés, il existe des atomes donneurs (ou accepteurs). Ces donneurs créent ponctuellement un défaut dans le cristal formant ainsi un endroit énergétiquement favorable pour la localisation d'un exciton. Si le donneur est neutre (*i.e.* non ionisé), alors les raies de luminescence associées sont notées D°X. La différence énergétique entre l'exciton libre et l'exciton lié au donneur donne l'énergie de liaison de l'exciton au donneur. Du fait du relatif confinement de l'exciton lié à un donneur, l'énergie cinétique de la quasi-particule est plus petite que celle de l'exciton libre dans le cristal. Il en résulte un pic de luminescence généralement plus étroit que la raie de l'exciton libre [50]. On peut également noter la règle empirique de Haynes qui lie l'énergie de liaison de l'exciton au donneur (E_{DX}) à l'énergie d'activation de ce donneur (E_D) [51] :

$$E_{DX} = \alpha_D E_D$$

où $\alpha_D = 0.21$ dans le cas du GaN [52]. De la même façon, un exciton peut être lié à un accepteur et la règle de Haynes donne alors :

$$E_{AX} = \alpha_A E_A$$

où E_{AX} est l'énergie de liaison de l'exciton à l'accepteur, E_A est l'énergie d'activation de l'accepteur et α_A est le paramètre de proportionnalité ($\alpha_A = 0.057$ dans le cas du GaN [52]).

Puisque l'exciton est lié à un donneur, il n'est plus défini par son vecteur d'onde \vec{K} . La fonction d'onde de l'exciton 1s devient [53] :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\lambda}} \frac{\exp(-R/\lambda)}{R} \sqrt{\frac{1}{\pi a_b^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_b}\right)$$

Cette équation traduit le fait que l'exciton lié au donneur a une extension spatiale donnée par le rayon λ . Ce rayon est déterminé par :

$$\lambda^{-1} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 |E_{DX}|}$$

où m_0 est la masse de l'électron dans le vide.

Ce rayon permet également de rendre compte de la force d'oscillateur géante des transitions excitoniques liées aux donneurs [54, 55]. Dans le cas où $\lambda \gg a$, où a est le paramètre de maille :

$$f_{D^\circ X} = 8\pi(\lambda/a)^3 f_X$$

où $f_{D^\circ X}$ (respectivement f_X) est la force d'oscillateur par maille de la transition D°X (respectivement FX). Par exemple, dans le cas du donneur Si ($E_{DX} = 7$ meV), le rayon λ vaut 2.33 nm. La force d'oscillateur par maille de la transition D°X est alors 5000 fois plus élevée que celle associée à l'exciton libre.

Une fois le complexe donneur-exciton formé, la recombinaison la plus probable est la recombinaison excitonique laissant l'électron lié au donneur dans son état fondamental, ce sont

les transitions $D^{\circ}X$ évoquées plus tôt. Cependant, il existe d'autres possibilités de recombinaison comme celle qui consiste à recombinaison une paire électron/trou en laissant un électron lié au donneur dans un état excité. On peut voir cette transition comme une transition radiative de type Auger faisant intervenir trois particules. Un photon est émis par la recombinaison radiative d'une paire électron/trou et une partie de l'énergie sert à promouvoir l'électron lié au donneur dans un état excité. Ces transitions sont nommées TES (pour *two-electron satellite*) car elles font intervenir deux électrons.

Dans les matériaux contenant à la fois des accepteurs et des donneurs dans la même région de l'espace, on peut également observer des transitions radiatives entre un trou lié à un accepteur et un électron lié à un donneur. L'énergie de transition est alors donnée par :

$$E_{DAP} = E_g - E_D - E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R}$$

où R est la distance moyenne entre les ions donneurs et accepteurs.

Les énergies de ces différentes transitions excitoniques sont listées dans le tableau 1.7.

GaN			ZnO		
Assignation	Energie (eV)	Commentaires	Assignation	Energie (eV)	Commentaires
FX_A	3.478		FX_A	3.376	
$D^{\circ}X_A$	3.471	Donneur Si	$D^{\circ}X_A (I_4)$	3.3628	Donneur H
$A^{\circ}X_A$	3.466	Accepteur Mg	$D^{\circ}X_A (I_6)$	3.3608	Donneur Al
TES	3.44-3.46	Multitude de raies	$D^{\circ}X_A (I_8)$	3.3597	Donneur Ga
			TES	3.316-3.328	Multitude de raies

Tableau 1.7 – Principales raies de luminescence excitonique observées dans le GaN et le ZnO à 4K. Valeurs issues des références [39, 52].

1.2 Les nanofils

L'intérêt porté aux NFs par les chercheurs s'est accentué dans le monde entier depuis une vingtaine d'années. Comme le montre la figure 1.5, le nombre de publications en rapport avec les NFs a été multiplié par 4 depuis 2004 et continue à croître rapidement. Cet intérêt est motivé par leurs propriétés remarquables vis-à-vis des phénomènes de relaxation élastique, de transport, de confinement électronique ou optique. La recherche sur ces nanostructures s'oriente suivant trois axes principaux :

1. La maîtrise de la croissance des NFs ;
2. L'étude des propriétés fondamentales des NFs ;
3. Leurs applications aux dispositifs.

Dans cette partie, je fais référence à ces trois axes dans le cas spécifique des nitrures d'éléments III et du ZnO. Tout d'abord, je rappelle les différentes méthodes de croissance des NFs étudiés dans cette thèse : l'EJM, l'EPVOM et l'EPVH. Je présente ensuite les

principales propriétés des NFs de nitrures d'éléments III et de ZnO. Enfin, je montre des exemples d'applications dans le domaine de l'optoélectronique réalisées à base de ces NFs.

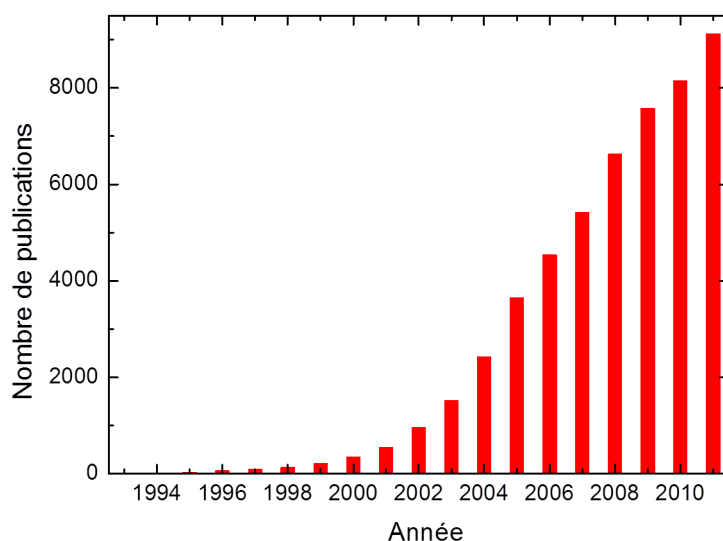


FIGURE 1.5 – Nombre de publications traitant des NFs entre 1993 et 2011. Source : ISI Web of Knowledge : nombre de publications trouvées pour le mot clé nanowire* par année.

1.2.1 Croissance

L'ensemble des NFs étudiés dans cette thèse a été réalisé par des approches de type *bottom-up* sans catalyseur. Les NFs de nitrures d'éléments III de ce manuscrit ont été réalisés par EJM, par EPVOM et par EPVH. Les NFs de ZnO ont, quant à eux, été crûs par dépôt électrolytique (voir chapitre 5) et par la technique de l'évaporation condensation (voir chapitre 4).

Croissance par EJM

L'EJM consiste à faire croître un matériau dans une enceinte sous ultravide par interaction d'un flux d'atomes ou de molécules avec le substrat. Les éléments Ga, Al et In sont fournis par des cellules à effusion de Knudsen. L'azote est apporté par du NH₃ ou par une cellule à plasma radiofréquence qui dissocie les molécules de N₂ en phase gazeuse. Les principaux paramètres contrôlant la croissance sont : (1) la température des cellules qui détermine le flux et (2) la température du substrat qui détermine les mécanismes de diffusion en surface et d'incorporation des espèces.

La croissance des NFs par EJM peut être réalisée avec ou sans catalyseur [56]. Pour la croissance de NFs de nitrures d'éléments III, il est nécessaire d'avoir une température de substrat élevée et un ratio de flux V/III élevé. La vitesse de croissance est relativement faible (0.1 - 1 $\mu\text{m}/\text{heure}$), ce qui permet d'incorporer des hétérostructures définies à la monocouche (MC) atomique près. Il est en effet possible de fabriquer des hétérostructures au sein des

NFs dans la direction préférentiellement axiale car la croissance axiale est plus rapide que la croissance radiale dans le cas de l'EJM et permet un meilleur contrôle de la taille de l'hétérostructure.

Croissance par EPVOM

L'EPVOM est la principale technique de croissance des nitrures d'éléments III. Sa mise en œuvre souple, son coût relativement faible et la croissance sur de larges surfaces par rapport à l'EJM font qu'elle est majoritairement utilisée pour la fabrication de composants dans l'industrie. Cette méthode d'épitaxie est basée sur l'utilisation de précurseurs organométalliques constitués d'atomes métalliques liés à des radicaux organiques. Cette méthode consiste en une pyrolyse de composés organométalliques et d'hydrures (NH_3 , SiH_4) transportés par un gaz vecteur (N ou H) au voisinage du substrat porté à haute température. Les flux des sources utilisées sont stabilisés puis mélangés juste avant leur introduction dans le réacteur. L'épitaxie se fait par l'adsorption des précurseurs à la surface qui diffusent et se décomposent. Il s'ensuit la désorption des sous-produits et l'évacuation par le flux d'un gaz neutre.

Pour le gallium, le triéthylgallium ou le triméthylgallium sont les principaux composés utilisés. La croissance de GaN se fait à une température comprise entre 800°C et 1150°C . Les vitesses de croissance dépendent des conditions de dépôt mais sont de l'ordre de quelques microns par heure.

Pour réaliser des NFs par croissance EPVOM, on utilise généralement une croissance catalytique à l'aide de nanoparticules métalliques (Au, Ni ou Fe). La croissance des NFs de nitrures d'éléments III par cette méthode a été démontrée dès 2003 [57]. Une autre approche pour faire croître des NFs par EPVOM consiste à utiliser des substrats avec des motifs prédéfinis *ex situ* (motifs définis sur une couche SiN_x) [58].

Les NFs crus par EPVOM réalisés au CEA Grenoble dans le groupe de Christophe Durand et Joël Eymery que j'ai étudiés pendant ma thèse ont été réalisés à partir d'une technique originale permettant de faire croître les NFs sans catalyseur et sans motif prédéfini *ex situ*. La méthode est fondée sur un dépôt de SiN_x *in situ* d'environ 2 nm. C'est l'inhomogénéité de densité et de rugosité de la couche de SiN_x qui permet la formation d'ilôts de GaN [59]. Contrairement au cas de l'EJM, la croissance radiale est plus rapide que la croissance axiale. En outre, la couverture radiale est homogène sur les six facettes du NF. Les NFs hétérostructurés crus par EPVOM étudiés durant ce travail de recherche sont donc des hétérostructures cœur-coquille.

Croissance par EPVH

La croissance par EPVH est largement utilisée pour avoir des couches minces d'AlGaIn de bonne qualité avec des vitesses de croissance élevées. Ce type de croissance permet un dopage p efficace car la croissance par EPVH est proche de l'équilibre thermodynamique [60, 61].

Dans le cas de la croissance par EPVH, le gaz est un composé d'halogénures.

Dans ma thèse, j'ai étudié des hétérostructures formées en deux étapes successives. Le cœur GaN a d'abord été synthétisé par EJM puis l'EPVH a été utilisée pour former une coquille AlGaN dopée p autour de celui-ci.

1.2.2 Propriétés

Les NFs sont des nanostructures avec un diamètre de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres avec un rapport d'aspect supérieur à 10. Leur faible diamètre leur confère des propriétés structurales, optiques et électriques différentes des propriétés du matériau massif.

Relaxation de la contrainte

Les couches minces de nitrures d'éléments III souffrent généralement de fortes contraintes à cause du désaccord de maille qui existe entre le substrat utilisé et le GaN. En effet, il n'existe pas de substrat peu onéreux accordé en maille avec le GaN. De plus, le désaccord de maille important qui existe entre le GaN et l'AlN (ou l'InGaN) est une autre source de contraintes dans les hétérostructures 2D. Dans les couches 2D, la contrainte engendrée par ces deux mécanismes relaxe plastiquement en créant des dislocations. Les densités de dislocations que l'on peut atteindre dans des couches 2D de bonne qualité peuvent être de l'ordre de 10^7 cm^{-2} à 10^9 cm^{-2} . Ces dislocations réduisent la qualité cristalline du matériau et détériorent les propriétés optoélectroniques des dispositifs. En effet, il a été démontré que les dislocations augmentent le nombre de collisions des porteurs libres et limitent donc la mobilité des porteurs [62]. Les dislocations peuvent également contribuer à un courant de fuite à travers des hétérostructures GaN/AlN [63] et agissent comme des centres de recombinaison non radiative [64].

Grâce à la relaxation de la contrainte par les surfaces libres, les NFs de nitrures d'éléments III peuvent croître sur des substrats fortement désaccordés en maille. Une croissance sans dislocation est donc possible sur des substrats peu onéreux tels que des substrats Si(111) [67] ou Si(100) [68]. De plus, Frank Glas a montré que la relaxation de la contrainte par la surface latérale des NFs permet de faire croître des hétérostructures axiales fortement désaccordées en maille sans création de dislocation [65]. La figure 1.6 a) montre la variation de l'épaisseur critique d'une couche en désaccord de maille au sommet d'un NF en fonction du rayon du NF, pour différentes valeurs de désaccord de maille. Par exemple, en prenant le cas d'une hétérostructure axiale GaN/AlN (désaccord de maille 2.5 % dans le plan) pour des rayons inférieurs à 100 nm, on peut faire croître des segments de longueur supérieure à 100 nm sans former de dislocations.

Dans le cas des structures cœur-coquille, la relaxation par la surface est différente car contrariée par la présence de la coquille, comme l'ont montré Raychaudhuri *et al.* [66]. La figure 1.6 b) montre la limite entre une hétérostructure cœur-coquille GaN/InGaN en fonction

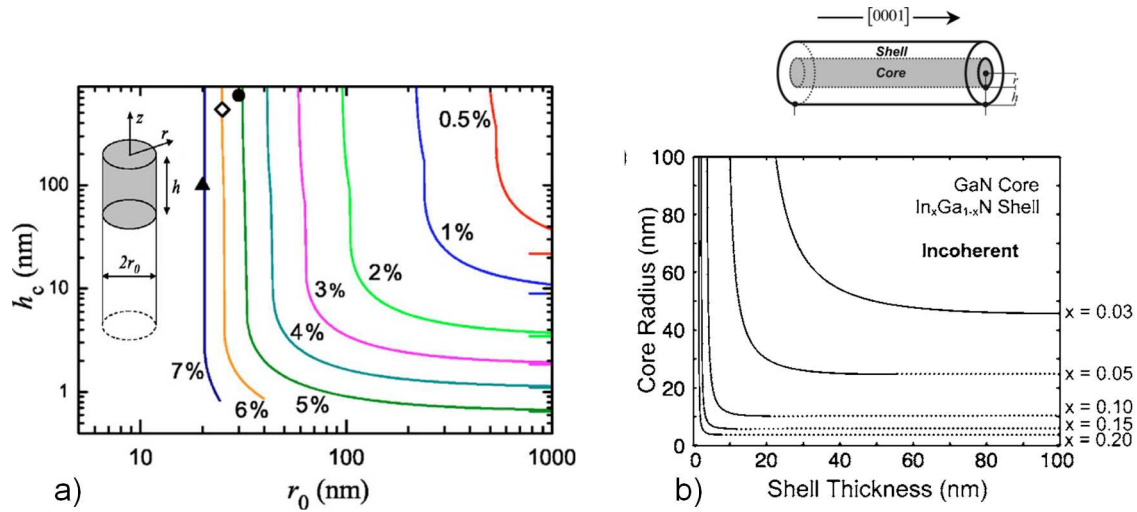


FIGURE 1.6 – a) Variation de l'épaisseur critique d'une couche en désaccord de maille au sommet d'un NF en fonction du rayon du NF, pour différentes valeurs de désaccord de maille. La géométrie du NF est indiquée en encart (figure issue de la référence [65]). b) Limite entre une hétérostructure cœur-coquille cohérente et incohérente. Le rayon du cœur GaN est donné en fonction de l'épaisseur de la coquille d' InGaN pour différentes concentrations d'In. La géométrie du système cœur-coquille est montrée au dessus du graphique (figure issue de la référence [66]).

du rayon du cœur et de l'épaisseur de la coquille pour différents taux d'In. Ici, en prenant un NF de 100 nm de diamètre, pour une coquille riche de 10 % d'In, la limite de cohérence sera de l'ordre de 5 nm. On voit donc que le cas de la relaxation dans les structures cœur-coquille se rapproche plus du cas 2D que des NFs à hétérostructures axiales. Cependant, les structures cœur-coquille conservent la propriété de relaxation de contrainte avec le substrat et maintiennent donc la liberté de choix de ce dernier.

Large rapport surface sur volume

La faible section des NFs rend ces derniers très sensibles aux effets de surface. Par exemple, il a été démontré que la conduction dans les NFs de GaN est influencée par les états de surface [69]. En effet, dans un NF de GaN dopé n, les états de surface induisent un ancrage du niveau de Fermi. Afin de satisfaire la neutralité électronique du NF, une zone de déplétion latérale se crée à sa surface. La conduction électrique ne se fait donc qu'au centre du NF dans la zone non déplétée. La figure 1.7, issue de la référence [69], montre la dépendance du profil de bande radiale en fonction du diamètre du NF. Calarco *et al.* ont montré qu'il existe un diamètre critique en dessous duquel le NF est totalement déplété. Ce diamètre critique dépend du dopage du NF mais également du niveau de Fermi à la surface. Ce dernier dépend des états de surfaces. En faisant varier la densité d'états de surface par différents mécanismes (photoconduction [70], environnement [71], molécules [72]), la conduction électrique dans le

NF va changer. La variation importante du diamètre critique en fonction des états de surface rend la conduction des NFs très sensible à leur environnement.

Lorsque le diamètre du NF est inférieur au diamètre critique, le NF est totalement dépleté et la courbure de bande latérale diminue à mesure que le rayon diminue (figure 1.7, à gauche), réduisant ainsi l'effet de la zone de charge d'espace.

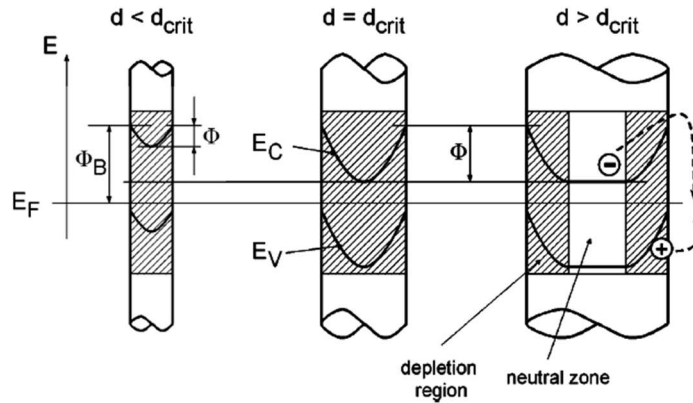


FIGURE 1.7 – Dépendance de la région de déplétion (grisée), de la bande de conduction, de la bande de valence et de la hauteur de barrière Φ pour un NF en fonction du diamètre d . Figure issue de la référence [69].

Augmentation de l'absorption

Les ensembles de NFs constituent une structuration naturelle, efficace pour absorber la lumière [73]. En effet, dans le cas des NFs réalisés sans masque de croissance, les réseaux aléatoires de NFs créent un piège efficace des photons incidents absorbés. La diffusion multiple des photons dans le réseau rend la réflexion moins probable. De plus, si les NFs ont une forme conique avec des diamètres sub-longueur d'onde, on peut considérer le milieu NF + air comme un matériau d'indice effectif qui varie progressivement de l'indice de l'air à celui du semiconducteur. Les NFs (ou nanocônes) jouent alors le rôle d'une couche anti-reflet large bande.

La figure 1.8 résume les résultats démontrés par Zhu *et al.* [74] sur l'absorption des NFs et nanocônes de Si amorphe. Les nanostructures ont été obtenues par gravure ionique réactive (RIE pour *Reactive Ion Etching*). La figure 1.8 a) montre une photographie de trois échantillons de Si amorphe. On observe que la structure en nanocônes apparaît la plus sombre, ce qui traduit la forte absorption large bande de ces nanostructures. Les mesures d'absorption en fonction de l'angle d'incidence (figure 1.8 c)) et de la longueur d'onde (figure 1.8 d)) montrent que les structures en nanocônes permettent une meilleure absorption quels

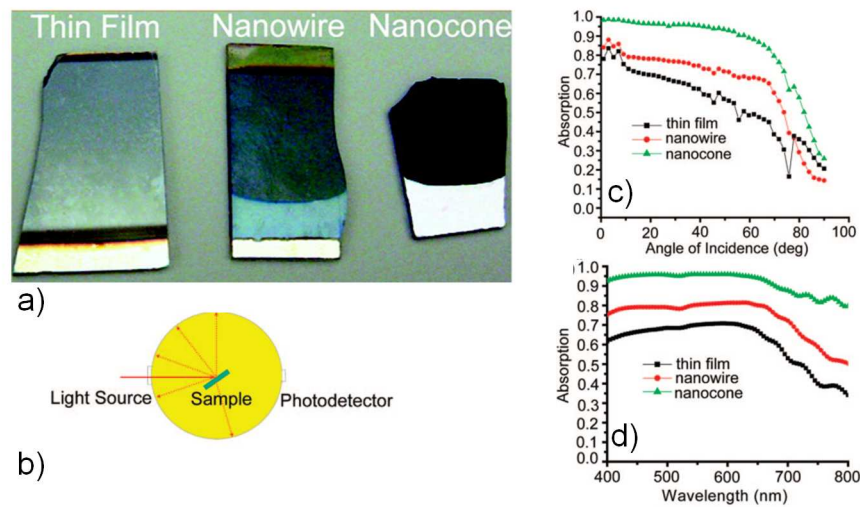


FIGURE 1.8 – a) Photographie d’une couche mince de Si amorphe (gauche), d’un ensemble de NFs (milieu) et d’un ensemble de nanocônes (droite). b) Schéma illustrant la mesure utilisant une sphère intégratrice. c) Absorptions mesurées pour les trois échantillons en fonction de l’angle d’incidence pour $\lambda = 488$ nm. d) Absorptions mesurées pour les trois échantillons en fonction de la longueur d’onde à incidence normale. Figure issue de la référence [74].

que soient l’angle et la longueur d’onde. Cette augmentation de l’absorption large bande a également été démontrée pour les NFs d’InP [75] et les NFs de GaN [76].

1.2.3 Applications

Toutes les propriétés des NFs décrites dans la section 1.2.2 peuvent être avantageusement utilisées pour réaliser différents types de dispositifs optoélectroniques. Les NFs de nitrures d’éléments III et de ZnO apparaissent comme des candidats prometteurs pour des applications en nanophotonique. On peut citer par exemple la réalisation de photodétecteurs, de cellules photovoltaïques, de LEDs ou encore de lasers.

Photodétecteurs

Les photodétecteurs peuvent largement bénéficier de la géométrie des NFs. En effet, le large ratio surface sur volume peut être utilisé pour réaliser des photodétecteurs avec des réponses très élevées. La courbure de bande latérale observée dans les NFs de ZnO et de GaN peut induire des gains photoconducteurs très élevés (voir chapitre 5).

Des photodétecteurs avec des réponses élevées ont été démontrés avec des mesures sur des NFs uniques de ZnO [77], de GaN [78, 79] mais également de SnO_2 [80, 81], de ZnTe [82] et de CdS [83]. La possibilité de faire croître des hétérostructures axiales a permis d’étudier les propriétés de photocourant d’une boîte quantique unique dans des NFs d’InP [84, 85].

La géométrie des NFs rend également avantageuse la réalisation de détecteurs à base

d'ensembles de NFs car cela permet de faire croître des photodétecteurs sur des substrats peu onéreux tout en ayant une absorption de photons efficace grâce à l'effet de piègeage de la lumière. Des photodétecteurs à base d'ensembles de NFs ont été réalisés avec des NFs de GaN [76] et des NFs de ZnO [86, 87].

Cellules photovoltaïques

Les NFs sont également des candidats prometteurs pour la réalisation de cellules solaires de troisième génération. Tout d'abord, les NFs cœur-coquille dont l'axe est perpendiculaire au substrat de croissance permettent de découpler l'absorption (dans la direction axiale) et la collecte des porteurs de charges (dans la direction radiale). En effet, dans cette géométrie, contrairement au cas des cellules solaires en couches minces, l'absorption n'est plus limitée par la diffusion des porteurs minoritaires. On peut donc avoir une longueur d'absorption beaucoup plus grande que la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Des cellules solaires fonctionnant à base de NFs cœur-coquille de GaAs [88] et Si [89] ont d'ores et déjà été démontrées. De même, des cellules solaires à base de NFs uniques cœur-coquille InGaN/GaN ont été réalisées [90, 91]. Des cellules solaires à base d'ensembles de NFs de GaN dopés p sur un substrat Si dopé n ont également été fabriquées [76]. Dans ce dernier cas, le rendement est encore très limité et est de l'ordre de 2.7 %.

Pour atteindre de plus hauts rendements avec des cellules solaires à base de NFs, on peut utiliser les propriétés de relaxation de la contrainte dans les hétérostructures axiales pour faire croître des cellules tandem de bonne qualité cristalline. Si des cellules tandem à NFs de Si ont déjà été réalisées [92], la réalisation de cellules tandem en NFs avec deux matériaux différents reste encore à démontrer.

Malgré sa large bande interdite, le faible coût et l'abondance de ses éléments constitutifs font du ZnO un bon candidat pour les cellules solaires de nouvelle génération. On peut en effet utiliser ces NFs pour réaliser des cellules solaires à colorants [93, 94].

LEDs

De toutes les applications des NFs de nitrures d'éléments III, le marché de l'éclairage semble le plus prometteur et le plus important en termes de chiffre d'affaires. En effet, l'éclairage consomme 19 % de la production mondiale d'électricité et chaque année environ 16 milliards de lampes sont fabriquées. Le chiffre d'affaires de l'industrie des lampes est d'environ 25 milliards d'euros. Le chiffre d'affaires des LEDs est lui d'environ 10 milliards de dollars en 2008 et est en constante progression [95].

Sur le marché de l'éclairage, les LEDs blanches présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux autres technologies (lampes à incandescence et lampes fluo-compactes). Tout d'abord, les LEDs permettent une bonne efficacité de conversion de l'énergie électrique en énergie lumineuse allant jusqu'à 57 % en laboratoire [96]. En outre, comparées aux lampes

à incandescence, les LEDs ont des durées de vie environ 25 fois plus grandes (allant jusqu'à 25000 heures).

Contrairement aux lampes fluo-compactes, les LEDs ne présentent pas de retard à l'allumage et l'indice de rendu des couleurs peut être meilleur si l'on utilise des LEDs blanches basées sur la technologie LEDs UV + phosphore. De plus, elles nécessitent uniquement une alimentation basse tension et permettent ainsi une alimentation par batterie, ce qui leur permet d'être utilisées comme source de lumière portable.

Malgré tous ces avantages, les LEDs ont encore du mal à vraiment pénétrer le marché de l'éclairage urbain et cela pour plusieurs raisons. Les LEDs restent chères à fabriquer, on a sur le marché actuellement 20 à 50 lumens par dollar avec des LEDs contre 300 à 1200 lumens par dollar pour les lampes fluo-compactes et 3000 à 6000 lumens par dollar pour les lampes à incandescence. Ainsi, si la durée de vie et l'efficacité permettent de faire des économies à long terme, le coût d'entrée freine la vente des LEDs pour l'éclairage.

D'où vient le coût élevé de ces LEDs ? Une partie du prix d'une LED est due au substrat (généralement du saphir) qui est un substrat relativement coûteux. Ce substrat est utilisé pour sa bonne conductivité thermique mais il est en désaccord de maille avec le GaN, ce qui engendre des défauts structuraux qui réduisent l'efficacité des LEDs. Le prix élevé des LEDs s'explique également par l'utilisation de phosphore qui est un élément terre rare onéreux importé de Chine.

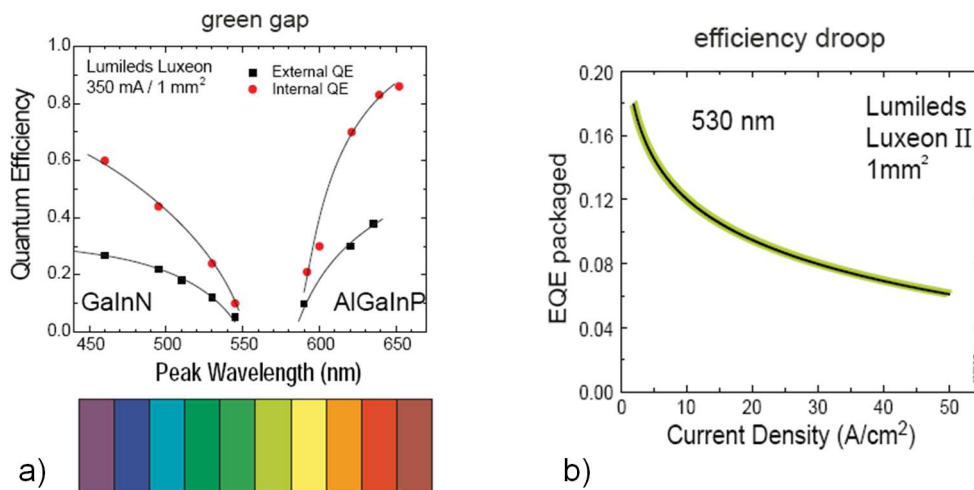


FIGURE 1.9 – a) Efficacité quantique externe et interne en fonction de la longueur d'onde d'émission. b) Efficacité quantique externe d'une LED émettant à 530 nm en fonction du courant d'injection. Figures issues de la référence [97].

Une autre limitation des LEDs actuelles est l'absence de technologies efficaces dans le vert. En effet, les diodes à base d'InGaN sont performantes dans le bleu-violet pour $\lambda < 450$ nm mais leur efficacité chute lorsque l'émission est dans le vert. Dans les LEDs en couches minces, pour aller vers le vert à partir de diodes à base d'InGaN, il est nécessaire d'augmenter

le taux d'In dans les puits quantiques. Or, dans ces structures, la qualité se dégrade lorsque l'on augmente la composition d'In, réduisant ainsi l'efficacité des LEDs vertes à base de nitrures d'éléments III. Pour couvrir le vert, on ne peut pas non plus utiliser l'AlGaInP car la bande interdite devient indirecte lorsque l'on se rapproche du vert. La figure 1.9 a) montre l'efficacité des LEDs actuelles en fonction de leur longueur d'onde d'émission. On observe la chute de l'efficacité autour de 550 nm, c'est ce que l'on appelle le *green gap*.

Enfin, les LEDs à base de nitrures d'éléments III présentent également une autre limite. Comme illustré sur la figure 1.9 b), l'efficacité des LEDs diminue lorsque la densité de courant augmente. Si l'origine de ce phénomène est encore controversée, il semble que ce soit l'effet Auger (processus non radiatif qui évolue en puissance cubique du nombre de porteurs) qui diminue l'efficacité radiative en augmentant les recombinaisons non radiatives dans les LEDs.

Dans ce contexte, les NFs ouvrent de nouvelles perspectives pour réduire les coûts et augmenter l'efficacité. La géométrie spécifique des NFs leur donne un certain nombre d'avantages par rapport à leurs homologues en couches minces.

Tout d'abord, la relaxation des contraintes par les surfaces libres permet de faire croître des LEDs à NFs sur des substrats peu onéreux, tels que le Si, tout en ayant une bonne qualité cristalline. De plus, la nanostructuration naturelle des NFs permet une meilleure extraction de la lumière sans nécessiter des étapes technologiques supplémentaires.

Concernant le *green gap*, certaines études suggèrent que l'incorporation d'In pourrait être facilitée grâce à la relaxation de la contrainte par la surface, ce qui permettrait de réduire la démixtion observée dans les couches minces. Ainsi, Kuykendall *et al.* ont fabriqué des NFs d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour $0 < x < 1$ et démontré l'accordabilité de l'émission de 1.1 eV jusqu'à 3.45 eV [98].

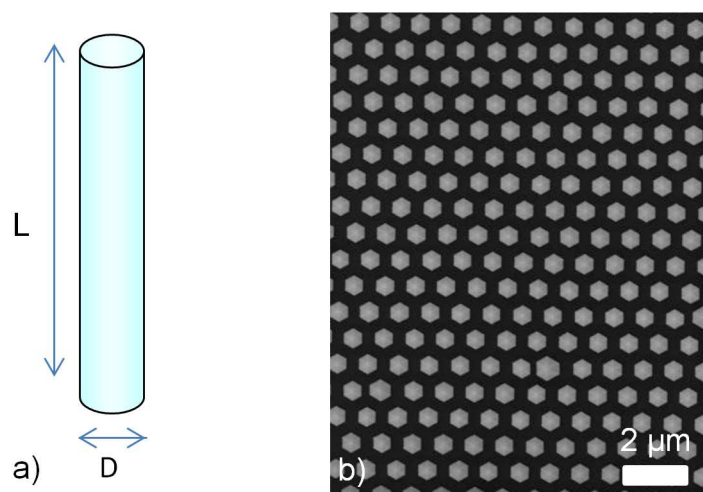


FIGURE 1.10 – a) Schéma d'un NF cylindrique à section circulaire. b) Image MEB d'un ensemble de NFs vus de dessus.

Pour pallier la diminution de l'efficacité avec la densité de courant, les NFs cœur-coquille

présentent une solution géométrique. Si l'on ne peut pas réduire l'effet Auger pour une densité de courant donnée, on peut augmenter la surface pour réduire la densité de courant. Dans une LED en couches minces, la surface active est égale à son empreinte au sol. Dans le cas des NFs cœur-coquille dont l'axe de croissance est perpendiculaire au substrat, la surface active est différente de son empreinte au sol. En effet, la surface active est la surface latérale du NF. En considérant un ensemble de NFs cylindriques comme illustré sur la figure 1.10 a), on peut déterminer l'empreinte au sol S_{sol} et la surface active S_{phys} d'un NF en fonction de la hauteur L , du diamètre D du NF et du facteur de remplissage FF :

$$S_{phys} = \pi LD$$

$$S_{sol} = \frac{\pi D^2}{4FF}$$

Pour que la géométrie NF soit favorable en terme de surface, il faut avoir $S_{phys} > S_{sol}$, soit :

$$\frac{L}{D} > \frac{1}{4FF}$$

On voit que, pour un facteur de remplissage de 25 %, la géométrie cœur-coquille sera favorable dès que le rapport d'aspect L/D sera supérieur à 1. Généralement, les NFs ont des rapports d'aspect supérieurs à 10, on gagnera donc en géométrie cœur-coquille à la condition d'injecter le courant de façon homogène dans tout le NF. La figure 1.10 b) montre une image réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) des NFs cœur-coquille InGaN/GaN réalisés par croissance organisée.

Dans la littérature, on trouve un grand nombre de réalisations de LEDs à base de NFs de nitrures d'éléments III et de ZnO se basant sur des hétérostructures axiales ou radiales.

Les LEDs à ensembles de NFs à hétérostructures axiales ont été réalisées dès 2004 par croissance MO-HVPE (pour *metalorganic-hybride vapor phase epitaxy*) par Kim *et al.* [99]. Dans cette même année, l'équipe de Kishino a également démontré la réalisation de LEDs à ensembles de NFs par croissance EJM [100]. Plus récemment, la démonstration d'une LED à NF unique a été faite par Lu *et al.* [101]. Les NFs à hétérostructures axiales peuvent également être utilisés pour fabriquer des LEDs blanches sans utiliser de phosphore [102]. Si, pour l'instant, aucune étude n'a estimé l'efficacité quantique de ces LEDs, des études récentes suggèrent que la chute d'efficacité avec la densité de courant peut être réduite en utilisant des structures à NFs [103]. Cependant, sans une étude de l'efficacité réelle, il est difficile de conclure. Un problème lié à l'utilisation des LEDs à NFs réside également dans l'hétérogénéité des contacts électriques qui varient de fil à fil. Une récente étude de Bavencove *et al.* a montré que si 80 % des NFs étaient actifs optiquement en PL, seulement 1 % de ces fils contribuent à l'électroluminescence [104].

Les LEDs à NFs à hétérostructures radiales font quant à elles l'objet d'un moins grand nombre de publications. Des démonstrations de principe ont été réalisées aussi bien sur des

NFs uniques [105, 12] que sur des ensembles de NFs [106]. Les résultats prometteurs ont poussé les industriels comme OSRAM à travailler sur le sujet et plusieurs *start-up* ont été créées pour fabriquer à l'échelle industrielle des LEDs à NFs cœur-coquille (Héliodel en France et GLO AB en Suède par exemple).

Des LEDs à base de NFs de ZnO ont également été réalisées. Cependant, pour contourner la difficulté liée au dopage p du ZnO, l'élaboration de LEDs à base de NFs de ZnO est réalisée par des hétérojonctions. Une démonstration de LED à base de NFs uniques de ZnO où l'injection de trous est réalisée par du Si dopé p séparé du ZnO par une fine couche de SiO₂ a été publiée [107]. De même, des LEDs à base d'ensembles de NFs ont été réalisées grâce à des NFs de ZnO crus sur un substrat de GaN dopé p [108, 109]. Une *start-up* suédoise, Ecospark, souhaite fabriquer des LEDs à base de NFs de ZnO.

Lasers

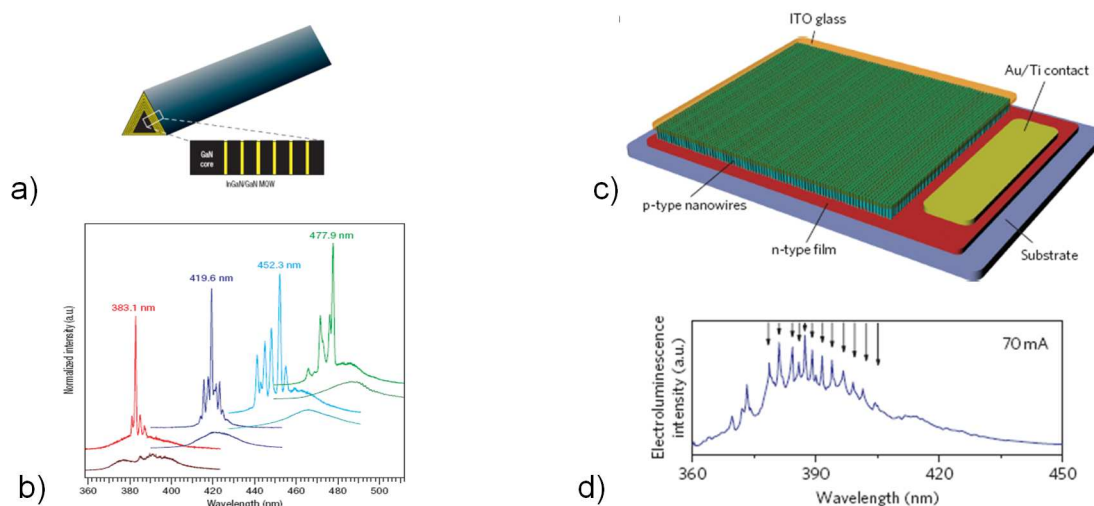


FIGURE 1.11 – a) Schéma décrivant la structure du NF à multi-puits quantiques où les sections jaunes représentent les sections d'InGaIn. b) Spectres de PL normalisés collectés pour 4 NFs ayant une composition d'In différente pour des puissances d'excitation différentes (250 kW/cm² et 700 kW/cm²). Figures a) et b) issues de la référence [11]. c) Schéma du dispositif qui consiste en une couche mince de ZnO dopée n sur un substrat de saphir, de NFs de ZnO dopés p (dopés Sb), d'un contact transparent d'oxyde d'indium-étain (ITO pour *Indium Tin Oxide*) et d'une métallisation Ti/Au. d) Spectre d'électroluminescence réalisé pour une injection de 70 mA, les flèches indiquent les modes équidistants. Figures c) et d) issues de la référence [110].

Les NFs de nitrures d'élément III et de ZnO ont également été utilisés pour réaliser des nano-lasers. Le NF peut jouer à la fois le rôle du matériau actif mais également de la cavité grâce à ses propriétés de guide d'onde. Des lasers pompés optiquement ont ainsi été réalisés à partir de NFs uniques de GaN [111, 112] et de ZnO [113].

Comme illustré sur la figure 1.11 a) et b), l'équipe de Charles Lieber a montré la possibilité de réaliser des lasers pompés optiquement à base de NFs cœur-coquille GaN/InGaN. En changeant la concentration d'In dans les puits GaN/InGaN, elle a montré que l'on peut ajuster la longueur d'onde d'émission de 365 nm jusqu'à 494 nm.

Les NFs de ZnO ont également été utilisés pour réaliser des nano-lasers. Gargas *et al.* ont ainsi démontré l'effet laser dans un NF de ZnO sur son substrat de croissance [114]. De plus, des lasers aléatoires pompés électriquement à base d'ensembles de NFs de ZnO ont été réalisés par l'équipe de Ma *et al.* [115]. Ce laser, contrairement au laser classique, ne nécessite pas de cavité. Dans un laser conventionnel, la cavité sert à augmenter la durée de vie du photon en interaction avec le milieu actif et par conséquent l'émission stimulée. Dans un laser aléatoire, le temps de vie du photon dans la région active est augmenté par les diffusions multiples dans le réseau désordonné de NFs. En 2011, Chu *et al.* ont démontré la réalisation d'un laser à NFs de ZnO pompé électriquement de type Fabry-Pérot [110]. Ce type de laser présente un certain nombre d'avantages par rapport au laser aléatoire puisqu'il permet d'avoir plus de puissance, moins de divergence du faisceau et une plus grande stabilité de la longueur d'onde d'émission. La figure 1.11 c) et d) montre le schéma du dispositif utilisé par Chu *et al.* ainsi qu'un spectre d'électroluminescence montrant les différents modes du laser.

Deuxième partie

Propriétés optiques des nanofils

Contrainte dans les nanofils cœur-coquille GaN/AlGaIn

Sommaire

2.1	Modélisation de la contrainte dans le cas d'un nanofil cœur-coquille GaN/AlGaIn	36
2.1.1	Modélisation de la contrainte	36
2.1.2	Estimation de la contrainte	36
2.1.3	Influence de la contrainte sur la structure de bande	38
2.2	Photoluminescence des nanofils cœur-coquille GaN/AlIn	42
2.2.1	Structure des échantillons	42
2.2.2	Propriétés optiques des nanofils cœur-coquille	43
2.2.3	Corrélation entre propriétés structurales et optiques	45
2.3	Polarisation des nanofils cœur-coquille GaN/AlGaIn	48
2.3.1	Structure des échantillons	49
2.3.2	Photoluminescence des nanofils GaN/AlGaIn	51
2.4	Conclusions	55

Les NFs cœur-coquille sont considérés depuis une décennie comme des systèmes très prometteurs du fait de leur vaste champ d'applications envisageables. Si, depuis plusieurs années, la littérature est abondante sur les NFs cœur-coquille, peu de travaux ont été consacrés à l'étude de l'influence de la contrainte sur les propriétés optiques de telles structures. En effet, si les NFs contenant des hétérostructures axiales peuvent relaxer la contrainte à la surface du NF, la situation est différente dans le cas des NFs cœur-coquille où la coquille applique une contrainte sur le cœur de la structure.

Dans ce chapitre, je me suis intéressé à l'influence de la déformation induite par la coquille sur les propriétés optiques de ces structures. Dans une première partie, je modélise la contrainte dans un NF cœur-coquille GaN/AlGaIn. Dans une deuxième temps, j'étudie l'influence de la contrainte exercée par une coquille AlIn sur l'énergie de luminescence d'un NF de GaN crû par EJM. Finalement, je présente plus spécifiquement l'influence de la contrainte sur les propriétés de polarisation des NFs cœur-coquille GaN/AlGaIn, structure préliminaire à la réalisation des LED UV à haut rendement.

2.1 Modélisation de la contrainte dans le cas d'un nanofil cœur-coquille GaN/AlGaN

2.1.1 Modélisation de la contrainte

Afin de déterminer l'état de contrainte dans un NF hétérostructuré, j'ai utilisé la théorie de l'élasticité dans les milieux continus. J'ai considéré le NF comme un milieu homogène plutôt que comme un réseau périodique d'atomes. La loi de Hooke établit que la déformation est directement proportionnelle à la contrainte dans un solide élastique. Cette loi s'applique uniquement aux petites déformations. Pour des déformations plus importantes, l'hypothèse élastique n'est plus vérifiée et il y a des relaxations plastiques. On se place ici dans la limite élastique [65], c'est-à-dire dans le cas où un NF est exempt de dislocations. On applique donc la loi de Hooke qui lie le tenseur de contrainte $\underline{\underline{\sigma}}$ au tenseur de déformation $\underline{\underline{\varepsilon}}$:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{xz} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix}$$

où C_{ij} sont les coefficients d'élasticité et x , y , et z sont choisis le long des directions $[11\bar{2}0]$, $[1\bar{1}00]$ et $[0001]$. Puisque ces directions sont parallèles aux principaux axes cristallographiques du cristal, les déformations et contraintes de cisaillement ($i \neq j$) sont nulles [116, 117]. On peut donc décrire entièrement l'état de contrainte à partir uniquement des déformations ε_{xx} , ε_{yy} et ε_{zz} . L'énergie élastique volumique w est alors décrite par :

$$w = \frac{1}{2} \sigma \cdot \varepsilon = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}$$

L'énergie élastique totale E s'écrit donc :

$$E = \int_{\Omega_0} dV \frac{1}{2} \sigma \cdot \varepsilon$$

où Ω_0 est le volume total du NF. Les champs de contrainte et de déformation sont ensuite déterminés en minimisant l'énergie élastique totale.

2.1.2 Estimation de la contrainte

Afin d'obtenir une expression analytique de l'état de contrainte pour tout NF cœur-coquille, on peut considérer que la déformation est uniquement uniaxiale : $\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} = 0$.

R (25 nm)	ε_{zz} (%)	ε_{xx} (%)	ε_{yy} (%)	ε_{plane} (%)
$t = 2$ nm	-0.58	-0.021	-0.041	-0.031
$t = 5$ nm	-1.20	-0.070	-0.077	-0.074
$t = 7$ nm	-1.53	-0.096	-0.097	-0.097

Tableau 2.1 – Déformations calculées au centre du NF par le logiciel Nextnano3 pour des NFs GaN/AlN de rayon de cœur GaN $R = 25$ nm et de coquille d'AlN d'épaisseur t .

Cette hypothèse a été confirmée par des modèles atomistiques de type *valence force field* [118] et des mesures Raman et de diffraction X [118, 119]. J'ai également utilisé le modèle de contrainte du logiciel Nextnano3 pour vérifier cette hypothèse. Le tableau 2.1 montre l'état de déformation au centre d'un NF cœur-coquille de rayon $R = 25$ nm pour différentes épaisseurs de coquille (de 2 à 7 nm) calculé par le programme Nextnano3. On peut voir que le rapport entre ε_{zz} et $\varepsilon_{plane} = (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})/2$ est de l'ordre d'un facteur 20, donc $\varepsilon_{zz} \gg \varepsilon_{plane}$.

Cette hypothèse peut être justifiée par plusieurs arguments. Dans le cas des hétérostructures GaN/AlN, la différence de paramètre de maille entre les deux matériaux est plus importante suivant l'axe \vec{c} ($\varepsilon_{zz}^0 \approx 4\%$) que dans le plan (x,y) ($\varepsilon_{xx}^0 \approx 2.4\%$). De plus, le coefficient de Poisson du GaN est de $\nu = 0.183$ [120], ce qui est deux fois plus faible que pour les semiconducteurs III-V comme le GaAs ($\nu = 0.312$) et AlAs ($\nu = 0.324$) [121]. Pour une même contrainte uniaxiale, l'effet transverse est donc plus faible dans le cas des nitrures d'éléments III. On peut donc comprendre que, dans le cas spécifique du GaN, la résultante de la déformation de la coquille sur le cœur s'exerce principalement sur la composante ε_{zz} du tenseur de déformation.

Dans ces conditions, l'énergie élastique totale du NF devient :

$$E = \int_{\Omega_0} dV \frac{1}{2} C_{33} \varepsilon_{zz}^2 = \frac{1}{2} V_{GaN} C_{33}^{GaN} (\varepsilon_{zz}^{coeur})^2 + \frac{1}{2} V_{AlN} C_{33}^{AlN} (\varepsilon_{zz}^{coquille})^2$$

où V_{GaN} et V_{AlN} sont les volumes, respectivement, du cœur et de la coquille. Pour assurer la continuité du paramètre de maille c à l'interface cœur-coquille, on doit avoir $c_{AlN} = c_{GaN}$ soit $(1 + \varepsilon_{zz}^{coeur})c_{GaN}^0 = (1 + \varepsilon_{zz}^{coquille})c_{AlN}^0$. Le minimum de l'énergie élastique correspondant à l'annulation de sa dérivée, on aboutit à :

$$\varepsilon_{zz}^{coeur} = \frac{F}{1 + F} \cdot \frac{c_{AlN}^0 - c_{GaN}^0}{c_{GaN}^0}$$

où c^0 est le paramètre c relaxé du matériau correspondant et

$$F = \frac{V_{coquille}}{V_{coeur}} \cdot \frac{C_{33}^{AlN}}{C_{33}^{GaN}} \left(\frac{c_{GaN}^0}{c_{AlN}^0} \right)^2.$$

On aboutit donc ici à une relation entre la déformation ε_{zz} et le rapport des volumes entre le cœur et la coquille. On retrouve la déformation dans les deux cas limites. Si

$V_{coquille}/V_{coeur} = 0$, c'est-à-dire si l'on a un NF de GaN sans coquille, on obtient une déformation nulle. A l'inverse, si $V_{coquille}/V_{coeur} \rightarrow +\infty$, ce qui signifie que le volume du coeur devient négligeable devant le volume de la coquille, alors la déformation est de $\varepsilon_{zz}^{coeur} = \frac{c_{AlN}^0 - c_{GaN}^0}{c_{GaN}^0}$. Le paramètre de maille c du coeur GaN devient celui de l'AlN relaxé.

2.1.3 Influence de la contrainte sur la structure de bande

Comme on peut le voir dans l'annexe A, dans le GaN non contraint en phase WZ, les trois bandes de valence sont proches les unes des autres au centre de la zone de Brillouin ($\vec{k} = 0$). On nomme Γ_9 , Γ_7^{haut} et Γ_7^{bas} les bandes, respectivement, de trous lourds (HH), trous légers (LH) et trous spin orbite champ cristallin (SCH). Les excitons impliquant des électrons de la bande de conduction et de trous des bandes HH, LH et SCH sont nommés respectivement, exciton A, B et C. Les états de la bande de conduction ont une orbitale de type $|S\rangle$. Les orbitales associées aux bandes LH et SCH sont une superposition d'orbitales de type $|X \pm iY\rangle$ et d'orbitale $|Z\rangle$. L'orbitale de la bande de trous lourds a une orbitale $|X \pm iY\rangle$. A cause de la contrainte exercée sur la structure, les états de bandes de valence sont modifiés et les énergies et les règles de polarisation s'en trouvent changées. Afin d'estimer théoriquement la modification des bandes électroniques, j'ai adopté une approche $\mathbf{k.p}$ perturbative utilisée par Bir et Pikus [122]. Puisque le GaN a une large bande interdite, les interactions entre les bandes de valence et les bandes de conduction sont négligeables. On peut donc étudier l'influence de la contrainte sur les bandes de valence et de conduction séparément. L'Hamiltonien H^v décrivant les bandes de valence peut être mis sous la forme d'une matrice 6×6 [123] :

$$H^v = \begin{bmatrix} F & 0 & -H^* & 0 & K^* & 0 \\ 0 & G & \Delta & -H^* & 0 & K^* \\ -H & \Delta & \lambda & 0 & I^* & 0 \\ 0 & -H & 0 & \lambda & \Delta & I^* \\ K & 0 & I & \Delta & G & 0 \\ 0 & K & 0 & I & 0 & F \end{bmatrix}$$

où

$$F = \Delta_1 + \Delta_2 + \lambda + \theta; \quad G = \Delta_1 - \Delta_2 + \lambda + \theta; \quad H = i(A_6 k_z k_+ + A_7 k_+ + D_6 \varepsilon_{z+});$$

$$I = i(A_6 k_z k_+ - A_7 k_+ + D_6 \varepsilon_{z+}); \quad K = A_5 k_+^2 + D_5 \varepsilon_+; \quad \Delta = \sqrt{2} \Delta_3;$$

$$\lambda = A_1 k_z^2 + A_2 k_\perp^2 + D_1 \varepsilon_{zz} + D_2 (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}); \quad \theta = A_3 k_z^2 + A_4 k_\perp^2 + D_3 \varepsilon_{zz} + D_4 (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy});$$

$$\varepsilon_+ = \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy} + 2i\varepsilon_{xy}; \quad \varepsilon_{z+} = \varepsilon_{xz} + i\varepsilon_{yz}; \quad k_+ = k_x + ik_y; \quad k_z^2 = k_x^2 + k_y^2.$$

Les paramètres D_j ($j = 1..6$) sont les potentiels de déformation pour les bandes de valence. Les paramètres A_j ($j = 1..7$) sont équivalents aux paramètres de Luttinger et déterminent les masses effectives des trous. ε_{lm} sont les composantes du tenseur de déformation et k_l ($l, m =$

x, y, z), les composantes des vecteurs d'onde. Δ_1 est le paramètre pour le champ cristallin et $\Delta_2 = \Delta_3$, les paramètres pour l'interaction spin-orbite. Les fonctions de la base utilisées pour représenter H^v sont $1/\sqrt{2}|X + iY, \alpha\rangle$, $1/\sqrt{2}|X + iY, \beta\rangle$, $|Z, \alpha\rangle$, $|Z, \beta\rangle$, $1/\sqrt{2}|X - iY, \alpha\rangle$ et $1/\sqrt{2}|X - iY, \beta\rangle$. Ici, $|X\rangle$, $|Y\rangle$ et $|Z\rangle$ ont les propriétés de symétrie des orbitales atomiques, respectivement, p_x , p_y et p_z dans le groupe d'espace C_{6v}^4 . $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ représentent les fonctions d'onde de spin correspondant au spin *up* et spin *down*. A cause de la dégénérescence de spin, la diagonalisation de l'Hamiltonien donne lieu à 3 énergies distinctes E_j^v .

De même, l'Hamiltonien pour le minimum de la bande de conduction peut être mis sous la forme d'une matrice 2×2 dans la base $|S, \alpha\rangle$ et $|S, \beta\rangle$. L'unique valeur propre de cet Hamiltonien peut s'exprimer comme :

$$E^c = \alpha_{\parallel} \varepsilon_{zz} + \alpha_{\perp} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz}) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_{\parallel}^e} + \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m_{\perp}^e}$$

où α_{\parallel} et α_{\perp} représentent les potentiels de déformation et m_{\perp}^e et m_{\parallel}^e , les masses effectives de l'électron. L'énergie de la transition excitonique E_j est alors donnée par :

$$E_j = E^* + E_c - E_j^v - E_{ex}^b$$

où $E^* = E_g + \Delta_1 + \Delta_2 = 3.532$ eV. L'énergie de bande interdite est choisie de façon à avoir la transition de l'exciton A dans le GaN relaxé à 3.479 eV à basse température comme observé en PL [124]. L'énergie de liaison de l'exciton E_{ex}^b est choisie égale à 26 meV pour les trois transitions.

Les composantes de la force d'oscillateur suivant les différentes directions qui déterminent les règles de polarisation s'obtiennent par les éléments de matrice $|\langle \Psi^{CB} | p_l | \Psi^{VB} \rangle|^2$ avec $l = x, y, z$. Ici $\langle \Psi^{CB} | = \langle S |$ et $|\Psi^{VB} \rangle = a_1 |X\rangle + a_2 |Y\rangle + a_3 |Z\rangle$ représentent, respectivement, la partie orbitale des fonctions d'onde de la bande de conduction et de la bande de valence. Les coefficients a_j sont déterminés par les vecteurs propres de l'Hamiltonien H^v . Les valeurs relatives de $|\langle S | p_x | X \rangle|^2$, $|\langle S | p_y | Y \rangle|^2$ et $|\langle S | p_z | Z \rangle|^2$ sont choisies en accord avec les résultats théoriques de Chuang et Chang [125] et sont ceux de l'annexe A.

Puisque nous sommes intéressés seulement par la valeur de l'énergie de transition excitonique à $\vec{k} = 0$, le nombre de paramètres requis est faible (α , D_1 à D_5 et Δ_i). De plus, si l'on s'intéresse au cas spécifique d'un NF cœur-coquille, la seule composante non négligeable du tenseur de déformation est l'élément ε_{zz} . Sur la figure 2.1 a), on reporte la dépendance des trois excitons dans le GaN en fonction de la déformation uniaxiale ε_{zz} . On définit ici les excitons E_1 , E_2 et E_3 , comme les excitons ordonnées par énergie quelle que soit la contrainte. Pour une déformation nulle, on a donc $E_1 = X_A$, $E_2 = X_B$ et $E_3 = X_C$. Cependant, pour $\varepsilon_{zz} = -1.5\%$, on a $E_1 = X_C$, $E_2 = X_A$ et $E_3 = X_B$. Autour du croisement, la symétrie des différents excitons est mélangée et on ne peut pas vraiment définir X_A , X_B et X_C par leur symétrie.

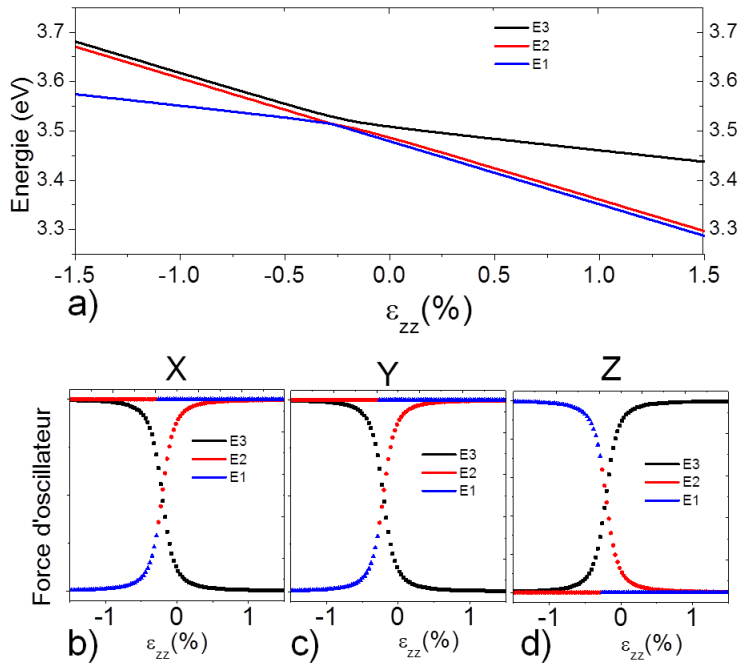


FIGURE 2.1 – a) Energie de transition des trois excitons en fonction de la déformation uniaxiale ε_{zz} . b-d) Force d'oscillateur normalisée des trois excitons pour les trois directions x (b), y (c) et z (d).

Puisque l'on s'intéresse ici à des hétérostructures cœur-coquille GaN/AlGaN, le paramètre de maille c dans le GaN est toujours supérieur au paramètre de maille c dans l'AlGaN. Ainsi, dans les structures que l'on va considérer, la déformation ε_{zz} dans le GaN sera toujours négative. On observe que l'énergie de l'exciton X_A augmente avec la déformation. Autour de $\varepsilon_{zz} = -0.25\%$, on observe un croisement des bandes de valence. Ce croisement s'accompagne d'un changement des forces d'oscillateur. A faible déformation ($\varepsilon_{zz} > -0.25\%$), l'exciton qui domine (plus bas en énergie) est issu de l'exciton X_A . La force d'oscillateur (représentée sur les figures 2.1 b) c) et d)) de cet exciton favorise l'émission avec une polarisation dans le plan (x,y). Pour de plus fortes déformations ($\varepsilon_{zz} < -0.25\%$), l'exciton qui domine a la symétrie de l'exciton X_C . Cet exciton est majoritairement polarisé le long de l'axe \vec{c} . Ainsi, lorsque les bandes de valence se croisent, on s'attend à un retournement de la polarisation qui passerait d'une polarisation perpendiculaire à l'axe \vec{c} pour de faibles valeurs de déformation à une polarisation parallèle à l'axe \vec{c} .

On peut définir le rapport de polarisation P :

$$P = \frac{I_\sigma - I_\pi}{I_\sigma + I_\pi}$$

où I_σ et I_π sont les intensités intégrées pour les polarisations, respectivement, σ (perpendiculaire à l'axe \vec{c}) et π (parallèle à l'axe \vec{c}).

Afin d'estimer le rapport de polarisation en fonction de la contrainte, j'ai simulé l'intensité de PL en fonction de la déformation pour les polarisations parallèle et perpendiculaire.

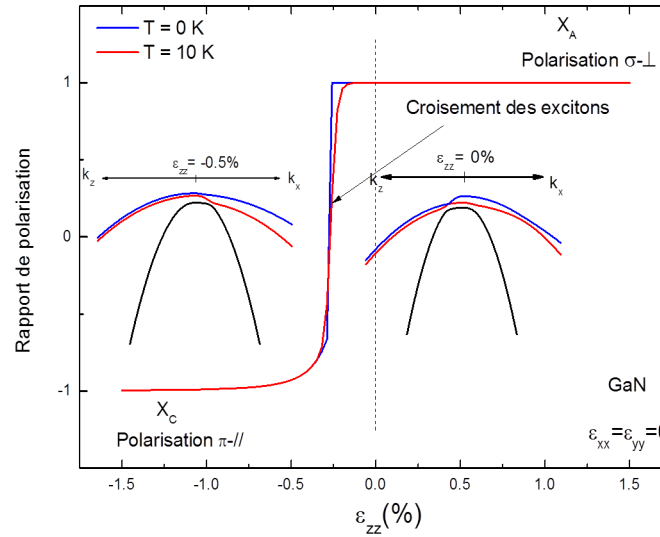


FIGURE 2.2 – Rapport de polarisation en fonction de la déformation uniaxiale ϵ_{zz} pour deux températures différentes, $T = 0$ K (bleu) et $T = 10$ K (rouge). Les deux encarts décrivent l'agencement des bandes de valence pour $\epsilon_{zz} = -0.5\%$ (à gauche) et pour $\epsilon_{zz} = 0\%$ (à droite).

Pour ce faire, j'ai supposé que la contribution des différents excitons était distribuée suivant une distribution de Boltzmann. Ainsi, l'exciton de plus faible énergie est le plus actif optiquement et la population des deux autres excitons s'atténue comme l'exponentielle du rapport entre l'écart énergétique à l'exciton le plus bas et l'énergie thermique donnée par $\exp(-\Delta E/(k_B T))$. Les contributions des deux polarisations sont alors déterminées par leur force d'oscillateur. La figure 2.2 montre le ratio de polarisation en fonction de la déformation uniaxiale ϵ_{zz} pour deux températures différentes, $T = 0$ K et $T = 10$ K. On observe ainsi que le croisement des bandes de valence correspond à une inversion du rapport de polarisation. Pour des valeurs de déformation $\epsilon_{zz} > -0.25\%$ (respectivement $\epsilon_{zz} < -0.25\%$), la luminescence est préférentiellement polarisée perpendiculairement (respectivement parallèlement) à l'axe \vec{c} . On remarque également l'influence de la température. Plus on diminue la température, plus le renversement de polarisation est abrupte. En effet, l'agitation thermique permet de peupler les différents excitons plus facilement lorsque la température est élevée et vient donc adoucir le retournement de polarisation. On remarque cependant que le retournement de polarisation n'est pas symétrique. En effet, pour $\epsilon_{zz} > -0.25\%$, c'est l'exciton A qui détermine la polarisation. Or, l'exciton A, par symétrie, ne peut émettre que perpendiculairement à l'axe \vec{c} , quelle que soit la valeur de la déformation ; c'est pourquoi la transition est abrupte. Inversement, pour $\epsilon_{zz} < -0.25\%$, c'est l'exciton C qui domine. L'orbitale associée à cet exciton est une combinaison linéaire d'orbitales de différentes symétries dont la pondération relative dépend de l'état de contrainte. C'est pourquoi, même à 0 K, le degré de polarisation évolue moins abruptement pour des valeurs de déformation $\epsilon_{zz} < -0.25\%$.

2.2 Photoluminescence des nanofils cœur-coquille GaN/AlN

L'objectif de cette section est d'étudier la dépendance expérimentale de l'énergie de PL d'une structure cœur-coquille cohérente en fonction de l'épaisseur de la coquille.

2.2.1 Structure des échantillons

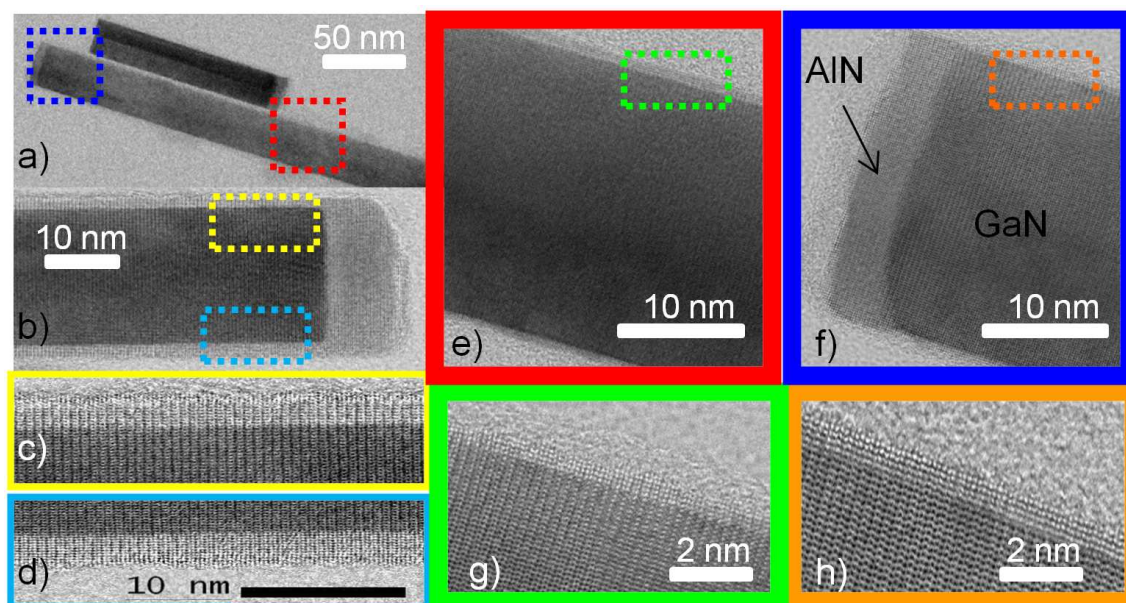


FIGURE 2.3 – Image STEM en champ clair d'un NF de l'échantillon C vu suivant l'axe $\langle 1120 \rangle$, montrant le cœur GaN (sombre) et la coquille d'AlN (clair). a) NF entier. b) Zoom sur le sommet du NF de l'échantillon E. c) et d) Images haute résolution correspondant aux rectangles bleu clair et jaune de la figure b. e) et f) correspondent aux rectangles bleu et rouge de la figure a). g) et h) Images haute résolution correspondant au rectangle vert (respectivement orange) de la figure e) (respectivement figure f)).

Les échantillons cœur-coquille GaN/AlN ont été fabriqués par l'équipe de Jean-Christophe Harmand au LPN par EJM assistée par plasma sur des substrats de silicium (111). Les conditions de dépôt ont mené à la croissance des NFs avec une vitesse de croissance axiale de l'ordre de 0.07 nm/s. Leur cœur de GaN a été fabriqué pendant 225 minutes et la synthèse des NFs est terminée par le dépôt d'un chapeau d'AlN. La température du substrat utilisée pour la croissance de l'AlN et de GaN a été de 800°C. Le taux de croissance nominal de l'AlN est de 0.03 nm/s. La source d'Al étant inclinée de 40° par rapport à la normale au substrat, cela permet au flux d'Al d'arriver directement sur les facettes latérales du NF. Cette géométrie combinée aux faibles longueurs de diffusion des adatoms d'Al le long de ces facettes permet d'obtenir une croissance latérale d'AlN significative, produisant des structures cœur-coquille [126]. Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de la coquille sur les propriétés optiques du NF, différents temps de dépôt de l'AlN ont été utilisés, entre 0 et 14 minutes. Après analyse

Échantillon	A	B	C	D	E
Hauteur du NF (h_{nf})	300-500 nm				
Diamètre du NF (d_{nf})	30-60 nm				
Temps de croissance du GaN	225 min				
Temps de croissance de l'AlN	0 min	4 min	8.5 min	12 min	14 min
Épaisseur de la coquille	0 nm	0.7 nm	1.6 nm	2.3 nm	2.8 nm

Tableau 2.2 – Description des échantillons cœur-coquille GaN/AlN.

des échantillons au TEM, la vitesse de croissance radiale a pu être estimée à 0.003 nm/s. Le tableau 2.2 rapporte les principaux paramètres de croissance des échantillons étudiés.

Les images haute résolution STEM (*scanning transmission electron microscopy*) de la figure 2.3 a) et b) montrent différentes vues de deux NFs des échantillons C et E. Les images haute résolution ont été obtenues en observant les NFs de façon à avoir l'axe $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ comme axe de zone (*i.e.* axe parallèle aux facettes latérales du NF). Cela permet d'avoir une image nette et bien résolue de la coquille d'AlN. Sur les images, on distingue ainsi clairement le cœur GaN (sombre) et la coquille d'AlN (clair). Les images 2.3 c), d), g) et h) montrent que la coquille est homogène tout le long de l'axe du NF et confirment le caractère monocristallin et cohérent de la structure cœur-coquille. L'analyse TEM sur un grand nombre de NFs n'a pas permis de mettre en évidence la présence de dislocations, de fautes d'empilement ou de l'interdiffusion. La cohérence de la structure cœur-coquille est en accord avec les résultats de l'étude de K. Hestroffer *et al.* [118] qui observent des systèmes cohérents pour des coquilles d'épaisseur jusqu'à 12 nm.

2.2.2 Propriétés optiques des nanofils cœur-coquille

Les résultats de la caractérisation des échantillons par PL (descriptif du banc expérimental en Annexe B) sont résumés dans la figure 2.4. La figure 2.4 a) montre les spectres de PL des ensembles de NFs des échantillons A, C et E réalisés à $T = 4$ K. Le spectre de l'échantillon A (sans coquille) montre une forme asymétrique où l'on peut distinguer au moins deux contributions. Une première, à 3.479 eV, correspond à la luminescence de l'exciton A lié à un donneur, $D^{\circ}X_A$. C'est la contribution généralement dominante dans les échantillons GaN binaires non dopés intentionnellement. On observe également un épaulement à 3.45 eV. Les échantillons avec une coquille (C et E) montrent une forme spectrale plus symétrique et ont également des spectres décalés vers les hautes énergies par rapport à l'échantillon A. La PL de l'échantillon C est centrée autour de 3.51 eV et celle de l'échantillon E autour de 3.54 eV. La figure 2.4 b) montre des exemples de spectres de NFs uniques des échantillons A et E à $T = 4$ K. L'un des deux spectres de NFs de l'échantillon A met en évidence des structures plus fines que dans le cas des ensembles. On retrouve cependant les mêmes contributions, à 3.479 eV ($D^{\circ}X_A$) et 3.45 eV. Ce dernier pic, qui n'est pas toujours présent, est lié à des

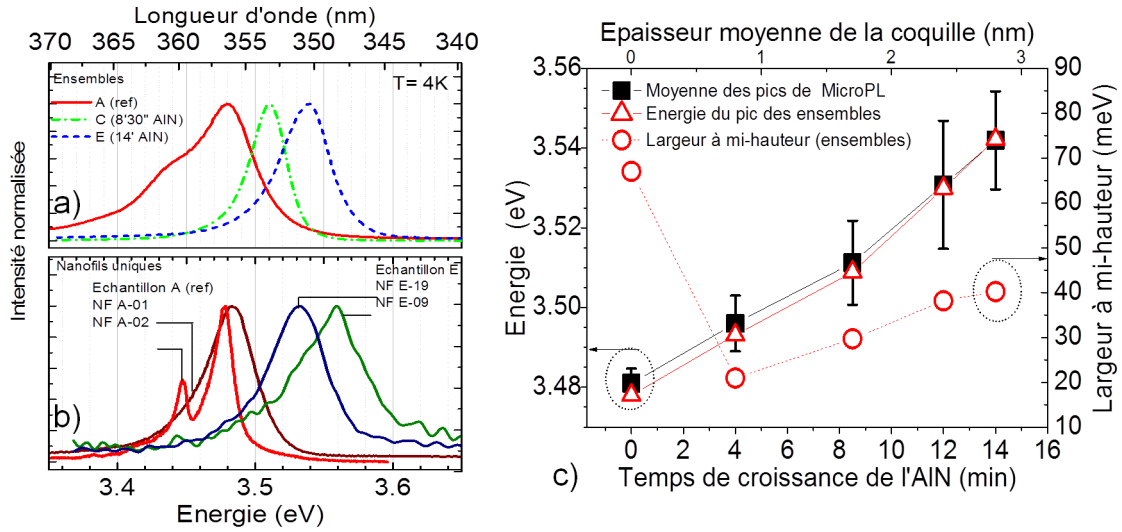


FIGURE 2.4 – a) Spectres de PL des ensembles de NFs des échantillons A, C et E à $T = 4$ K. b) Exemples de spectres de PL de NFs uniques des échantillons A et E à $T = 4$ K. c) Dépendance de l'énergie du pic des ensembles, de la largeur à mi-hauteur de PL des ensembles et la moyenne et l'écart type (représenté par la barre d'erreur) de la statistique réalisée sur les spectres de NFs uniques, en fonction du temps de croissance de la coquille.

excitons qui recombinent à la surface du NF [127]. Les autres échantillons avec coquille ne montrent pas d'émission sous l'énergie de bande interdite. On observe donc ici que la coquille d'AlN, même fine, permet de passiver la surface du NF car on n'observe plus de signal de PL lié à la surface dès qu'il y a une coquille d'AlN d'épaisseur supérieure à 0.7 nm.

La dépendance de l'énergie du pic de PL en fonction du temps de croissance de la coquille est reportée sur la figure 2.4 c). On observe une croissance monotone de l'énergie en fonction de l'épaisseur moyenne de la coquille. Comme montré dans la partie 2.1.3, cette dépendance est liée à l'augmentation progressive de la déformation du cœur de GaN par l'action de la coquille d'AlN. On remarque également un très bon accord entre les énergies issues de la μ -PL des NFs uniques et de la PL des ensembles de NFs. Puisque les expériences sont réalisées à des puissances de laser d'excitation faibles ($P = 1-100 \mu\text{W}$), cela permet d'écartier des biais liés aux remplissages de bandes ou à l'échauffement lié au laser exciteur. Concernant l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de l'épaisseur de la coquille, on remarque une allure en « V ». La largeur à mi-hauteur diminue fortement entre l'échantillon sans coquille et l'échantillon avec la coquille la plus fine. Cela traduit le fait que la présence d'une coquille, même fine, permet de réduire considérablement les recombinaisons radiatives à la surface. Ensuite, lorsque l'épaisseur de la coquille augmente, on remarque que l'élargissement augmente aussi. En fait, les NFs dont le diamètre varie d'un fil à l'autre au sein d'un même échantillon engendrent une variation de déformation d'autant plus grande que la coquille est épaisse.

2.2.3 Corrélation entre propriétés structurales et optiques

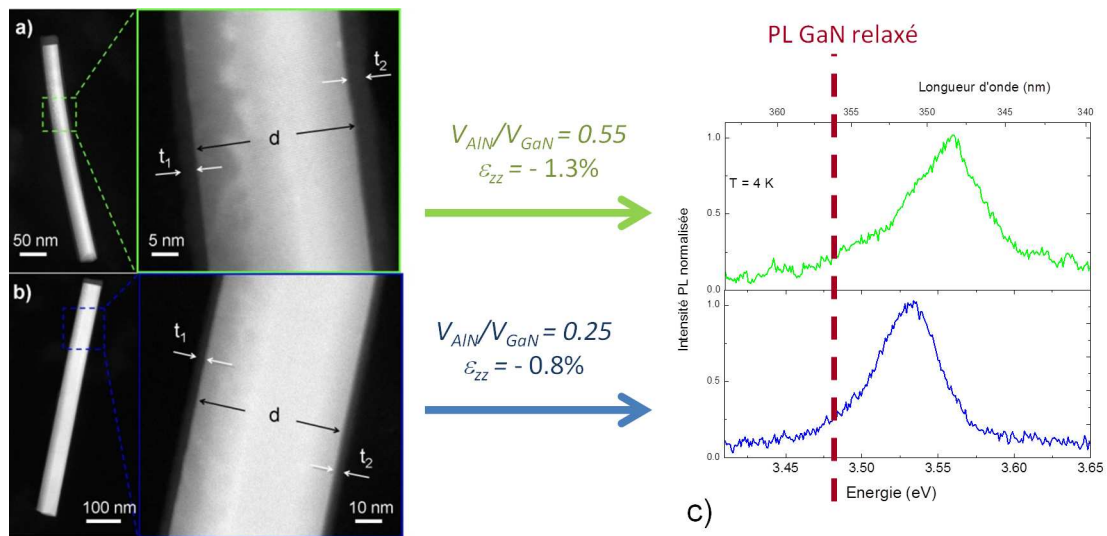


FIGURE 2.5 – a) et b) Images TEM de deux NFs cœur-coquille de l'échantillon E. Les images de gauche montrent le NF avec une vue d'ensemble et celles de droite un détail du NF. c) Spectres de PL réalisés à 4 K des NFs analysés au TEM sur les images a) et b).

Comme nous avons pu le voir dans la section précédente, du fait des fluctuations inhérentes à la variation de l'épaisseur de la coquille et du cœur au sein d'un même échantillon, il est difficile, même par μ -PL, d'avoir une relation expérimentale précise entre la déformation (*i.e.* le rapport des volumes) et l'énergie de PL. Afin de s'affranchir de cet inconvénient, nous avons entrepris d'étudier, sur un même NF, ses propriétés structurales par analyse TEM haute résolution et ses propriétés optiques par μ -PL.

Pour ce faire, nous avons dispersé des NFs uniques sur une membrane TEM avec une grille de cuivre et nous avons ensuite étudié leur PL à 4 K. Grâce à des repères sur la grille et à la caméra confocale du banc expérimental de μ -PL, nous avons pu enregistrer à la fois le spectre d'un NF unique ainsi que sa position sur la membrane TEM. Une fois l'expérience terminée, nous avons placé la membrane dans un TEM haute résolution. Après avoir retrouvé le NF, nous avons étudié ses caractéristiques structurales et en particulier l'épaisseur exacte de la coquille ainsi que son diamètre. Cette méthode requiert un temps important de manipulation, c'est pourquoi nous n'avons pu réaliser l'expérience que sur 10 NFs, choisis de manière à avoir la plus large dépendance spectrale possible.

Les figures 2.5 a) et b) montrent des images STEM de deux NFs étudiés de l'échantillon E. Bien que ces NFs viennent d'un même échantillon, ils ont des caractéristiques structurales différentes. Pour le premier NF (nommé E-09), le diamètre est de $d = 32.2$ nm mais la coquille n'est pas uniforme ($t_1 = 2.7$ nm du côté gauche et $t_1 = 4.3$ nm du côté droit). Cette non-uniformité de l'épaisseur de coquille explique la courbure du NF car le cœur de GaN est plus contraint d'un côté que de l'autre. Pour le deuxième NF (nommé E-19), le volume du

cœur est plus important ($d = 53.2$ nm) et la coquille est homogène sur l'ensemble du NF : $t_1 = t_2 = 2.7$ nm. La PL de ces deux NFs, reportée sur la figure 2.5 c), montre le décalage de l'énergie du pic. Cet exemple montre que le décalage de l'énergie de PL évolue avec le rapport des volumes V_{AlN}/V_{GaN} . On peut voir également que l'inhomogénéité de contrainte sur le NF induit un élargissement plus important du pic de PL (70 meV pour le NF E-09 et 50 meV pour le NF E-19). Les résultats de la corrélation effectuée sur les 10 NFs sont reportés sur la figure 2.6. L'énergie de PL est tracée en fonction du rapport des volumes. Le ratio des volumes a été déterminé par l'analyse TEM. Dans les cas des NFs asymétriques (deux au total), nous avons pris comme épaisseur de la coquille, l'épaisseur de coquille la plus fine. Cette hypothèse est justifiée par le fait que les excitons dans un NF auront tendance à recombiner là où l'énergie de luminescence est minimale, c'est-à-dire où la déformation est minimale. Afin d'avoir la correspondance entre le rapport des volumes et la déformation uniaxiale suivant z, j'ai placé sur l'axe des abscisses du haut la déformation correspondante.

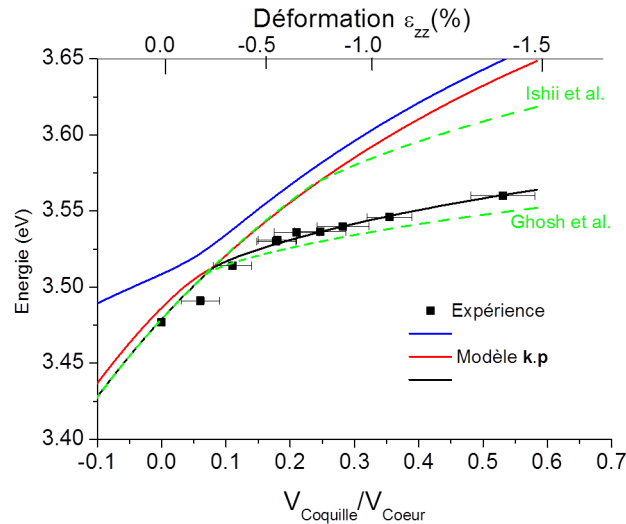


FIGURE 2.6 – Énergie de PL des NFs étudiés au TEM en fonction du rapport des volumes de la coquille et du cœur. La dépendance théorique de l'énergie des trois excitons en fonction du rapport des volumes est reportée pour la valeur ajustée des potentiels de déformation (bleu, rouge et noir). Les courbes en pointillés verts montrent la dépendance théorique de l'énergie de l'exciton de plus basse énergie pour deux jeux de paramètres issus de la littérature, Ishii *et al.* [128] et Ghosh *et al.* [123].

Les données expérimentales sont comparées avec le modèle **k.p** établi dans la partie 2.1.3. A faible rapport de volume, l'énergie de PL suit bien la dépendance de l'énergie de l'exciton A en fonction de la déformation. Pour des ratios plus élevés, la PL est ensuite dominée par l'exciton C. En pointillés, j'ai représenté la dépendance théorique de l'exciton pour deux jeux de paramètres issus de deux articles traitant de l'influence de la contrainte sur les propriétés optiques du GaN, l'article de Ishii *et al.* [128] et celui de Ghosh *et al.* [123]. Nous voyons que les prédictions dépendent fortement du jeu de paramètres utilisé. Nos observations ex-

périmentales sont plus proches des prédictions obtenues avec le jeu de paramètres de Ghosh *et al.* et l'on voit que les paramètres de Ishii *et al.* surestiment l'énergie de luminescence de l'exciton C pour de fortes déformations.

Si le modèle $\mathbf{k.p}$ permet de bien rendre compte du phénomène, il est difficile de savoir quels paramètres sont importants dans la détermination de la dépendance de l'exciton C avec la déformation. Au prix d'une petite approximation, on peut avoir une expression analytique de la dépendance des différentes énergies de transition excitonique avec la déformation ε_{zz} . En effet, en faisant l'hypothèse que $\Delta_3 = 0$, ce qui correspond à négliger le décalage induit par le couplage spin-orbite, l'hamiltonien H^v se simplifie et devient même diagonal pour $\vec{k} = 0$ et une déformation uniaxiale suivant z . La diagonalisation de l'Hamiltonien traduit le fait que les trois bandes de valence deviennent découplées. On a donc :

$$\begin{aligned} E_v^{HH,LH} &= (D_1 + D_3) \varepsilon_{zz} \\ E_v^{SO} &= D_1 \varepsilon_{zz} \end{aligned}$$

et pour la bande de conduction, on a :

$$E_c = \alpha_{\parallel} \varepsilon_{zz}.$$

La dépendance des excitons avec la déformation est donc une fonction linéaire de ε_{zz} :

$$\begin{aligned} E_{A,B}(\varepsilon_{zz}) &= E_{A,B}(0) + (\alpha_{\parallel} - D_1 - D_3) \varepsilon_{zz} \\ E_C(\varepsilon_{zz}) &= E_C(0) + (\alpha_{\parallel} - D_1) \varepsilon_{zz} \end{aligned}$$

Les potentiels de déformations qui déterminent la dépendance de l'exciton C avec la déformation uniaxiale ε_{zz} sont donc α_{\parallel} et D_1 . Connaissant cela, j'ai cherché à obtenir la valeur de $\alpha_{\parallel} - D_1$ qui reproduisait le mieux la tendance pour les fortes valeurs de déformations. Puisque les valeurs de $\alpha_{\parallel} - D_1 - D_3$ sont très proches entre les travaux de Ishii *et al.* et de Ghosh *et al.*, j'ai gardé ce paramètre constant. Le meilleur accord est obtenu pour $\alpha_{\parallel} - D_1 = -3.9$ eV et donc $D_3 = 7.4$ eV. Les potentiels de déformations utilisés dans ce travail sont résumés dans le tableau 2.3. Ainsi avec cette expérience qui permet de corréler les propriétés optiques et structurales des NFs cœur-coquille, nous avons pu :

1. Mettre en évidence expérimentalement le croisement des bandes de valence pour une déformation uniaxiale ε_{zz} autour de 0.25 %-0.30 %.
2. Expliquer cette observation par un simple modèle $\mathbf{k.p}$ et ainsi valider l'hypothèse de déformation uniaxiale.
3. Améliorer la connaissance des potentiels de déformation D_1 et D_3 grâce à l'expérience.

Potentiels de déformation dans le GaN	Ishii <i>et al.</i> [128]	Ghosh <i>et al.</i> [123]	Ce travail
$\alpha_{\parallel} - D_1$ (eV)	-3.1	-6.5	-3.9
D_3 (eV)	8.2	4.9	7.4
$\alpha_{\parallel} - D_1 - D_3$ (eV)	-11.3	-11.4	-11.3

Tableau 2.3 – Potentiels de déformations utilisés dans l'étude.

2.3 Polarisation des nanofils cœur-coquille GaN/AlGaN

Dans cette partie, j'ai étudié les propriétés de polarisation des NFs GaN/AlGaN. J'ai choisi d'étudier des NFs de GaN crus par EJM avec une croissance d'une coquille d'AlGaN par EPVH avec des diamètres compris entre 100 nm et 1 μ m. Le choix d'utiliser ces NFs plutôt que ceux étudiés précédemment a été guidé par plusieurs raisons. (i) Le diamètre de ces fils est plus grand que ceux étudiés dans la section précédente. Ainsi, les règles de polarisation dans ce cas ne sont dictées que par la structure cristalline et non pas par une compétition entre les règles de sélection du matériau massif et par l'effet dû au contraste diélectrique. (ii) L'utilisation d'une coquille d'AlGaN ($x < 30$ %) plutôt que d'AlN permet d'étudier la polarisation de la PL du cœur mais aussi de la coquille. (iii) La méthode de croissance par EPVH permet de doper p efficacement l'AlGaN [129]. Étudier ces fils permet donc d'étudier les règles de polarisation dans les structures cœur-coquille mais sert également d'étude préliminaire en vue de la réalisation de LEDs UV à base de NFs cœur-coquille, basées sur des systèmes multi-coquille GaN/AlGaN. L'utilisation de ce type de structures peut être envisagée pour améliorer dans le futur l'efficacité des LEDs UV.

Le champ d'applications de ces LEDs est vaste. Elles peuvent servir à la purification de l'eau [130], à l'authentification de documents, à l'établissement de diagnostics médicaux mais aussi à la photothérapie [131]. Cependant, les LED UV ont du mal à pénétrer le marché en raison de leur faible efficacité et des puissances limitées qu'elles autorisent, comparées aux lampes à mercure, mais aussi en raison de leur prix élevé. Ces limitations proviennent de l'utilisation de substrats onéreux, non accordés en maille, qui induisent un grand nombre de dislocations. Ces dislocations contribuent à diminuer leur efficacité [132]. De plus, la difficulté de doper p l'AlGaN [133], les problèmes d'extraction de la lumière [134] et le fort champ interne [135] diminuent également le rendement de ces diodes. Les LEDs UV réalisées à partir de NFs cœur-coquille proposent une solution séduisante à ces problèmes puisqu'elles permettent d'utiliser un substrat peu cher sans création de dislocation [65]. De plus, l'utilisation de puits radiaux non polaires permet d'augmenter l'efficacité de recombinaison des porteurs dans les puits. Enfin, la surface, rugueuse par essence, de ces LEDs permet d'améliorer l'extraction des photons. Dans ce chapitre, j'étudie également un paramètre important qui influence beaucoup l'efficacité d'extraction, la polarisation des photons émis. En effet, une polarisation perpendiculaire à la direction d'extraction (en général, perpendiculaire à la surface) est favorable pour l'extraction [136]. A l'inverse, si les photons sont polarisés parallèlement à la direction

de l'extraction alors ils ont tendance à émettre dans le plan.

Dans le cas de l'AlGaN non contraint, pour un pourcentage d'Al supérieur à 12 %, la polarisation de l'émission de l'exciton de plus faible énergie devient parallèle à l'axe \vec{c} . En effet, l'ordre des bandes de valence dans le GaN et l'AlN est différent car le décalage induit par le champ cristallin n'a pas le même signe dans les deux matériaux. En faisant une interpolation linéaire entre les deux valeurs, on trouve un croisement des bandes pour $x = 12\%$. Dans cette partie, je montre que l'on peut conserver une polarisation favorable pour l'extraction de lumière, même pour une composition d'Al élevée, grâce à la déformation uniaxiale inhérente à une structure cœur-coquille.

2.3.1 Structure des échantillons

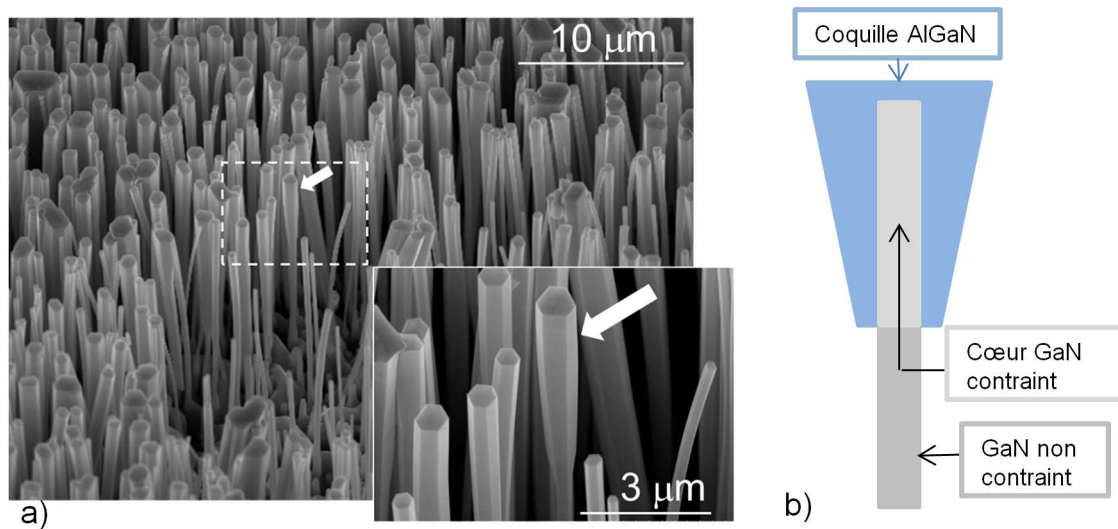


FIGURE 2.7 – a) Image MEB d'un ensemble de NFs cœur-coquille. L'encart montre un zoom sur la partie haute du NF. b) Schéma des NFs étudiés.

La croissance de ces NFs a été effectuée en deux temps. Tout d'abord, des NFs dopés n (dopés Si) ont crû suivant l'axe $\langle 0001 \rangle$ sur un substrat silicium (111) par EJM assistée par plasma. Les détails de croissance peuvent être trouvés dans la référence [137]. Les NFs ainsi fabriqués ont une longueur uniforme de $15 \pm 0.1 \mu\text{m}$ mais un diamètre qui fluctue entre 50 nm et 500 nm. Dans un deuxième temps, une croissance EPVH a été utilisée pour faire croître une coquille AlGaN dopée p (dopée Mg) sur les NFs de GaN obtenus par EJM. La coquille déposée de façon conforme sur les faces latérales du NFs a une épaisseur qui varie entre 50 nm et 700 nm. La figure 2.7 a) montre un ensemble de NFs présentant une section transverse hexagonale. A cause du phénomène d'ombrage, pour des NFs proches entre eux, on peut avoir des coquilles qui se forment uniquement au sommet du NF. L'encart de la figure 2.7 a) montre un exemple de NF recouvert partiellement avec une coquille épaisse qui s'est formée seulement sur les 5 μm du sommet du NF. Ce sont ces NFs particuliers que j'ai étudiés optiquement. La figure 2.7 b) en montre le schéma. On peut ainsi distinguer trois

régions spectrales différentes. Tout d'abord, la base du NF contient uniquement du GaN non contraint. Sur le sommet du NF, il y a un cœur GaN contraint et la coquille AlGaN.

La composition en Al de la coquille a été déterminée par diffraction X et par analyse dispersive en énergie (EDX pour *energy dispersive X-ray spectroscopy*). La diffraction X a été effectuée sur les ensembles de NFs en utilisant un diffractomètre avec la raie $K\alpha_1$ du cuivre. L'EDX a été réalisée sur des NFs individuels à l'aide d'un détecteur EDX d'Oxford Instrument couplé à un MEB. Le motif de diffraction présenté sur la figure 2.8 a) montre la présence des réflexions 000*l* issues de la structure cœur-coquille confirmant que l'AlGaN se dépose de façon conforme sur le GaN. Le motif de diffraction permet d'estimer la composition de la coquille de GaN. Il faut cependant noter que l'analyse par diffraction X ne permet pas de distinguer les effets dus à la contrainte de ceux dus à la composition.

En première approximation, pour avoir une estimation de la composition en Al, on peut négliger la contrainte. La déconvolution du large pic 0004 d'AlGaN dans l'encart de la figure 2.8 a) autour de $2\theta = 73.4^\circ$ permet de mesurer le paramètre c et ainsi d'avoir une estimation de la composition $x_{Al} = 20\%$. On peut également noter un épaulement de plus faible amplitude (deux ordres de grandeurs) centré autour de $2\theta = 74.8^\circ$ qui est attribué à de l'AlGaN avec une composition d'Al de 60 %. Afin de corrélérer ces deux contributions différentes au sein d'un NF, une analyse EDX a été réalisée sur des NFs uniques détachés de leur substrat et dispersés sur un substrat de Si. Cette analyse révèle que le chapeau de la coquille est beaucoup plus riche en Al que les facettes du NF. Un exemple typique de spectre EDX et l'image MEB correspondante sont montrés dans la figure 2.8 b). La concentration en Al est mesurée à 54 % au sommet du NF alors qu'elle n'est que de 27 % sur les facettes latérales.

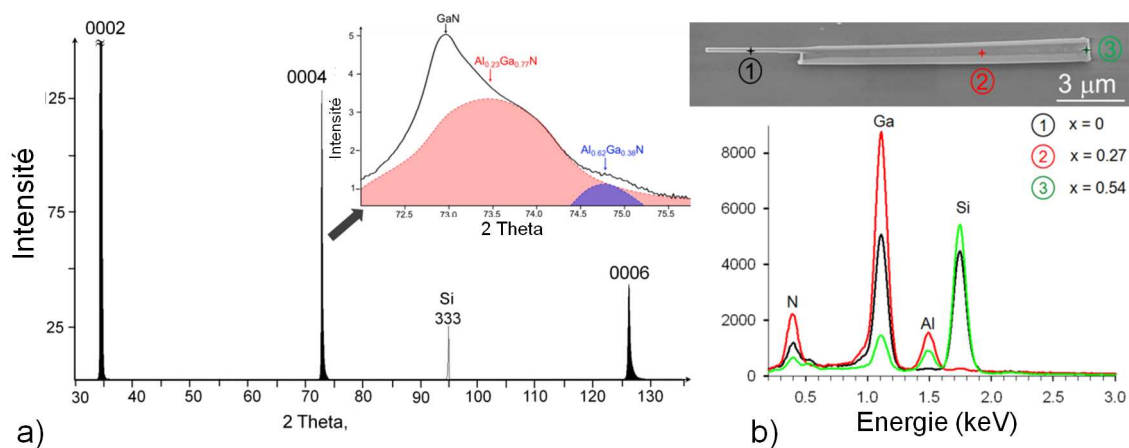


FIGURE 2.8 – a) Spectre de diffraction X θ - 2θ , l'encart montre un zoom sur le pic 0004 b) Spectres EDX pour trois régions du NF, correspondant aux trois points indiqués sur l'image MEB au dessus.

Pour le pied du NF, aucun signal d'Al n'est détecté, confirmant ainsi l'absence de coquille dans cette région. Le fort signal lié au Si dans le spectre EDX à la base et au sommet du NF

provient du substrat de Si sur lequel est posé le NF puisque la sonde dépasse le NF et excite directement le Si. Afin de s'assurer que la profondeur de la sonde n'excède pas la coquille d'AlGaN, une tension d'accélération volontairement faible (5 keV) a été utilisée. En utilisant le logiciel Casino 2.42 [138], la profondeur d'excitation a été estimée inférieure à 100 ± 20 nm pour de l' $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ alors que l'épaisseur de la coquille aux points 2 et 3 a été estimée au MEB à environ 150 - 200 nm. En tenant compte de la fluctuation entre les fils, les résultats de l'analyse EDX sont en accord avec les valeurs déduites de la diffraction X. En réalisant la diffraction X, avant et après l'encapsulation, sur des ensembles de NFs sans orientation privilégiée (obtenus en appliquant une force pour coucher les ensembles), une estimation de la déformation induite par la contrainte a pu être effectuée. Les paramètres de maille déduits de cette méthode sont $a = 3.1908 \pm 0.0012 \text{ \AA}$ et $c = 5.1842 \pm 0.0001 \text{ \AA}$ pour les NFs relaxés et $a = 3.1890 \pm 0.0015 \text{ \AA}$ et $c = 5.1813 \pm 0.0001 \text{ \AA}$ pour le GaN contraint par la coquille.

Ainsi, si la déformation dans le plan est statistiquement insignifiante, la compression du paramètre de maille c est trouvée égale à $\Delta c/c = 5.2 \cdot 10^{-4}$. Cette analyse confirme l'hypothèse que l'on peut négliger la déformation $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}$ dans le plan comparée à la déformation ε_{zz} dans les structures cœur-coquille. Bien que l'on ne soit vraisemblablement pas dans les limites de cohérence élastique, on constate que la déformation reste en bonne approximation uniaxiale.

2.3.2 Photoluminescence des nanofils GaN/AlGaN

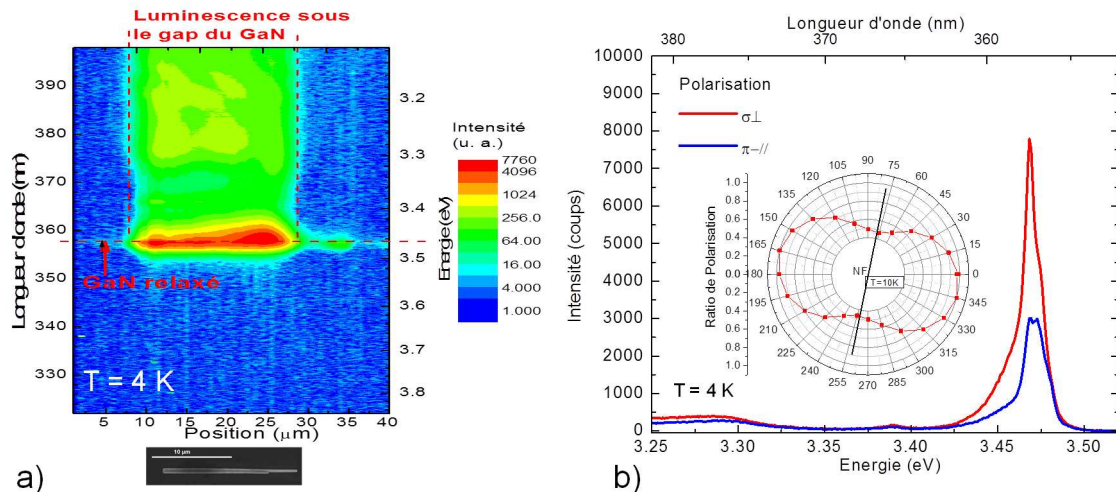


FIGURE 2.9 – a) Spectre de PL pour un NF de GaN de référence en fonction de la position le long du fil. b) Spectre de PL pour les polarisations \perp et \parallel à l'axe du NF. L'encart montre le diagramme de polarisation de la contribution du GaN relaxé.

Les propriétés optiques de ces NFs ont été étudiées par μ -PL à basse température. La taille de ces NFs (longueur $> 20 \mu\text{m}$) permet d'effectuer des cartographies de PL le long du NF et ainsi d'étudier séparément les différentes contributions spectrales. Dans un premier temps, j'ai étudié la luminescence de l'échantillon de référence, qui contient des NFs de GaN

avant qu'ils ne soient recouverts de leur coquille d'AlGaN. La PL en fonction de la position sur un NF de GaN est reportée sur la figure 2.9 a). L'émission la plus intense du NF est centrée en $E = 3.47$ eV et correspond à l'énergie de luminescence des excitons A liés à des donneurs ($D^{\circ}X_A$). On observe également une contribution moins intense, sous l'énergie de bande interdite, liée à l'émission des défauts.

Lorsque l'on s'intéresse à la polarisation de la PL de ces NFs, on voit que la PL du NF est polarisée préférentiellement perpendiculaire à l'axe \vec{c} avec un rapport de polarisation de $P = 0.42$. En effet, dans un NF de GaN (*i.e.* sans déformation), l'exciton de plus faible énergie est l'exciton A et est contraint par les règles de sélection à émettre avec une polarisation perpendiculaire à l'axe c . On montre donc expérimentalement que l'effet de la symétrie des excitons du cristal massif sur la polarisation de la PL domine l'effet du contraste diélectrique. C'est le contraire du cas étudié dans le chapitre 4, où les NFs ont un diamètre beaucoup plus faible et sont donc plus sensibles au contraste diélectrique. L'encart de la figure 2.9 b) permet de déduire que la dépendance angulaire de la polarisation suit parfaitement une loi en \sin^2 .

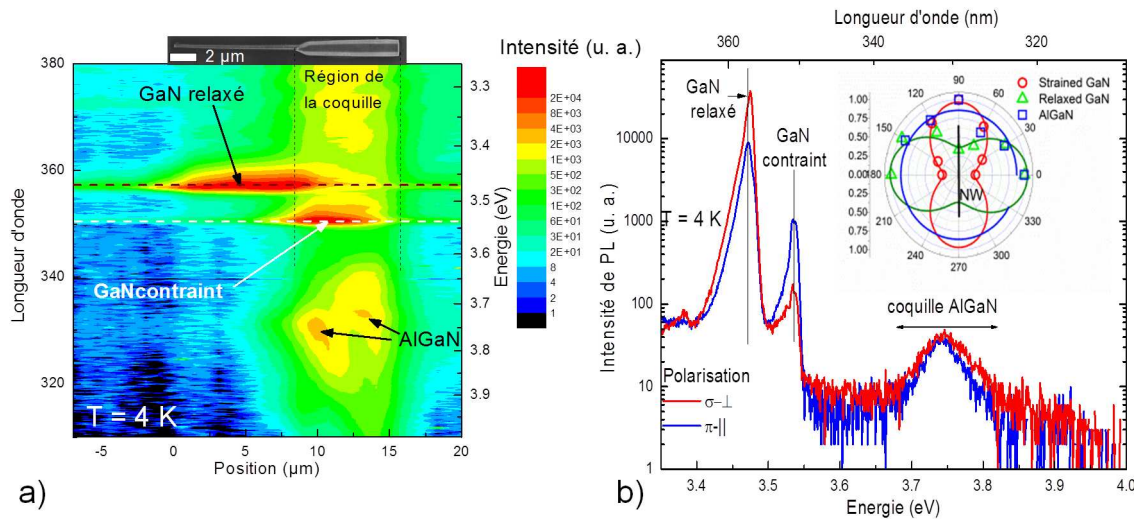


FIGURE 2.10 – a) Spectre de PL pour un NF GaN/AlGaN en fonction de la position le long du fil. b) Spectre de PL pour les polarisations \perp et \parallel à l'axe du NF. L'encart montre le diagramme de polarisation de la contribution du GaN relaxé (vert), du GaN contraint (rouge) et de la coquille d'AlGaN (bleu).

Après avoir caractérisé l'émission d'un NF de GaN, j'ai étudié la PL des NFs cœur-coquille. J'ai, en particulier, analysé les NFs dont la coquille n'en recouvrait qu'une partie. Cela permet, grâce à une tache laser de diamètre d'environ $2 \mu\text{m}$, d'étudier séparément, sur un même NF, la partie cœur-coquille et la base GaN. Le spectre de PL en fonction de la position sur un NF type est représenté sur la figure 2.10 a). Comme précédemment, sur la partie non recouverte, un seul pic apparaît autour de $E = 3.47$ eV, ce qui correspond à l'émission du GaN relaxé ($D^{\circ}X_A$), confirmant ainsi qu'il n'y a pas de coquille dans cette région. Sur le sommet du NF, là où est située la structure cœur-coquille, on observe deux contributions. La plus intense,

centrée autour de $E = 3.53$ eV, est attribuée au GaN contraint par la coquille. La seconde contribution est liée à la coquille d'AlGaN et est centrée à plus haute énergie entre 3.7 et 3.8 eV. De plus, on observe une contribution sous l'énergie de bande interdite du GaN, liée à des défauts à l'interface [139] ou aux transitions donneur-accepteur dans l'AlGaN [140]. La figure 2.10 b) montre que l'émission du GaN relaxé est maximale lorsque le champ électrique est perpendiculaire à l'axe \vec{c} avec un rapport de polarisation de $P = 0.62$. Le pic lié au GaN contraint est polarisé parallèlement à l'axe \vec{c} avec un ratio de polarisation de $P = -0.73$. La PL provenant de la coquille d'AlGaN est légèrement polarisée perpendiculairement à l'axe \vec{c} avec un faible rapport de polarisation de $P = 0.09$. Le diagramme de polarisation de ces trois composantes est illustré dans l'encart de la figure 2.10 b). La dépendance angulaire de ces trois contributions est bien reproduite par une loi en \sin^2 .

Comme nous l'avons vu précédemment la structure de bande des nitrures d'éléments III et les règles de sélections peuvent être déduites du modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 6 bandes qui décrit les différentes bandes de valence. Dans l'hypothèse d'une déformation purement uniaxiale suivant l'axe \vec{c} ε_{zz} , confirmée par l'analyse par diffraction X, j'ai pu interpréter les résultats expérimentaux de PL. D'après l'étude précédente sur les NFs cœur-coquille GaN/AlN, nous savons que sous l'action d'une déformation uniaxiale exercée par une coquille, la luminescence du cœur GaN passe d'un exciton A à un exciton C si la déformation est inférieure à $\varepsilon_{zz} < -0.27\%$. Dans le cas présent, il est difficile d'estimer précisément la déformation du NF étudié mais aussi le rapport des volumes entre le cœur et la coquille. Cependant, grâce à l'étude précédente, nous avons une relation bijective entre l'énergie de luminescence du cœur GaN et sa déformation ε_{zz} . Ici, comme on connaît l'énergie de luminescence du GaN contraint, on peut en déduire la valeur de la déformation suivant l'axe \vec{c} . Dans le cas du NF illustré sur la figure 2.10 a), la luminescence du GaN contraint est de $E = 3.53$ eV. On en déduit donc que la déformation est d'environ $\varepsilon_{zz} = -0.55\%$. Comme le montre la figure 2.11, pour cette valeur de déformation, le croisement des bandes de valence a déjà eu lieu et l'exciton de plus basse énergie (X_C) a une polarisation préférentielle suivant l'axe \vec{c} . C'est ce que l'on observe expérimentalement sur la figure 2.10 b). Inversement, comme attendu, la luminescence du GaN relaxé ($D^\circ X_A$) est polarisée perpendiculairement à l'axe \vec{c} , conformément aux règles de sélection de l'exciton A.

Pour l'AlGaN de la coquille, le cas est plus complexe. Contrairement au cas du GaN où $\Delta_{cr} = 22$ meV [123], l'AlN a un décalage induit par le champ cristallin négatif : $\Delta_{cr} = -152.5$ meV [141]. L'agencement des bandes est donc aussi inversé. C'est l'exciton C qui est le plus énergétiquement favorable sans déformation. C'est pourquoi, dans l'AlGaN, le croisement des excitons dépend à la fois de la déformation mais aussi de la composition d'Al. Si l'on reprend l'hypothèse simplificatrice consistant à négliger le décalage induit par le couplage spin-orbite, la condition de croisement des bandes de valence devient :

$$E_A = E_C$$

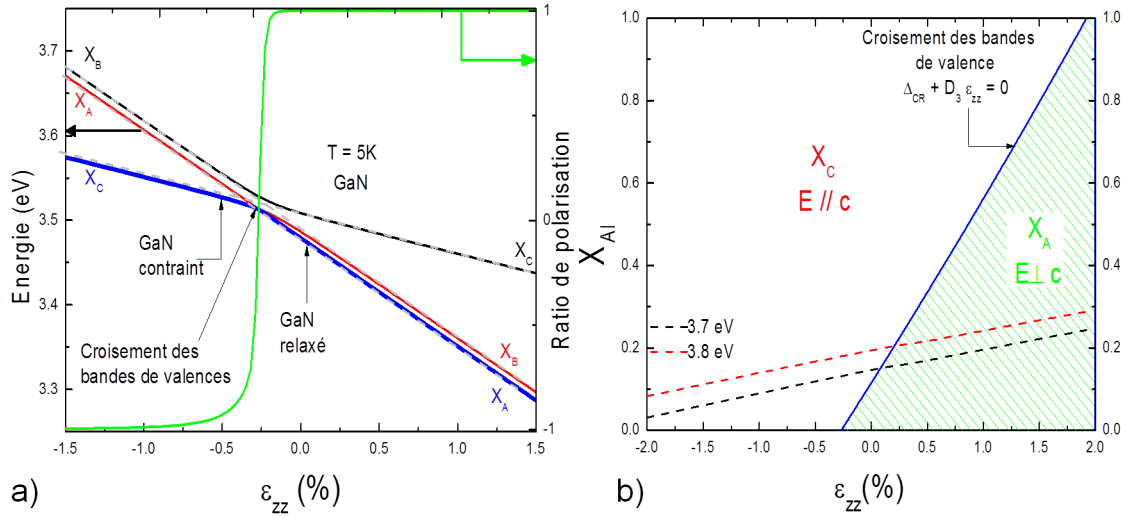


FIGURE 2.11 – a) Energies des transitions excitoniques calculées en fonction de la déformation uniaxiale dans le GaN et ratio de polarisation du bord de bande du GaN (vert) en fonction de la déformation uniaxiale à $T = 5$ K. b) Diagramme de polarisation de la PL en fonction de la concentration d'Al et de la déformation uniaxiale. Les lignes en pointillés représentent les énergies d'émission à 3.7 eV et 3.8 eV.

soit

$$\Delta_{cr} + D_3 \varepsilon_{zz} + D_4 (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) = 0$$

Dans notre hypothèse de travail, $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0$, on a :

$$\Delta_{cr} = -D_3 \varepsilon_{zz}$$

Il faut noter que négliger le couplage spin-orbite est une approximation justifiée car, si l'on fait le calcul exact (c'est-à-dire la diagonalisation de la matrice 6×6), on retrouve le même résultat mais l'on accède uniquement aux valeurs numériques. Cette approximation fonctionne très bien car le couplage spin-orbite ne couple que les bandes de valence de même symétrie Γ_7 . Même en prenant en compte le couplage spin-orbite, l'exciton A et l'exciton C n'interagissent pas entre eux. C'est pour cette raison que leur croisement n'est pas influencé par la valeur du décalage induit par le couplage spin-orbite. Si les excitons A, B et C sont bien définis pour $\varepsilon_{zz} = 0$, il est difficile de garder la même notation après le croisement des bandes de valence. Par convention je désigne les excitons A, B et C comme les excitons les plus proches du cas où on néglige le couplage spin-orbite, *i.e.* $\Delta_3 = 0$. En effet, dans ce cas, les excitons sont découplés dans l'Hamiltonien et se croisent sans s'influencer. Sur la figure 2.11 b), j'ai représenté la ligne de croisement des bandes de valence qui délimite deux zones de polarisation. D'un côté (zone hachurée en vert), l'exciton dominant est l'exciton A et la polarisation est perpendiculaire à l'axe \vec{c} . De l'autre côté de cette ligne, c'est l'exciton C qui

est dominant et la polarisation est préférentiellement parallèle à l'axe \vec{c} . Sur cette figure, on voit que si l'on veut garder une polarisation favorable ($E \perp c$) pour l'extraction de la lumière, il est nécessaire d'avoir l'AlGaN avec une déformation $\varepsilon_{zz} > 0$ pour des compositions d'Al supérieures à 12%. Afin de déterminer le point expérimental associé à la coquille d'AlGaN sur la figure 2.11 b), j'ai tracé les lignes d'isoénergie pour 3.7 eV et 3.8 eV qui correspondent aux énergies où l'on observe expérimentalement la luminescence de la coquille. Puisque l'on sait que la PL liée à l'AlGaN est faiblement polarisée, on en déduit que la composition d'Al et la déformation sont données par l'intersection de l'isoénergie et de la ligne de croisement des excitons. A partir de ce modèle, on peut donc estimer la composition d'Al dans la coquille à environ 20 % et la déformation suivant l'axe \vec{c} à $\varepsilon_{zz} \approx 0.25\%$.

2.4 Conclusions

Dans ce chapitre, l'effet de la contrainte sur les propriétés optiques des NFs cœur-coquille GaN/AlGaN a été étudié.

Dans un premier temps, j'ai considéré de façon théorique la dépendance de la déformation dans un NF cœur-coquille en fonction de l'épaisseur de la coquille. Il résulte de cette analyse que la déformation peut être décrite en bonne approximation comme uniaxiale suivant l'axe \vec{c} . Grâce à cette approximation, j'ai modélisé la dépendance de l'énergie des trois excitons en fonction de la déformation exercée par la coquille d'AlGaN.

Dans un deuxième temps, je me suis intéressé à la PL des NFs cœur-coquille GaN/AlN pour différentes épaisseurs de coquille. Une étude corrélée des propriétés structurales (par TEM) et optiques (par μ -PL) a conduit à une description précise de l'effet de la déformation induite par la coquille sur l'énergie de PL. Le modèle de déformation uniaxiale couplé au modèle $\mathbf{k.p}$ 6 bandes explique de façon réaliste l'évolution de la PL en fonction de l'épaisseur de la coquille. Cette étude a permis de mettre en évidence le croisement des excitons X_A et X_C lorsque la déformation induite par la coquille augmente.

Finalement, le modèle $\mathbf{k.p}$ prédit que le croisement des excitons dans le GaN s'accompagne d'un changement de polarisation de la PL. J'ai pu observer cet effet sur des NFs larges cœur-coquille GaN/AlGaN. L'analyse en μ -PL d'un NF contenant à la fois une partie GaN non contrainte et une partie cœur-coquille GaN/AlGaN contrainte a permis d'observer le renversement de polarisation sur un NF unique. Cette étude a également montré que la contrainte dans les NFs cœur-coquille GaN/AlGaN permet de rendre la polarisation de l'émission de l'AlGaN favorable à l'extraction des photons suivant l'axe du NF. L'ingénierie de la contrainte peut donc être utilisée pour améliorer l'extraction dans des LEDs UV AlGaN.

Confinement dans les disques quantiques dans les nanofils

Sommaire

3.1	Photoluminescence des nanofils contenant des disques uniques . . .	58
3.1.1	Structure des échantillons	58
3.1.2	Caractérisation par microscopie électronique en transmission	59
3.1.3	Photoluminescence des nanofils à disque unique	60
3.1.4	Comparaison avec les simulations	65
3.1.5	Influence de la polarité sur les énergies de transitions interbandes	69
3.2	Photoluminescence des nanofils contenant des multi-disques quantiques	70
3.2.1	Simulation de la contrainte dans le cas d'un nanofil à hétérostructure axiale	71
3.2.2	Caractéristiques structurales	74
3.2.3	Propriétés de photoluminescence	75
3.2.4	Comparaison avec les simulations	78
3.3	Propriétés optiques des nanofils wurtzite GaN contenant des inclusions cubiques	82
3.3.1	Polytypisme	82
3.3.2	Structure des échantillons	87
3.3.3	Propriétés optiques des disques quantiques wurtzite/blende de zinc	88
3.3.4	Modélisation	91
3.4	Conclusions	93

L'étude des boîtes (ou disques) quantiques uniques est facilitée lorsqu'ils sont insérés dans un NF. En effet, par simple dispersion, on peut facilement isoler un NF unique et ainsi étudier les propriétés optiques d'émetteurs quantiques uniques. Dans ce chapitre, j'ai cherché à comprendre l'influence des paramètres physiques (contrainte, confinement quantique, champ interne, ...) sur les transitions excitoniques dans des disques quantiques.

Dans une première partie, je présente les mesures de PL sur des échantillons de NFs contenant des disques uniques AlGaIn/GaN ainsi que la confrontation de celles-ci avec les résultats de mes simulations numériques 3D. Dans une deuxième partie, je considère le confinement dans des multi-disques quantiques dans un NF. Finalement, j'explique le confinement quantique dans le cas particulier des hétérostructures WZ/ZB dans des NFs de GaN WZ.

Je montre que ce type d'hétérostructures permet d'observer des raies de luminescence fines grâce à l'homogénéité chimique des interfaces.

3.1 Photoluminescence des nanofils contenant des disques uniques

Dans cette section, j'étudie les propriétés optiques de NFs contenant des disques uniques d'épaisseur différente. Une série d'échantillons a été réalisée dans le but d'étudier la dépendance de l'énergie de PL des disques quantiques uniques GaN/AlGaN en fonction de l'épaisseur du disque. Cette étude permet d'avoir une meilleure compréhension du profil de potentiel et du champ interne qui règne dans les disques quantiques. De plus, je décris l'influence de l'épaisseur de la coquille sur l'énergie de transition du disque quantique. Enfin, l'étude par μ -PL de disques uniques permet d'observer les propriétés optiques d'émetteurs quantiques uniques.

3.1.1 Structure des échantillons

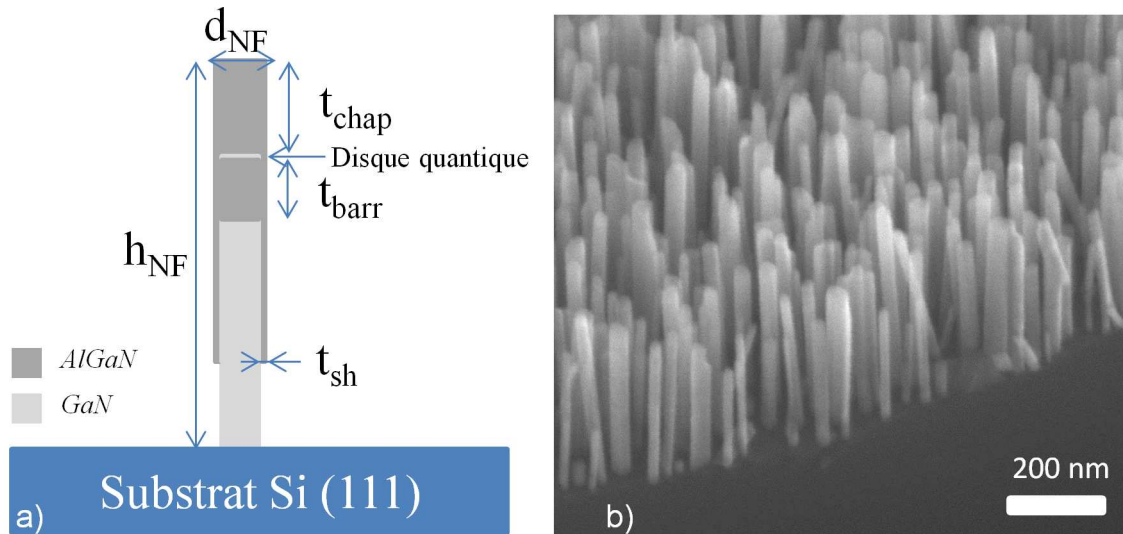


FIGURE 3.1 – a) Schéma des échantillons étudiés. b) Image MEB de l'échantillon M210809 vu avec un angle de 45° .

Tous les échantillons utilisés dans cette section ont été réalisés à Munich par Florian Furtmayr et Martin Eickhoff [142]. Les échantillons ont été fabriqués par EJM assistée par plasma sur des substrats Si(111) avec une température du substrat de 780°C . Des conditions riches en azote ont été utilisées afin de permettre la croissance auto-assemblée des NFs. L'axe de croissance des NFs correspond à l'axe polaire \vec{c} du réseau du GaN. Ces NFs semblent être de polarité N d'après une étude par STEM [28].

Un schéma décrivant la structure des NFs étudiés est présenté dans la figure 3.1 a) et les

Échantillon	210809	270809	240809	250809	141209	080110	110110
Hauteur du NF (h_{NF})	450-500 nm						
Diamètre du NF (d_{NF})	25-70 nm						
Ép. de la 1ère barr. (t_{barr})	5 nm						
% d'Al dans les barr. (x_{Al})	14 %					20 %	26 %
Ép. du disque (t_{DQ})	2.5 nm	2 nm	1.7 nm	1.5 nm			
Ép. du chapeau (t_{chap})	20 nm				70 nm	20 nm	
Ép. de la coquille (t_{sh})	1.25 nm				3.5 nm	1.25 nm	
Énergie PL disque à 4 K (eV)	3.544	3.569	3.579	3.592	3.62	3.630	3.638
Largeur à mi-hauteur à 4 K (meV)	34	28	30	26	51	33	92

Tableau 3.1 – Description des échantillons à disques uniques.

paramètres structuraux sont résumés dans le tableau 3.1. Les NFs sont constitués d'une base de GaN d'environ 350-400 nm de long suivie d'une barrière d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ d'épaisseur $t_{barr} = 5$ nm pour tous les échantillons. Un disque unique d'épaisseur variable de GaN suivant les échantillons allant de 1.5 à 2.5 nm est ensuite inséré. Enfin, un chapeau d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ d'épaisseur $t_{chap} = 20$ nm est déposé pour tous les échantillons sauf pour l'échantillon M1401209 qui a un chapeau plus épais, de 70 nm. La croissance de barrières d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ conduit à l'apparition d'une coquille d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ autour du disque et de la base GaN dont l'épaisseur varie en fonction de la hauteur et de la composition en Al des barrières [143]. La densité de NFs étant très importante dans ces échantillons, de l'ordre de $10^9 - 10^{10}$ NFs/cm² comme on peut le voir sur la figure 3.1 b), la base des NFs n'est pas recouverte d'une coquille de façon homogène. La coquille ne descend pas jusqu'au substrat à cause du phénomène d'ombrage. Tous les échantillons ont été réalisés avec de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ où $x = 0.14$ sauf pour les échantillons M080110 et M110110 où la composition de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ est, respectivement, de 20 % et 26 %. Le pourcentage nominal d'Al dans les barrières a été estimé avec des échantillons réalisés dans des conditions de croissance similaires avec de grandes sections d'AlGaIn et observés ensuite par PL. La forme de la section transverse des NFs, déduite de mesures au MEB, est hexagonale. Pour tous les échantillons, la hauteur et le diamètre fluctuent de fil en fil, respectivement, entre $h_{NF} = 450$ et $h_{NF} = 500$ nm et entre $d_{NF} = 25$ et $d_{NF} = 70$ nm.

3.1.2 Caractérisation par microscopie électronique en transmission

Afin de connaître avec précision les épaisseurs des disques et des barrières, plusieurs échantillons ont été étudiés par TEM par Franck Fortuna au Centre de Spectroscopie Nucléaire et de Spectroscopie de Masse (CSNSM) à l'université Paris-Sud et par le groupe de Philomela Komninou, de l'université de Thessalonique. Les figures 3.2 a) et 3.2 b) montrent des images TEM à fort grandissement de la zone hétérostructurée du NF des échantillons M250809 et M141209. Les interfaces des disques quantiques sont abruptes, de l'ordre d'une MC et sans interdiffusion. Des analyses TEM, nous pouvons déduire que les épaisseurs des disques quantiques correspondent à la valeur nominale avec une fluctuation de ± 1 MC, soit ± 0.25 nm. Les NFs ne présentent pas de dislocation ni dans la base GaN, ni dans la zone du disque

quantique. La principale différence entre les deux échantillons présentés est la présence d'une coquille d'AlGaIn relativement épaisse dans l'échantillon M141209. La présence de cette coquille est liée à la croissance radiale lors de la croissance du chapeau qui est beaucoup plus épais dans le cas de l'échantillon M141209. L'image TEM de la figure 3.2 b) permet de donner une mesure de l'épaisseur de cette coquille qui est d'environ 3-4 nm. Sur les images des NFs avec un chapeau plus fin, il est difficile de distinguer l'épaisseur de la coquille. Cependant, les analyses EDX montrent sa présence. Pour estimer la coquille dans ce cas, j'ai utilisé une interpolation linéaire avec le cas de la coquille épaisse en supposant que la vitesse de la croissance latérale est proportionnelle à celle de la croissance axiale. La fluctuation est limitée à ± 1 MC pour les disques. L'analyse TEM a également permis de montrer que les épaisseurs des disques et des barrières sont semblables de fil à fil au sein d'un même échantillon. Les paramètres structuraux issus de l'analyse TEM sont utilisés comme paramètres d'entrées pour les simulations des propriétés électroniques et du confinement quantique dans ces structures présentée dans la section 3.1.4.

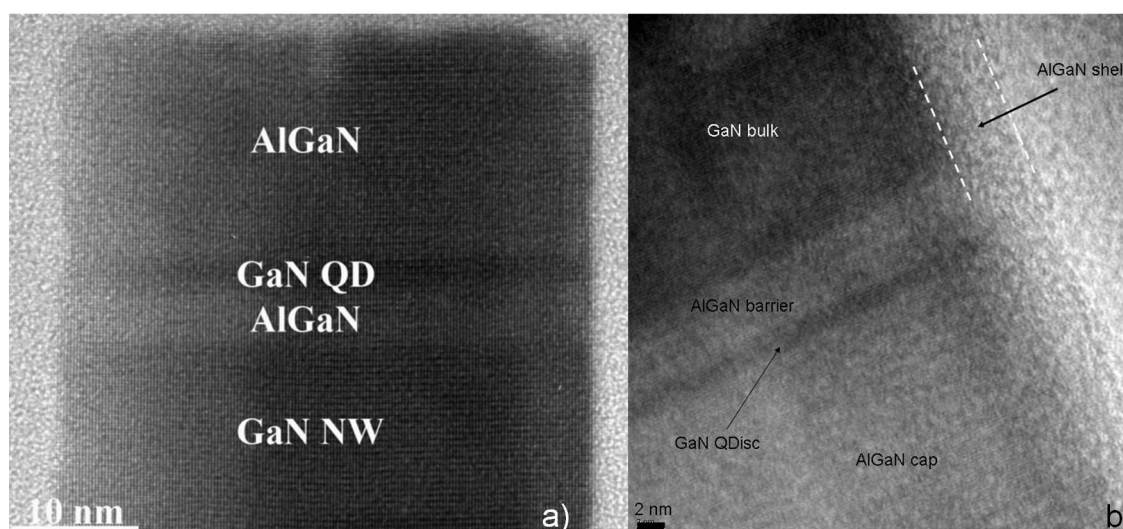


FIGURE 3.2 – Images TEM haute résolution de la région de l'hétérostructure d'un NF pour a) l'échantillon M250809 et b) l'échantillon M141209.

3.1.3 Photoluminescence des nanofils à disque unique

Dans cette section, je décris en détail les résultats expérimentaux de PL réalisée sur les échantillons à disques uniques. J'ai réalisé des mesures de PL sur les ensembles pour des températures allant de 4 K à 300 K ainsi que des mesures de μ -PL sur des NFs uniques à 4 K. Je détaille, en particulier, l'influence de l'épaisseur des disques et de la composition en Al des barrières sur l'énergie de PL. Finalement, je compare les résultats issus des expériences de μ -PL avec ceux issus des expériences de PL effectués sur les ensembles de NFs.

Dépendance de l'énergie de photoluminescence en fonction de l'épaisseur des disques

En utilisant les échantillons M210809, M270809, M240809 et M250809, j'étudie la dépendance de l'énergie de PL des disques quantiques uniques en fonction de l'épaisseur de ceux-ci. Comme attendu théoriquement, nous observons sur la figure 3.3 a) que plus le disque est petit, plus l'énergie de transition du disque est élevée. En effet, lorsque l'épaisseur du disque diminue, les états associés aux électrons dans le disque sont décalés vers les hautes énergies et les états de trous sont décalés vers les basses énergies à cause du confinement quantique dans la nanostructure comme les simulations réalisées le montrent (voir section 3.1.4). Ainsi, l'énergie de luminescence du disque d'épaisseur 1.5 nm est de 3.591 eV alors qu'elle est de 3.544 eV pour un disque d'épaisseur de 2.5 nm. On remarque que l'énergie reste supérieure à l'énergie de bande interdite du GaN contrairement au cas des disques AlN/GaN [144]. Cela est dû au champ interne et à l'effet Stark quantique confiné qui sont tous deux amoindris car le pourcentage d'Al dans les barrières est plus faible. On observe également une dispersion importante au sein d'un même échantillon. Pour les spectres d'ensembles de NFs, cela se traduit par un élargissement des pics de PL. Ce dernier fluctue entre 26 et 34 meV pour les échantillons M210809, M270809, M240809 et M250809 (voir tableau 3.1).

Dépendance de l'énergie de photoluminescence en fonction de la composition d'Al

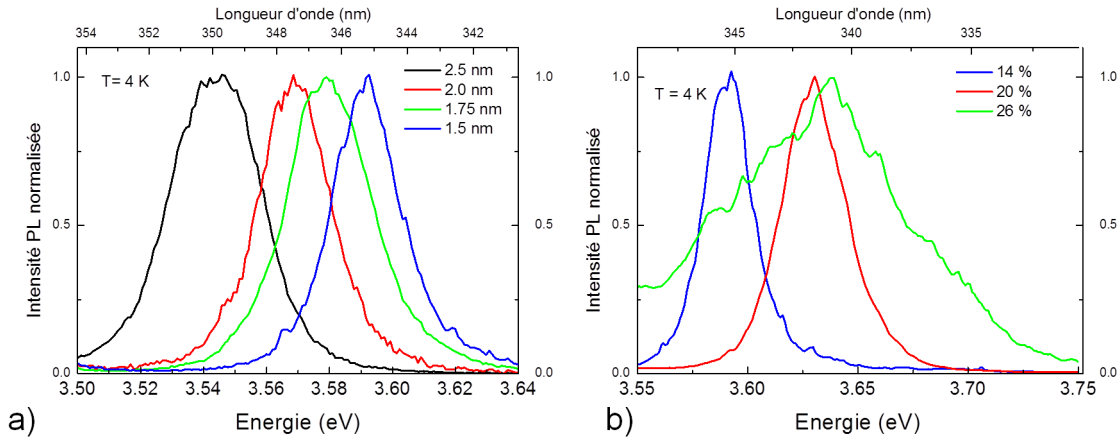


FIGURE 3.3 – a) Spectres de PL normalisés des ensembles de NFs dans la région spectrale de l'émission des disques quantiques uniques ($t_{DQ} = 2.5$ nm (noir), $t_{DQ} = 2.0$ nm (rouge), $t_{DQ} = 1.7$ nm (vert) et $t_{DQ} = 1.5$ nm (bleu)). b) Spectres de PL normalisés des ensembles de NFs dans la région spectrale de l'émission des disques quantiques uniques pour différentes compositions d'Al dans les barrières $X_{Al} = 14\%$ (bleu), $X_{Al} = 20\%$ (rouge), $X_{Al} = 26\%$ (vert).

En utilisant les échantillons M250809, M080110 et M110110, j'ai pu étudier la dépendance

de l'énergie de PL des disques quantiques uniques en fonction de la composition d'Al des barrières. Nous observons une dépendance monotone de l'énergie de PL avec la composition d'Al sur la figure 3.3 b). En effet, pour $X_{Al} = 14\%$, on a un pic centré autour de 3.592 eV ; pour $X_{Al} = 20\%$, le pic est centré vers 3.630 eV et pour $X_{Al} = 26\%$ autour de 3.638 eV. On remarque que la variation d'énergie est moins prononcée entre 20 et 26 % (8 meV) qu'entre 14 et 20 % (38 meV).

Dans le cas d'un changement de composition, il y a deux effets qui s'opposent. D'un côté, lorsque l'on augmente la composition d'Al dans les barrières, le confinement quantique augmente et on s'attend à une augmentation de l'énergie de luminescence (cas des hétérostructures non polaires). D'un autre côté, en augmentant la composition d'Al dans les barrières, on augmente la discontinuité de polarisation et donc le champ interne, ce qui tend à diminuer l'énergie de transition (décalage vers le rouge, typique des hétérostructures polaires). On voit donc ici que l'effet du confinement quantique est prédominant à faible concentration alors que l'effet du champ interne devient plus important à plus forte concentration pour une épaisseur de disque constante. Cet effet a déjà été mis en évidence dans des structures à multi-disques quantiques sur une large plage de composition d'Al [145]. Dans cette étude, les auteurs montrent que la valeur de composition de la barrière pour laquelle l'énergie d'émission est maximale est de l'ordre de 35 % pour une épaisseur du disque de 1.7 nm. On peut également noter que l'élargissement des pics augmente avec le pourcentage d'Al dans les barrières de 26 meV pour l'échantillon à 14 % jusqu'à 92 meV pour l'échantillon à 26 % d'Al dans les barrières (voir tableau 3.1). Cela peut être dû à l'augmentation de la contrainte qui élargit le pic de luminescence. Cependant, l'échantillon à 26 % d'Al dans les barrières présente un élargissement vraiment très important et on ne peut pas exclure un accident pendant la croissance qui diminuerait la qualité de l'échantillon.

Dépendance de la photoluminescence avec la température

Sur les figures 3.4 a-c) montrant les spectres des trois échantillons M250809, M080110 et M110110 pour différentes températures, nous pouvons observer que plus la composition des barrières est riche en Al, plus la PL issue des disques est stable en température. Cette observation retourne du même phénomène que précédemment. En effet, pour une épaisseur de disque constante, la hauteur de barrière à franchir pour les trous et électrons piégés dans le disque est d'autant plus grande que le pourcentage d'Al est élevé. Si l'on considère que tous les processus non radiatifs sont gelés à 4 K, on peut avoir une estimation de l'efficacité quantique interne à 300 K (IQE pour *internal quantum efficiency*) en comparant l'intensité de PL entre 4 K et 300 K. Dans ce cas, l'IQE évolue de $6 \cdot 10^{-4}$ à $9 \cdot 10^{-2}$ soit plus de deux ordres de grandeur pour une composition d'Al dans les barrières évoluant de 14 % à 26 %. Dans le même temps, l'IQE du pic lié à l'émission du GaN évolue seulement de $4 \cdot 10^{-3}$ à $9 \cdot 10^{-3}$. L'évolution de l'IQE à 300 K du pic du GaN peut être expliquée par le fait que l'épaisseur de

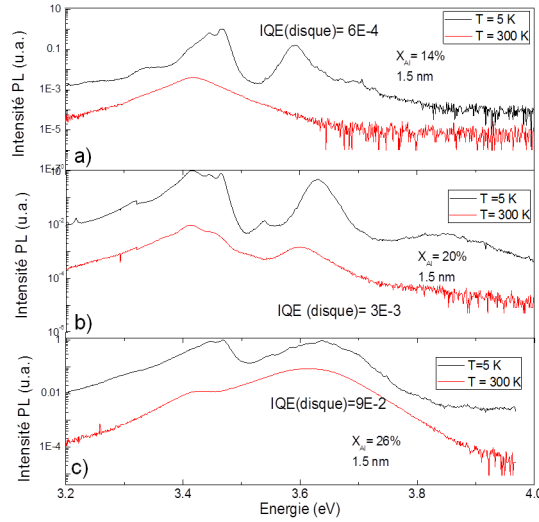


FIGURE 3.4 – a-c) Spectres de PL des ensembles de NFs pour $T = 5$ K (noir) et $T = 300$ K (rouge) pour respectivement M250809, M080110 et M110110.

la coquille d'AlGaIn augmente avec le pourcentage d'Al dans les barrières diminuant ainsi la recombinaison non radiative liée aux défauts de surface. Cependant, on ne peut pas exclure une fluctuation de la qualité cristalline entre les différents échantillons.

Il faut noter que la remarquable stabilité pour les disques à grandes barrières est caractéristique des boîtes quantiques GaN/AlN qui ont un comportement bien différent en température de leurs homologues en couches minces, les puits quantiques GaN/AlN [146, 147]. La différence de comportement entre ces deux systèmes est due au fait que dans le cas de boîtes quantiques, le confinement tridimensionnel permet de maintenir les paires électron/trou loin des centres de recombinaison non radiative. Ce n'est pas le cas dans les couches minces où les électrons et trous conservent la possibilité d'évoluer le long du puits jusqu'à un centre de recombinaison non radiative. En ce sens, les disques quantiques que nous étudions se rapprochent plus des boîtes quantiques que des puits quantiques puisqu'ils permettent d'isoler les paires électron/trou des centres de recombinaison non radiative et permettent ainsi d'avoir une émission intense même à 300 K.

Comparaison entre la photoluminescence d'ensembles de nanofils et de nanofils uniques

L'un des avantages de la PL de NFs uniques est que l'on peut résoudre l'élargissement inhomogène de l'élargissement homogène. Si l'élargissement de la PL des ensembles de NFs est lié à la fluctuation de disque à disque, l'étude d'un disque unique permet d'accéder aux propriétés optiques d'un émetteur unique. En travaillant à basse température, on peut donc accéder aux propriétés intrinsèques des disques quantiques. Lorsque l'on travaille avec des ensembles de NFs, on a accès uniquement à une statistique réalisée sur un nombre de fils qui dépend de la taille de la tache laser et de la densité de NFs. Pour valider les mesures sur les

films uniques, il peut être intéressant de voir si l'on retrouve par la statistique l'élargissement inhomogène de la mesure des ensembles comme le montre la figure 3.5 a-d). Cette dispersion est bien reproduite par une étude statistique sur un grand nombre de spectres de NFs uniques. Sur les figures 3.5 a-d), je reporte l'histogramme avec la statistique de l'énergie d'émission des disques uniques d'épaisseur allant de 1.5 à 2.5 nm à $T = 4$ K ainsi que les spectres de PL des NFs d'ensembles correspondants. Ces deux mesures sont cohérentes entre elles dans la limite de la précision expérimentale. Cependant, nous pouvons déjà noter que la moyenne de l'énergie de PL des disques uniques est systématiquement supérieure au maximum du spectre des ensembles ($\Delta E \approx 5$ meV). Cela peut s'expliquer par un biais statistique qui conduit à prendre les spectres de NFs les plus brillants, ceux qui ont donc un recouvrement des fonctions d'onde plus important et donc une énergie de transition plus élevée. Une autre hypothèse est que la puissance utilisée pour la μ -PL est plus importante que dans le cas des ensembles, ce qui peut conduire à un léger écrantage du champ interne dans le cas de la μ -PL.

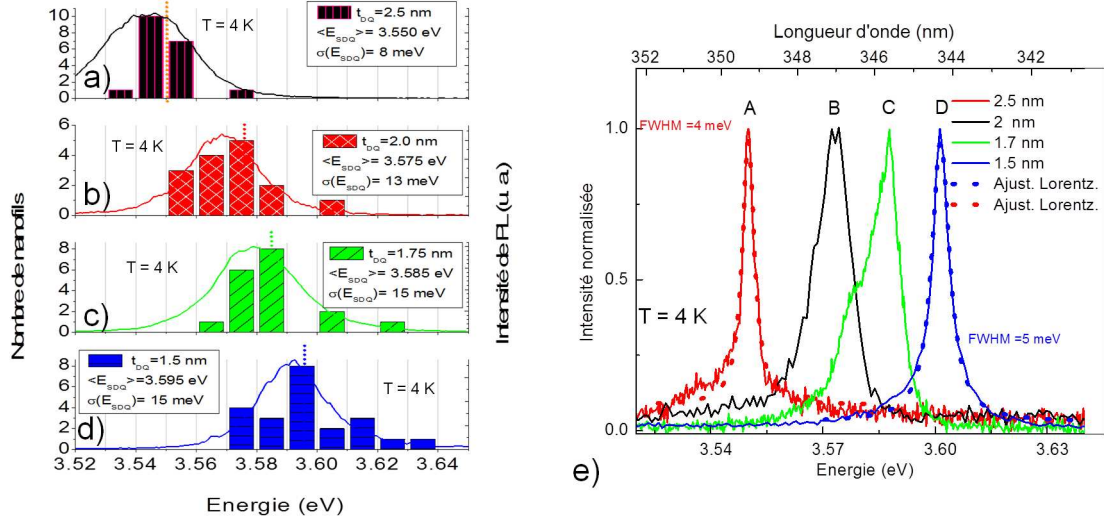


FIGURE 3.5 – a-d) Spectres de PL normalisés des ensembles de NFs à $T = 4$ K (lignes) et statistiques des énergies de PL des disques quantiques extraites des spectres de PL de NFs uniques pour les échantillons avec une barrière de 20 nm et une composition d'Al de 14 % (histogrammes) a) Disque quantique d'épaisseur $t_{DQ} = 2.5$ nm, b) $t_{DQ} = 2.0$ nm, c) $t_{DQ} = 1.7$ nm d) $t_{DQ} = 1.5$ nm. e) Spectres de PL normalisés de NFs uniques, à $T = 4$ K, dans les régions spectrales des émissions de disques quantiques uniques $t_{DQ} = 2.5$ nm (noir), $t_{DQ} = 2.0$ nm (rouge), $t_{DQ} = 1.7$ nm (vert) et $t_{DQ} = 1.5$ nm (bleu). Les traits pointillés sont un ajustement Lorentzien des spectres A et D.

La figure 3.5 e) présente un exemple de spectre de PL des disques uniques avec un élargissement à mi-hauteur de l'ordre de 3 à 10 meV. La plupart des spectres d'émission des disques quantiques (comme les spectres A et D de la figure 3.5 e)) peuvent être bien reproduits avec un ajustement lorentzien, indiquant que la PL a un élargissement homogène. A partir de la largeur à mi-hauteur, j'ai pu estimer le temps de cohérence dans les disques uniques autour de

150 fs. De tels temps de cohérence, très courts, ont déjà été observés dans des nano-cristaux de CdSe [148] mais aussi dans des disques uniques de GaN cubique étudiés par cathodoluminescence [149]. De même, des études d'échos de photons sur des couches minces (120 nm) de GaN ont mis en évidence des temps de cohérence très courts < 300 fs à basse température attribués à l'interaction des excitons avec les impuretés et les défauts [150]. L'élargissement observé peut être lié aux interactions porteur-porteur, à l'écrantage excitonique [151, 152] ou à la diffusion sur la surface [148]. Cela peut être également lié à des interactions porteurs-phonons puisque l'excitation du laser n'est pas résonnante et l'excès d'énergie du laser génère un grand nombre de phonons.

La figure 3.5 e) montre également une déviation à la forme lorentzienne sur la partie basse énergie des spectres A et D. Cette déviation est due aux phonons acoustiques, apparaissant même à basse température [149]. Pour les spectres B et C de la figure 3.5 e), l'élargissement est plus important et le spectre est asymétrique (spectre B) ou présente un épaulement (spectre C). Afin de s'assurer que les spectres observés étaient bien des spectres de NFs uniques, j'ai observé les NFs étudiés au MEB pour confirmer que la luminescence était liée à un NF unique. Ces formes spectrales peuvent s'expliquer par le large diamètre des disques considérés. Dans ce cas, il peut y avoir des émissions dans différents endroits du disque quantique. En effet, le diamètre du disque quantique étant beaucoup plus grand (d'un facteur 10) que le rayon de Bohr de l'exciton, la fluctuation de ± 1 MC ou une fluctuation de l'alliage à l'interface disque/barrière permet la localisation de deux excitons dans un même disque quantique.

3.1.4 Comparaison avec les simulations

Afin de mieux identifier les paramètres importants déterminant l'énergie de PL des disques quantiques, j'ai réalisé une série de simulations des niveaux énergétiques dans les disques quantiques étudiés à l'aide du logiciel Nextnano3. Les détails de fonctionnement du logiciel sont décrits dans l'annexe D.

Sur la figure 3.6 a), je reporte les résultats de simulations dans le cas unidimensionnel et tridimensionnel ainsi que les résultats expérimentaux issus des spectres de PL des ensembles de NFs et des spectres de PL de NFs uniques. Pour les simulations, la base du NF a été supposée dopée de type n à 10^{17} cm⁻³ (dopage résiduel). Pour ce niveau de dopage, si l'on calcule le nombre de donneur dans un disque d'épaisseur 1.5 nm et de diamètre 30 nm, on trouve une densité de 0.1 donneur par disque. Par conséquent, j'ai choisi de ne pas doper le disque dans les simulations. Les résultats de simulation 1D ont été obtenus en résolvant de façon autocohérente l'équation de Schrödinger dans l'approximation de la masse effective et l'équation de Poisson. J'ai ensuite calculé la correction excitonique puisque l'on s'intéresse à l'énergie de PL à basse température. Les résultats de simulation 3D ont été obtenus en résolvant de façon autocohérente l'équation de Schrödinger dans l'approximation de la masse effective et l'équation de Poisson tridimensionnel puis en retranchant la valeur de

l'énergie excitonique dans le cas unidimensionnel. Le calcul de l'interaction excitonique n'a pas été réalisé en trois dimensions pour des raisons de ressources matérielles et de temps de simulation.

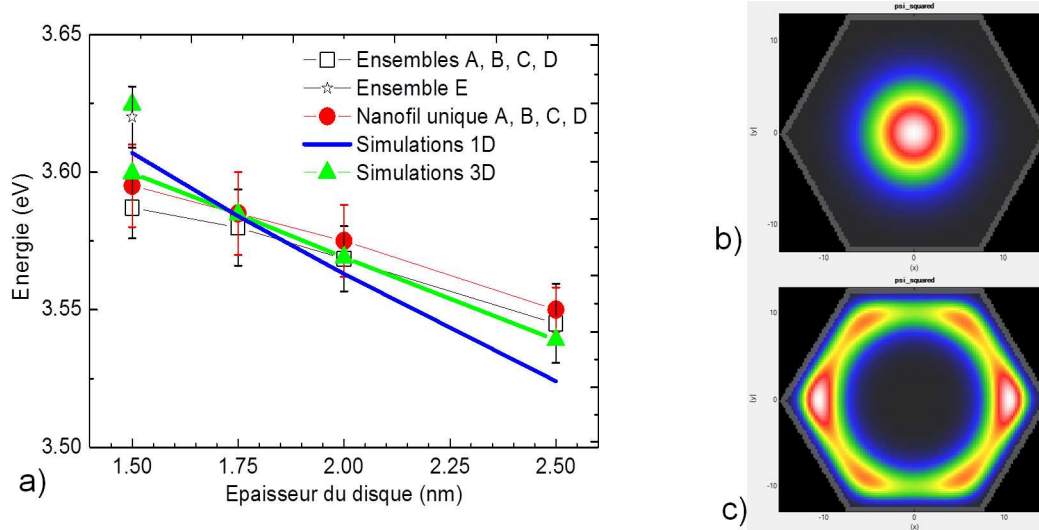


FIGURE 3.6 – a) Énergie de PL des disques quantiques en fonction de l'épaisseur du disque. Mesures issues des ensembles où la barre d'erreur correspond à la largeur à mi-hauteur (carrés vides noirs), issues de la statistique réalisée sur les spectres de NFs uniques où la barre d'erreur correspond à l'écart type (ronds rouges). Les résultats de simulations sont représentés par la ligne verte pour la simulation 3D et en bleu pour la simulation 1D. b) Coupe radiale du NF dans la zone du disque avec la fonction d'onde du niveau fondamental électronique au carré. c) Idem pour la fonction d'onde des trous lourds.

On peut tout d'abord remarquer que la simulation en trois dimensions prédit mieux les points expérimentaux que la simulation 1D. En effet, on voit que les simulations unidimensionnelles semblent surestimer le champ interne à l'intérieur du disque car la pente expérimentale est moins importante que la pente de simulation 1D. Cette observation a déjà été reportée par différents auteurs dans les cas des NFs à base de nitrures d'éléments III [145, 153, 154, 155]. Cette réduction du champ interne résulte de la relaxation des contraintes à la surface du NF qui diminue la composante piézoélectrique du champ interne. Afin de garder le caractère prédictible de la simulation, les auteurs utilisant des modèles 1D diminuent artificiellement la valeur de la discontinuité de polarisation entre disques et barrières afin de reproduire les données expérimentales. Cependant, la géométrie des NFs hétérostructurés est plus complexe que les couches minces et l'énergie de transition d'un disque unique ne peut pas être uniquement déterminée par l'épaisseur du disque et le champ interne. Ainsi les échantillons M141209 et M250809 sont identiques mis à part la taille de la dernière barrière, respectivement 70 nm et 20 nm. La croissance de la barrière a pour conséquence la croissance d'une coquille d'AlGaN autour du disque. Cette coquille supplémentaire change l'énergie de transition de deux façons. Premièrement, elle induit l'application d'une contrainte sur le GaN du disque qui provoque

une augmentation de l'énergie de bande interdite du GaN dans le disque. Deuxièmement, elle diminue la relaxation de la contrainte par la surface et ainsi change le champ interne dans la structure. Seule une simulation 3D permet de rendre compte de l'effet de la coquille à la fois sur le décalage de l'énergie de bande interdite mais aussi sur les discontinuités de polarisation induites par la contrainte.

Détails des résultats de simulations en trois dimensions

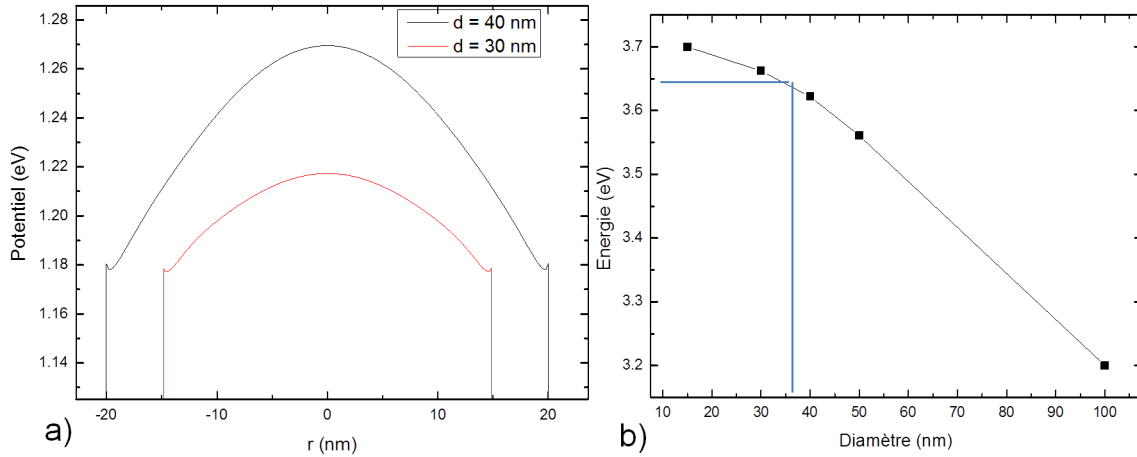


FIGURE 3.7 – a) Potentiel le long du rayon à l'intérieur du disque pour des échantillons M250809 de diamètres différents ($d = 30$ nm (rouge) et $d = 40$ nm (noir)). b) Dépendance de l'énergie de transition dans les disques calculée en fonction du diamètre du NF.

Comme on peut le noter sur les figures 3.6 b) et c), on constate une séparation spatiale entre les trous (à la périphérie) et les électrons (au centre) induite par la courbure radiale du profil de bande dans le disque. Une courbure de bande est également observée dans le cas des NFs de GaN binaire [69], cette spécificité des NFs permet d'ailleurs d'obtenir des photodétecteurs avec des gains photoconducteurs très élevés [156, 78]. Dans ce cas, la courbure de bande est liée à la présence des charges surfaciques qui fixe le niveau de Fermi à la surface créant ainsi une zone de déplétion dans le NF. Dans notre cas, l'origine de cette courbure est différente. En effet, en changeant le niveau de dopage ou la position du niveau de Fermi à la surface, on ne change pas la courbure de bande. Comme l'ont montré Calarco *et al.* [69], lorsque le NF est totalement déplété, ce qui est le cas ici, la barrière ϕ ne dépend que du dopage N_d , du diamètre du NF d et de la permittivité diélectrique relative ε :

$$\phi = \frac{eN_d d^2}{16\varepsilon\varepsilon_0}$$

Dans notre cas, le NF est non intentionnellement dopé (dopage résiduel $N_d = 10^{17}$ cm⁻³). Pour un diamètre de 40 nm, on a donc une courbure de bande totale de $\phi = 20$ meV. L'effet

observé en simulation est quatre fois plus important et est présent même lorsque le disque n'est pas dopé (cas de la simulation de la figure 3.7 a)). Cette courbure de bande vient donc de la contrainte dans le disque. Cependant, cette courbure ne vient pas de la variation de la déformation le long du rayon. On peut imaginer partir d'une déformation importante au centre qui se relaxe progressivement lorsque l'on se déplace vers la surface. Néanmoins, l'amplitude de cet effet n'est pas censée varier beaucoup entre 30 et 40 nm.

Dans la simulation, on observe que le potentiel varie de façon quadratique suivant le rayon et que la courbure totale varie également de façon quadratique avec le diamètre du NF. Cet effet n'est donc pas directement lié à la relaxation de la déformation suivant le rayon.

En fait, un tel profil a déjà été prédit dans les boîtes quantiques GaN/AlN [157, 158]. Williams *et al.* ont montré théoriquement que le champ interne dans les boîtes quantiques peut induire un fort confinement latéral dans la boîte sous la forme d'un potentiel parabolique. Ils ont montré que le potentiel dans une boîte quantique à symétrie radiale, crue suivant l'axe $\vec{z} = \vec{c}$, peut s'exprimer sous la forme :

$$\varphi(r, z) = \varphi_o(z) + \frac{1}{2}r^2 \frac{\partial^2 \varphi(z)}{\partial r^2} \quad (3.1)$$

Dans le cas d'une boîte quantique cylindrique, la courbure latérale est entièrement déterminée par la discontinuité de polarisation suivant l'axe \vec{c} de la boîte et les constantes élastiques. C'est donc une propriété intrinsèque des boîtes et disques quantiques.

Comme le montre la figure 3.7 b), cette caractéristique des boîtes et disques devrait devenir observable dans la luminescence des boîtes et des disques de grand diamètre. En effet, dans le cas de notre simulation, on voit que l'on s'attend à un décalage de l'énergie de luminescence dû à l'effet Franz Keldysh [159] de 3.7 eV pour un diamètre de 15 nm à 3.55 eV pour un diamètre de 50 nm. Or, on n'observe jamais un tel décalage expérimentalement. Cette contradiction entre la théorie et l'expérience peut être expliquée par le raisonnement suivant.

La courbure de bande obtenue théoriquement représente la situation à l'équilibre sans illumination. Dans le cas des expériences de PL, on change la courbure de bande par la création de paires électron/trou dans le disque. Prenons l'exemple d'un disque large, les premières paires électron/trou sont générées dans le disque, les trous vont à la périphérie et les électrons au centre. Etant donné la séparation spatiale, les paires électron/trou ne recombinent pas. Il y a donc une accumulation de trous à la surface et d'électrons au centre qui viennent écranter le champ interne latéral et ainsi réduire l'effet Franz Keldysh et les paires électron/trou recombinent alors à plus haute énergie. De plus, à basse température, on crée des excitons, les électrons et trous sont donc fortement liés. Le rayon de Bohr de l'exciton dans le GaN est de l'ordre de 2.8 nm [45]. Puisque le potentiel est parabolique, la région au centre est la région avec un champ nul, les excitons vont donc avoir tendance à recombiner au centre du disque. A l'inverse, à la périphérie des disques larges, le champ électrique interne peut

être supérieur au champ de dissociation des excitons (80 kV/cm) [160, 161] qui ne participent donc pas à la PL. La luminescence des excitons au centre du disque est favorisée.

En conclusion, bien que la dépendance théorique avec le rayon soit très importante, elle n'est pas observée expérimentalement. La raison vient du fait que l'on calcule les états énergétiques des électrons et trous à l'équilibre thermodynamique. En pratique, d'autres effets (excitonique, écrantage) viennent atténuer l'effet de la courbure latérale. Pour conserver un modèle prédictif avec nos simulations 3D, il faut choisir un rayon de NF assez faible de manière à ne pas avoir d'effet Franz Keldysh trop important mais assez large pour ne pas avoir de confinement quantique latéral. Pour nos simulations, de manière à avoir un bon accord entre les simulations et l'expérience, nous avons choisi un diamètre de 35 nm qui correspond au diamètre mesuré expérimentalement (image TEM de la figure 3.2 a)).

3.1.5 Influence de la polarité sur les énergies de transitions interbandes

Contrairement aux couches minces, il a été montré que la polarité N ou Ga des NFs est très sensible aux conditions de croissance [162, 56]. Il est donc difficile de connaître *a priori* la polarité des NFs. J'ai donc étudié l'influence de la polarité sur l'énergie de transition interbande. Pour cela, j'ai simulé l'énergie de transition pour les deux polarités Ga et N. Sur la figure 3.8 a), on observe que la polarité Ga (celle que j'ai utilisée dans les calculs précédents) prédit une énergie de transition légèrement plus faible que la polarité N. Cependant, la variation d'énergie de confinement entre les deux polarités reste inférieure à la barre d'erreur des données expérimentales. La différence énergétique provient de deux phénomènes. Tout d'abord, lorsque l'on change de polarité, la contribution de la polarisation spontanée change de signe par rapport à la polarisation piézoélectrique. Dans le cas de la polarité Ga, les deux contributions s'ajoutent, le champ interne est donc plus important que dans le cas de la polarité N. Ainsi, en polarité Ga, l'énergie de transition prédite est plus faible.

De plus, comme on peut le voir sur la figure 3.8 b) et c), la courbure latérale du potentiel dans le disque change de signe. On retrouve donc les électrons à la périphérie du disque et les trous au centre. Ce changement de courbure est directement lié à l'équation 3.1. En effet, la courbure latérale est directement liée à la discontinuité de polarisation dans la structure. En changeant le signe de la polarisation spontanée, on change le signe de la variation du potentiel latéral. Puisque les électrons sont plus légers que les trous, le confinement quantique par le potentiel à la périphérie est plus important pour les électrons dans le cas de la polarité N que pour les trous dans le cas de la polarité Ga. La différence de masse entre les électrons et les trous se traduit également par une délocalisation plus importante des électrons que des trous. Ainsi, dans le cas de la polarité N (3.8 b)), les électrons sont plus délocalisés que les trous dans le cas de la polarité Ga (figure 3.6 c)).

Il est important de noter ici que, si la polarité change la structure de bande et la localisation des porteurs, elle n'a pas beaucoup d'influence sur les propriétés optiques. En effet, la

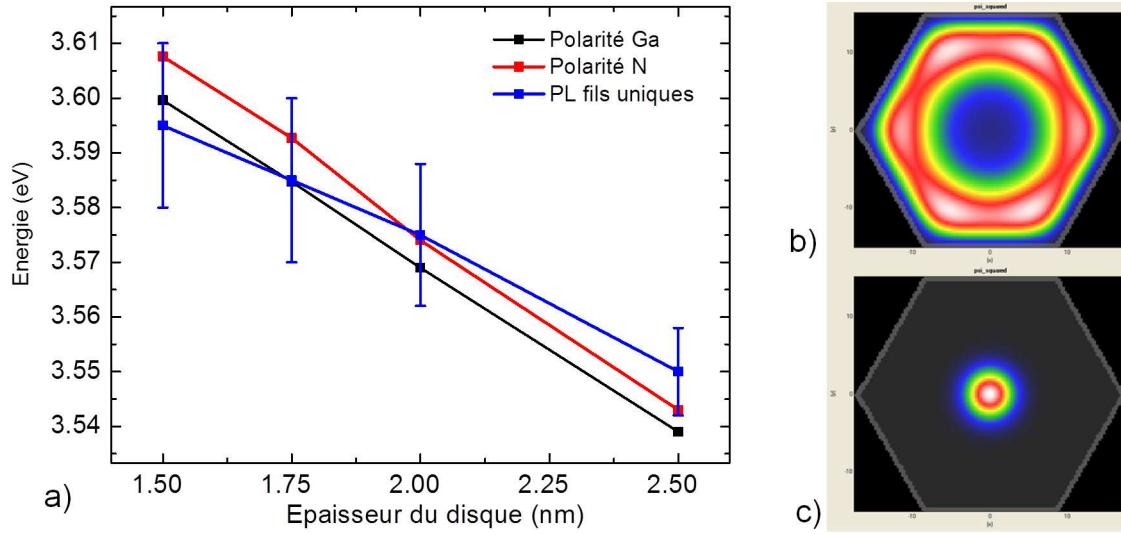


FIGURE 3.8 – a) Énergie de PL des disques quantiques en fonction de l'épaisseur du disque. Mesures issues de la statistique réalisée sur les spectres de NFs uniques où la barre d'erreur correspond à l'écart type (bleu). Les résultats de simulations sont représentés par les lignes rouges (polarité N) et noires (polarité Ga) pour la simulation 3D. b) Coupe radiale du NF dans la zone du disque avec la fonction d'onde du niveau fondamental électronique au carré. c) Idem pour la fonction d'onde des trous lourds.

variation de l'énergie de transition est inférieure à 10 meV. Le mécanisme de séparation des porteurs reste le même, la seule chose qui change est l'emplacement respectif des électrons et des trous dans le disque. Dans la suite de ce chapitre, j'ai utilisé la polarité Ga pour réaliser les simulations en accord avec les mesures CBED (*Convergent Beam Electron Diffraction*) menées par Martin Eickhoff sur les structures étudiées [163].

3.2 Photoluminescence des nanofils contenant des multi-disques quantiques

Dans cette section, je présente l'étude des propriétés optiques de deux échantillons de NFs de GaN contenant neuf disques quantiques GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ avec $x_{\text{Al}} = 5$ ou 16%. L'étude de la PL de fils uniques montre que l'on peut résoudre spectralement l'émission de chaque disque pour un pourcentage d'Al dans les barrières de $x_{\text{Al}} = 16\%$. A l'aide de simulations 3D du confinement quantique dans les disques quantiques, on peut montrer que la fluctuation du nombre de MCs et l'inhomogénéité de la contrainte le long du fil sont responsables de la dispersion spectrale observée.

3.2.1 Simulation de la contrainte dans le cas d'un nanofil à hétérostructure axiale

Dans un premier temps, je vais exposer en détail les simulations que j'ai effectuées sur les NFs à hétérostructures axiales dans l'approximation de NFs cylindriques. L'intérêt de faire cette hypothèse réside dans le fait qu'elle me permet de réduire la dimensionnalité effective du problème tout en permettant de décrire des structures 3D réelles.

On fera donc l'étude en coordonnées cylindriques et l'invariance par rotation autour de l'axe du NF permettra de simplifier les expressions obtenues. Au NF, on peut associer un champ de vecteur \vec{u} qui décrit le déplacement de chaque point par rapport à une structure de référence. En coordonnées cylindriques, on a donc :

$$\vec{u} = \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} \begin{array}{l} \rightarrow \text{déplacement suivant } \vec{u}_r \text{ (radial)} \\ \rightarrow \text{déplacement suivant } \vec{u}_\theta \text{ (circonférentiel)} \\ \rightarrow \text{déplacement suivant } \vec{u}_z \text{ (axial)} \end{array}$$

Les contraintes sont calculées en utilisant une configuration de référence avec un paramètre de maille de référence [164]. On doit donc ajouter au tenseur de déformation, la déformation constante induite par le déplacement de la référence qui est égale au désaccord de maille. Par exemple, la déformation radiale s'écrit $\varepsilon_{rr} = \varepsilon_{rr}^0 + \tilde{\varepsilon}_{rr}$. A partir de la définition du tenseur des déformations, on en déduit le tenseur en coordonnées cylindriques :

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(\vec{grad}(u) + \vec{grad}(u)^T) = \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial r} & \frac{1}{2} \left[r \frac{\partial v/r}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial \theta} \right] & \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial r} \right] \\ \frac{1}{2} \left[r \frac{\partial v/r}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial \theta} \right] & \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial \theta} + \frac{u}{r} & \frac{1}{2} \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial w}{\partial \theta} \\ \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial r} \right] & \frac{1}{2} \left[r \frac{\partial v/r}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial \theta} \right] & \frac{\partial w}{\partial z} \end{bmatrix}$$

La symétrie du système étudié implique $\frac{\partial}{\partial \theta}$ et $v = 0$, le tenseur des déformations se simplifie donc :

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial r} & 0 & \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial r} \right] \\ 0 & \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial \theta} + \frac{u}{r} & 0 \\ \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial r} \right] & 0 & \frac{\partial w}{\partial z} \end{bmatrix}$$

Pour simplifier l'utilisation du tenseur, on écrit le tenseur sous forme vectorielle :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{rr} \\ \varepsilon_{\theta\theta} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{rz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial r} \\ \frac{u}{r} \\ \frac{\partial w}{\partial z} \\ \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial r} \end{bmatrix}$$

Pour ε_{rz} , le facteur 1/2 disparaît parce que ce terme apparaît deux fois dans le tenseur. En faisant l'hypothèse isotrope dans le plan $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta)$, on peut écrire la loi de Hooke :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{rr} \\ \sigma_{\theta\theta} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{rz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_{rr} \\ \varepsilon_{\theta\theta} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{rz} \end{bmatrix}$$

L'équilibre statique doit vérifier $\vec{f}_{ex} + \text{div}(\vec{\sigma}) = 0$, puisqu'il n'y a pas de force extérieure qui s'exerce sur le solide, on a $\text{div}(\vec{\sigma}) = 0$. En coordonnées cylindriques, on aboutit à deux équations que doivent satisfaire les composantes du tenseur des contraintes :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial r} \sigma_{rr} + \frac{\partial}{\partial z} \sigma_{rz} + \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}}{r} = 0 \\ \frac{\partial}{\partial r} \sigma_{rz} + \frac{\partial}{\partial z} \sigma_{zz} + \frac{\sigma_{rz}}{r} = 0 \end{cases} \quad (3.2)$$

En remplaçant les contraintes par leurs expressions en fonction des déformations, puis en remplaçant les déformations par leurs expressions en fonction des déplacements (u, w), on obtient deux équations différentielles en u et w . En plus de ces deux équations différentielles, il faut rajouter les conditions aux limites, qui traduisent la relaxation à la surface du NF, c'est-à-dire des contraintes nulles aux bords du NF.

$$\sigma_{rr} = \sigma_{rz} = 0 \text{ pour } \begin{cases} r = R \\ z = 0 \\ z = L \end{cases} \quad (3.3)$$

Afin de résoudre le système d'équations 3.2 avec les conditions aux bords 3.3 numériquement à l'aide de Matlab, j'ai discrétisé ces ensembles d'équations en utilisant la méthode des différences finies. La discrétisation des dérivées est obtenue par la méthode d'Euler. Par cette discrétisation, on ramène donc un système d'équations différentielles couplées à la résolution d'un système de $2 \cdot n_r \cdot n_z$ équations avec autant d'inconnues, où n_r et n_z sont le nombre de points du maillage suivant les directions \vec{u}_r et \vec{u}_z . C'est ici que l'on voit l'intérêt d'une résolution 2D car si l'on fait un modèle sans simplification, on doit résoudre un système de taille $2 \cdot n_x \cdot n_y \cdot n_z$. Pour un même temps de calcul, on perd donc beaucoup en résolution spatiale.

La figure 3.9 montre le résultat de la simulation pour un NF contenant 9 disques GaN/Al_{0.15}Ga_{0.85}N ainsi que l'image TEM correspondante. Pour cette simulation, j'ai négligé l'influence d'une coquille AlGaIn afin de montrer l'effet de la relaxation du paramètre de maille par la surface libre. La figure 3.9 b) présente le paramètre de maille a (dans le plan) en fonction de la position le long de l'axe du NF. On voit que le paramètre de maille dans le disque évolue suivant le rayon dans le NF. Au centre du disque, le paramètre est proche de celui des barrières. En fait, on peut voir qu'au centre, le résultat est similaire au cas des couches 2D où les barrières et les puits ont le même paramètre de maille dans le plan. Puisqu'ici les

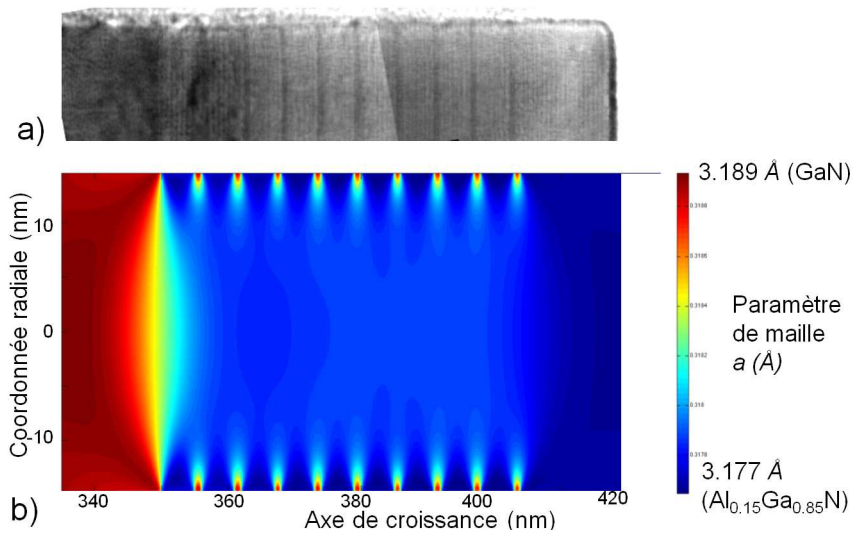


FIGURE 3.9 – a) Image TEM d'un NF contenant 9 disques GaN/ $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$. b) Simulation de la contrainte correspondante dans l'hypothèse d'un NF cylindrique.

barrières sont plus grandes que les disques, le paramètre de maille au centre est plus proche de celui de l' AlGaIn relaxé. À l'inverse, sur le bord, la condition impose une contrainte nulle à la surface. On retrouve donc le paramètre de maille du GaN relaxé à la surface du disque et celui de l' $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ relaxé à la surface des barrières. Il faut également noter que cette transition est assez rapide puisque la variation entre ces deux zones s'effectue sur les 5 premiers nanomètres. De même, si l'on regarde l'effet de la base de GaN et du chapeau d' AlGaIn , on voit que leur influence sur le paramètre de maille a dans les premiers et derniers disques s'étend sur une distance de l'ordre de 10 – 15 nm, soit environ le rayon du NF, ce qui a déjà été montré théoriquement par Glas [65].

Afin de pouvoir calculer les énergies de transition dans de telles structures, j'ai également utilisé le programme Nextnano3 qui permet de calculer la contrainte et de résoudre de façon autocohérente les équations de Schrödinger et de Poisson. Pour le calcul de la contrainte dans un NF, ce programme utilise une technique légèrement différente de celle présentée précédemment. La méthode consiste à calculer l'énergie totale élastique et à chercher ensuite les déplacements qui minimisent l'énergie élastique. De même, les conditions aux bords du NF sont contournées en définissant un matériau air qui a des constantes élastiques nulles, ce qui permet de rendre compte de la relaxation de la contrainte aux bords du NF. Ce logiciel permet donc de calculer la contrainte dans des NFs n'ayant pas de symétrie de révolution. On peut donc l'utiliser dans le cas d'un NF de section hexagonale ou cubique. Sur la figure 3.10, issue d'un tutoriel du site internet de Nextnano3, on voit que les résultats de la simulation Nextnano3 présentent *a priori* les mêmes caractéristiques que les résultats obtenus à l'aide de Matlab (voir figure 3.9 b)).

Le tutoriel présente une nanostructure ayant une section transverse cubique consistant en deux barrières de $\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{N}$ et un disque de GaN. On voit que la déformation est nulle à

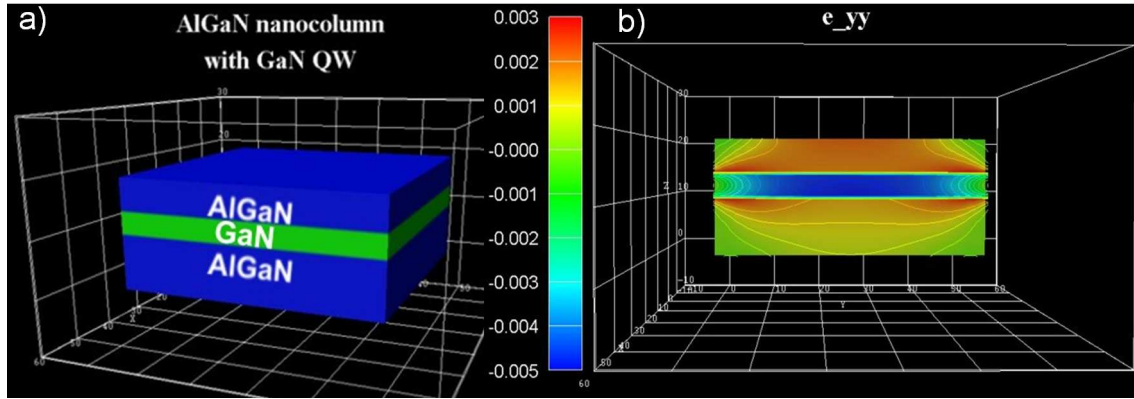


FIGURE 3.10 – a) Définition de la structure du NF. b) Déformation dans le plan ε_{yy} .

la surface de la nanostructure et est maximum au centre du NF, où la déformation correspond à un paramètre de maille identique entre la barrière et le disque. La zone de transition est également de l'ordre de 5 nm. Les deux simulations donnent donc des résultats similaires. Pour tirer le meilleur parti des deux simulateurs, j'utilise celui réalisé à l'aide de Matlab lorsque je souhaite avoir une modélisation précise de la contrainte et le logiciel Nextnano3 lorsque je veux calculer les énergies de transition dans un disque quantique.

3.2.2 Caractéristiques structurales

De même que pour les disques uniques, la croissance de deux échantillons (appelés échantillon 1 et échantillon 2 par la suite) de cette section a été effectuée par EJM dans le laboratoire du Walter Schottky Institut, à Garching en Allemagne par Florian Furtmayr et Martin Eickhoff. L'axe de croissance des NFs correspond à l'axe polaire \vec{c} du réseau du GaN et les NFs ont une section transverse hexagonale. Comme évoqué précédemment, des NFs, dont la croissance a été réalisée dans les mêmes conditions, ont été étudiés par CBED et ont montré une polarité Ga [163].

Les NFs des deux échantillons ont une hauteur de l'ordre de 400-450 nm et un diamètre compris entre 25 et 60 nm. Sur le sommet de la base GaN, une hétérostructure GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ a été crue composée de neuf disques/barrières avec des disques d'épaisseur $t_{QD} = 1.5 - 1.75$ nm pour l'échantillon 1 et $t_{QD} = 1 - 1.25$ nm pour l'échantillon 2. Les barrières sont d'épaisseur $t_{barr} = 5.5$ nm pour l'échantillon 1 et de $t_{barr} = 6$ nm pour l'échantillon 2. Le sommet du NF est recouvert de 20 nm d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. La composition d'Al dans les barrières est de $x = 5\%$ ($x = 16\%$) pour l'échantillon 1 (échantillon 2). Les figures 3.11 a) et b) montrent une image TEM haute résolution de la région des disques quantiques d'un NF de l'échantillon 2. On peut voir que les interfaces sont généralement définies à la MC près. Cependant, on peut voir des marches d'une MC à l'interface de certains disques (indiquées par la flèche noire sur la figure 3.11 b)). Ces marches sont dues à la formation incomplète d'une MC pendant la croissance d'un disque ou d'une barrière. Les épaisseurs

3.2. Photoluminescence des nanofils contenant des multi-disques quantiques 75

typiques extraites des mesures TEM donnent des disques de 6 à 7 MCs pour l'échantillon 1 et de 4 à 5 MCs pour l'échantillon 2. Des disques quantiques ayant une épaisseur locale de 5 MCs (6 MCs) ont été également observés dans l'échantillon 1 (échantillon 2).

La figure 3.11 b) montre la formation d'une coquille latérale d'AlGaIn induite par la croissance des barrières et du chapeau. L'analyse des images TEM montre que, sur le NF étudié, la coquille va d'une épaisseur de 0.3-0.5 nm pour le dernier disque à environ 2 nm pour le premier disque. Les figures 3.11 c) et d) montrent les NFs 2-A et 2-B, issus de l'échantillon 2, dont les spectres de PL sont présentés dans la partie suivante. Les diamètres de ces deux NFs sont différents, le NF 2-A a un diamètre de 51 nm alors que le NF 2-B a un diamètre de 30 nm.

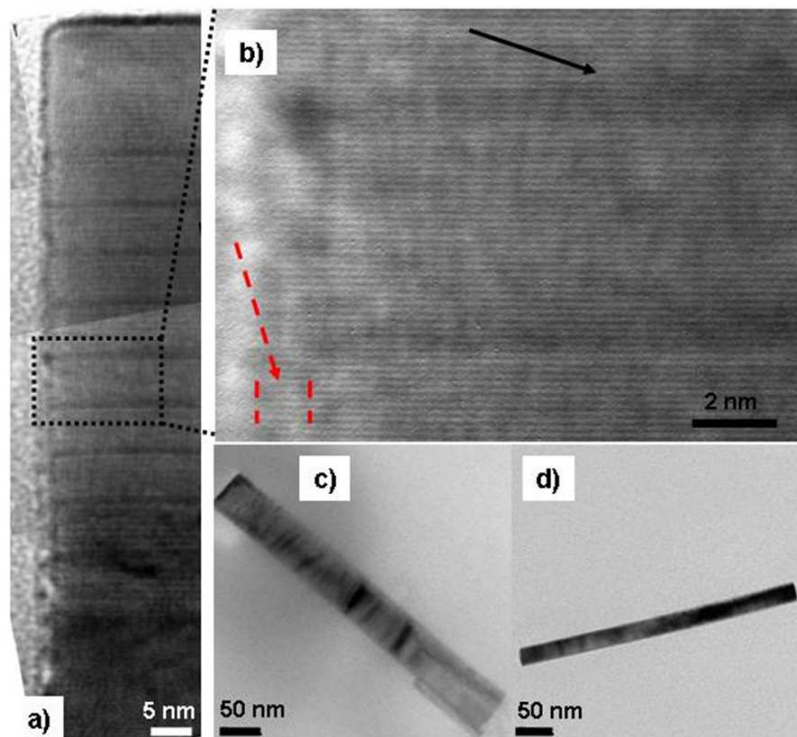


FIGURE 3.11 – a) Image TEM haute résolution de la région des multi-disques d'un NF de l'échantillon 2. b) Zoom sur la région mise en évidence par le rectangle noir de l'image a) ; la flèche noire montre une fluctuation d'une MC à l'interface d'un disque quantique et la flèche en pointillés rouges montre la coquille d'AlGaIn. c) et d) Images TEM des NFs corrélés avec les spectres de PL : c) NF 2-A ; d) NF 2-B.

3.2.3 Propriétés de photoluminescence

Les figures 3.12 a) et b) montrent les spectres de PL des ensembles de NFs des échantillons 1 et 2 ainsi que des spectres de NFs uniques. Les ensembles montrent tous les deux un pic autour de 3.44-3.47 eV qui correspond à la luminescence de la base de GaN des NFs. Les spectres des ensembles montrent également une contribution à plus haute énergie liée à la

luminescence des disques AlGaIn/GaN. Pour la plupart des NFs uniques étudiés, la luminescence attribuée aux disques est plus intense que le signal lié à la base GaN. L'émission des multi-disques des ensembles de NFs est centrée autour de $E_{MQD} = 3.52$ eV avec une largeur à mi-hauteur d'environ 20 meV pour l'échantillon 1. Pour l'échantillon 2, la luminescence est décalée vers les hautes énergies ($E_{MQD} = 3.63$ eV) et le pic s'élargit avec une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 45 meV.

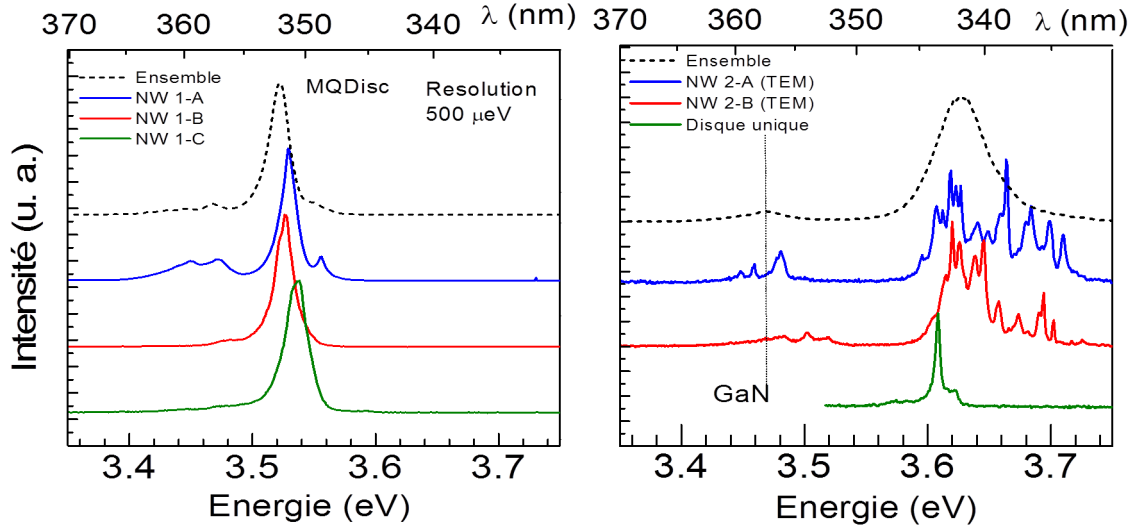


FIGURE 3.12 – a) Spectres de PL de l'ensemble et de 3 NFs uniques différents de l'échantillon 1 à 4 K. b) Spectres de PL de l'ensemble et de 2 NFs uniques différents de l'échantillon 2 et un spectre d'un NF avec un disque unique (M250809) à 4 K.

Pour l'échantillon 1, les spectres de μ -PL de NFs uniques ne varient pas beaucoup comparés au spectre de l'ensemble. L'émission des disques quantiques d'un NF unique a une énergie centrée autour de $E_{MQD} = 3.52$ - 3.54 eV avec un élargissement à mi-hauteur de l'ordre de 12-16 meV. L'élargissement est seulement un peu plus faible que dans le cas des ensembles, ce qui montre que cet élargissement provient essentiellement de la variation d'énergie des disques au sein d'un même fil et que la dispersion de fil à fil est faible. L'émission des disques d'un NF unique est la superposition de l'émission des 9 disques dont le signal ne peut pas être résolu spectralement. Cependant, sur certains NFs (comme le NF 1-A), on peut observer une émission plus fine à plus haute énergie qui correspond à un disque ayant une épaisseur plus fine.

Au contraire de l'échantillon 1, les spectres de NFs uniques de l'échantillon 2 diffèrent beaucoup du spectre des ensembles. Si le pic des ensembles montre une émission large (45 meV) centrée autour de 3.63 eV, les NFs uniques montrent de multiples raies fines dans l'intervalle $E_{MQD} = 3.59$ - 3.73 eV avec des largeurs spectrales de l'ordre de 3 meV. Les pics fins de l'échantillon 2 sont attribués aux émissions des disques individuels. Comme on le verra dans la suite, pour cet échantillon avec des disques plus fins et des barrières plus hautes, les effets du confinement, de la variation du champ interne et de la contrainte sont plus forts que

dans l'échantillon 1. Ces effets induisent donc un décalage plus important d'énergie de PL des disques individuels dont le signal peut alors être résolu spectralement.

Il est intéressant de noter que pour de nombreux NFs uniques étudiés, le nombre de pics de PL est supérieur au nombre de disques quantiques d'un NF. Par exemple, le spectre du NF 2-B (figure 3.12 b)) contenant 9 disques a 12 pics de PL. De même, le spectre du NF à disque unique (M250809, étudié dans la section précédente), en vert sur la figure 3.12 b)) présente deux pics, un centré à $E = 3.609$ eV et un autre à $E = 3.622$ eV. En effet, le diamètre des disques quantiques étant beaucoup plus grand (un facteur 10) que le rayon de Bohr de l'exciton, la fluctuation de ± 1 MC ou une fluctuation de l'alliage à l'interface disque/barrière permet la localisation de deux excitons dans un même disque quantique.

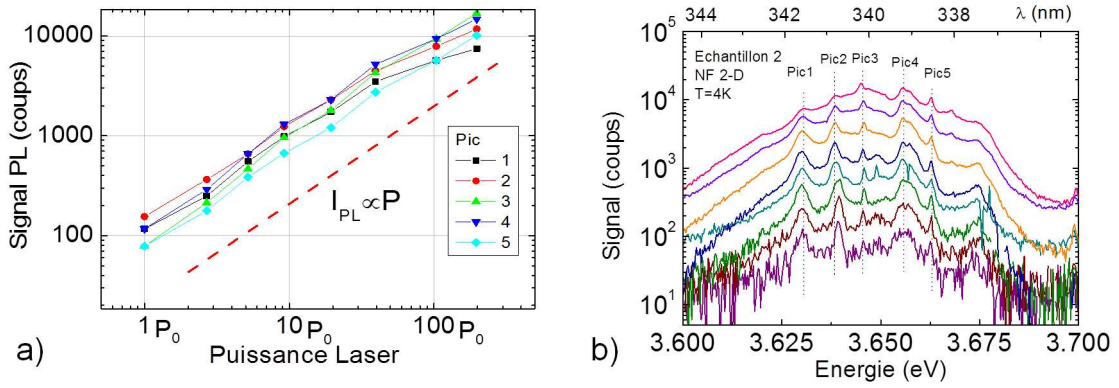


FIGURE 3.13 – a) Spectres de PL d'un NF unique de l'échantillon 2 pour différentes puissances d'excitation à 4 K. b) Dépendance de l'intensité des pics de PL en fonction de la puissance laser. La quantité $P_0 = 50 \mu W$ est la puissance laser transmise dans l'objectif du microscope.

La figure 3.13 a) présente la PL d'un NF unique en fonction de la puissance d'excitation dans l'intervalle spectral des disques quantiques. On remarque que la position en énergie des pics ne change pas en fonction de la puissance laser. La figure 3.13 b) montre que l'intensité du pic croît linéairement avec la puissance laser sur plus de deux décades. Cette dépendance linéaire montre que la transition radiative est d'origine excitonique [165]. On n'a pas pu observer de recombinaison biexcitonique [166]. De plus, aucune saturation n'a été observée dans cet intervalle de puissance.

La dépendance en température de l'énergie de PL de l'émission des disques quantiques pour les échantillons 1 et 2 est reportée figure 3.14. Pour des températures supérieures à 150 K, le décalage en énergie est bien reproduit par la loi de Varshni $E_{PL}(T) = E_{PL}(0) - 6.7 \cdot 10^{-4} T^2 / (T + 874)$. Cependant, à basse température, l'énergie observée est plus faible que celle prédite par le modèle de Varshni. Ce décalage est dû à la localisation de l'exciton à basse température à un minimum de l'énergie potentielle induite par un désordre de l'alliage à l'interface disques/barrières ou à un donneur. A partir de la dépendance en température de l'énergie de luminescence (figure 3.14), on peut donc estimer l'énergie de localisation qui est de l'ordre de 10-12 meV pour les deux échantillons. C'est cette valeur qui sera utilisée dans

les simulations.

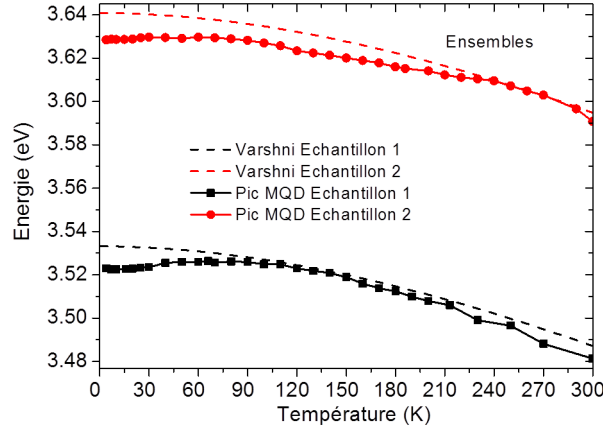


FIGURE 3.14 – Dépendance de l'énergie de PL en fonction de la température pour l'échantillon 1 (carrés noirs) et l'échantillon 2 (ronds rouges). Les lignes en pointillés correspondent à la loi empirique de Varshni avec les paramètres $E_{PL}(T) = E_{PL}(0) - 6.7 \cdot 10^{-4}T^2/(T + 874)$.

3.2.4 Comparaison avec les simulations

Dans le but de comprendre l'effet du confinement quantique et de la variation de la contrainte sur les énergies d'émission des échantillons 1 et 2, des simulations Nextano 3D ont été réalisées en collaboration avec Jörg Teubert de l'université de Giessen, en Allemagne. Les détails de fonctionnement du logiciel sont décrits dans l'annexe D. Dans le cas des disques quantiques uniques, je me suis intéressé à la variation de l'énergie de transition avec l'épaisseur du disque. Dans le cas des multi-disques, je me suis attaché à montrer l'influence de l'inhomogénéité de la contrainte sur les énergies de transition des différents disques d'un même NF ainsi que la dépendance de cette inhomogénéité avec le pourcentage d'Al dans les barrières.

La figure 3.15 a) montre la distribution de la composante ε_{zz} dans la région des disques quantiques le long de l'axe de croissance pour le NF 2-B. Contrairement au cas décrit dans la section 3.2.1, on voit ici que la présence de la coquille autour de chaque disque quantique tend à réduire la variation radiale de la déformation à l'intérieur du disque quantique. Cependant, la variation de l'épaisseur de la coquille le long de l'axe de croissance du NF augmente le gradient de déformation dans la direction axiale. Cet effet est présent également dans le cas d'une coquille d'épaisseur constante et vient du fait que l'on passe d'un NF de GaN à un chapeau d'AlGaIn. Entre ces deux extrémités, on a une relaxation de l'énergie élastique. Pour le calcul des profils de la bande de valence et de la bande de conduction (figure 3.15 b)), la polarisation spontanée et piézoélectrique ainsi que les effets des potentiels de déformation ont été pris en compte. Le potentiel nul correspond à la position du niveau de Fermi. Un dopage homogène de $N_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a été utilisé. De plus, l'ancrage du niveau de Fermi à la surface a été choisi de manière à avoir une courbure de bande à la surface de 1.5 eV sur

3.2. Photoluminescence des nanofils contenant des multi-disques quantiques 79

les faces latérales et au sommet du NF. Les conséquences de ces conditions aux bords sont visibles sur la figure 3.15 b). En effet, on constate que la différence en énergie des bandes de conduction et de valence entre le bord et le centre est plus prononcée pour le disque numéro 1 et diminue le long du NF. Cela vient de la coquille dont l'épaisseur diminue progressivement du premier au dernier disque.

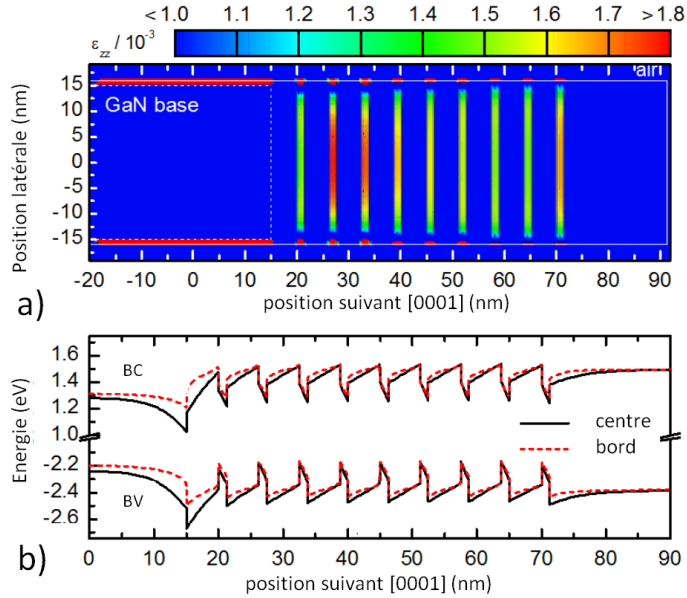


FIGURE 3.15 – Résultats de simulation du NF 2-B. a) Distribution de la déformation ε_{zz} dans le plan indiqué par la ligne blanche de la figure 3.16 a) le long du NF. b) Profils de la bande de conduction et de la bande de valence calculés au centre du NF et à la surface proche de la coquille d'AlGaIn.

La différence de polarisation spontanée et induite par la contrainte entraîne un champ interne dans les disques de l'ordre de 1000 kV/cm au centre du NF et environ 800 kV/cm au bord du NF pour l'échantillon 2. Ces valeurs de champ sont supérieures à celles observées dans les puits quantiques (710 kV/cm) [167]. Cependant, il est difficile de comparer les valeurs de nos NFs avec celles de l'étude sur les puits quantiques. En effet, la valeur du champ dans les puits/disques dépend beaucoup (presque linéairement) du rapport des épaisseurs barrières/puits. Dans notre cas, la barrière est d'environ 5 nm alors que dans la référence [167], l'épaisseur de la barrière est de 10 nm.

Afin d'obtenir une estimation de l'énergie de luminescence et en particulier de sa variation le long du NF, l'équation de Schrödinger est résolue pour les trous et pour les électrons pour les disques numéro 2, 5, 7 et 9. Comme dans le cas des disques uniques, on observe une courbure de bande radiale qui induit une séparation radiale des électrons et des trous.

Comme on peut le voir sur les figures 3.16 a) et b), les électrons se retrouvent localisés au centre du disque alors que les trous se retrouvent à la périphérie du disque comme dans le cas des disques quantiques uniques de polarité Ga.

Cependant, la luminescence issue d'un disque doit être décrite en termes de recombinaisons excitoniques plutôt qu'en termes de recombinaisons électron/trou. Cela est en accord avec la dépendance linéaire de l'intensité des pics de PL issus des disques quantiques. C'est pourquoi, il faut être conscient que l'approximation de la résolution de l'équation de Schrödinger à une particule permet d'avoir seulement une estimation et doit être corrigée de l'énergie de liaison excitonique. L'énergie de liaison de l'exciton dans ces disques quantiques a été estimée à 50 meV en accord avec les valeurs reportées dans les systèmes à puits quantiques [168]. Une correction additionnelle a été ajoutée due à la localisation des excitons à basse température. On peut imputer cette localisation aux fluctuations d'alliage à l'interface des disques ou au potentiel de localisation créé par un donneur. Une estimation de cette correction peut être extraite de la déviation à la loi de Varshni à basse température (figure 3.14) qui montre une énergie de localisation de l'ordre de 10-12 meV pour les deux échantillons.

Il est important de noter que les fonctions d'onde à une particule sont bien localisées dans les disques pour l'échantillon 2 alors que, pour l'échantillon 1, on remarque une fuite non-négligeable de la fonction d'onde des électrons dans les barrières d' $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$. Cela peut donner lieu à des transitions diagonales supplémentaires entre des disques adjacents et ainsi contribuer à un élargissement supplémentaire des pics de PL de l'ordre de 5 meV.

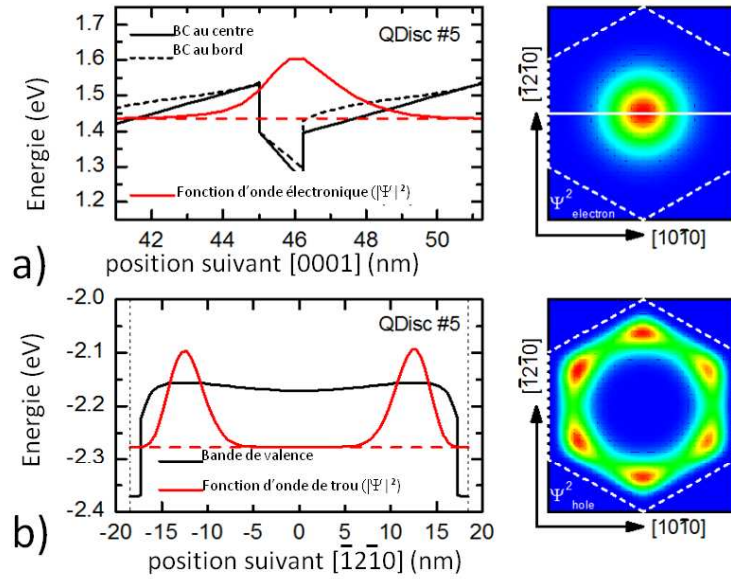


FIGURE 3.16 – Résultats de simulation du NF 2-B. a) Gauche : fonction d'onde électronique le long de la direction $[0001]$, droite : contour de la fonction d'onde électronique ψ^2 dans le plan (0001) . b) Gauche : fonction d'onde de trou lourd le long de la direction $[\bar{1}2\bar{1}0]$, droite : contour de la fonction d'onde de trou lourd ψ^2 dans le plan (0001) .

La figure 3.17 reporte les énergies de transitions calculées entre les niveaux fondamentaux de trous et d'électrons pour des disques de l'échantillon 1 ($X_{Al} = 5\%$ et $t_{QD} = 1.5$ nm) et l'échantillon 2 ($X_{Al} = 16\%$ et $t_{QD} = 1.25$ nm). Les variations obtenues le long du fil sont plus faibles dans l'échantillon 1 $\Delta_{15\%}^{str} = 5$ meV que pour l'échantillon 2 $\Delta_{16\%}^{str} = 30$ meV.

Ces valeurs sont calculées en tenant compte de la variation de l'épaisseur de la coquille le long de l'axe du NF et sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Si l'on considère une coquille homogène d'épaisseur 0.3 nm pour l'échantillon 2, la variation de l'énergie de luminescence est réduite à $\Delta_{16\%}^{str} = 10$ meV.

Cela montre le rôle important de l'inhomogénéité de l'épaisseur de la coquille sur la dispersion en énergie. Il est important de noter que la dispersion en énergie est probablement sous-estimée avec notre modèle. En fait, à cause de la différence de coefficient de collage des atomes de Ga et d'Al sur les faces non-polaires durant la croissance, la concentration en Al dans la coquille est sans doute plus élevée que dans la barrière. Ce mécanisme doit amplifier davantage la dispersion d'énergie de la luminescence des disques.

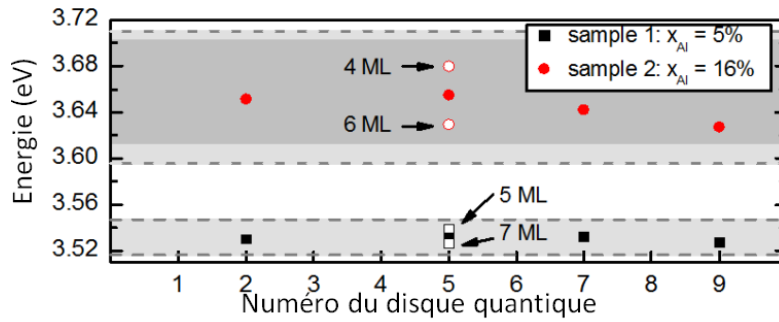


FIGURE 3.17 – Résultats de simulation du NF 2-B. Énergie de transition entre les niveaux fondamentaux de trous et d'électrons en fonction de l'indice du disque quantique calculé pour l'échantillon 1, $t_{QD} = 1.5$ nm (carrés noirs) et pour l'échantillon 2, $t_{QD} = 1.25$ nm (ronds rouges). Les symboles creux représentent la fluctuation de plus ou moins une MC pour le disque numéro 5. Les zones grisées correspondent aux dispersions observées en PL.

La deuxième source importante de dispersion est due à la fluctuation de plus ou moins une MC de l'épaisseur du disque. Les symboles creux de la figure 3.17 montrent la variation de l'énergie de luminescence du disque numéro 5 à cause de la fluctuation de plus ou moins une MC. Pour des compositions en Al faibles (5 % pour l'échantillon 1), les fluctuations induisent une variation en énergie de l'ordre de $\Delta_{5\%}^{ML} = \pm 6$ meV. Cette variation est considérablement augmentée dans le cas de l'échantillon 2, $\Delta_{16\%}^{ML} = \pm 28$ meV pour une composition d'Al de 16 %.

Les lignes pointillées de la figure 3.17 représentent la largeur à mi-hauteur observée expérimentalement sur les spectres de PL. On remarque un bon accord entre les dispersions et énergies observées expérimentalement et celles calculées lorsque l'on prend en compte l'effet de la coquille et la fluctuation de ± 1 MC.

Ces résultats montrent que le gradient axial d'épaisseur de la coquille et la présence de fluctuations de MCs de l'épaisseur d'un disque quantique sont les principales contributions à la variation de l'énergie de luminescence des multi-disques quantiques. De plus, la variation est d'autant plus grande que la concentration en Al augmente. Si la variation n'est pas assez

importante pour l'échantillon 1, on voit que pour l'échantillon 2, avec une composition d'Al de 16%, la variation de luminescence est suffisante pour résoudre les contributions propres de chaque disque. Cela montre une grande différence entre l'étude des NFs uniques et des puits quantiques. En effet, dans les puits quantiques, l'inhomogénéité de contrainte est synonyme d'élargissement du signal de PL, alors que dans le cas particulier des NFs contenant 9 disques quantiques identiques, la contrainte permet de résoudre les émissions de chaque disque.

3.3 Propriétés optiques des nanofils wurtzite GaN contenant des inclusions cubiques

Dans cette partie, j'étudie les propriétés optiques des hétérostructures WZ/ZB dans des NFs de GaN WZ. J'observe les spectres de PL d'inclusions cubiques de différentes épaisseurs. Ensuite, je corrèle les énergies de PL de ces inclusions avec des simulations du confinement quantique.

3.3.1 Polytypisme

Les matériaux semiconducteurs III-V cristallisent essentiellement sous phase WZ (réseau hexagonal) ou sous phase ZB (cubique). La formation préférentielle des phases WZ ou ZB dans un cristal massif de semiconducteur III-V provient de la compétition entre la liaison covalente des liaisons hybrides sp^3 et des interactions électrostatiques. En fait, dues à la différence d'électronégativité entre les atomes III et V, les liaisons interatomiques sont ionocovalentes et leur caractère ionique varie en fonction des matériaux. L'ionité de la liaison induit une force électrostatique qui tend à rapprocher les atomes les uns des autres, favorisant ainsi les liaisons interatomiques de faibles longueurs.

Cependant, une autre force agit dans la direction opposée : l'encombrement stérique. En effet, lorsque les atomes se rapprochent, leurs nuages électroniques se chevauchent, ce qui modifie l'énergie du système. Pour des distances suffisamment faibles, la force répulsive est principalement due au principe d'exclusion de Pauli qui interdit aux fermions, ici électrons, d'occuper le même état quantique. Ainsi, plus ils se rapprochent, plus certains électrons doivent occuper des niveaux hauts en énergie, ce qui est très coûteux en énergie. Sur la figure 3.18 a), j'ai résumé la compétition entre ces deux forces en traçant la forme de l'énergie potentielle en fonction de la distance interatomique. L'énergie coulombienne est une force de longue portée, elle est donc prédominante à longue distance. A l'inverse, l'encombrement stérique n'est prédominant qu'à courte distance. Il s'ensuit qu'il y a une position d'équilibre stable pour une certaine distance qui minimise l'énergie potentielle. La distance interatomique d'équilibre est d'autant plus petite que l'interaction coulombienne est importante, ce qui est équivalent à une ionité de la liaison élevée. De même, la distance interatomique d'équilibre est d'autant plus petite que l'encombrement stérique sera faible.

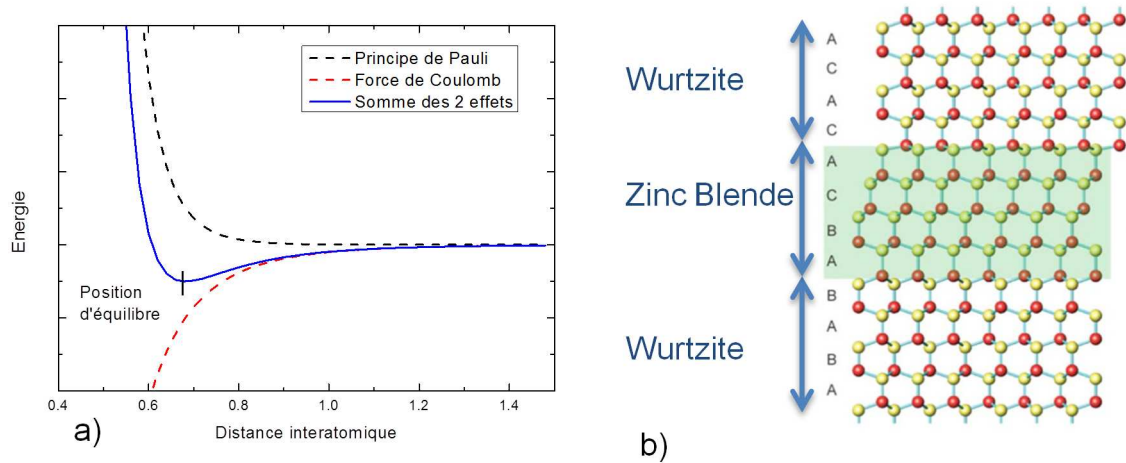


FIGURE 3.18 – a) Forme de l'énergie potentielle totale de deux atomes en fonction de la distance interatomique. b) Schéma d'une inclusion minimale ZB dans une matrice de phase WZ. Schéma issu de la référence [17].

Afin de comprendre quelle phase est formée préférentiellement, on peut comparer la différence d'agencement atomique des structures ZB et WZ suivant les directions, respectivement, $\langle 111 \rangle$ et $\langle 0001 \rangle$. Dans le cas de la ZB, on a la séquence ABCABC, alors que la phase WZ a une séquence ABABA. La différence entre les deux phases ne se fait que pour l'espacement atomique au troisième voisin, qui est plus proche dans le cas de la phase WZ. Pour cette raison, la phase WZ est favorisée dans les matériaux de grande ionicité et avec des rayons atomiques petits. Ito a montré que dans le cas des semiconducteurs III/V [171], il y avait un critère simple pour prédire la phase la plus stable. Il définit l'ionicité critique comme :

$$f_i^c = \frac{15}{15 + 2Z_i^2}$$

où f_i^c est l'ionicité critique et Z_i est la charge unique pour un site du réseau. Elle vaut donc $Z_i = 4$ pour le groupe IV, $Z_i = 3$ pour le groupe III-V et $Z_i = 2$ pour le groupe II-VI. Si l'ionicité du matériau f_i est supérieure à f_i^c , alors c'est la phase WZ qui est la plus stable. Inversement, si $f_i < f_i^c$, alors c'est la phase ZB qui est la plus stable. Comme on peut le voir sur la figure 3.19, le modèle a un excellent taux de succès et prévoit même parfaitement les structures stables lorsqu'il utilise les ionicités telles que définies par Pauling [169].

Dans le même article, Ito montre que l'écart énergétique entre les deux phases est faible pour la plupart des semiconducteurs. Par exemple, pour le GaN, la différence entre les deux phases est seulement d'environ 5 meV par atome. Ce faible écart énergétique s'explique par le fait que la différence entre les deux structures n'intervient que pour le troisième voisin. Cela permet la cristallisation de phases WZ ou ZB en fonction des conditions de croissance. En effet, il est par exemple possible dans certaines conditions de faire croître du GaN cubique qui est une phase métastable du GaN [172].

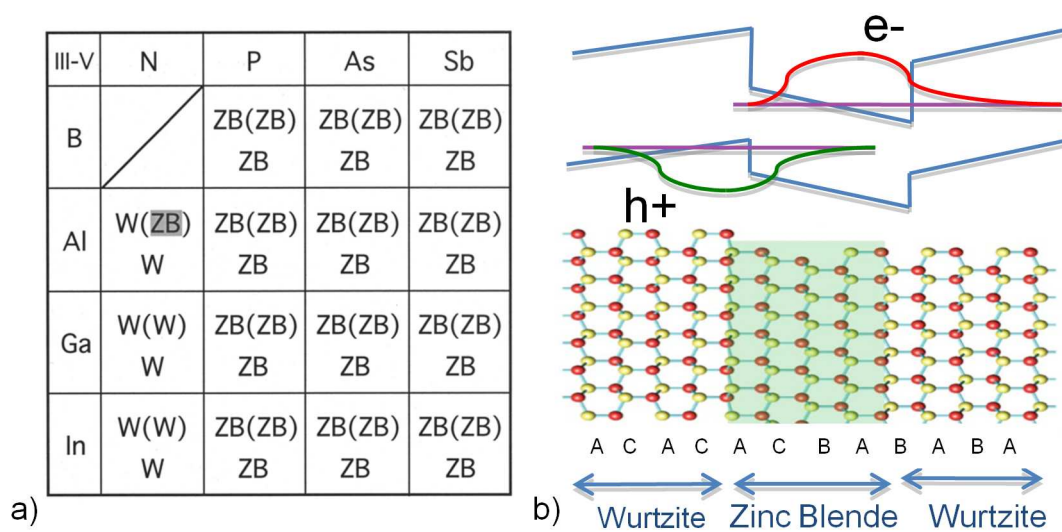


FIGURE 3.19 – a) Structure stable des cristaux III-V. La ligne du haut de chaque case montre la phase prédite par le modèle dans le cas de l’ionocité de Pauling [169] et entre parenthèses dans le cas de l’ionocité de Phillips [170]. La deuxième ligne de chaque case correspond à la structure stable observée expérimentalement. Les résultats faux sont grisés. Tableau issu de la référence [171]. b) Profils de la bande de valence et de la bande de conduction dans le cas d’une hétérostructure GaN ZB/WZ.

Pour les matériaux qui ont un réseau cubique dans le cristal massif, la faible différence entre les deux phases a une conséquence singulière. Lorsque l’on fait croître ces matériaux sous forme de NF, la croissance se fait sous la phase WZ si les fils ont un diamètre suffisamment fin. Glas *et al.* [173] ont expliqué à partir d’un modèle de nucléation que, pour les croissances avec catalyseur, la nucléation se produit généralement sur la ligne phase triple. Cela implique des différences majeures entre les deux phases. En fonction des énergies de surfaces pertinentes, la croissance en phase WZ peut être favorisée pour les faibles diamètres. Ainsi, en fonction du diamètre et des conditions de croissance, il peut y avoir des NFs WZ, ZB ou mixtes [174, 175, 176, 177, 178].

Cette particularité rend difficile l’obtention de NFs de qualité cristalline parfaite dans les matériaux III-V classiques à cause de leur tendance à former des fautes d’empilement, *i.e.* des défauts structuraux. Il a été montré théoriquement et expérimentalement que ces défauts structuraux peuvent induire des collisions de porteurs [179] et de phonons [180]. Cependant, si ces défauts incontrôlés peuvent nuire à la réalisation de nanodispositifs, un contrôle précis de la phase pourrait permettre de faire croître des hétérostructures « imparfaites parfaites » [181]. Ainsi, Dick *et al.* ont montré que l’on pouvait contrôler précisément l’empilement des couches dans des NFs d’InAs [182] en changeant les conditions de croissance.

L’utilisation de ces hétérostructures est très prometteuse et a déjà mené à la démonstration de sources de photons uniques [175] ou à l’observation de propriétés électriques quantiques, telles que des oscillations de Coulomb [182].

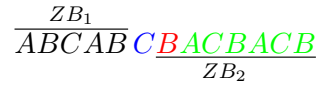
En effet, la phase WZ a une énergie de bande interdite plus importante que celle de la phase ZB et s'aligne de façon à former une hétérostructure de type II [183, 184]. On peut donc imaginer créer un transistor à base de NFs ZB avec une barrière WZ pour diminuer le courant à l'état bloqué. Des boîtes quantiques reposant sur l'utilisation d'un seul matériau peuvent être également créées. On peut aussi envisager la réalisation d'hétérostructures avec des interfaces sans contraste chimique parfaitement définies et sans interdiffusion.

Éléments cristallographiques des défauts structuraux

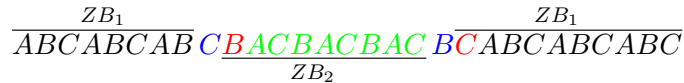
Les défauts les plus communs dans la phase ZB sont les macles (ou *twins*). Les macles peuvent être considérées comme une rotation de 60° du cristal autour de l'axe [111]. Par exemple, si la croissance commence par une séquence d'empilement ABCABC mais qu'une erreur d'empilement se produit, un B est substitué à un A :



Pour continuer en phase ZB, en tenant compte des deux derniers voisins, on doit poursuivre par un A :



Les lettres en rouge montrent les fautes d'empilement alors que les lettres bleues montrent les bicouches qui appartiennent aux deux structures ZB. Une macle est donc simplement une rotation du cristal de 60° où la phase ZB est conservée. On parle de *Twin Plane* pour deux macles qui ferment une séquence.



On peut considérer que les *Twin Plane* ne sont pas à proprement parler des fautes d'empilement si l'on définit la faute d'empilement comme impliquant une interruption locale de la séquence d'empilement qui reprend normalement après la faute d'empilement. Une question fondamentale se dessine : combien de MCs sont nécessaires pour définir une phase cristalline ? Si l'on considère les deux couches adjacentes d'une macle (en rouge), on peut y voir un agencement de la phase WZ BCB. Cependant, on sait que les macles ne changent pas la phase du cristal mais provoquent uniquement une rotation de 60°. On considèrera donc une structure WZ à partir de 4 bicouches, *i.e.* ABAB. Réciproquement, pour définir la phase ZB dans un empilement WZ, il faudra au moins 4 bicouches, ci-dessous en gras, soit au minimum deux fautes d'empilement à la suite :



Influence du polytypisme sur les propriétés des nanofils

Dans la plupart des semiconducteurs III-V, l'alignement entre les phases cubiques et hexagonales est de type II, c'est-à-dire que la phase ZB dans une matrice WZ constitue un puits pour les électrons et une barrière pour les trous. Pour le cas spécifique du GaN, les discontinuités en bande de conduction et en bande de valence sont estimées à $\Delta E_c = 270$ meV et $\Delta E_v = 70$ meV [185, 186]. Puisque la structure hexagonale ne présente pas de centre d'inversion, il existe une polarisation spontanée dans la phase WZ, ce qui n'est pas le cas de la phase ZB. Dans le profil de bande, on doit donc tenir compte de la différence de polarisation spontanée entre les deux phases :

$$\Delta P = P_{\text{GaN}_{WZ}} - P_{\text{GaN}_{ZB}} = -0.029 - 0 = -0.029 \text{ C/m}^2$$

à comparer avec le cas d'une hétérostructure GaN/AlN :

$$\Delta P = P_{\text{GaN}_{WZ}} - P_{\text{AlN}_{WZ}} = -0.029 + 0.081 = -0.052 \text{ C/m}^2$$

Dans le cas des homostructures, on a donc une contribution environ deux fois moins importante que dans le cas d'hétérostructures GaN/AlN. Concernant la contribution piézo-électrique au champ interne, elle est négligeable pour une hétérostructure ZB/WZ. En effet, si l'on cherche le désaccord de maille entre les deux phases, il est négligeable. Dans le cas de la phase WZ, la distance entre deux plus proches voisins dans le plan \perp à $[0001]$, notée d_{\perp}^{hex} , est donnée par la relation :

$$d_{\perp}^{hex} = \frac{a}{1} = 3.189 \text{ \AA}$$

Pour la distance entre deux plus proches voisins dans l'axe \parallel à $[0001]$, notée d_{\parallel}^{hex} , on a la relation :

$$d_{\parallel}^{hex} = \frac{c}{2} = 2.5925 \text{ \AA}$$

Dans le cas de la phase ZB dans la direction $[111]$, si l'on regarde la grande diagonale du cube, soit $a\sqrt{3}$, il y a 4 plans atomiques dans la maille unité. On en déduit que la grande diagonale représente trois fois la distance interatomique suivant l'axe $[111]$, notée d_{\parallel}^{cub} :

$$d_{\parallel}^{cub} = \frac{a\sqrt{3}}{3} = 2.5981 \text{ \AA}$$

Dans la direction perpendiculaire à $[111]$, les voisins les plus proches sont les centres des faces du cube de côté a . On a donc :

$$d_{\perp}^{cub} = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 3.1820 \text{ \AA}$$

On peut ainsi définir les désaccords de maille entre les deux phases :

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{2.5981 - 2.5925}{2.5925} = 0.22\%$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{3.182 - 3.189}{3.189} = -0.22\%$$

Dans le cas des NFs avec des hétérostructures WZ/ZB axiales, le désaccord de maille qui compte est ε_{\perp} . Cependant, les désaccords de maille sont très faibles comparés à ceux des hétérostructures GaN/AlN en phase WZ où le désaccord de maille est au moins dix fois plus important. On peut calculer la différence de polarisation piézoélectrique ΔP^e entre les deux phases. Dans l'hypothèse du GaN WZ totalement contraint sur une couche de GaN ZB (contrainte biaxiale), on obtient :

$$\Delta P^e = P_{GaNWZ}^e - P_{GaNZB}^e = (e_{31}^{GaNWZ} - \frac{C_{13}^{GaNWZ}}{C_{33}^{GaNWZ}} e_{33}^{GaNWZ}) 2\varepsilon_{\perp} - 0 = 0.0031 \text{ C/m}^2$$

On a donc une contribution piézoélectrique dix fois plus faible que la différence de polarisation spontanée. De plus, l'incertitude sur le paramètre de maille de la phase cubique est telle que le désaccord de maille entre phases peut être considéré comme négligeable. La différence de polarisation entre les deux phases vient donc uniquement de la polarisation spontanée. La figure 3.19 b) montre le profil de bande de conduction et de bande de valence lors d'une inclusion cubique dans un matrice de phase WZ. On voit l'action combinée de l'hétérostructure de type II et du champ interne qui tend à séparer spatialement les électrons et les trous.

3.3.2 Structure des échantillons

Les échantillons étudiés dans cette section ont été fabriqués par EJM assistée par un plasma d'azote comme source d'élément V. La croissance a été réalisée dans le laboratoire du Walter Schottky Institut, à Garching en Allemagne par Florian Furtmayr et Martin Eickhoff. Des conditions riches en azote ont été utilisées afin de permettre la croissance auto-assemblée des NFs sur des substrats Si(111) et une température du substrat de 775°C comme décrit dans la référence [142]. L'axe de croissance des NFs correspond à l'axe polaire \vec{c} du réseau du GaN. Les NFs ont une longueur de l'ordre de 300 nm et un diamètre compris entre 25 et 30 nm. Sur le sommet de la base GaN, une portion d'InGaN avec une composition nominale d'In de 10% de longueur 100 nm, a été crue à une température réduite de 590°C ainsi que 9 périodes alternant GaN (7 nm) et InGaN (2 nm). La structure est recouverte par une section de GaN épitaxiée, toujours à basse température, de longueur d'environ 50 nm.

La structure des NFs a été analysée par STEM. Cette analyse couplée à une EDX a permis de mettre en évidence la présence d'une région d'InGaN large suivie d'un chapeau de GaN contenant des fautes d'empilement. L'apparition de ces fautes est associée à la basse température de croissance de cette section. Les images en champ clair des figures 3.20 a) et b) montrent la région proche du sommet d'un NF vue dans une direction parallèle à

l'axe $\langle 1-210 \rangle$ du cristal. Dans la figure 3.20 a), plusieurs inclusions de ZB de différentes épaisseurs sont visibles. Plusieurs d'entre elles sont indiquées par des flèches. Comme rapporté pour des systèmes ZB/WZ dans des NFs d'autres matériaux III-V, les interfaces entre les différentes phases coïncident parfaitement avec les plans basaltiques [177, 175]. Le détail en haute résolution de la figure 3.20 b) est un agrandissement de la partie encadrée en traits pointillés de la figure 3.20 a) où l'on peut voir des inclusions ZB de 2, 6 et 3 MCs.

On voit ici l'effet de la température sur la structure cristalline du GaN. Lorsque la croissance du GaN a lieu à haute température, *i.e.* 775°C, la croissance se fait parfaitement dans la phase hexagonale. A basse température, la croissance devient mixte et on voit apparaître à la fois des morceaux de phases WZ et ZB. Renard *et al.* ont d'ailleurs montré que la croissance à basse température, 580°C, permet de faire croître des NFs de GaN cubiques [187]. Contrairement aux semiconducteurs III-V classiques, le diamètre ne semble pas jouer un rôle aussi crucial pour le GaN. En effet, contrairement à ceux-ci, le GaN croît déjà préférentiellement en phase WZ dans le cas du cristal massif. Le même type de dépendance avec la température est cependant observé dans d'autres matériaux comme les NFs d'InAs [188].

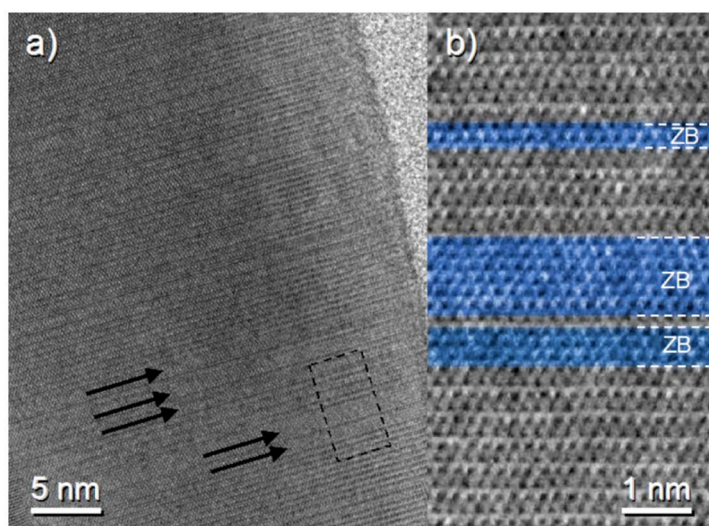


FIGURE 3.20 – a) Image STEM d'un NF de l'échantillon analysé. Les flèches indiquent la position de plusieurs inclusions cubiques. Le rectangle indique la région analysée en haute résolution de la figure b) où l'on peut voir des inclusions ZB de 2, 6 et 3 MCs en bleu.

3.3.3 Propriétés optiques des disques quantiques wurtzite/blende de zinc

En utilisant les techniques décrites précédemment, j'ai réalisé des mesures de PL sur les ensembles de NFs et sur des NFs dispersés à 4 K. La figure 3.21 a) présente un spectre de PL d'ensembles de NFs. Ce spectre montre deux contributions principales, une centrée autour de 2.4-2.7 eV et une autre centrée autour de 3.1-3.42 eV. Un exemple de spectre de μ -PL d'un NF unique est montré sur la figure 3.21 b). Ce spectre montre des émissions fines dans les mêmes régions spectrales que pour les ensembles de NFs. L'émission située entre 2.4 eV

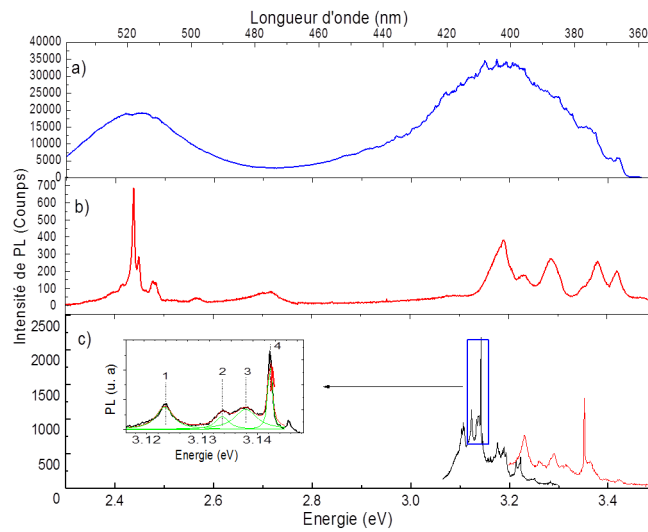


FIGURE 3.21 – a) Spectre de PL des ensembles à 4 K. b) Exemple de spectre d’un NF unique à 4 K. c) Exemples de spectres μ -PL de deux NFs dans la zone spectrale de la luminescence liée aux hétérostructures WZ/ZB. L’encart montre le détail d’un spectre et l’ajustement lorentzien des pics. L’énergie et l’élargissement du pic le plus fin sont de 3.1423 eV et 0.8 meV.

et 2.7 eV est attribuée à la luminescence des disques d’InGaN et du segment d’InGaN. La contribution à plus haute énergie est due à la présence d’hétérostructures WZ/ZB dans le chapeau de GaN épitaxié à basse température. L’émission du bord de bande du GaN (3.45-3.48 eV) est observée dans de nombreux NFs mais son intensité est systématiquement plus faible que les autres contributions. La figure 3.21 c) montre deux autres exemples de spectres de NFs uniques avec des émissions très fines (largeur à mi-hauteur < 5 meV) comprises entre 3.1 eV et 3.42 eV. Certaines de ces émissions sont très étroites et très intenses. L’encart de la figure 3.21 c) montre un zoom sur la région spectrale des raies fines où j’ai réalisé un ajustement lorentzien. Les pics, notés 1, 2 et 3, ont une largeur à mi-hauteur de l’ordre de 2-3 meV, alors que le pic 4, centré à 3.142 eV, a une largeur à mi-hauteur de 0.8 meV. Cette valeur est très proche de l’état de l’art pour les boîtes quantiques réalisées par croissance de type Stranski-Krastanov [189]. Il est intéressant de noter que, dans le cas des disques quantiques de phases, la forme spectrale des pics est bien reproduite par une fonction lorentzienne, alors que dans le cas des boîtes quantiques uniques GaN/AlN, la forme spectrale est bien mieux reproduite par une fonction gaussienne à cause de la diffusion spectrale [190].

L’étude en puissance de la PL d’un NF unique est montrée sur la figure 3.22 a) et b). Lorsque la puissance du laser augmente sur plus de deux décades, le pic de luminescence se décale vers le bleu et s’élargit. Le décalage énergétique est bien reproduit par une loi en racine cubique :

$$E(I) - E_0 \sim I^{1/3}$$

où E est l’énergie centrale du pic, I est la puissance du laser et $E_0 = 3.283$ eV est l’énergie du

pic extrapolée pour les faibles énergies. Le pic se décale de plus de 30 meV pour une variation de l'excitation sur deux décades. Le décalage vers le bleu, qui suit une loi en racine cubique, suggère un alignement entre les phases WZ et ZB de type II, comme observé pour l'InP ou le GaAs [175, 191, 177]. En effet, la recombinaison radiative est lente puisque les électrons et trous sont séparés spatialement et le décalage peut être interprété comme le résultat de l'écrantage du champ interne par les porteurs photogénérés.

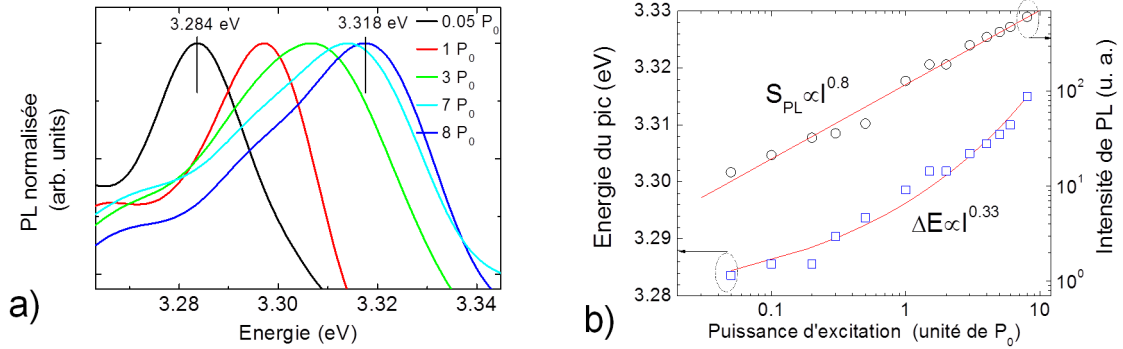


FIGURE 3.22 – a) Spectres de μ -PL normalisés d'un pic d'un NF unique pour différentes puissances d'excitation. b) Dépendance de l'énergie du pic et de l'intensité du pic en fonction de la puissance d'excitation.

Dans les hétérostructures de type II, les paires électron/trou photogénérées viennent progressivement peupler les sous-bandes lorsque l'intensité du laser augmente. Il y a donc un décalage vers le bleu ainsi qu'un élargissement du pic. Le remplissage des bandes participe également à la formation de dipôles à travers l'interface WZ/ZB qui écrantent partiellement le champ interne induit par la discontinuité de polarisation spontanée. En prenant tous ces effets en compte, la dépendance du décalage de l'énergie de transition avec la puissance d'excitation peut être modélisée par une loi en racine cubique de la puissance du laser dans les hétérostructures de type II comme les systèmes GaAsSb/GaAs [192] ou encore les boîtes quantiques InAs/GaAs couvertes par du GaAsSb [193]. En effet, un comportement différent est attendu selon que l'on a des hétérostructures de type I ou de type II. Dans une hétérostructure de type I, lorsque l'on augmente la puissance du laser, les porteurs photogénérés viennent écranter le champ jusqu'à l'aplatir. On a donc une saturation du décalage en énergie. Dans une hétérostructure de type II, les électrons et trous sont spatialement séparés, le champ créé par les porteurs ne sature pas et on continue à voir un décalage vers le bleu.

Il faut noter que les pics observés dans la même zone spectrale ne présentent pas tous la même dépendance avec la puissance du laser d'excitation. Dans certains NFs (30 % des cas), le décalage n'est que de quelques meV. Ces pics sont probablement liés à d'autres mécanismes que les hétérostructures de phases. Ces pics peuvent être liés à des recombinaisons excitoniques liées à un défaut ou bien une transition entre les niveaux donneurs et accepteurs (DAP). En effet, la zone spectrale correspondant aux émissions des disques quantiques de

phases se superpose à la bande DAP dans les phases WZ et ZB ($E \approx 3.0-3.3$ eV). Cependant, la finesse de certains pics dans l'intervalle 3.1–3.42 eV n'est pas caractéristique des transitions DAP. Ces dernières ont des formes spectrales différentes dans les NFs et les couches minces [142, 139, 194, 195] où les contributions sont généralement centrées autour de 3.21 eV et 3.27 eV, avec un élargissement beaucoup plus important que dans notre cas.

3.3.4 Modélisation

Les propriétés optiques ont été comparées à des simulations unidimensionnelles dans l'approximation de la masse effective. J'ai préféré utiliser une simulation 1D car il n'y pas de coquille ici et l'effet de la contrainte est quasi nul. De plus, le rayon des NFs étant supérieur au rayon de Bohr des excitons dans le GaN, on ne s'attend pas à un écart significatif entre une modélisation 1D et 3D. De même, l'incertitude sur l'alignement des bandes est notable et ne justifie pas l'utilisation d'une simulation aussi raffinée. En effet, si la plupart des études théoriques [184, 196] et expérimentales [183, 197, 186] ont conclu à un alignement des bandes de type II dans le GaN, d'autres études théoriques atomistiques ont conclu à un alignement de type I [198, 199]. Le calcul a été réalisé avec Nextnano3.

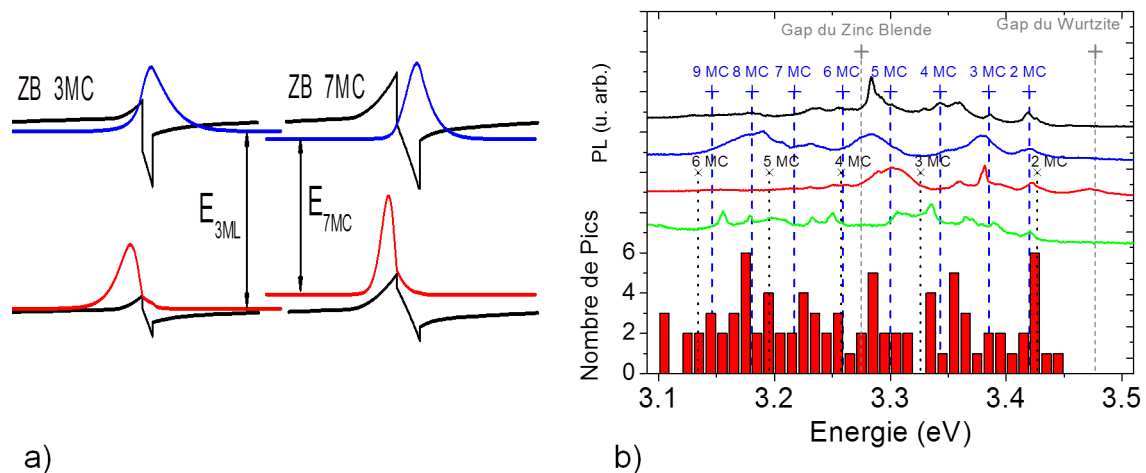


FIGURE 3.23 – a) Profils de la bande de valence et de la bande de conduction pour une inclusion cubique de 3 et 7 MCs ainsi que les fonctions d'onde des électrons et des trous. b) Spectres de μ -PL de NFs dispersés et statistiques des énergies de pics de PL. Les données expérimentales sont comparées aux simulations d'inclusions cubiques de différentes épaisseurs dans une matrice de phase WZ. Les résultats de simulation du modèle de type I sont reportés par les pointillés noirs et ceux du modèle de type II par les pointillés bleus.

J'ai donc comparé les deux types d'alignement dans des simulations 1D pour voir quelle hypothèse donnait le meilleur accord avec l'expérience. Pour l'alignement de type II, j'ai choisi les décalages en bande de conduction et en bande de valence généralement utilisés : $\Delta E_c = 270$ meV et $\Delta E_v = 70$ meV [185, 186]. Dans l'hypothèse d'un alignement de type I, j'ai

choisi la valeur de manière à avoir le même décalage en bande de valence que la valeur établie par Belabbes *et al.* [199] : $\Delta E_c = 130$ meV et $\Delta E_v = 62$ meV. J'ai déduit ce décalage en bande de conduction de la différence des énergies de bande interdite. En effet, je n'ai pas pu utiliser directement la valeur donnée par Belabbes *et al.* car leur modèle prévoit $E_g(WZ) = 3.659$ eV et $E_g(ZB) = 3.427$ eV, ce qui est différent des valeurs observées expérimentalement [20]. Les masses effectives des électrons et des trous dans les deux phases ont été choisies en accord avec les valeurs recommandées par Vurgaftman *et al.* [20] : $m_{e,ZB}^* = 0.15m_0$, $m_{e,WZ}^* = 0.2m_0$, $m_{hh,ZB}^* = 1.3m_0$ et $m_{hh,WZ}^* = 1.4m_0$. Dans les deux cas, l'énergie excitonique a été négligée. La polarisation spontanée de la phase WZ ($P = 0.029$ C/m²) induit une discontinuité du champ à l'interface WZ/ZB, de l'ordre de $\Delta F = 1.8$ MV/cm. Le dopage résiduel dans la structure a été estimé à 10^{17} cm⁻³. La figure 3.23 a) montre les résultats de simulation dans le cas du modèle de type II pour des inclusions cubiques de 3 et 7 MCs. On voit ici l'importance du champ interne qui confine les électrons et les trous dans des puits triangulaires.

La figure 3.23 b) montre que les deux modèles (type I et type II) peuvent bien rendre compte de la raie à 3.42 eV correspondant à la plus petite faute d'empilement qui est généralement observée dans le matériau massif [52, 186]. Cependant, le modèle de type I prédit un écart plus grand entre les énergies des inclusions cubiques (séparées d'un nombre entier de MCs) que dans le modèle de type II. La statistique des pics expérimentaux est mieux reproduite par le modèle de type II. On en conclut que c'est l'alignement de type II qui a bien lieu dans l'expérience. En particulier, on peut noter une augmentation de la statistique de pics pour les inclusions de 2, 4, 5, 7 et 8 MCs. Ce comportement permet également d'écarter l'hypothèse d'attribution de ces raies aux DAPs.

Il faut néanmoins noter que l'on observe des pics entre les énergies prédites par la simulation et qu'ils sont distribués autour de ces énergies. Ces raies peuvent avoir au moins deux origines différentes :

1. Comme on peut le voir sur l'image TEM de la figure 3.20, il arrive que deux fautes d'empilements soient très proches. Dans le cas où la barrière WZ n'est que d'une ou deux MCs, il peut y avoir un couplage quantique entre les fonctions d'onde électroniques des deux inclusions cubiques, ce qui conduit à une nouvelle énergie de transition permise.
2. Corfdir *et al.* [186] ont montré que la présence d'un donneur à proximité d'une inclusion cubique induit un changement de la courbure de bande et donc un décalage de la transition énergétique en fonction de la position du donneur par rapport à l'inclusion. Dans le cas des couches minces, cela se traduit par un élargissement du pic associé à la transition liée à la faute d'empilement. Dans un semiconducteur couche mince dopé n à $N_D = 10^{17}$ cm⁻³, le diamètre de la tache laser est d'environ $1 \mu\text{m}^2$ (meilleur cas) et la zone d'influence du donneur est d'environ 5 nm de part et d'autre de la faute d'empilement. On a donc environ 1000 donneurs dans la zone d'influence dans le cas d'une couche mince. Puisqu'ils sont aléatoirement répartis autour de l'inclusion, on

observe un élargissement du pic associé à la faute d'empilement. Dans le cas d'un NF unique, le volume d'influence n'est plus limité par le laser mais par le diamètre du NF. Par exemple, pour un NF de diamètre $d = 30$ nm, on a en moyenne un seul donneur pour influencer l'énergie de luminescence d'une inclusion cubique. La présence de donneurs dans le cas d'un NF ne provoque donc plus d'élargissement mais uniquement un décalage du pic.

3.4 Conclusions

Dans ce chapitre, j'ai étudié l'influence du confinement quantique sur les propriétés de PL des disques quantiques insérés dans des NFs de GaN.

Tout d'abord, j'ai analysé la dépendance de l'énergie de la PL en fonction de l'épaisseur des disques et du pourcentage d'Al constitutif des barrières. Les spectres de NFs uniques à basse température ont montré des largeurs homogènes de l'ordre de 3 meV. Les simulations 3D reproduisent la dépendance expérimentale de l'énergie de PL en fonction de l'épaisseur du disque quantique. Les simulations prédisent que la contrainte dans les disques quantiques non dopés conduit à une courbure de bande radiale. Enfin, l'effet de la polarité sur la structure de bande a été analysé : si la structure de bande est modifiée (courbure latérale inversée), l'énergie de PL n'est que faiblement influencée par la polarité ($\Delta E/E < 0.3$ %).

Ensuite, la PL de NFs uniques contenant des multi-disques quantiques a été discutée. A partir d'un travail sur deux échantillons dont la composition en aluminium diffère, j'ai déduit que l'inhomogénéité de la contrainte rend possible la visualisation des raies propres à chaque disque, dans le cas des barrières contenant 16 % d'Al. Ce résultat est corroboré par des simulations 3D du confinement quantique dans les disques.

Enfin, j'ai étudié les propriétés optiques des inclusions cubiques dans les NFs de GaN WZ. J'ai démontré que ces dernières forment des hétérostructures de type II. En outre, j'ai observé des raies de PL très étroites (0.8 meV) imputables à l'homogénéité chimique des matériaux barrière et puits. L'énergie de ces raies dépend du nombre de MCs de la section cubique, ce qui est confirmé par le calcul.

Maintenant que la croissance et la caractérisation des disques quantiques uniques sont maîtrisées, la prochaine étape sera d'étudier le comportement de disques quantiques contactés électriquement. Deux études sont notamment envisagées. Tout d'abord, on peut contacter un disque quantique dans le but de comprendre les effets d'un champ électrique extérieur (disque quantique inséré dans un NF de GaN avec un contact Schottky). Ensuite, on peut travailler à la réalisation d'un dispositif électroluminescent fondé sur la recombinaison radiative dans un disque quantique.

Une autre direction à suivre est d'étudier le couplage de deux disques quantiques en fonction de la distance qui les sépare. Ce travail est d'autant plus pertinent et stimulant qu'il est très difficile d'envisager, à l'heure actuelle, une étude similaire avec des boîtes quantiques

de type Stranski-Krastanov.

Polarisation de la photoluminescence des nanofils

Sommaire

4.1	Phénomènes en compétition	95
4.1.1	Contraste diélectrique	96
4.1.2	Symétrie du cristal	96
4.2	Polarisation dans les nanofils ZnO	98
4.2.1	Croissance des nanofils	98
4.2.2	Propriétés optiques des ensembles	99
4.2.3	Propriétés optiques des nanofils uniques	104
4.3	Polarisation dans les nanofils GaN/AlGaN	107
4.3.1	Propriétés de polarisation à 4 K	108
4.3.2	Influence de la puissance et de la température	110
4.4	Conclusions	112

Dans ce chapitre, je présente les propriétés de polarisation des NFs de ZnO et des NFs hétérostructurés GaN/AlGaN. L'étude de la polarisation des NFs est intéressante pour plusieurs raisons. Dans le cas de NFs binaires, on peut étudier la polarisation lorsqu'il n'y a pas de contrainte liée au substrat, ce qui est difficile dans le cas des couches minces. De plus, l'étude expérimentale est simplifiée dans le cas des NFs. En effet, il est simple d'étudier la polarisation suivant les axes perpendiculaire et parallèle à l'axe de croissance par simple dispersion sur un substrat vierge. Enfin, on peut étudier la compétition entre les règles de sélection liées à la structure cristalline et les effets liés au contraste diélectrique spécifiques aux NFs de faible diamètre.

Dans une première partie, je décris les deux phénomènes qui sont en compétition pour définir la polarisation dans les NFs : le contraste diélectrique et les règles de sélection du matériau massif. Ensuite, j'observe la polarisation de l'émission des NFs de ZnO et je l'interprète à l'aide d'un modèle $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$. Finalement, j'étudie la polarisation de la PL des NFs contenant des hétérostructures axiales GaN/AlGaN.

4.1 Phénomènes en compétition

La polarisation de l'émission des NFs résulte d'une compétition entre différents phénomènes. L'objet de cette partie est d'évaluer la contribution des deux principaux mécanismes

à l'œuvre. Pour des NFs dont le diamètre est très inférieur à la longueur d'onde d'émission, le contraste diélectrique joue un rôle déterminant et tend à polariser la PL le long de l'axe du NF. De même, la structure cristalline du cristal massif joue un rôle important puisqu'elle favorise également l'émission de photons avec une polarisation perpendiculaire ou parallèle suivant le matériau et la direction de croissance.

4.1.1 Contraste diélectrique

La différence de constante diélectrique entre le milieu environnant et le NF engendre la réduction de la composante du champ perpendiculaire à l'axe du NF. La composante tangentielle du champ E est conservée à l'interface. En ce qui concerne la composante normale, c'est celle du champ de l'induction électrique D qui est conservée à l'interface. En calculant le potentiel exact créé par un cylindre infini dans un champ électrique constant [200], on peut montrer que :

$$E_{\perp} = \frac{2\varepsilon_0}{\varepsilon_0 + \varepsilon} E_0$$

où ε_0 est la permittivité du vide, ε la permittivité du matériau considéré et E_0 à l'extérieur du nanofil. On utilisera cette formule pour calculer le rapport entre les dipôles parallèle et perpendiculaire à l'axe du NF dans le cas de NFs fins.

4.1.2 Symétrie du cristal

Comme on peut le voir dans l'annexe A, la structure de bande du matériau massif influence les propriétés de polarisation des NFs. Lorsque l'on fait des études par PL, c'est l'exciton de plus basse énergie (X_A) qui contribue majoritairement à la luminescence. Or, la symétrie de cet exciton et donc ses règles de polarisation dépendent du matériau considéré. Par exemple, dans le GaN, l'exciton de plus basse énergie ne peut émettre des photons que polarisés perpendiculairement à l'axe \vec{c} . A l'inverse dans l'AlN, le décalage induit par le champ cristallin est négatif et l'exciton de plus basse énergie (X_C) émet des photons majoritairement polarisés parallèlement à l'axe \vec{c} .

Dans le tableau 4.1, j'ai reporté les éléments de matrice interbande dans le cas d'un semiconducteur WZ. La valeur des différents paramètres du tableau détermine les intensités relatives pour les deux polarisations pour les trois types d'exciton, avec :

Bande de valence	$\vec{e} \parallel \vec{c}$	$\vec{e} \perp \vec{c}$
$E_1(X_A)$	0	$\frac{m_0}{4} E_{pz}$
$E_2(X_B)$	$b^2(\frac{m_0}{4} E_{pz})$	$a^2(\frac{m_0}{4} E_{px})$
$E_3(X_C)$	$a^2(\frac{m_0}{4} E_{pz})$	$b^2(\frac{m_0}{4} E_{px})$

Tableau 4.1 – Elements de matrice interbande $|\langle S | \vec{e} \cdot \vec{p} | v_i \rangle|^2$ pour les trois différents excitons pour les deux polarisations.

$$\begin{aligned}
E_{px} &= \frac{2m_0}{\hbar^2} P_2^2 \\
E_{pz} &= \frac{2m_0}{\hbar^2} P_1^2 \\
a &= \frac{E_2}{\sqrt{E_2^2 + 2\Delta_3^2}}, b = \frac{\sqrt{2}\Delta_3}{\sqrt{E_2^2 + 2\Delta_3^2}} \\
P_1^2 &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{m_0}{m_e^z} - 1 \right) \frac{(E_g + \Delta_1 + \Delta_2)(E_g + 2\Delta_2) - 2\Delta_3^2}{E_g + 2\Delta_2} \\
P_2^2 &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{m_0}{m_e^t} - 1 \right) \frac{E_g [(E_g + \Delta_1 + \Delta_2)(E_g + 2\Delta_2) - 2\Delta_3^2]}{(E_g + \Delta_1 + \Delta_2)(E_g + \Delta_2) - \Delta_3^2}
\end{aligned}$$

où E_{px} , E_{pz} , P_1 et P_2 sont les paramètres de Kane, tels que définis dans la référence [125]. $\Delta_1 = \Delta_{CR}$ est le décalage induit par le champ cristallin et $\Delta_2 = \Delta_3 = \frac{1}{3}\Delta_{SO}$ avec Δ_{SO} le décalage induit par le champ cristallin. E_2 est la position en énergie de la bande de trous légers, avec l'origine des énergies définie comme le minimum de la bande de conduction pour $\vec{k} = 0$ et sans contrainte.

Dans le tableau 4.1, on note que les paramètres importants dans le rapport de polarisation sont les rapports b/a et E_{pz}/E_{px} . On calcule d'abord le rapport E_{pz}/E_{px} :

$$\frac{E_{px}}{E_{pz}} = \frac{\frac{m_0}{m_e^t} - 1}{\frac{m_0}{m_e^z} - 1} \cdot \frac{E_g(E_g + 2\Delta_2)}{(E_g + \Delta_1 + \Delta_2)(E_g + 2\Delta_2) - 2\Delta_3^2}$$

Or on sait que $E_g \gg \Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$, on peut donc simplifier l'écriture de ce rapport :

$$\frac{E_{px}}{E_{pz}} \approx \frac{\frac{m_0}{m_e^t} - 1}{\frac{m_0}{m_e^z} - 1}$$

On constate donc ici que le rapport ne dépend que des masses effectives transverses et longitudinales. Pour le ZnO, en se référant à Meyer *et al.* [39], on a un rapport $\frac{E_{px}}{E_{pz}} \approx 1.23$. Pour les nitrures d'éléments III, ce rapport est également proche de 1 [20]. Pour le rapport a/b , on a :

$$\frac{a}{b} = \frac{E_2^0}{\Delta_2\sqrt{2}} = \frac{\frac{\Delta_1}{\Delta_2} - 1}{2\sqrt{2}} + \text{sign}(\Delta_2) \sqrt{\left(\frac{\frac{\Delta_1}{\Delta_2} - 1}{2\sqrt{2}} \right)^2 + 1}$$

On voit donc que le rapport de polarisation dans une structure WZ non contrainte est déterminé par le rapport de Δ_1/Δ_2 et le signe de Δ_2 . Comme on peut l'observer dans le tableau 4.2, le rapport Δ_1/Δ_2 varie en fonction des semiconducteurs. Bien qu'ayant la même structure cristalline, les semiconducteurs en phase WZ ont des comportements différents en fonction de la polarisation.

Matériau	Δ_1 (meV)	Δ_2 (meV)	Δ_1/Δ_2	a^2/b^2
GaN	10	5.7	1.75	2.25
InN	40	1.5	26.67	106.08
AlN	-169	6.33	-26.7	121.28
ZnO	41.7	-2.7	-15.44	49.54

Tableau 4.2 – Valeurs de Δ_1 , Δ_2 , Δ_1/Δ_2 et a^2/b^2 pour les nitrures d'éléments III et le ZnO, issues des références [39, 20].

4.2 Polarisation dans les nanofils ZnO

Dans cette partie, j'étudie les propriétés optiques des NFs de ZnO. Je présente tout d'abord une étude de la luminescence de ces NFs en fonction de la température. Puis, je me concentre sur les propriétés de polarisation des NFs de ZnO crus par la technique d'évaporation-condensation.

La luminescence du ZnO est connue depuis longtemps pour être très polarisée perpendiculairement à l'axe \vec{c} [201]. Cependant, il est intéressant d'étudier ce que devient la polarisation dans le cas de NFs très petits devant la longueur d'onde d'émission où la contribution du contraste diélectrique peut être très importante.

4.2.1 Croissance des nanofils

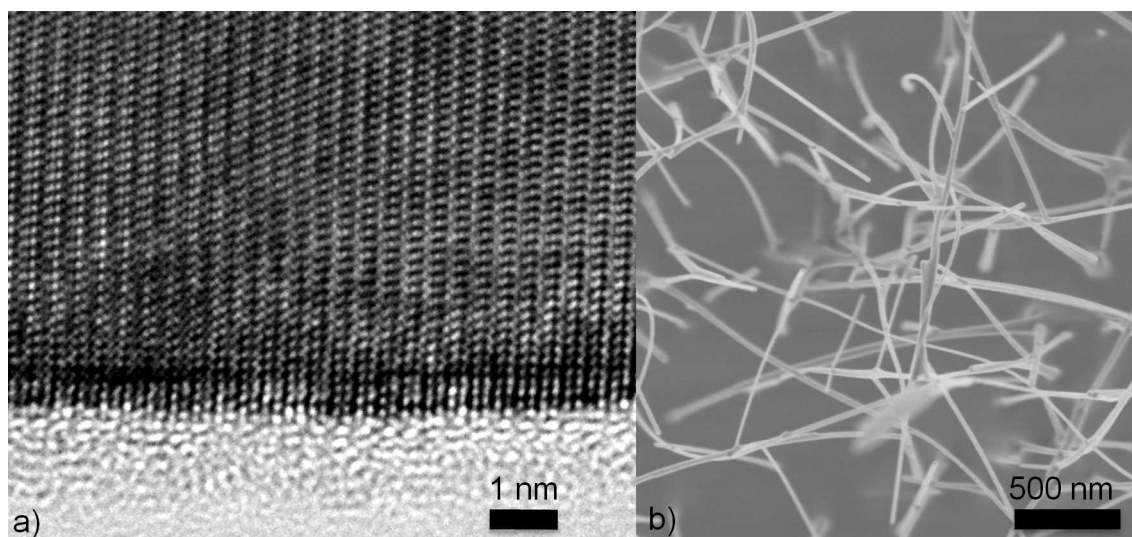


FIGURE 4.1 – a) Image TEM en champ clair d'un NF de ZnO vu suivant la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. b) Image MEB des ensembles de NFs de ZnO.

Les NFs ont été synthétisés en phase vapeur grâce à la technique de l'évaporation condensation [202] par l'équipe de Camilla Baratto de l'université de Brescia en Italie. De la poudre de ZnO est évaporée dans un four cylindrique à une température de 1370°C et une pression

de 100 mbar. Les vapeurs sont transportées par un gaz d'Ar et condensent sur des substrats placés sur de l'alumine à 500°C où des conditions thermodynamiques spécifiques favorisent une croissance unidimensionnelle.

Comme on peut le constater sur la figure 4.1 a), les NFs sont des monocristaux hexagonaux de ZnO orientés selon la direction de l'axe c [0001]. L'uniformité du contraste montre que le fil est homogène en diamètre. Aucun précipité n'a été observé. Sur la figure 4.1 b), on peut voir que les fils ont une orientation spatiale aléatoire et que la dispersion en taille des NFs est importante avec des diamètres allant de 20 à 100 nm et des longueurs allant de 500 nm à 2 μ m. Deux échantillons (Pt1 et Pt4) ont été réalisés dans des conditions similaires. Cependant, on observera que la bande jaune des deux échantillons est très différente. Cette différence peut être attribuée à une légère variation des conditions de croissance (température, pression, ...) entre les deux échantillons.

4.2.2 Propriétés optiques des ensembles

Photoluminescence sur les ensembles

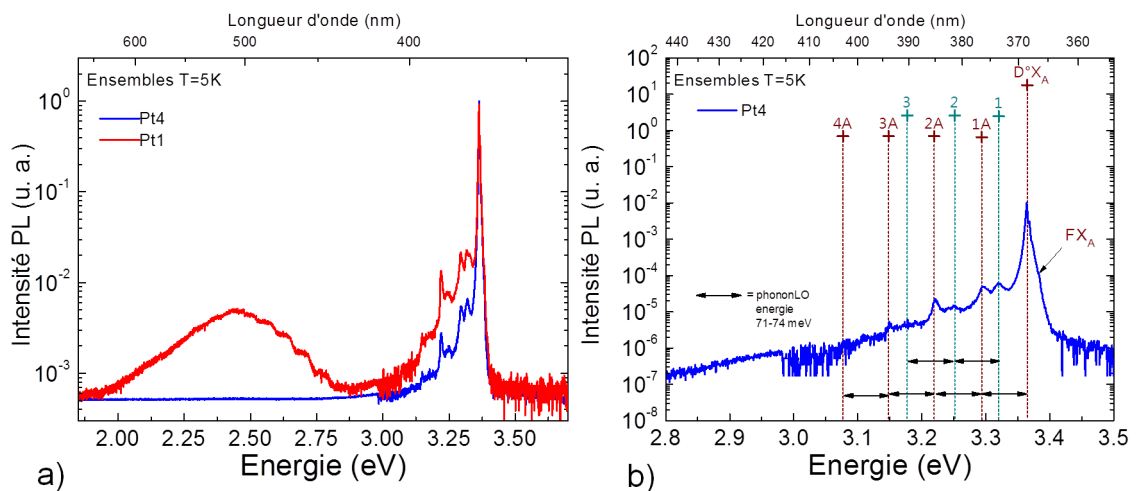


FIGURE 4.2 – a) Spectre de PL des ensembles de NFs de ZnO, Pt1 et Pt4, à 5 K. b) Spectre de PL du bord de bande de l'échantillon Pt4.

Pour étudier les propriétés optiques des NFs de ZnO, j'ai tout d'abord mesuré la PL des ensembles à basse température. La figure 4.2 a) montre les spectres de PL à 5 K des échantillons Pt1 et Pt4. En changeant les conditions de croissance, on voit que l'on peut agir sur la qualité cristalline des NFs. Si la structure de la luminescence du bord de bande ne change pas trop entre les deux échantillons, la bande jaune, caractéristique des défauts, est considérablement réduite pour l'échantillon Pt4. De même, on remarque que le rapport entre le pic principal et les pics secondaires du bord de bande est plus élevé dans le cas de Pt4, ce qui illustre également la meilleure qualité de cet échantillon.

La figure 4.2 b) montre la luminescence du bord de bande de l'échantillon Pt4. La PL est très structurée entre 3.06 eV et 3.41 eV. On observe un épaulement à 3.378 eV qui correspond à la recombinaison de l'exciton libre FX_A . Cependant, le pic le plus intense est le pic lié à un exciton lié à un donneur neutre ($D^\circ X_A$) centré autour de $E = 3.363 - 3.364$ eV.

En effet, même dans un matériau avec très peu de donneurs (échantillons intentionnellement non dopés), le pic le plus intense à 4 K est le pic associé à la recombinaison d'un exciton lié à un donneur. La longueur de diffusion des excitons libres dans le ZnO à basse température est estimée entre $0.2 \mu\text{m}$ et $2 \mu\text{m}$ [203, 204, 37, 205]. On peut supposer que l'exciton photogénéré peut se recombiner dans l'endroit le plus énergétiquement favorable dans une zone définie par une sphère au rayon égal à la longueur de diffusion L_d . Dans l'hypothèse de faible excitation, on en déduit que la transition $D^\circ X_A$ est prédominante s'il y a au moins un donneur dans la zone de diffusion. Pour qu'il y ait un donneur dans cette zone, la condition doit être vérifiée :

$$\frac{4\pi}{3}L_d^3N_d > 1$$

On en déduit le dopage N_d minimum pour observer préférentiellement la transition $D^\circ X_A$:

$$N_d^{\min} = \frac{3}{4\pi L_D^3} \approx 3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$$

Dans le ZnO non intentionnellement dopé, le dopage résiduel, principalement dû aux lacunes d'oxygène, est de l'ordre de $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. La distance moyenne entre deux donneurs est donc de l'ordre de 20 nm, ce qui est très inférieur à la longueur de diffusion des excitons libres. C'est pourquoi, dans les échantillons non intentionnellement dopés, la luminescence des excitons liés aux donneurs est prédominante à basse température. Sur le spectre de PL de la figure 4.2 b), on retrouve également toutes les répliques dues au couplage avec les phonons longitudinaux optiques (LO) de la raie excitonique $D^\circ X_A$ espacées de $72 - 73$ meV, ce qui correspond à l'énergie d'un phonon LO dans le ZnO [39].

Le pic reporté 1 sur la figure 4.2 b) est lié à l'émission dite TES. Cette recombinaison est semblable à l'effet Auger. C'est la recombinaison d'un exciton lié à un donneur neutre. Ici, l'émission d'un photon s'accompagne de l'excitation de l'électron lié au donneur vers un état excité de l'atome donneur. La différence d'énergie entre l'émission $D^\circ X_A$ et TES permet donc de connaître l'écart énergétique entre le niveau fondamental et le premier niveau excité du donneur. En utilisant le modèle de l'ion hydrogénoïde pour décrire les niveaux énergétiques du donneur, on a :

$$E_n = -\frac{1}{n^2}E_D$$

où E_n est l'énergie de localisation du n-ième état excité du donneur et E_D est l'énergie de liaison du donneur dans son état fondamental. L'écart énergétique entre les deux premiers niveaux E_1 et E_2 est donc de $E_{12} = \frac{3}{4}E_D$ correspondant à l'écart en énergie entre la raie

$D^{\circ}X_A$ et la raie TES. Dans notre cas, la différence en énergie est d'environ $E_{12} \approx 45$ meV. On en déduit que l'énergie de liaison du donneur E_D (c'est-à-dire l'énergie qu'il faut fournir pour promouvoir son électron dans la bande de conduction) est d'environ 60 meV. Il faut noter que cette énergie est très différente de l'énergie de localisation de l'exciton lié au donneur. Cette dernière est donnée par l'écart entre l'exciton libre (3.375 eV) et l'exciton lié à un donneur (3.363 eV) : $E_B = 12$ meV.

Dans ce dernier cas, on regarde l'interaction entre un donneur neutre et un exciton (globalement neutre). Pour l'énergie de liaison du donneur, il s'agit de l'interaction entre un donneur (chargé positivement) et un électron (chargé négativement). Dans ce cas, l'interaction est plus forte car la force coulombienne est plus importante. La valeur de l'énergie de liaison du donneur est plus grande que la valeur habituellement reportée pour le ZnO massif, autour de 45 meV. Cela peut s'expliquer par l'effet des charges images qui augmente l'énergie de liaison dans les NFs de faible diamètre [206]. Comme montré dans l'annexe C, une augmentation de l'énergie de liaison de 15 meV correspond à un effet des charges images dans un NF de 50 nm de diamètre, ce qui correspond à la moyenne des NFs étudiés. Lefebvre *et al.* montrent d'ailleurs que les raies TES sont plus intenses dans la luminescence des NFs que des couches minces [127]. Dans leur étude, ils remarquent également une raie intense liée au TES dans les NFs de GaN. Ils justifient cette raie par la symétrie des fonctions liées au donneur. Si un donneur est proche de la surface, l'hypothèse de l'ion hydrogénoïde n'est plus valable et les fonctions d'onde des électrons liés au donneur sont déformées par la présence du vide. Cette déformation change les probabilités des différents canaux de recombinaisons, en particulier l'intensité relative de la raie TES.

Les autres pics à plus basse énergie peuvent être attribués aux répliques phonons des émissions liées à $D^{\circ}X_A$ et au pic TES. Pour l'émission indirecte d'un photon assistée par un phonon, le processus le plus efficace est l'émission d'un photon accompagné d'un phonon LO. L'énergie d'émission est alors donnée par la relation :

$$E_n = E_0 - n\hbar\omega_{LO}$$

où E_0 est l'énergie de transition à zéro phonon. E_n est l'énergie de transition de la réplique à n phonons et $\hbar\omega_{LO}$ est l'énergie d'un phonon LO.

Toutes les positions des pics sont reportées dans le tableau 4.3.

Photoluminescence en température

J'ai ensuite étudié la dépendance de la PL des ensembles de NFs de ZnO avec la température. La figure 4.3 a) montre l'énergie de PL du pic principal en fonction de la température. On observe une diminution de l'énergie de PL lorsque la température augmente. Ce comportement peut être bien décrit par le modèle semi-empirique de Varshni [41] (voir la section 1.1.3).

Indice du pic	Energie du pic (eV)	Attributions
FX_A	3.376-3.378	FX_A [39]
$D^\circ X_A$	3.363-3.364	$D^\circ X_A$ [39, 207]
1	3.317-3.320	TES [39, 208]
1A	3.292-3.295	$D^\circ X_A$ - 1LO
2	3.251	TES - 1LO
2A	3.219-3.221	$D^\circ X_A$ - 2LO ou DAP [39]
3	3.177	TES - 2LO
3A	3.148	$D^\circ X_A$ - 3LO ou DAP - 1LO [39]
4A	3.077	$D^\circ X_A$ - 4LO ou DAP - 2LO [39]

Tableau 4.3 – Attributions des différents pics de luminescence en accord avec la littérature.

$$E(T) = E(T = 0 \text{ K}) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T}$$

où $E(T = 0 \text{ K})$ est l'énergie de luminescence à 0 K, α et β sont des constantes.

Dans le cas des NFs de ZnO, j'ai utilisé les paramètres $\beta = 900 \text{ K}$ et $\alpha = 0.99 \text{ meV/K}$. Si cette loi reproduit le décalage à haute température $T > 150 \text{ K}$, on voit qu'elle surestime l'énergie de luminescence à basse température. La différence provient de la localisation de l'exciton à basse température. En effet, à basse température, les excitons sont piégés autour des donneurs. C'est seulement quand ils ont une énergie thermique suffisante qu'ils peuvent s'extirper du piège que constituent les donneurs. L'énergie de localisation estimée à basse température est de l'ordre de 12 meV, valeur que l'on retrouve dans la littérature [39]. Cette valeur est d'ailleurs cohérente avec le fait que la loi de Varshni décrit bien la dépendance au-delà de 150 K (ce qui équivaut à une énergie thermique de 12.5 meV).

La figure 4.3 b) montre l'intensité de PL du bord de bande en fonction de l'inverse de la température. Comme attendu, l'intensité de luminescence décroît lorsque la température augmente. En comparant l'intensité de luminescence à 4 K et à 300 K, on observe une diminution d'un facteur 280. Si l'on considère que tous les processus non radiatifs sont gelés à 4 K, on peut avoir une estimation de l'IQE, qui est de l'ordre de 0.36 %. Cette faible efficacité quantique à 300 K vient de l'activation de processus non radiatifs. Afin d'avoir connaissance des énergies d'activation de ces mécanismes, on peut ajuster la courbe de l'intensité $I(T)$ de la figure 4.3 b) par la loi d'Arrhénius suivante :

$$I(T) = \frac{I(0)}{1 + A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right)}$$

où E_1 et E_2 sont les énergies d'activation de deux processus non radiatifs activés thermiquement. $I(0)$ est l'intensité de PL extrapolée à 0 K. k_B est la constante de Boltzmann. A_1 et A_2 sont deux paramètres ajustables. La dépendance expérimentale peut être bien reproduite

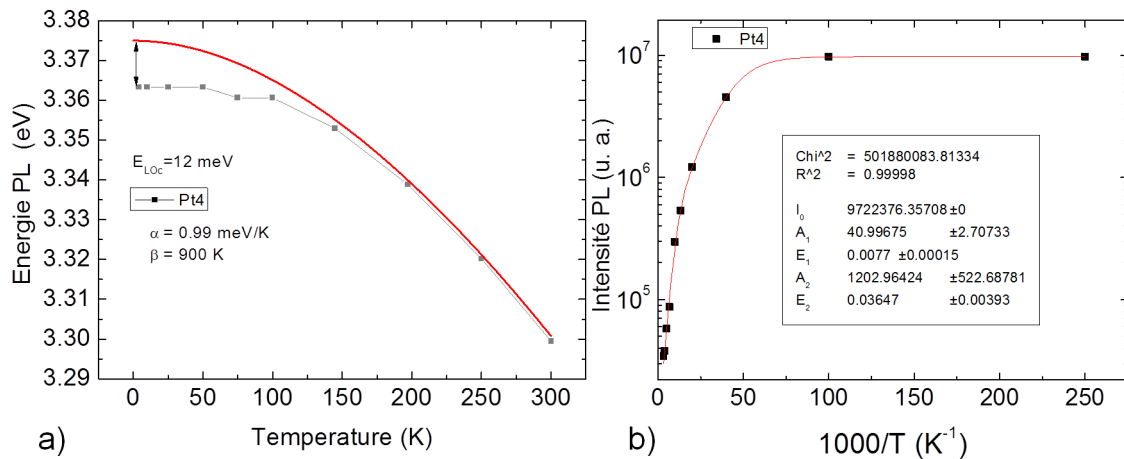


FIGURE 4.3 – a) Energie de PL du bord de bande en fonction de la température. b) Intensité de PL du bord de bande en fonction de $1000/T$.

avec des énergies d'activations $E_1 = 7.7$ meV et $E_2 = 36$ meV. Puisque $A_2 \gg A_1$ (voir encart de la figure 4.3 b)), le processus non radiatif responsable majoritairement de la diminution de l'intensité est celui lié à l'énergie d'activation $E_2 = 36$ meV.

Etude de la bande jaune

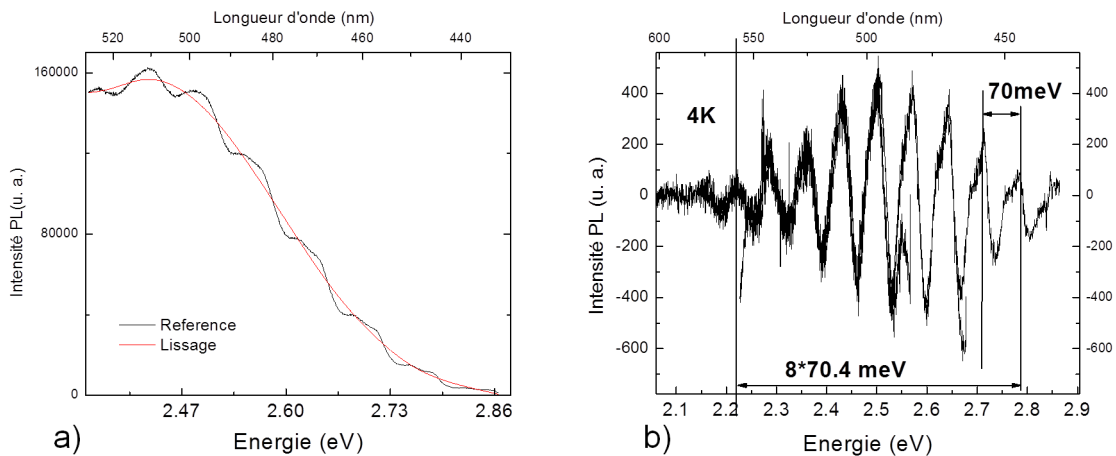


FIGURE 4.4 – a) Spectre de PL des ensembles de NFs de l'échantillon Pt1 à basse température. b) Modulation de la bande jaune à basse température de l'échantillon Pt1.

La figure 4.4 a) montre le spectre de PL de l'échantillon Pt1 dans la région spectrale de la bande jaune. On remarque que, à basse température, la bande jaune est modulée périodiquement. Afin de mesurer la période de modulation, j'ai filtré la composante haute fréquence du signal pour avoir le spectre de PL sans la modulation. Finalement, pour avoir uniquement la modulation, j'ai soustrait à l'original le spectre filtré. La figure 4.4 b) montre la modulation de la bande jaune à 5 K. On remarque que la modulation a une période d'environ

70.4 meV. Etant données l'orientation aléatoire et la dispersion en taille des NFs étudiés, la modulation de type Fabry-Pérot est peu probable même si la période donne une longueur de cavité L raisonnable :

$$L(\mu\text{m}) = \frac{1.2397}{2n\Delta E(\text{eV})} = 4.36 \mu\text{m}$$

En accord avec la littérature [209, 210, 211], cette modulation est plus probablement liée aux répliques phonons LO. En effet, cette modulation est très proche de l'énergie du phonon LO $E = 72 \pm 2$ meV.

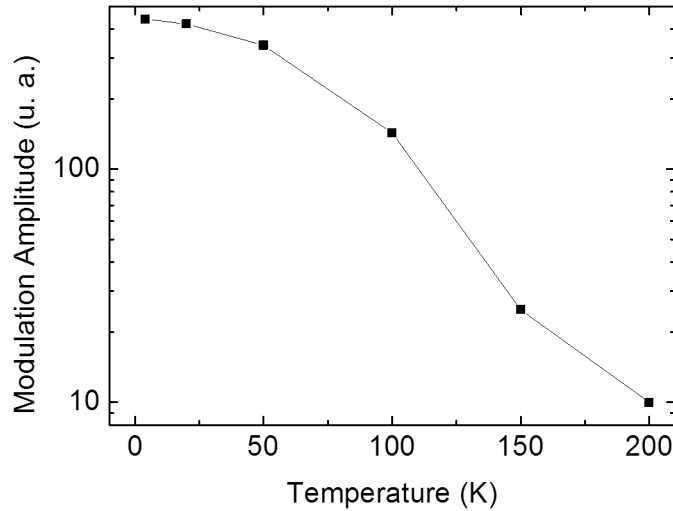


FIGURE 4.5 – Amplitude maximum de la modulation en fonction de la température.

La figure 4.5 reporte l'amplitude maximum de la modulation de la bande jaune en fonction de la température. Cet effet s'estompe très rapidement avec l'augmentation de la température et n'est plus observable après 200 K. L'élargissement des raies à zéro phonon engendre l'élargissement des répliques, jusqu'à faire disparaître cette modulation.

4.2.3 Propriétés optiques des nanofils uniques

Après l'étude sur les ensembles de NFs, je me suis intéressé à la μ -PL des NFs uniques à basse température. La figure 4.6 a) montre les spectres de PL de deux NFs. Si les intensités relatives des différentes contributions sont différentes d'un NF à l'autre, on retrouve toujours les mêmes pics pour la plupart des NFs uniques. En particulier, comme on peut le voir sur la figure 4.6 a), on trouve les pics I_9 et I_6 aux énergies respectives 3.356 eV et 3.361 eV. Ces deux raies correspondent à des excitons liés à des donneurs neutres, liées à l'Al pour la raie I_9 et à l'In pour la raie I_6 [39]. De plus, on trouve également à plus haute énergie, une raie à 3.366 eV, reportée dans la littérature comme spécifique aux nanostructures de ZnO [209]. Cette contribution est attribuée à un exciton lié à la surface du NF. Son intensité relative dépend du rapport surface sur volume du NF étudié et varie donc de fil à fil.

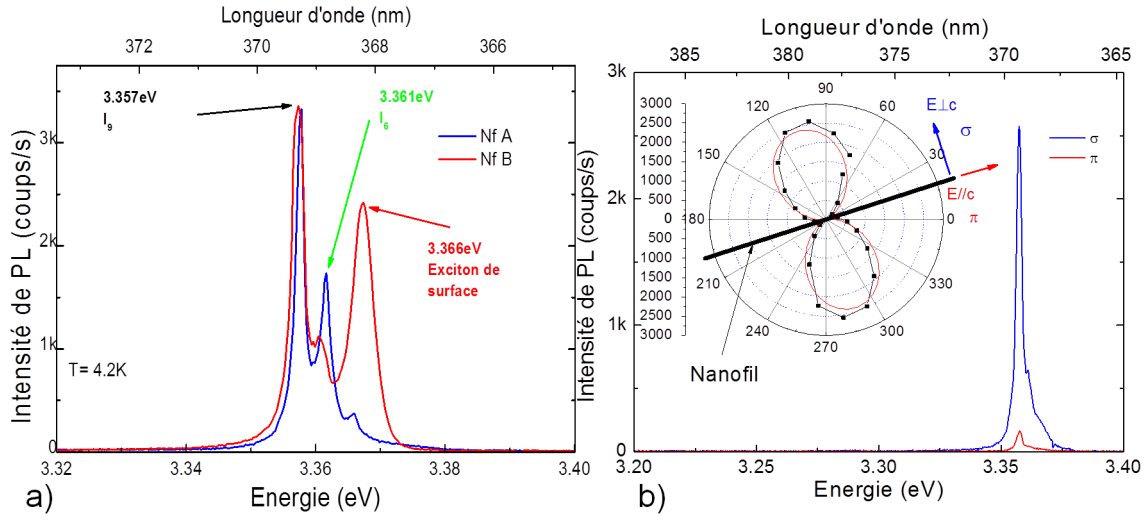


FIGURE 4.6 – a) Spectre de μ -PL de deux NFs uniques à $T = 5$ K. b) PL d'un NF unique pour deux positions du polariseur. L'encart montre le diagramme d'émission en fonction de la polarisation de l'émission.

Des spectres typiques pour des polarisations σ (perpendiculaire à l'axe \vec{c}) et π (parallèle à l'axe \vec{c}) pour un NF sont reportés sur la figure 4.6 b). Lorsque l'on change la polarisation de σ vers π , on observe que la forme spectrale reste la même, dans la limite de résolution expérimentale. Cependant, l'intensité intégrée de PL varie d'un facteur 12. Ce large contraste correspond à un rapport de polarisation de 0.85 (voir la définition du ratio de polarisation P introduite dans le chapitre 2). La statistique réalisée sur dix NFs donne un rapport de polarisation moyen de 0.84 avec un écart type de 0.05. L'encart de la figure 4.6 b) montre que la variation de l'intensité I de PL avec l'angle du polariseur peut être bien reproduite par une loi en cosinus carré $I \propto \cos^2(\frac{\pi}{2} - \theta)$ où θ est l'angle entre l'analyseur et l'axe du NF déterminé par une analyse au MEB. Le maximum de luminescence est obtenu lorsque l'analyseur est perpendiculaire à l'axe \vec{c} du NF (polarisation σ).

Type d'exciton	$\vec{e} \parallel \vec{c}$	$\vec{e} \perp \vec{c}$	ΔE (meV)
X_A	0	0.5	0
X_B	0.0057	0.4965	4.9 meV
X_C	0.9929	0.035	48.6 meV

Tableau 4.4 – Eléments de matrice interbande normalisés pour les polarisations parallèle et perpendiculaire à l'axe \vec{c} pour le ZnO massif et différence d'énergie par rapport à l'exciton X_A .

Le tableau 4.4 détaille les éléments de matrice interbande pour les deux polarisations pour les trois types d'exciton ainsi que l'écart énergétique entre les excitons dans le cas du ZnO.

A basse température, on s'attend à un ratio de polarisation de l'ordre de 0.98, plus élevé

que celui observé expérimentalement ($P = 0.84$). En effet, à 4 K, l'exciton X_A contribue majoritairement à l'émission alors que le rôle joué par l'exciton X_B est minime. Cette différence entre la théorie et l'expérience peut être expliquée en partie par la dépolarisation partielle induite par la diffraction de la luminescence à l'extrémité des NFs. De plus, le contraste diélectrique entre le NF et son environnement ainsi que la forme allongée des NFs étudiés avec un petit diamètre (< 80 nm) devrait favoriser l'émission de lumière polarisée le long de l'axe du NF [212, 213]. Cet effet peut privilégier une émission plutôt que l'autre. Cependant, dans notre cas, l'émission avec une polarisation parallèle à l'axe \vec{c} est tellement faible que cet effet ne peut contrecarrer la forte anisotropie liée à la symétrie du crystal. L'émission dans les NFs de ZnO, même pour de petits diamètres, est donc dictée par les règles de sélection du ZnO massif.

Dépendance de la polarisation avec la température

Une étude en fonction de la température permet de connaître l'activation progressive des différents excitons par l'agitation thermique. En effet, lorsque l'on augmente la température, la statistique de distribution des excitons qui suit une loi de Boltzmann va progressivement peupler les états de plus hautes énergies. En conséquence, on s'attend à une diminution du rapport de polarisation due à la contribution de l'exciton X_C . La figure 4.7 a) schématise le peuplement des niveaux de trous à basse température (par exemple $T = 10$ K) et à haute température (par exemple $T = 300$ K). L'écart énergétique entre l'exciton X_A et l'exciton X_C est de l'ordre de 48.6 meV. Cela signifie qu'à 300 K, l'exciton X_C n'est que partiellement activé. L'encart de la figure 4.7 b) montre le ratio de polarisation en fonction de la température. On remarque que le ratio de polarisation ne varie que de $P = 0.88$ pour $T = 4$ K à $P = 0.63$ pour $T = 300$ K. Cette faible variation est la résultante de deux spécificités du ZnO :

1. Les excitons X_A et X_B sont très fortement polarisés perpendiculairement à l'axe \vec{c} ;
2. L'exciton X_C , bien que fortement polarisé parallèle à l'axe \vec{c} , est très éloigné des autres excitons ($\Delta E_{AC} \gg k_B T$ à 300 K). Cet exciton ne contribue donc que faiblement à la PL.

Il est difficile d'observer l'activation progressive de l'émission de l'exciton X_C directement à partir du signal de PL car le signal associé à cette transition est très faible. En revanche, la luminescence de l'exciton X_C peut être mise en évidence par l'analyse de ratios de polarisation en fonction de l'énergie $P(E)$ pour différentes températures :

$$P(E) = \frac{I_\sigma(E) - I_\pi(E)}{I_\sigma(E) + I_\pi(E)}$$

où $I_\pi(E)$ (respectivement $I_\sigma(E)$) est l'intensité de PL à une énergie E pour la polarisation π (respectivement σ).

La figure 4.7 b) présente le ratio de polarisation $P(E)$ pour deux températures (70 K et 150 K) ainsi que deux spectres de PL mesurés aux mêmes températures. L'étude de $P(E)$ a été menée entre 70 K et 150 K car le signal est très faible au dessus de 3.38 eV à basse température et la luminescence totale décroît fortement après 150 K. Pour la zone située entre 3.28 eV et 3.38 eV, la PL provient de l'exciton X_A et de l'exciton activé thermiquement X_B . Ainsi, la polarisation reste élevée (> 0.85) dans cet intervalle et est presque indépendante de la température. A plus haute énergie, autour de 3.41 eV, le rapport de polarisation décroît à cause de l'activation de l'exciton X_C . Bien que le signal soit faible dans cette région spectrale, on observe un rapport signal à bruit de l'ordre de 20, à 3.40 eV. Lorsque la température augmente, le creux dans le ratio de polarisation $P(E)$ est amplifié et se décale progressivement vers les basses énergies. Ce comportement confirme l'activation progressive de l'exciton X_C . Le décalage énergétique que l'on remarque est induit par la réduction de la valeur de la bande interdite dans le ZnO décrite par la loi de Varshni [214].

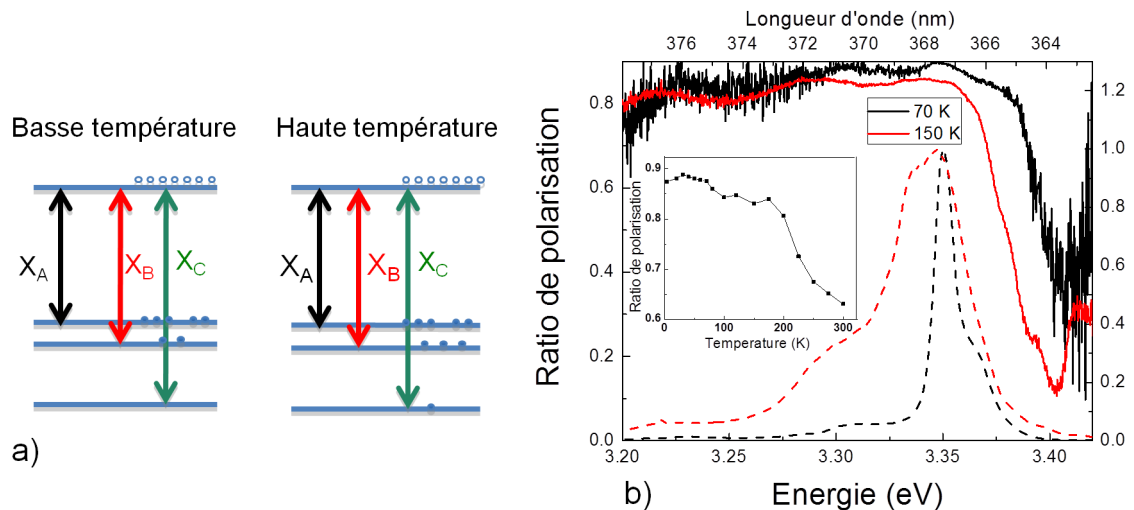


FIGURE 4.7 – a) Schéma représentant les populations des trois excitons en fonction de la température. b) Spectres de PL et ratios de polarisation pour deux températures (70 K en noir et 150 K en rouge) en fonction de l'énergie de luminescence. L'encart montre le ratio de polarisation du spectre de PL intégrée en fonction de la température.

4.3 Polarisation dans les nanofils GaN/AlGaN

Dans cette partie, je présente les propriétés de polarisation des NFs à multi-disques quantiques étudiés dans la section 3.2. En particulier, je m'intéresse au comportement en polarisation des disques quantiques et compare celui-ci au comportement de la base de GaN du NF. J'étudie le comportement de la polarisation des deux émissions en fonction de la puissance mais aussi de la température. Je compare également le comportement en polarisation des deux échantillons afin de mieux appréhender l'influence de la composition des barrières

sur la polarisation de l'émission des disques quantiques. Pour rappel, l'échantillon 1 a une composition de 5 % d'Al dans les barrières alors que l'échantillon 2 a 16 % d'Al dans ses barrières.

4.3.1 Propriétés de polarisation à 4 K

Les propriétés de polarisation de ces NFs hétérostructurés ont été étudiées par PL résolue en polarisation en fonction de la température. Comme dans le cas du ZnO, l'étude en fonction de la température permet de mesurer l'activation des excitons de plus haute énergie.

Basse température

La figure 4.8 a) reproduit des spectres typiques de μ -PL d'un NF unique de l'échantillon B pour les polarisations σ et π collectés à $T = 4$ K. Tous les NFs des deux échantillons montrent deux contributions. La luminescence, observée entre 3.45 eV et 3.49 eV, est attribuée à la luminescence du bord de bande du GaN. L'autre contribution à plus haute énergie est attribuée aux transitions excitoniques dans les multi-disques $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$. La largeur des disques quantiques a été choisie de façon à avoir les transitions excitoniques au dessus de la bande interdite du GaN.

Les énergies typiques pour le bord de bande et les disques quantiques sont reportées dans le tableau 4.5. On s'intéresse tout d'abord à la luminescence proche du bord de bande du GaN. A basse température, cette luminescence vient principalement de la recombinaison d'excitons liés à des défauts, tels que des donneurs ou des accepteurs. Pour l'échantillon 1, la luminescence des NFs est principalement centrée autour de 3.45 eV et a un élargissement de l'ordre de 25 meV. Cette contribution est généralement attribuée à des excitons liés à des défauts, vraisemblablement liés à la surface [215, 142, 52]. Les NFs de l'échantillon 2 montrent une contribution du bord de bande centrée autour de 3.47-3.48 eV, attribuée à la recombinaison excitonique $D^{\circ}X_A$. Cette différence entre les deux échantillons peut être associée à l'augmentation du pourcentage d'Al dans les barrières, ce qui favorise la croissance radiale d'une coquille l'AlGaIn. Une fine coquille peut se créer autour du NF dans l'échantillon 2 et ainsi protéger les excitons de recombinaisons à la surface du NF.

Si l'on étudie les propriétés de polarisation de l'émission du bord de bande, on s'aperçoit que, comme sur l'exemple de la figure 4.8 a), l'émission est favorisée lorsque la polarisation est dans l'axe du NF. La statistique réalisée sur une vingtaine de NFs montre que le ratio de polarisation est de l'ordre de $\langle P_{NBE}^e \rangle = -0.77$ pour l'échantillon 1 et de -0.48 pour l'échantillon 2. L'exciton X_A émet des photons uniquement polarisés perpendiculairement à l'axe du NF comme dans le cas du ZnO. Cependant, contrairement au cas de ce semiconducteur II-VI, dans le GaN, l'exciton X_B n'a pas vraiment de polarisation privilégiée. Comme démontré dans la première partie de ce chapitre, la polarisation de l'exciton X_B est principalement déterminée par le ratio entre le décalage induit par le champ cristallin et le décalage induit

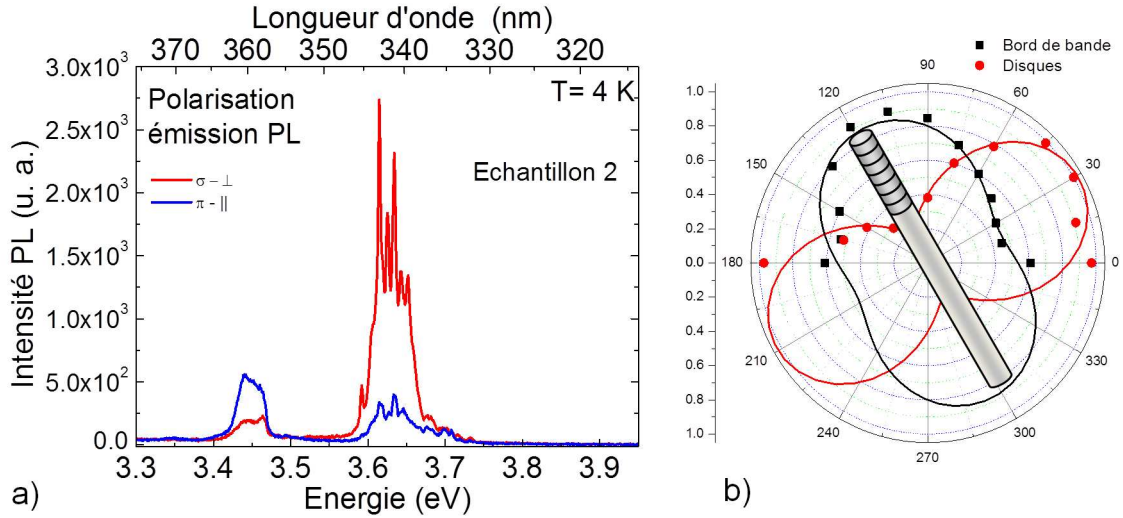


FIGURE 4.8 – a) Spectres réalisés à basse température pour les deux polarisations de l'émission σ et π pour un NF de l'échantillon 2. b) Diagramme de polarisation des deux contributions (bord de bande et disques quantiques).

par le couplage spin-orbite. Ce ratio est beaucoup plus faible dans le cas du GaN que du ZnO et il s'ensuit que l'émission de l'exciton X_B est beaucoup moins polarisée dans le GaN que dans le ZnO. Le décalage en énergie entre les excitons X_A et X_B étant assez faible, les deux types d'excitons contribuent à la PL, même à basse température. Si l'exciton X_A est énergétiquement favorable, la composante avec une polarisation parallèle à l'axe \vec{c} de l'exciton X_B est grandement favorisée par l'effet du contraste diélectrique dans le cas de NFs fins ($d/\lambda < 0.2$) comme discuté dans la section 4.1.1. La résultante de la PL est alors privilégiée pour la polarisation parallèle à l'axe \vec{c} .

On observe également un changement de forme spectrale de la luminescence du bord de bande. Pour une polarisation perpendiculaire, on favorise l'émission de l'exciton X_A , ce qui explique pourquoi le maximum de luminescence est centré à l'énergie de l'émission D^0X_A . Pour la polarisation parallèle, c'est la luminescence à plus basse énergie que le bord de bande qui domine, là où les mécanismes d'émissions sont plus complexes et les règles de sélection de la structure WZ relaxées.

Pour la luminescence des disques, l'énergie d'émission est située dans l'intervalle 3.55-3.72 eV pour l'échantillon 1 et 3.55-3.65 eV pour l'échantillon 2. L'émission des disques est reportée dans la figure 4.8 a) et permet d'observer une série de raies d'émission avec des largeurs à mi-hauteur entre 2 et 10 meV, qui correspondent à l'émission d'un disque quantique unique. Les propriétés de polarisation de ces disques ont un comportement opposé à celui du bord de bande, comme on peut le voir sur les figures 4.8 a) et b). L'émission, dans ce cas, est favorisée lorsque la polarisation est perpendiculaire à l'axe du NF. Contrairement à l'émission du bord de bande, la forme spectrale ne change pas avec l'angle de l'analyseur, ce qui laisse à penser qu'un seul type d'exciton est impliqué dans ces transitions. La statistique calculée sur une

		Echantillon 1	Echantillon 2
Bord de Bande	E_{NBE} (eV)	3.45	3.47-3.48
	$\langle P_{NBE}^e \rangle$	-0.77	-0.48
	ΔP_{NBE}^e	0.14	0.13
Disques Quantiques	E_{MQD} (eV)	3.55-3.72	3.55-3.65
	$\langle P_{MQD}^e \rangle$	0.48	0.7
	ΔP_{MQD}^e	0.22	0.14

Tableau 4.5 – Energies typiques, rapports de polarisation moyen et écart type pour le bord de bande et les disques quantiques pour les deux échantillons 1 et 2.

vingtaine de NFs des deux échantillons et reportée dans le tableau 4.5 montre que les disques de l'échantillon 1 émettent avec un ratio de polarisation de l'ordre de $\langle P_{MQD}^e \rangle = 0.48$ et l'échantillon 2 avec $\langle P_{MQD}^e \rangle = 0.7$. Dans ce cas, l'émission est gouvernée par l'exciton X_A uniquement. L'exciton X_B est plus haut en énergie que dans le cas du matériau massif. L'effet de la contrainte exercée par l'éventuelle coquille d'AlGaIn et les barrières ainsi que l'effet du confinement quantique tendent à écarter les excitons X_A et X_B . L'exciton X_B se retrouve donc trop haut en énergie pour être peuplé à basse température et la polarisation est alors dictée par les règles de sélection de l'exciton X_A .

4.3.2 Influence de la puissance et de la température

Influence de la puissance

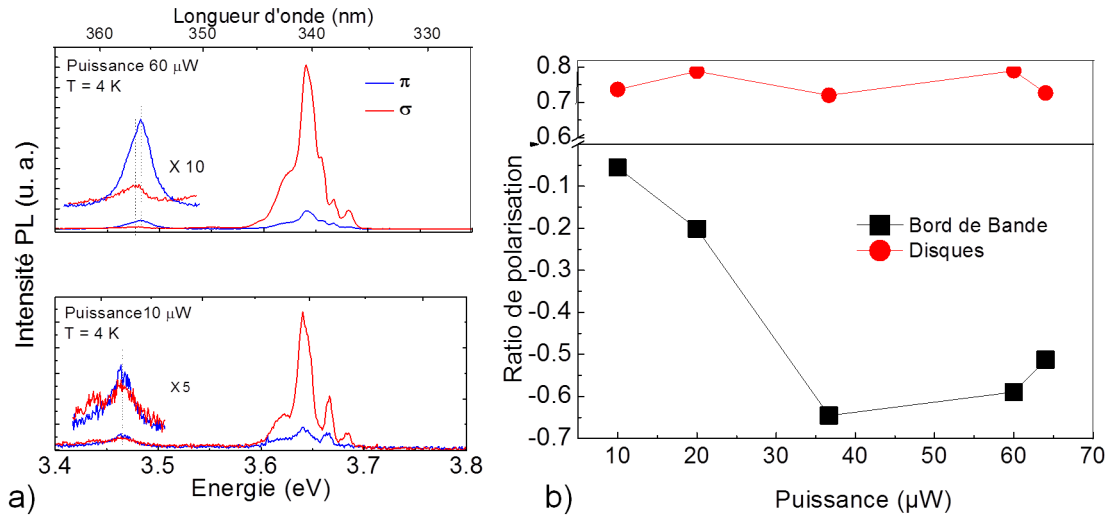


FIGURE 4.9 – a) Spectres réalisés à basse température pour les deux polarisations de l'émission σ et π pour un NF de l'échantillon 2 pour deux puissances du laser d'excitation ($P = 10 \mu\text{W}$ et $60 \mu\text{W}$). b) Evolution du rapport de polarisation en fonction de la puissance du laser d'excitation pour le bord de bande et les disques quantiques.

A basse température, nous avons réalisé une étude en puissance afin d’observer l’influence de la puissance d’excitation sur le ratio de polarisation des deux composantes spectrales. La figure 4.9 reproduit l’évolution du rapport de polarisation pour la luminescence du bord de bande et des disques quantiques de l’échantillon 2 ainsi que les spectres correspondant aux deux cas extrêmes. On remarque ici encore deux comportements différents pour les deux composantes spectrales. Pour la luminescence des disques quantiques, le rapport de polarisation n’est pas influencé par l’augmentation de la puissance d’excitation. Pour la luminescence du bord de bande, on observe que le ratio de polarisation augmente (en valeur absolue) lorsque l’on accroît la puissance d’excitation. Cela peut de nouveau s’interpréter en considérant les écarts énergétiques entre les différents types d’exciton. Dans le cas du bord de bande, les excitons X_A et X_B sont proches en énergie. Lorsque l’on élève la puissance, le quasi-niveau de Fermi est décalé vers le haut, ce qui revient à augmenter la contribution des excitons plus énergétiques, *i.e.* les excitons X_B . L’émission des photons polarisés parallèlement résulte de l’effet combiné de la symétrie du cristal et du contraste diélectrique. Ainsi, le ratio de polarisation augmente avec l’excitation du laser.

Pour les multi-disques quantiques, le comportement en puissance diffère. L’écart en énergie est plus conséquent entre les excitons X_A et X_B . Dans la gamme de puissance considérée, l’excitation n’est pas assez importante pour pouvoir peupler significativement les excitons de plus hautes énergies. Ainsi, le ratio de polarisation reste constant avec l’accroissement de la puissance d’excitation.

Polarisation à 300 K

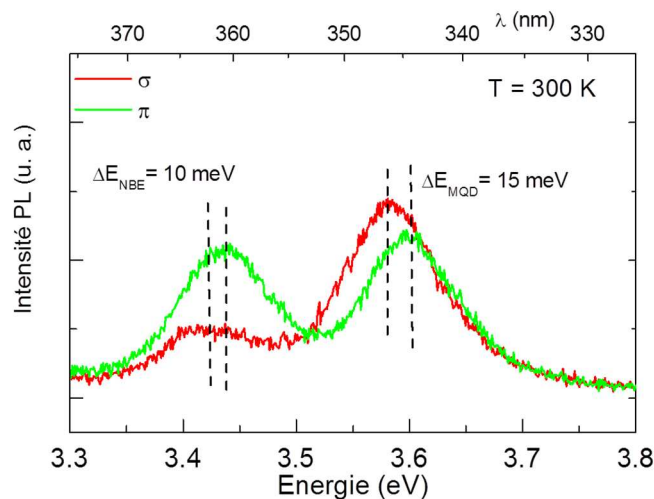


FIGURE 4.10 – Spectres de PL réalisés à 300 K pour les deux polarisations de l’émission σ et π pour un NF de l’échantillon 2.

A 300 K, les processus non radiatifs diminuent le signal de PL, ce qui rend impossible l’étude de polarisation sur les NFs uniques. Afin de déterminer les règles de polarisation à

300 K, j'étudie la PL en fonction de l'angle de l'analyseur sur des paquets de NFs, orientés dans le même sens afin d'avoir suffisamment de signal de luminescence. La figure 4.10 décrit les spectres de PL pour les polarisations σ et π . On remarque qu'à haute température, l'émission des disques est moins polarisée qu'à 4 K, signe de l'activation thermique des excitons de plus hautes énergies. On passe d'un ratio de polarisation de l'ordre de 0.7-0.8 à 4 K à une valeur de ratio de 0.09 à 300 K. Le ratio de polarisation du bord de bande ne varie pas beaucoup entre 4 K et 300 K, illustrant le fait que la polarisation est dominée par le contraste diélectrique, indépendamment de la température. Si l'on observe le changement de forme spectrale entre les deux polarisations, il est manifeste que l'énergie du maximum de PL se décale entre σ et π . Ce décalage correspond à l'écart énergétique entre les excitons de différentes symétries. Le même comportement est observé dans d'autres NFs. La moyenne des décalages observés est d'environ $\Delta E_{NBE} = 7$ meV, pour le bord de bande et de $\Delta E_{MQD} = 23$ meV, pour les multi-disques quantiques. Ces deux quantités donnent, en bonne approximation, l'écart en énergie entre l'exciton X_A et X_B . Ces valeurs justifient *a posteriori* les différents comportements observés à basse température.

4.4 Conclusions

Dans ce chapitre, les propriétés de polarisation des NFs de ZnO et de NFs contenant des disques quantiques AlGaIn/GaN ont été examinées.

Dans le cas des NFs de ZnO, la polarisation de l'émission est perpendiculaire à l'axe du NF. La polarisation est dictée par les règles de sélection de la structure WZ en raison de l'écartement des bandes de valence. L'étude de la polarisation en fonction de la température a permis de mettre en évidence l'activation thermique de l'exciton X_C .

J'ai ensuite décrit la polarisation de PL de NFs de GaN contenant des disques quantiques GaN/AlGaIn. L'analyse a montré que l'émission du GaN est polarisée parallèlement à l'axe du NF, conséquence de l'effet du contraste diélectrique, alors que les disques quantiques émettent préférentiellement avec une polarisation perpendiculaire à l'axe du NF. Le confinement quantique dans les disques sépare les bandes de valence et favorise donc l'émission de l'exciton de plus basse énergie dans ceux-ci. Cet effet est d'autant plus marqué que le pourcentage d'Al dans les barrières augmente, *i.e.* que le confinement est important.

Troisième partie

Dispositifs à base de nanofils

Photodétecteurs à matrice de nanofils

Sommaire

5.1 Gain photoconducteur	116
5.1.1 Modèle du gain photoconducteur	116
5.1.2 Résultats des simulations	121
5.2 Photoconducteurs à base de nanofils de ZnO	122
5.2.1 Etapes technologiques	122
5.2.2 Caractéristiques du photodétecteur	124
5.3 Détecteurs GaN p-n	126
5.3.1 Etapes technologiques	127
5.3.2 Caractérisations optoélectroniques	127
5.4 Défectivité des photodétecteurs	135
5.5 Conclusions	138

L'étude des photodétecteurs UV est pertinente car elle permet, d'une part, une meilleure appréhension de la physique des dispositifs et, d'autre part, la réalisation de nombreuses applications. Par exemple, les détecteurs UV, selon le domaine spectral, peuvent être utilisés en astronomie, pour concevoir des détecteurs de flammes ou encore des dosimètres solaires.

Les matériaux à large bande interdite tels que l'AlGaIn ou le ZnO offrent de nombreux avantages lorsqu'il s'agit de mettre en œuvre ces dispositifs. Ainsi, les nitrures d'éléments III supportent des températures de fonctionnement élevées, ce qui est souvent nécessaire pour les détecteurs de flammes. De plus, on cherche généralement à avoir des détecteurs seulement sensibles aux UV. En effet, pour l'astronomie et les détecteurs de flammes, les composants ne doivent pas être perturbés par les longueurs d'onde visibles. L'utilisation de matériaux à large bande interdite permet d'éviter l'utilisation de filtres optiques qui se révèlent généralement onéreux. Enfin, l'efficacité des détecteurs se trouve accrue par le recours à ces matériaux puisque, pour chaque photon créé, moins de phonons parasites sont générés.

La structure en NFs se combine avantageusement aux propriétés décrites ci-dessus. Par exemple, la diffusion des photons ou l'adaptation d'indice possible autorisent une meilleure absorption des photons pour une quantité de matière moindre [75, 73, 216, 217, 218]. Qui plus est, le large rapport surface sur volume de ces NFs permet une exaltation des effets de surface qui peuvent être utilisés pour augmenter la sensibilité des détecteurs [77, 219, 220, 221, 222, 80, 78, 223, 224]. En outre, la relaxation des contraintes à la surface du NF rend possible la croissance de ces photodétecteurs sur des substrats peu onéreux et l'élaboration d'hétérostructures exemptes de dislocations [225, 226, 227, 99, 65, 11, 105, 66], ce qui a pour

conséquence la réduction du courant d'obscurité.

Dans ce chapitre, je présente un modèle décrivant le mécanisme de gain photoconducteur pour des photodétecteurs à base d'ensembles de NFs. Dans une deuxième partie, j'illustre ce mécanisme de photoconduction dans le cas simple d'un ensemble de NFs de ZnO dopé n. Finalement, j'expose la réalisation et la caractérisation d'un photodétecteur basé sur un ensemble de NFs de GaN p-i-n. Je montre que ce photodétecteur permet de combiner les avantages des photoconducteurs et des détecteurs photovoltaïques.

5.1 Gain photoconducteur

5.1.1 Modèle du gain photoconducteur

La configuration la plus simple d'un photodétecteur est celle du photoconducteur. En effet, ce type de photodétecteur nécessite seulement un matériau binaire avec un dopage homogène. Sous illumination, les paires électron/trou générées modifient le courant qui traverse le photoconducteur : c'est cette modification de courant qui constitue le signal utile du photodétecteur.

Dans un matériau binaire homogène (supposé dopé n), le courant s'écrit :

$$I = qSnv = qSn\mu E = qSn\mu \frac{V_{bias}}{L}$$

où I est le courant dans le NF, v est la vitesse des électrons dans le matériau, μ est la mobilité des électrons, q est la charge des électrons, n est la densité d'électrons libres dans le matériau, L est la longueur du photoconducteur et S est la surface active du matériau, définie comme la surface transverse du volume actif du NF. V_{bias} est la polarisation aux bornes du matériau.

Sous illumination, le photocourant additionnel I_{ph} est :

$$I_{ph} = \frac{q\mu V_{bias}}{L} (S\Delta n + n\Delta S) \quad (5.1)$$

où ΔS est le changement de surface active du matériau sous illumination et Δn est l'augmentation de la densité de porteurs sous illumination. Si Δn est directement proportionnel au flux de photons, ce n'est pas le cas de ΔS . ΔS provient de la modification du profil de bande sous illumination. En régime permanent, la densité de porteurs supplémentaires sous illumination Δn est donnée par $\Delta n = \alpha\phi\tau_n$ où α est le coefficient d'absorption, τ_n est le temps de recombinaison et ϕ est le flux de photons incidents.

On définit le temps de transit dans la structure comme $\tau_t = L/v_e$ où $v_e = \mu V_{bias}/L$ est la vitesse des électrons dans le matériau. Le gain photoconducteur, défini comme le rapport entre le nombre d'électrons générés N_{e^-} et le nombre de photons absorbés N_{ph} , devient, en insérant la formule du photocourant de l'équation 5.1 :

$$G = \frac{N_{e^-}}{N_{ph}} = \frac{I_{ph}}{q\alpha\phi} = \frac{\tau_n}{\tau_t} + \frac{n\mu V_{bias}\Delta S}{L\alpha\phi} \quad (5.2)$$

On peut par conséquent identifier deux termes différents, composant le gain photoconducteur, liés aux deux termes de l'addition de l'équation 5.2 : $G_1 = \tau_n/\tau_t$ et $G_2 = n\mu V_{bias}\Delta S/(L\alpha\phi)$.

Comme montré par Calarco *et al.* [69], dans les NFs de GaN, il y a un grand nombre d'états liés pour les électrons dans la bande interdite à la surface du NF. Ces états de surfaces fixent le niveau de Fermi à la surface. Afin d'assurer la neutralité, une zone de déplétion (ou zone de charge d'espace, ZCE) se crée à la surface du NF. La figure 5.1 a) montre le schéma de la bande de valence et de la bande de conduction dans le cas d'un NF de GaN (ce schéma reste valable pour le ZnO). Ici, je considère un cas où le NF n'est pas complètement déplété. Sous illumination, des porteurs sont créés dans la ZCE proche de la surface des NFs. Les électrons sont attirés vers le centre du NF alors que les trous vont se piéger à la surface du NF.

On a remarqué que le gain défini dans l'équation 5.2 est la somme de deux termes. Quelle est alors, dans les NFs de GaN, l'origine physique de ces deux termes ?

Les électrons photogénérés qui vont au centre du NF participent à la conduction. Puisqu'ils sont séparés spatialement des trous, les temps de recombinaison peuvent être longs. Ainsi, lorsque l'électron arrive au contact électrique, un autre électron est immédiatement injecté dans le NF à l'autre extrémité pour satisfaire la neutralité électrique. Par une vue de l'esprit, on peut considérer que c'est le même électron qui est réinjecté. Tant que cet électron ne recombinera pas, il continuera à faire des tours du circuit : c'est la signification du premier terme de l'expression du gain photoconducteur. Une paire électron/trou générée va permettre à un électron de faire plusieurs fois le tour du circuit. Combien de fois ? un nombre de tour égal à $G_1 = \tau_n/\tau_t$, le rapport entre le temps de recombinaison τ_n et le temps de transit dans le NF τ_t . Le premier terme du gain est donc lié aux électrons photogénérés.

De plus, les trous piégés diminuent la charge surfacique et réduisent ainsi la ZCE (on peut considérer en première approximation que les électrons qui vont dans la partie non déplétée ne changent pas la courbure de bande). Sous illumination, la surface de conduction augmente et, à tension constante, le courant fait de même. C'est le deuxième terme du gain photoconducteur. Celui-ci est donc lié à un effet de variation de surface de conduction imputé aux trous photogénérés.

Expérimentalement, dans les NFs de GaN et de ZnO, on observe des gains photoconducteurs allant jusqu'à 10^8 [78, 77]. Si l'on considère une tension de polarisation de l'ordre de 2 V, une mobilité électronique de l'ordre de $500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [228] et un NF de $1 \mu\text{m}$, on obtient un temps de transit de l'ordre de 10 ps. Pour avoir un gain de l'ordre de 10^8 , il faudrait avoir un temps de recombinaison de l'ordre de 1 ms. Ce temps (qui comprend les mécanismes de recombinaison radiative mais aussi non radiative) n'est pas réaliste compte tenu des temps de décroissance de la PL observés qui sont de l'ordre de la nanoseconde [195]. De plus, par l'expérience, on constate des gains photoconducteurs qui diminuent avec la puissance, ce qui ne s'explique pas avec le terme G_1 . Ces deux observations montrent que le deuxième terme du gain est le terme prépondérant dans le mécanisme du gain photoconducteur dans les NFs.

Dans le reste du développement, on négligera donc l'effet de G_1 par rapport à l'effet

de G_2 car on ne s'intéresse qu'aux temps longs. D'ores et déjà, on peut préciser que l'effet photoconducteur dans les NFs est davantage lié à un changement de surface de conduction G_2 (ΔS) qu'à un changement de photoconductivité G_1 (Δn). Je préfère donc parler de photoconductance (proportionnelle à la surface) plutôt que de photoconductivité (définie par unité de surface).

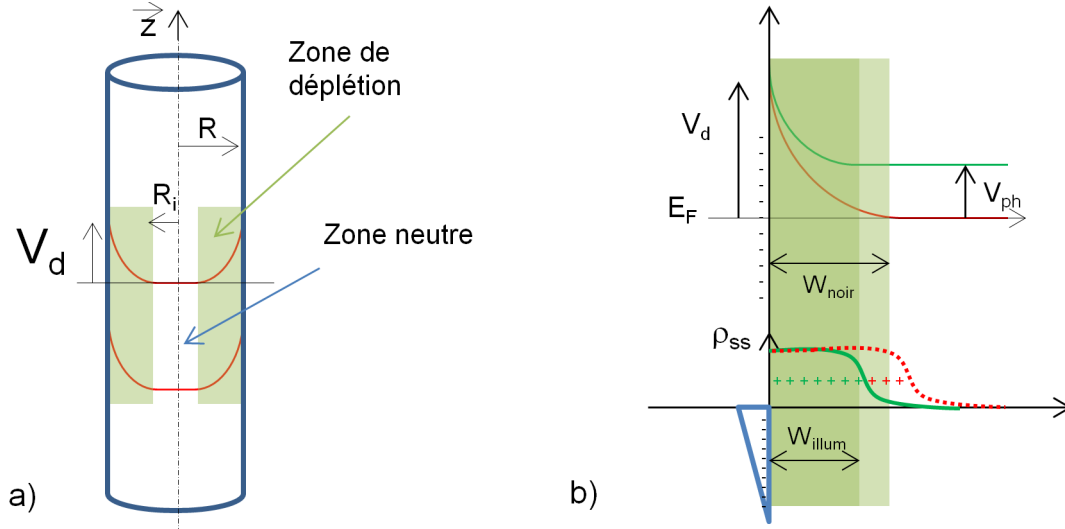


FIGURE 5.1 – a) Schéma décrivant la bande de conduction et la bande de valence dans le cas d'un NF de GaN. b) Diagramme de bande et densité de charge à la surface du NF.

Afin de quantifier l'effet de ce phénomène, il faut mettre en équation ce photodétecteur. La largeur de la ZCE est définie pour satisfaire la neutralité du NF :

$$Q_{ss}S_{lat} = N_dV_{ZCE}$$

où Q_{ss} est la charge surfacique, S_{lat} est la surface latérale du NF, N_d est le dopage dans le NF et V_{ZCE} est le volume de la ZCE. En supposant un NF cylindrique, on a :

$$2\pi RQ_{ss} = N_d\pi(R^2 - R_i^2)$$

où R est le rayon du NF et R_i est le rayon définissant le début de la ZCE comme illustré sur la figure 5.1 a). Pour déterminer la chute de potentiel dans la ZCE, on doit résoudre l'équation de Poisson en coordonnées cylindriques, en faisant l'hypothèse d'invariance par translation suivant \mathbf{z} et d'invariance par rotation autour de \mathbf{z} :

$$\Delta V = \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} = -\frac{qN_d}{\epsilon\epsilon_0}$$

On trouve que la solution est de la forme :

$$V(r) = -\frac{qN_d}{4\epsilon\epsilon_0}r^2 + C_1 \ln(r) + C_2$$

où C_1 et C_2 sont deux constantes. En supposant que le champ E et le potentiel V s'annulent en $r = R_i$, on trouve la solution pour $R_i < r < R$:

$$V(r) = \frac{qN_d R_i^2}{2\epsilon\epsilon_0} \left[\ln\left(\frac{r}{R_i}\right) - \frac{r^2}{2R_i^2} + \frac{1}{2} \right] \quad (5.3)$$

Contrairement au cas planaire [229], on ne peut pas obtenir une expression directe de la largeur de la ZCE en fonction du potentiel. En effet, l'expression de $V(r)$ est transcendante en fonction de R_i . Cependant, on peut résoudre cette équation numériquement pour trouver R_i en fixant la valeur de V_d , définie comme la valeur du potentiel à la surface du NF : $V_d = V(R)$.

La figure 5.1 b) présente une coupe de la bande de conduction et de la bande de valence le long de la direction radiale du NF. Sous illumination, les trous piégés à la surface diminuent la charge surfacique et engendrent un photovoltage V_{ph} entre le centre du NF et la surface. Ce photovoltage va diminuer la largeur de la ZCE. L'illumination crée donc une variation de surface de conduction. Pour connaître la valeur du photovoltage en fonction de l'illumination, je considère le schéma de la figure 5.1 b) comme le schéma d'une diode Schottky métal-semiconducteur de type n où le rôle du métal est joué par les charges surfaciques. Dans le noir, il y a deux courants d'électrons qui se compensent : l'émission thermoïonique du métal vers le semiconducteur et le courant thermoïonique dans l'autre sens. En première approximation, on peut négliger le courant tunnel à travers la barrière. Sous illumination, une asymétrie se crée dans les courants puisque des paires électron/trou photogénérées viennent s'ajouter à ces deux courants. Pour compenser ce déficit, un photovoltage apparaît aux bornes de la diode Schottky. En régime permanent, le courant total est nul, on a donc :

$$I_{TE}^{S \rightarrow C} - I_{TE}^{C \rightarrow S} + I_{PC} = 0$$

où $I_{TE}^{S \rightarrow C}$ ($I_{TE}^{C \rightarrow S}$) est le courant thermoïonique de la surface vers le centre (du centre vers la surface) et I_{PC} est le photocourant de la diode Schottky généré dans la ZCE. On suppose en effet que seules les paires électron/trou générées dans la ZCE contribuent au photocourant « latéral ». Dans le modèle de la diode Schottky, on a :

$$I_{TE}^{C \rightarrow S} = 2\pi R \cdot L \cdot A^* T^2 e^{\frac{V_{ph} - V_d}{V_t}}$$

et

$$I_{TE}^{S \rightarrow C} = 2\pi R \cdot L \cdot A^* T^2 e^{\frac{V_{ph}}{V_t}}$$

où A^* est la constante de Richardson, T est la température, $V_t = k_B T / q$, L est la longueur du NF et V_{ph} est le photovoltage généré dans la jonction « Schottky ». Le photocourant latéral I_{PC} s'écrit lui :

$$I_{PC} = q\eta P\pi(R^2 - R_i^2)$$

où η est l'efficacité quantique de l'absorption et P est la puissance lumineuse incidente.

Dans ce chapitre, on considère des détecteurs à base d'ensembles de NFs. Les NFs sont donc perpendiculaires au substrat. Par conséquent, la lumière absorbée dans le NF n'est pas homogène le long du NF puisqu'il y a une atténuation exponentielle du flux de photons incidents. On fait donc une équation bilan sur une tranche dz du NF :

$$2\pi R \cdot dz \cdot A^* T^2 e^{\frac{V_{ph} - V_d}{V_t}} - 2\pi R \cdot dz \cdot A^* T^2 e^{-\frac{V_d}{V_t}} - q\eta \frac{dP}{h\nu} \pi(R^2 - R_i^2) = 0 \quad (5.4)$$

où dP est la puissance surfacique absorbée dans la tranche dz et ν est la fréquence des photons incidents. Le terme $\pi(R^2 - R_i^2)$ vient du fait que seuls les photons absorbés dans la ZCE contribuent au photovoltage. Les notations sont illustrées sur la figure 5.2. En isolant le terme V_{ph} dans l'équation 5.4, on en déduit que le photovoltage vaut :

$$V_{ph} = V_t \ln\left(1 + \frac{q\eta}{h\nu} \frac{R^2 - R_i^2}{2RA^*T^2} \frac{dP}{dz} e^{\frac{V_d}{V_t}}\right) \quad (5.5)$$

avec $\frac{dP}{dz} = \alpha P_0 e^{-\alpha z}$ où P_0 est la puissance surfacique incidente. Dans le cas de NFs suffisamment denses, on prendra le coefficient d'absorption du matériau massif.

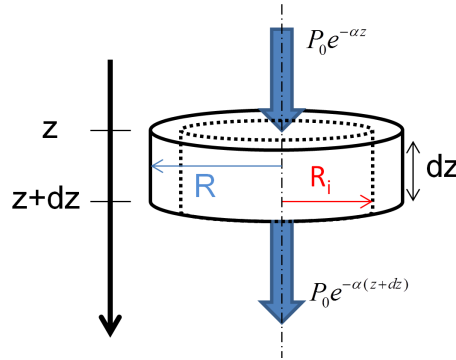


FIGURE 5.2 – Schéma décrivant l'absorption de la lumière incidente dans une tranche dz du NF.

En résolvant de manière autocohérente l'expression de V_{ph} de l'équation 5.5 et l'équation 5.3 de R_i pour $r = R$, on peut trouver la ZCE sous illumination dans tout le NF.

On calcule ensuite le photocourant par différence entre le courant sous illumination I_{illum} et le courant dans le noir I_{dark} . En utilisant l'équation 5.1 :

$$I_{dark} = \frac{\pi R_{i_{dark}}^2}{L} q\mu n V_{bias}$$

et

$$I_{illum} = \frac{\pi}{L} q\mu n V_{bias} \int_0^L \frac{dz}{R_{i_{illum}}^2(z)}$$

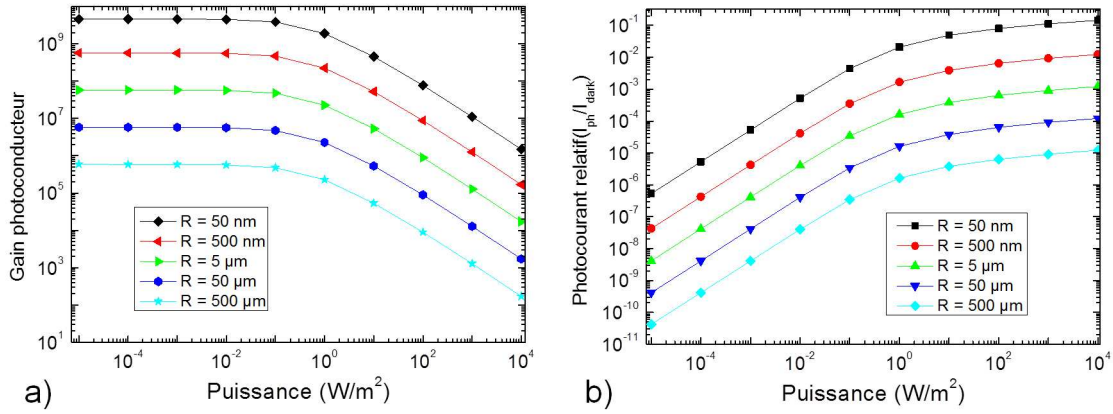


FIGURE 5.3 – a) Gain photoconducteur en fonction de la puissance surfacique pour différentes valeurs du rayon du NF. b) Photocourant relatif en fonction de la puissance surfacique pour différentes valeurs du rayon du NF.

5.1.2 Résultats des simulations

La figure 5.3 a) montre la variation du gain photoconducteur en fonction de la puissance d'illumination pour différentes valeurs de rayon du NF. Pour un NF de rayon $R = 50$ nm, on observe que le gain photoconducteur à faible puissance est d'environ $G = 5 \cdot 10^9$. La simulation a été réalisée avec les paramètres typiques pour les NFs de ZnO et de GaN étudiés pendant ma thèse : $N_d = 5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^{-3}$, $L = 1 \mu\text{m}$, $V_d = 0.5 \text{ eV}$ [159, 230], $T = 300 \text{ K}$, $V_{bias} = 1 \text{ V}$ et $R = 50 \text{ nm}$. Le gain photoconducteur diminue lorsque la puissance incidente augmente. On remarque que le gain photoconducteur connaît un fléchissement à partir de 1 W/m^2 . De même, lorsque le rayon augmente, le gain photoconducteur décroît conformément à ce qui est attendu d'un effet surfacique.

La figure 5.3 b) montre la variation du photocourant relatif I_{ph}/I_{dark} en fonction de la puissance et du rayon du NF. Contrairement au gain, le photocourant relatif augmente avec la puissance. On observe que ce dernier commence à saturer après 1 W/m^2 à mesure que le gain photoconducteur diminue. Bien que le gain diminue avec le diamètre il reste toujours élevé pour les larges diamètres. On remarque cependant que le photocourant relatif est faible pour les NFs de large diamètre. Pour la réalisation de photodétecteurs, ce problème est central. En effet, dans les photoconducteurs, c'est le courant d'obscurité qui limite la détectivité. A partir de ces analyses, il est manifeste que l'utilisation de NFs fins est préférable afin de réduire le courant d'obscurité.

Pour mettre en exergue un effet spécifique aux photoconducteurs à base d'ensembles de NFs, la largeur de la ZCE est présentée sur la figure 5.4 a) en fonction de la position le long de l'axe du NF pour différentes puissances d'excitation. Sur cette figure, je représente la variation relative de la ZCE pour un NF de longueur de $10 \mu\text{m}$, ce qui correspond à dix fois la longueur caractéristique de l'absorption des photons dans le matériau. A faible excitation, la variation de la ZCE est presque proportionnelle à l'absorption dans le matériau (figure

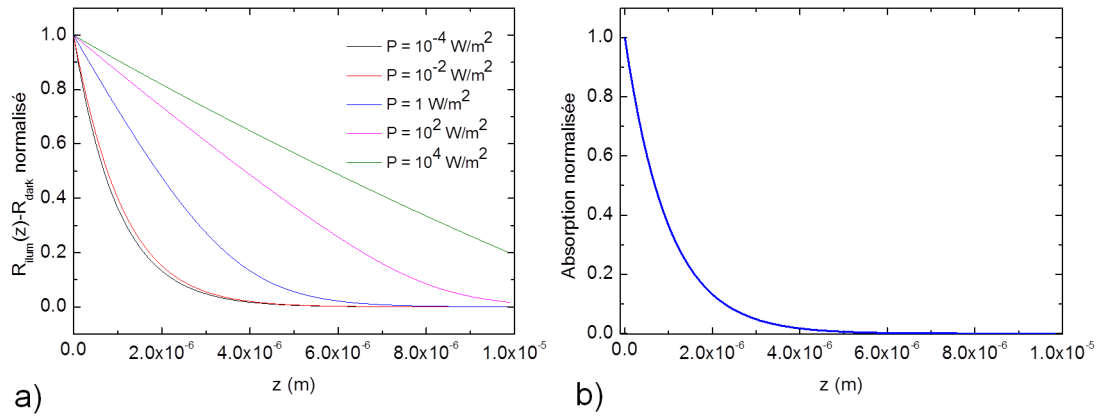


FIGURE 5.4 – a) Largeur de la ZCE normalisée en fonction de la position le long du NF pour différentes valeurs de puissance incidente. b) Absorption normalisée des photons le long du NF.

5.4 b)) et l'on observe un effet notable de l'illumination uniquement sur les trois premiers microns (là où 95 % des photons sont absorbés). À l'inverse, à haute excitation, la variation de la ZCE est beaucoup plus lente. Cela vient de la forte non linéarité du photovoltage latéral avec la puissance d'illumination. Ainsi, à forte excitation, l'effet de modulation de la ZCE est observable au-delà de la longueur caractéristique de l'absorption. Pour une puissance d'excitation de 10^4 W/m^2 , l'effet de modulation de la ZCE se produit sur toute la longueur du NF. Cela implique, que si l'on souhaite utiliser des photoconducteurs à base d'ensembles de NFs pour des densités de puissance élevées, il faut avoir des longueurs de NFs plus importantes que la longueur d'absorption pour avoir un gain photoconducteur maximum.

On voit dans cette section que la géométrie particulière des échantillons étudiés dans ce chapitre induit des changements de comportement par rapport à leurs homologues en couches minces et aux NFs couchés. Ainsi, on prédit que le gain dans les photoconducteurs à base d'ensembles de NFs est élevés (pouvant atteindre $G = 5 \cdot 10^9$, pour $R = 50 \text{ nm}$) et que la réponse est fortement non linéaire avec la puissance d'excitation. De plus, puisque c'est l'effet de modulation de la ZCE qui domine les gains photoconducteurs, on prévoit des réponses temporelles lentes.

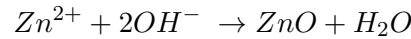
5.2 Photoconducteurs à base de nanofils de ZnO

5.2.1 Etapes technologiques

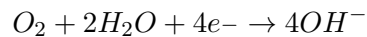
La croissance des NFs de ZnO a été réalisée par dépôt électrolytique à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris dans le groupe de Thierry Pauporté. Cette méthode permet de faire croître des NFs de ZnO monocristallin et de réaliser les ensembles de NFs de façon peu onéreuse sur des substrats bon marché. La qualité du contact électrique entre le substrat et les NFs est bon du fait de la nature de la fabrication. En effet, la croissance par dé-

pôt électrolytique nécessite une surface parfaitement conductrice pour déclencher la réaction chimique.

La réaction chimique à l'origine de la formation de ZnO est :



Pour obtenir des NFs, il a été montré expérimentalement [231, 232] qu'il faut O_2 comme précurseur de OH^- :



Pour favoriser la formation de nanostructures, on peut également ajouter des additifs dans la solution. Pour notre photodétecteur, le dépôt a été réalisé sur une couche d'oxyde transparent conducteur déposée sur une plaque de verre. Les NFs de ZnO ainsi fabriqués ont une hauteur moyenne de l'ordre de $1 \mu\text{m}$, un diamètre moyen de 150 nm et une densité de l'ordre de $5\text{-}10 \text{ NFs par } \mu\text{m}^2$. Les NFs sont non intentionnellement dopés mais cette technique de croissance dope naturellement n les NFs de ZnO.

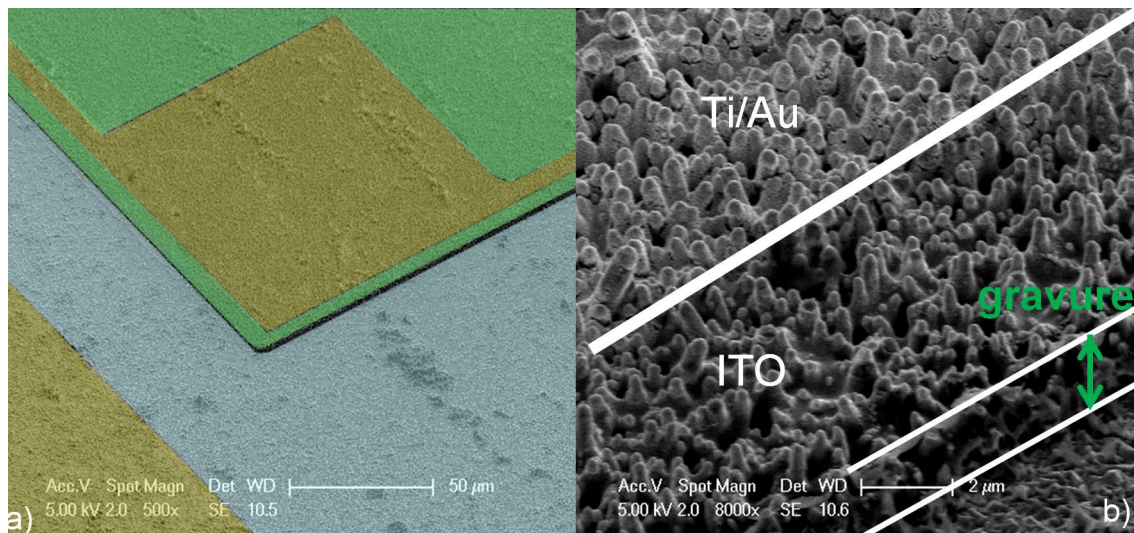


FIGURE 5.5 – a) Image MEB en fausses couleurs d'une méssa prise avec un angle de 45° . La zone bleue correspond à la partie gravée hors d'une méssa, la zone jaune correspond au dépôt de Ti/Au et la zone verte correspond au dépôt d'ITO. b) Image MEB prise avec un angle de 45° d'un bord de méssa.

Afin d'étudier les photodétecteurs, j'ai réalisé des étapes technologiques pour contacter les ensembles de NFs. Grâce à des masques successifs de photolithographie, j'ai fabriqué des mésas de photodétecteurs de différentes tailles : $100 \mu\text{m}$ par $100 \mu\text{m}$, $300 \mu\text{m}$ par $300 \mu\text{m}$ et $500 \mu\text{m}$ par $500 \mu\text{m}$. Les différentes étapes technologiques étant exposées en détail dans la thèse d'Andrés De Luna Bugallo [233], je vais uniquement décrire succinctement le procédé technologique.

Dans un premier temps, on encapsule les NFs dans la résine hydrogène silsesquioxane (HSQ). Après un recuit à 400°C pendant 60 minutes sous N_2 , la résine se transforme en un oxyde de type SiOx. Cela permet d'isoler électriquement le contact supérieur et d'avoir une bonne stabilité mécanique des NFs constituant le volume actif du détecteur. Ensuite, on définit des mésas de différentes tailles par lithographie optique. La gravure des NFs en dehors de ces mésas est réalisée par gravure humide HCl :H₂O (1 :500). Cette solution grave les NFs de ZnO non protégés par la résine en une dizaine de secondes. Afin de découvrir le sommet des NFs de l'oxyde SiOx, on réalise une gravure sèche CF_4 pendant 3 minutes, ce qui enlève environ 150 nm d'oxyde d'encapsulation.

On réalise ensuite une deuxième lithographie optique afin de déposer l'ITO sur le sommet des NFs par *lift-off* avec un masque découvrant une zone légèrement plus petite que celle des mésas pour éviter les court-circuits entre le sommet et le bas des NFs. Une fois l'ITO déposé, on réalise encore un recuit à 400°C sous N_2 pour rendre l'ITO transparent et conducteur.

Finalement, afin d'assurer un meilleur contact et une collecte des électrons homogène sur toute la surface de la méssa, on réalise un dépôt de Ti (5 nm)/Au (200 nm) pour la métallisation du contact du sommet des NF et de la couche d'oxyde transparent conducteur au pied des NFs. La figure 5.5 a) montre la métallisation du contact supérieur ainsi que la couche d'ITO. La figure 5.5 b) montre un détail d'une méssa où l'on peut voir la gravure des NFs mais aussi le dépôt conforme de l'ITO sur le sommet des NFs.

5.2.2 Caractéristiques du photodétecteur

Afin de caractériser les photodétecteurs ainsi fabriqués, j'ai contacté à l'aide de la microsoudreuse une méssa comme on l'observe sur la figure 5.6 a). Une fois la soudure réalisée, j'ai commencé par mesurer la caractéristique courant-tension dans le noir. Cette mesure est reportée sur la figure 5.6 b). La caractéristique de ce dispositif est ohmique et le courant est très élevé. Si on ramène le courant au nombre de NFs, on trouve que le courant par NF est de l'ordre de 1 μ A pour 1 V. Ce courant est assez élevé pour un NF unique, ce qui permet de conclure que les contacts réalisés sont ohmiques et que le dopage des NFs est important. En effet, en estimant la mobilité des électrons à 13 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [234], en négligeant les résistances de contact et en considérant que le volume actif est le NF entier (on néglige la surface de déplétion), on peut estimer la densité de porteurs dans les NFs à $N_D \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Puisque l'on néglige les résistances de contact et la surface de déplétion, on a une borne inférieure pour le niveau de dopage. Cela confirme que le niveau de dopage est important dans les échantillons réalisés par cette méthode.

Afin de caractériser la réponse du photodétecteur, j'ai illuminé la méssa (300 μm x 300 μm) avec de la lumière monochromatique autour de 357 nm avec une puissance de 16 μW . Sur la figure 5.7 a), je reporte la réponse temporelle du détecteur lors du passage de l'état éclairé vers le noir et dans l'autre sens pour une tension de polarisation de -1 V. En comparant

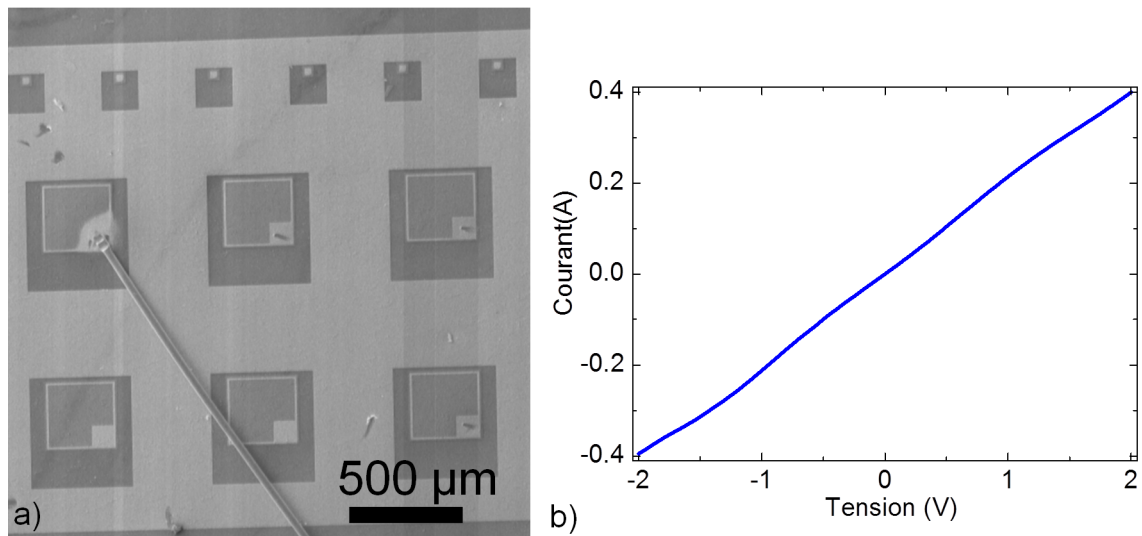


FIGURE 5.6 – a) Image MEB d’une vue d’ensemble du dispositif. b) Caractéristique courant-tension dans le noir d’une méso contactée.

le courant sous illumination et dans l’obscurité en régime permanent, on peut remonter au gain photoconducteur. En effet, en connaissant l’amplitude du photocourant persistant et la puissance lumineuse d’illumination sur la méso, on peut estimer le gain photoconducteur :

$$G = \frac{N_{e^-}}{N_{ph}} = \frac{\Delta I/q}{P/(h\nu)} \approx 6000$$

Le gain photoconducteur est donc de l’ordre de 6000. Si l’on estime, à partir des mesures, la réponse de ce détecteur, on trouve :

$$R = \frac{\Delta I}{P} \approx 1500 \text{ A/W}$$

On a donc un gain photoconducteur et une réponse élevés. Le gain mesuré est cependant plus faible que celui estimé théoriquement dans la partie précédente (pouvant aller jusqu’à $5 \cdot 10^9$ pour des NFs avec un rayon de 50 nm). Les mécanismes qui peuvent éventuellement agir sur la diminution du gain sont d’éventuelles résistances parasites dues à l’ITO ou à un dopage trop important dans les NFs. La forte densité de NFs dans cet échantillon est également à l’origine de la coalescence entre différents NFs et peut ainsi contribuer à réduire le gain photoconducteur.

Ces mesures temporelles montrent par ailleurs que les détecteurs à base de NFs de ZnO sont caractérisés par des temps de réponse longs. J’ai réalisé un ajustement à l’aide de deux exponentielles avec des temps caractéristiques différents pour estimer les temps de réponse du détecteur. Pour le passage de la lumière vers le noir, on trouve deux constantes de temps $T_1 = 60 \text{ s}$ et $T_2 = 580 \text{ s}$. Pour le passage du noir vers la lumière, on trouve $T_1 = 40 \text{ s}$ et $T_2 = 700 \text{ s}$. Dans les deux sens, le courant persistant est très important. Le temps court T_1 du passage du noir vers la lumière est légèrement plus faible que dans l’autre sens.

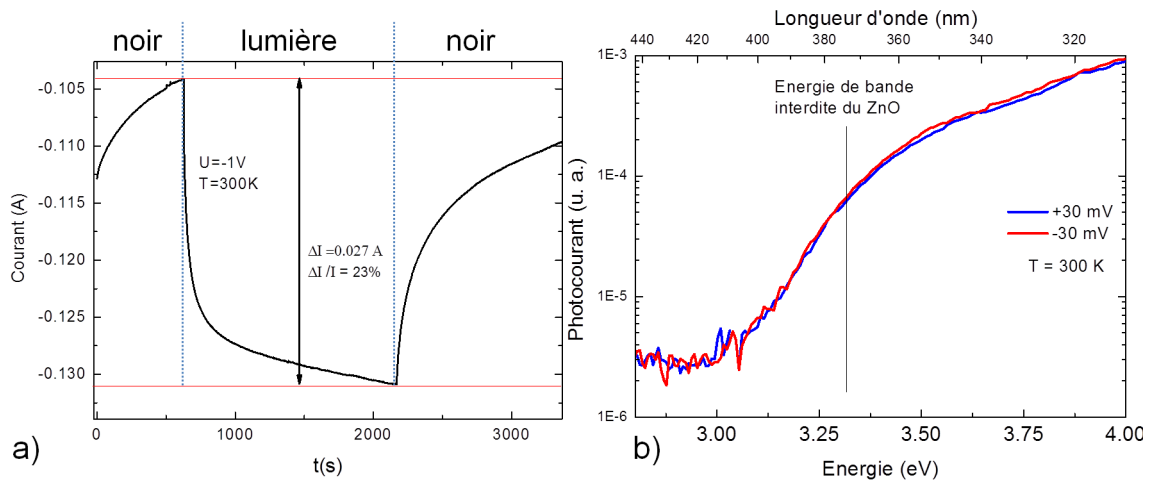


FIGURE 5.7 – a) Réponse temporelle du photodétecteur à une illumination UV réalisée à -1 V et 300 K. b) Spectres de photocourant normalisés par la réponse du système à 300 K pour deux polarisations opposées + 30 mV et - 30 mV.

Pour connaître la réponse spectrale de notre photodétecteur, nous avons utilisé une source blanche couplée à un monochromateur. Afin d'avoir une mesure moins sensible aux dérives thermiques ou aux instabilités de courant, nous avons utilisé une détection synchrone à la fréquence 4 Hz. Cette fréquence est relativement élevée puisqu'elle correspond à une période de 0.25 s, ce qui est deux ordres de grandeur en dessous de la constante de temps la plus rapide caractérisée par les mesures temporelles. On ne sonde donc pas la partie persistante du photocourant. Cela explique pourquoi on a un photocourant plus faible que pour les réponses à un échelon est mesuré.

La figure 5.7 b) montre deux spectres de photocourant pour deux polarisations opposées : + 30 mV et - 30 mV. On identifie bien la contribution du ZnO, avec un démarrage marqué du photocourant à 3.1 eV, un peu en dessous de l'énergie de bande interdite du ZnO. Cela peut être dû à une queue d'Urbach imputable aux forts dopages. On peut noter qu'il n'y a pas de changement notable de la forme spectrale entre une polarisation positive ou négative. Cela est en accord avec la caractéristique ohmique du détecteur et le caractère binaire du NF.

5.3 Détecteurs GaN p-n

Un grand gain photoconducteur ne constitue pas forcément la panacée pour un photodétecteur. D'une part, le mécanisme sous-jacent induit des réponses très lentes et, d'autre part, le rapport photocourant sur courant d'obscurité peut être faible, même pour des grands gains photoconducteurs. Or, dans les photodétecteurs, ce sont les courants d'obscurité et le bruit de génération-recombinaison associé qui sont la source de bruit la plus importante. Si l'on veut un détecteur plus rapide et moins sensible au bruit, il faut utiliser un autre type

de photodétecteur. Les détecteurs p-i-n permettent de travailler avec un courant d'obscurité très faible grâce au champ interne de la jonction. De plus, le principe physique étant différent, la rapidité des détecteurs dans les couches 2D n'est pas limitée par les mécanismes de piégeage-dépiégeage mais leurs constantes RC. Enfin, contrairement aux photoconducteurs, les détecteurs photovoltaïques ont une haute impédance. Dans la mesure où l'électronique d'amplification de signal est toujours haute impédance, la perte de signal est nettement moins importante lorsque l'on utilise des détecteurs photovoltaïques.

5.3.1 Etapes technologiques

La croissance des NFs de GaN a été réalisée à Taiwan dans le groupe du Professeur Li Wei Tu, à l'université de Sun Yat Sen. Les NFs ont été fabriqués sur des substrats de Si(111) dopé n+ par EJM. La croissance a été réalisée à 790°C sous une atmosphère riche en azote. Cette fabrication aboutit à la formation d'un ensemble très dense de NFs. La figure 5.8 a) montre une image MEB d'un ensemble de NFs. La densité de NFs est de l'ordre de 10^{10} cm^{-2} . La hauteur moyenne des NFs est de l'ordre de $0.9 \pm 0.1 \mu\text{m}$ et le diamètre de $50 \pm 20 \text{ nm}$. La base du NF ($0.4 \mu\text{m}$) dopée n avec le Si comme dopant puis une zone intrinsèque de $0.1 \mu\text{m}$ et un sommet de $0.4 \mu\text{m}$ dopé p (avec comme dopant Mg) sont épitaxiés. Les concentrations de porteurs ont été estimées grâce à des mesures par effet Hall sur des couches 2D réalisées dans des conditions similaires. Ces mesures donnent une estimation de la densité de porteurs libres, de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} ($5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) pour le dopage n (dopage p). Néanmoins, les conditions de croissance étant différentes pour les NFs, ces valeurs ne doivent être considérées que comme des estimations. De plus, comme évoqué dans l'annexe C, dans les NFs fins, la densité de porteurs libres peut être inférieure à leurs homologues en couches minces puisque les niveaux donneurs et accepteurs peuvent être plus profonds. Dans tous les cas, on peut faire l'hypothèse que la zone de charge de la jonction p-n d'espace se positionne principalement du côté dopé p.

La fabrication des photodétecteurs a été décrite de façon détaillée dans la thèse d'Andrès De Luna Bugallo [233] et les étapes technologiques sont quasiment similaires à celles décrites dans le cas des détecteurs ZnO (voir section 5.2.1). Cependant, une étape diffère notablement par rapport au ZnO. En effet, le GaN n'est pas gravé avec l'acide chlorhydrique. Pour graver les mésas, on utilise donc une gravure sèche RIE fluorée. Cette étape ne grave pas le GaN mais le substrat Si conduisant au retrait des fils situés au dessus du Si, en dehors des mésas.

5.3.2 Caractérisations optoélectroniques

Les propriétés optoélectroniques du photodétecteur ont été caractérisées dans une station sous pointes Janis à l'aide d'une source de tension Keithley 2636. La configuration de la station sous pointes permet d'obtenir les caractéristiques courant-tension de 4 K à 300 K et permet également de mesurer la réponse à l'illumination du photodétecteur grâce à l'accès

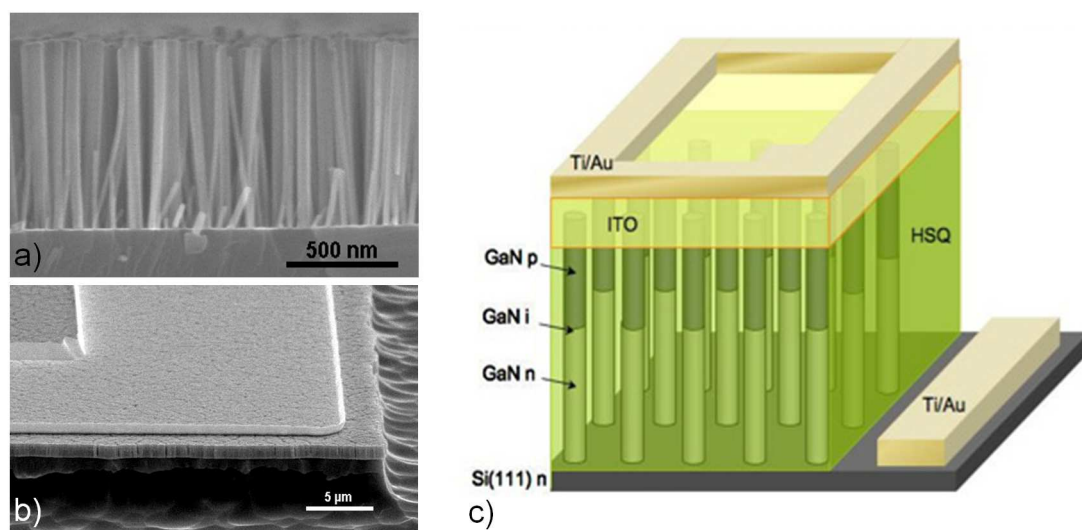


FIGURE 5.8 – a) Image MEB d'un ensemble de NFs avant les étapes technologiques. b) Image MEB après les étapes technologiques. c) Schéma du photodétecteur réalisé.

optique.

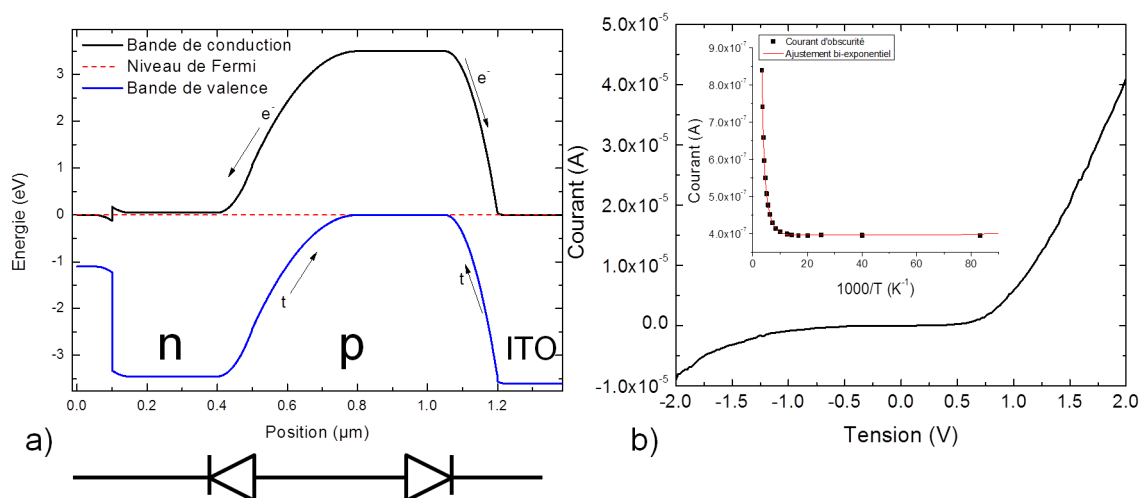


FIGURE 5.9 – a) Schéma de bande de valence et de bande de conduction dans un NF sur le substrat Si dopé n^+ . b) Caractéristique courant-tension à 300 K dans le noir. L'encart montre le courant d'obscurité à -1 V en fonction de $1000/T$ ainsi qu'un ajustement bi-exponentiel.

La figure 5.9 a) montre un schéma du diagramme des bandes de valence et de conduction du NF. Tout d'abord, il convient de remarquer que la bande de conduction du substrat Si dopé n^+ et celle du GaN dopé n sont pratiquement alignées. En effet, les affinités électroniques du Si (4.05 eV) et du GaN (4.1 eV) sont très proches [235]. Puisque les deux matériaux, Si et GaN, sont fortement dopés n , le contact peut être considéré comme ohmique. A l'inverse, pour le contact entre le côté dopé p et l'ITO, les bandes sont fortement désalignées. En effet, l'affinité électronique de l'ITO est de 4.1 eV [236]. Cela signifie que les bandes de conduction

s'alignent entre les deux matériaux. Or, l'ITO est un semiconducteur fortement dopé n. On a donc une très grande barrière Schottky, qui est en fait une jonction p-n++. Pour avoir un bon contact dans ces conditions, il faut avoir le côté p avec un dopage très important pour avoir un courant dominé par le courant tunnel interbande. Le schéma équivalent de l'ensemble Si/GaN/ITO est donc de deux diodes en série disposées en sens opposé.

La figure 5.9 b) montre la caractéristique courant-tension du photodétecteur dans le noir à 300 K. On observe tout d'abord que la caractéristique est de type redresseur. Cependant, on remarque un courant en inverse assez important, de l'ordre de $\cdot 10^{-6}$ A. Cela peut paraître étonnant puisque les deux diodes sont placées en série. De plus, il est généralement admis que dans les diodes planaires, le courant de fuite est dominé par le courant à travers les dislocations et les défauts profonds [237]. Dans notre cas, le courant de fuite est vraisemblablement un courant de type *hopping* à la surface des NFs [238]. Ce courant de fuite peut également être imputé à l'éventuelle coquille de GaN dopé p recouvrant la base du NF et créant un chemin de conduction parallèle à la jonction.

L'encart de la figure 5.9 b) montre un graphe d'Arrhenius illustrant l'évolution du courant d'obscurité à -1 V avec la température. La dépendance est bien reproduite par une loi bi-exponentielle. Les énergies d'activation déduites du graphe d'Arrhenius sont de 45 meV et de 160 meV. La dépendance exponentielle montre un mécanisme d'activation thermique. En revanche, on remarque que le courant d'obscurité sature autour de $4 \cdot 10^{-7}$ A. Ce courant de fuite constant à basse température peut être lié à des canaux de conduction passant à travers la résine d'encapsulation.

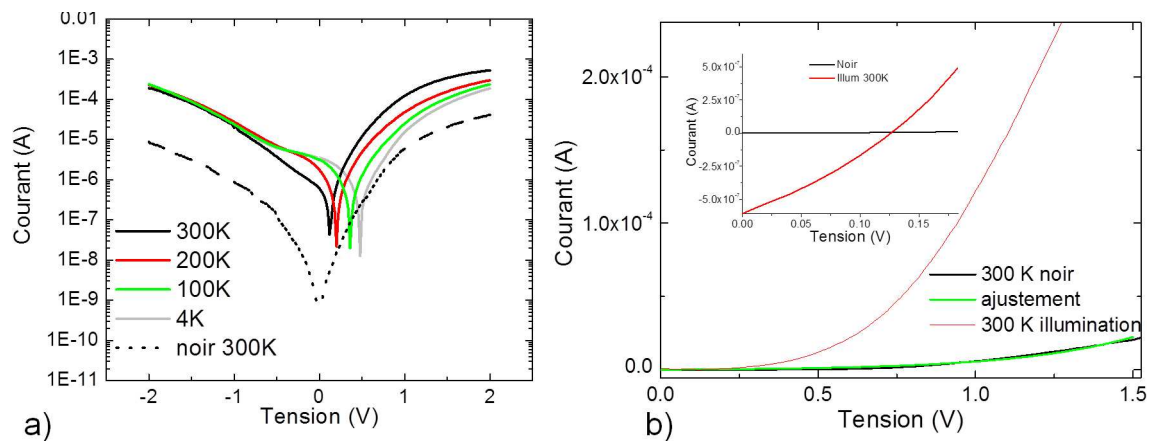


FIGURE 5.10 – a) Caractéristiques courant-tension sous illumination en fonction de la température. b) Caractéristiques courant-tension à 300 K sous illumination et dans le noir et ajustement avec une caractéristique de diode (facteur d'idéalité de 15). L'encart montre un zoom des caractéristiques courant-tension aux abords de 0 V.

La figure 5.10 a) montre les caractéristiques $I(V)$ sous illumination à une longueur d'onde de $\lambda = 357$ nm avec une puissance de $1.6 \mu\text{W}$ ($1.8 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm}^2$) en fonction de la température. Ces données sont ensuite comparées à la caractéristique courant-tension dans le noir à 300

K. Le courant en inverse augmente de plus de deux ordres de grandeur par la création de paires électron/trou dans la jonction p-i-n. De plus, les caractéristiques courant-tension se retrouvent décalées vers les tensions positives, conséquence du photovoltage généré dans les NFs.

La figure 5.10 b) montre les caractéristiques courant-tension sous illumination et dans le noir à 300 K en échelle linéaire. Un ajustement de la caractéristique $I(V)$ de la diode dans le noir a été réalisé avec la formule $I = I_0(\exp(qV/nk_B T) - 1)$ où n est le facteur d'idéalité de la diode. Le meilleur ajustement de la diode est obtenu pour $n = 15$, cette valeur est proche de celle déterminée par Kim *et al.* (17.8) pour une jonction Schottky GaN à base de NFs [239].

L'encart de la figure 5.10 b) montre un zoom des caractéristiques courant-tension autour de 0 V à 300 K et permet de déterminer la valeur du photovoltage, estimée à 0.12 V. Ce photovoltage est faible par rapport à ce que l'on attend d'un semiconducteur à large bande interdite. Cette faible valeur est vraisemblablement due à la résistance parallèle parasite et à la forte barrière Schottky entre l'ITO et le GaN dopé p. En effet, la jonction ITO-GaN dopé p génère un photovoltage du signe opposé à celui généré par la jonction p-i-n.

La présence d'une conduction parasite par la surface peut être modélisée par une résistance en parallèle R_p du photodétecteur. De même, pour modéliser les pertes dues aux résistances d'accès, on place une résistance en série R_s du photodétecteur. Enfin, pour modéliser la jonction p-n, on utilise le modèle classique d'une source de courant (représentant les porteurs photogénérés) associée en parallèle à une diode (symbolisant l'ensemble constitué de la jonction p-n et de la jonction Schottky). La figure 5.11 a) illustre le modèle que j'ai utilisé pour décrire le comportement en température de la tension de circuit ouvert (V_{OC} pour *Open Circuit Voltage*). La source de courant I_L représente le photocourant net (celui généré dans la jonction p-n diminué de celui généré dans la jonction Schottky).

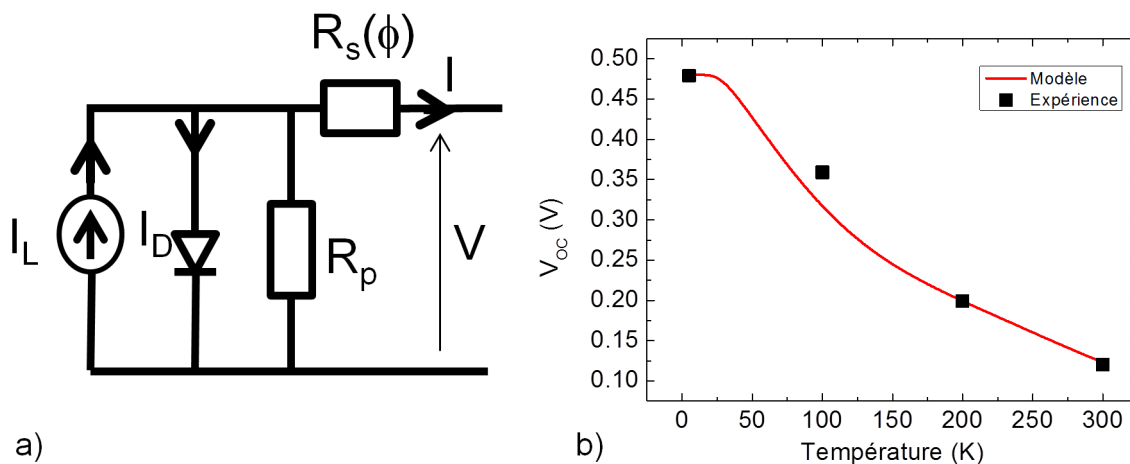


FIGURE 5.11 – a) Schéma équivalent du photodétecteur. b) Evolution de la tension de circuit ouvert en fonction de la température.

Expérimentalement, on trouve que la V_{OC} est positive et que le courant de court-circuit est négatif, ce qui signifie que la jonction qui domine le photovoltage est la jonction p-i-n. Elle est prédominante car sa ZCE est plus grande et collecte donc plus de photons que la jonction Schottky. Pour la simulation, j'ai choisi de prendre un photocourant $I_L = 6.2 \cdot 10^{-7}$ A, ce qui correspond à la valeur expérimentale du photocourant pour $V = 0$ V à 300 K. La valeur de la résistance parallèle a été choisie de sorte que le courant de fuite à -1 V à 4 K passe entièrement dans cette résistance, soit $R_p = 2.4$ M Ω . La caractéristique de la diode en parallèle a été choisie de manière à reproduire la variation du courant d'obscurité en plus de celui de la résistance. I_0 est par conséquent de la forme $I_0(T) = I_2 \exp(E_1/k_B T) + I_1 \exp(E_2/k_B T)$ où les constantes I_1 , I_2 , E_1 et E_2 sont déterminées par l'ajustement bi-exponentiel de la figure 5.9 b). La caractéristique de la diode suit la loi $I_D = I_0(T)(\exp(-qV/nk_B T) - 1)$ où n est le facteur d'idéalité de la diode. Dans ce cas, j'utilise un facteur d'idéalité de 15, tel que je l'ai déterminé dans l'ajustement du courant d'obscurité à 300 K. Si l'on cherche à calculer la tension de circuit ouvert, alors on a $I = 0$ et on peut écrire :

$$\frac{V_{OC}}{R_p} = I_L - I_D = I_L - I_0 \left(e^{\frac{qV_{OC}}{nk_B T}} - 1 \right)$$

La relation donnant la valeur de V_{OC} en fonction de la température est donc :

$$\frac{V_{OC}}{R_p} - I_L + I_0 \left(e^{\frac{qV_{OC}}{nk_B T}} - 1 \right) = 0$$

Cette équation transcendante peut être résolue numériquement. La figure 5.11 b) montre la dépendance de la tension de circuit ouvert en fonction de la température. J'ai également représenté sur ce graphique les points expérimentaux issus des mesures I(V) en température. Le modèle proposé ici traduit bien l'influence de la température sur la tension de circuit ouvert. Ce modèle, proche du modèle utilisé pour les cellules solaires, fonctionne malgré la complexité de la structure. En fait, les différents mécanismes sous-jacents dans la structure sont cachés dans le facteur d'idéalité et dans le fait que la source de courant indique le photocourant net dans toute la structure.

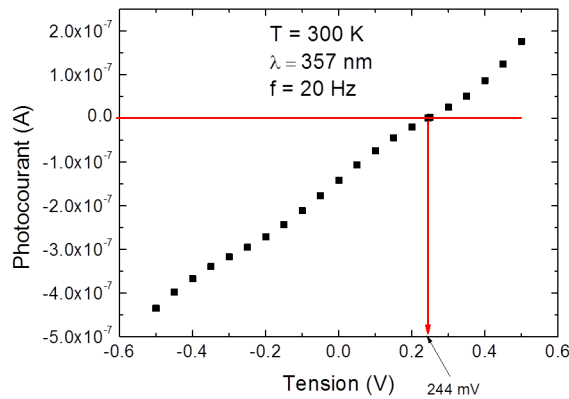


FIGURE 5.12 – Photocourant à $\lambda = 357$ nm en fonction de la polarisation du photodétecteur.

La figure 5.12 montre la valeur du photocourant en fonction de la polarisation du photodétecteur. Le photocourant évolue linéairement avec la tension de polarisation. Ce n'est pas la caractéristique attendue d'une jonction p-i-n. En effet, le photocourant dans une jonction p-i-n doit être presque constant avec la polarisation (au moins autour de 0 V). De plus, le photocourant est censé être négatif pour les polarisations positives plus faible inférieures au voltage interne de la jonction p-i-n. Ce comportement est attribué à la spécificité des NFs. En effet, dans cette configuration de diode axiale, on peut avoir un effet photovoltaïque mais également un effet photoconducteur (lié à la modulation de la ZCE latérale) dans la zone p faiblement dopée. Ainsi, à 0 V, le photocourant vient uniquement de la création de porteurs dans les ZCE. Lorsque l'on polarise les NFs, on a également un effet photoconducteur dans la zone p qui vient moduler le courant sous illumination. On retrouve ici un fonctionnement similaire au photoconducteur décrit dans la première partie de ce chapitre. Dans le cas présent, des paires électron/trou peuvent être générées dans la partie p du NF. A cause de la courbure latérale induite par les états de surface, ces paires peuvent être séparées dans la direction latérale à la conduction. Ici, ce sont les électrons qui s'accumulent à la surface et les trous qui participent au courant. Les électrons photogénérés piégés à la surface modulent la ZCE et créent donc un gain photoconducteur. Il est essentiel de noter ici que c'est un effet spécifique aux NFs puisque, dans les cas des jonctions p-n en couches minces, la surface ne peut être perpendiculaire à la jonction p-n, ce qui est le cas dans les NFs de GaN p-n à jonction axiale.

Si l'on calcule la réponse du photodétecteur à 0 V pour une illumination à 357 nm, à une fréquence de hachage de 20 Hz, on trouve une réponse de 0.09 A/W alors que pour une polarisation de -1 V, on trouve une réponse de 0.47 A/W. Pour les fortes polarisations, la photoréponse de ce détecteur à NFs est supérieure à ses homologues en couches minces puisque les réponses observées sont de l'ordre de 0.1-0.2 A/W [240]. Or, à 357 nm, l'efficacité quantique égale à 1 correspond à une réponse de 0.29 A/W. Puisque « l'efficacité quantique » de notre détecteur est supérieure à 1, cela signifie bien qu'un gain photoconducteur est présent.

En fait, contrairement aux diodes p-n en couches minces, la surface des NFs est perpendiculaire à la jonction p-n. Cela permet de cumuler les deux effets (photovoltaïque et photoconducteur). A 0 V, c'est l'effet photovoltaïque qui est prédominant car peu de courant circule. A plus haute polarisation, la contribution du gain photoconducteur devient prédominante car cette contribution est proportionnelle au courant. Ainsi, en fonction de la polarisation, on peut obtenir un photodétecteur photovoltaïque avec un gain faible mais peu de courant d'obscurité et donc moins de bruit ou un photoconducteur avec un grand gain. A une certaine tension, ces deux effets peuvent se compenser. Pour le niveau d'illumination utilisé expérimentalement, on voit sur la figure 5.12 que le photocourant s'annule pour $V = 244$ mV.

Lorsque l'on calcule la réponse à partir des caractéristiques courant-tension dans le noir et sous illumination UV à 300 K de la figure 5.10 a), l'effet est encore plus marqué car on observe

le photocourant persistant. Le mécanisme photoconducteur étant très lent, sa contribution relative est plus importante en régime d'illumination constante. La figure 5.13 a) montre aussi que la réponse en régime permanent du détecteur n'est pas limitée par l'efficacité quantique égale à 1 puisque, lorsque l'on polarise le photodétecteur, c'est la contribution du mécanisme photoconducteur qui devient prépondérante.

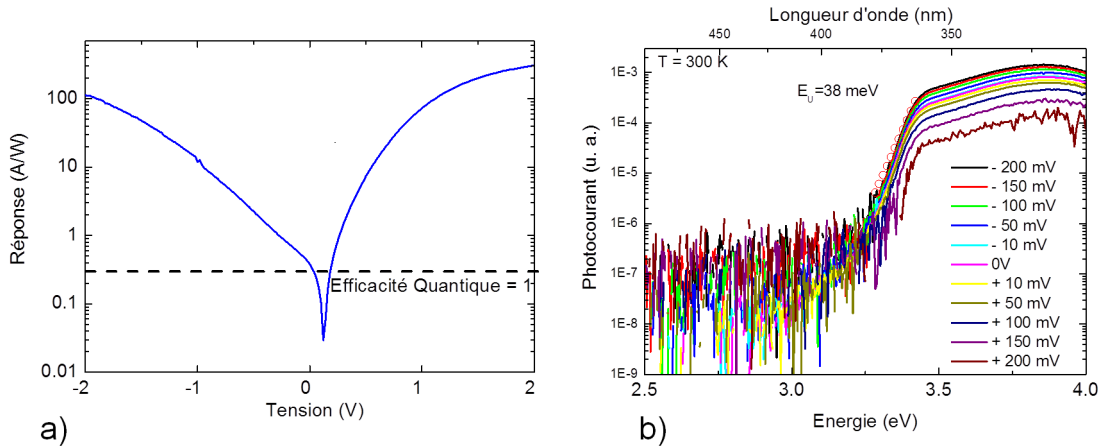


FIGURE 5.13 – a) Réponse du photodétecteur en fonction de la tension de polarisation à 300 K pour une illumination continue à $\lambda = 357$ nm. b) Spectres de photocourant en fonction de la polarisation, réalisés à 300 K, ainsi qu'un ajustement de la queue d'Urbach.

La figure 5.13 b) montre les spectres de photocourant en fonction de la tension de polarisation. On remarque tout d'abord que lorsque l'on change la polarisation, la forme spectrale ne change pas. Cela est attendu puisqu'il s'agit d'une homojonction. De plus, le photocourant apparaît à 3.3 eV. Si l'on estime le rapport entre le signal à 3.48 eV et le photocourant sous illumination visible, on trouve un ratio de $7 \cdot 10^2$. Ce ratio est limité par le bruit de la mesure et sa valeur élevée confirme que le Si ne participe pas au photocourant. On observe que le photocourant commence légèrement sous l'énergie de bande interdite du GaN. Cette absorption en dessous de 3.42 eV est liée aux défauts proches du bord de bande du GaN, tels que ceux liés aux dopants. Cette queue d'absorption est vraisemblablement une queue d'Urbach. On peut la décrire par une énergie caractéristique E_u qui caractérise la densité d'états sous l'énergie de bande interdite. L'absorption et donc le photocourant PC qui lui est proportionnel s'écrivent sous la forme d'une exponentielle [241] :

$$PC(h\nu) = PC_0 e^{\frac{h\nu - E_g}{E_u}}$$

où PC_0 est la valeur du photocourant pour l'énergie $h\nu = E_g$. Pour notre photodétecteur, on trouve une énergie caractéristique de 38 meV. Cette valeur est proche de celle observée dans les couches minces non dopées (50 meV) pour un matériau peu dopé [242].

Au dessus de l'énergie de bande interdite, le photocourant devrait augmenter comme la racine carrée de l'énergie, *i.e.* $PC = PC_0(E - E_g)^{1/2}$, de la même manière que la densité

d'états dans un matériau massif. Cependant, expérimentalement, on observe que le photocourant atteint un maximum pour $E = 3.85$ eV et décroît ensuite à plus haute énergie. Cette décroissance est due à l'absorption de l'ITO qui a une bonne transparence dans l'UV proche mais qui absorbe les photons après 3.6 eV [222].

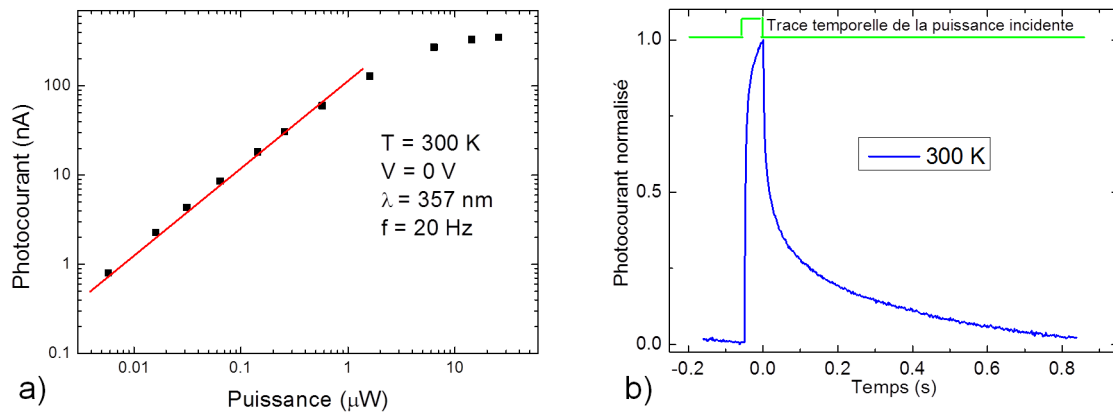


FIGURE 5.14 – a) Photocourant à tension nulle en fonction de la puissance incidente. b) Réponse temporelle du détecteur à une illumination à 357 nm, à 300 K.

La figure 5.14 a) montre la variation du photocourant à tension nulle en fonction de la puissance incidente. Le détecteur est illuminé par une diode électroluminescente centrée autour de 357 nm et la puissance a été variée sur 4 ordres de grandeurs. Pour des puissances inférieures à $1 \mu\text{W}$ (10^{-3} W/cm^2), la réponse du détecteur est linéaire avec la puissance incidente. Cependant, à plus haute puissance, la réponse devient sous-linéaire et sature autour de $10 \mu\text{W}$ (10^{-2} W/cm^2). La linéarité de la réponse est dégradée par rapport aux détecteurs en couches minces qui montrent des réponses linéaires jusqu'à 0.2 W/cm^2 [243]. Cette dégradation confirme le rôle de la surface dans le mécanisme de photodétection. En effet, la non-linéarité de la réponse est l'une des caractéristiques du mécanisme de photoconduction, comme explicité dans la partie 5.1 de ce chapitre.

La figure 5.14 b) montre la réponse temporelle du détecteur sous illumination à 357 nm. On remarque que le temps de montée est plus rapide que le temps de descente, ce qui est caractéristique d'un effet de piégeage à la surface. De même, les temps longs de décroissance sont liés aux électrons piégés à la surface du NF dans la partie GaN dopé p. Si l'on réalise un ajustement avec des fonctions bi-exponentielles, on trouve des temps caractéristiques $\tau_1 = 2.5$ ms et $\tau_2 = 22$ ms pour la montée à 300 K. Les temps caractéristiques de la descente sont de $\tau'_1 = 6.5$ ms et $\tau'_2 = 105$ ms. La fréquence de coupure, définie à -3 dB, est de l'ordre de 100 Hz, ce qui est compatible avec des applications en imagerie.

5.4 Défectivité des photodétecteurs

Si la réponse en A/W permet d'avoir une idée de la sensibilité d'un détecteur, elle ne prend pas en compte l'influence du bruit. Une figure de mérite plus adaptée à un photodétecteur devra prendre en compte l'effet du bruit. Un rapport signal sur bruit supérieur à 1 constitue un critère de détection pertinent. Il faut donc comparer le signal de photocourant au bruit dans le détecteur. C'est pourquoi la figure de mérite couramment utilisée pour les photodétecteurs est la défectivité.

Dans les détecteurs à NFs, il existe plusieurs types de bruit. Les contributions au bruit les plus importantes dans ce type de détecteur sont :

1. le bruit de génération-recombinaison, i_{GR} . En effet, le processus de génération mais aussi de recombinaison (cas des photoconducteurs) ne crée pas un courant parfaitement constant parce que les électrons sont des charges discrètes et que l'instant de leur création et de leur recombinaison est aléatoire. Les fluctuations de courant (donc le bruit) ont dans ce cas pour origine la fluctuation de densité de porteurs libres dans le matériau. Dans le cas d'un photoconducteur, la puissance du bruit de génération-recombinaison, dans une bande de fréquence $\Delta\nu$, s'écrit $4qgI_d\Delta\nu$, où I_d est le courant d'obscurité et g est le gain photoconducteur [43].
2. le bruit thermique, i_R . Ce bruit peut être imputé à la fluctuation des porteurs. Cette dernière trouve son origine dans le mouvement thermique aléatoire (mouvement brownien). La relation entre ces fluctuations de courant et la résistance R peut être établie par le théorème très général de fluctuation-dissipation qui stipule qu'un processus dissipatif ne peut exister sans fluctuation. La puissance du bruit thermique (ou bruit de Nyquist), dans une bande de fréquence $\Delta\nu$, s'écrit $4k_B T/R_0\Delta\nu$, où R_0 est la résistance, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température.
3. le bruit en $1/f$, i_f . Ce bruit, dominant à basse fréquence, n'a pas d'origine clairement identifiée. Cependant, il est présent dans tous les dispositifs actifs et est en général associé à la présence de barrières de potentiel aux contacts, aux phénomènes de piègeage à la surface et aux courants de fuite par la surface [10].

Dans la suite, j'estime la contribution des différents bruits dans ces photodétecteurs. Puisque les trois bruits sont indépendants, le bruit résultant au carré, i_B^2 , est la somme des carrés de ces trois bruits :

$$\begin{aligned} i_B^2 &= i_R^2 + i_{GR}^2 + i_f^2 = 4\frac{k_B T}{R_0}\Delta\nu + 4qgI_d\Delta\nu + i_f^2 \\ &= \frac{4q}{R_0}\left(\frac{k_B T}{q} + gV\right)\Delta\nu + i_f^2 \approx 4qgI_d\Delta\nu + i_f^2 \end{aligned}$$

Le bruit thermique devient négligeable dès que la tension appliquée est supérieure à $k_B T/q$. t_{int} est le temps d'intégration et définit la bande de fréquence $\Delta\nu = 1/(2t_{int})$. Le rapport signal sur bruit est donc donné par :

$$S/B = \frac{i_s}{i_b} = \frac{RP_{inc}}{\sqrt{4qgI_d\Delta v + i_f^2}}$$

où R est, ici, la réponse du photodétecteur et P_{inc} est la puissance incidente. On peut alors introduire la puissance de bruit équivalente (NEP pour *Noise Equivalent Power*) qui est la puissance P_{inc} à la limite de détection, c'est-à-dire pour un rapport signal sur bruit de 1. On a donc :

$$NEP = \frac{\sqrt{4qgI_d\Delta v + i_f^2}}{R}$$

Cette dernière formule n'est pas indépendante du système de mesure. Afin de pouvoir comparer les détecteurs, on définit un facteur de mérite, la détectivité D^* :

$$D^* = \frac{\sqrt{A\Delta v}}{NEP}$$

où A est la surface d'illumination. L'unité de détectivité est le Jones soit le $\text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$. Afin d'estimer l'influence relative des bruits de génération-recombinaison et du bruit en $1/f$, on peut estimer la valeur du bruit en $1/f$ à l'aide du modèle de Hooge [244], dans lequel on suppose que l'origine de ce bruit est liée à la fluctuation de la mobilité des porteurs libres [10] :

$$S(f) = \frac{\alpha I_d^2}{Nf}$$

où $S(f)$ est la densité spectrale de puissance de bruit, définie telle que $i_f^2 = \int_0^{+\infty} S(f)df$, α est le paramètre de Hooge et N est le nombre de porteurs dans l'échantillon. En supposant $S(f)$ constant sur une plage Δv (cas d'une détection synchrone par exemple), la détectivité s'écrit alors :

$$D^*(f) = \frac{R}{\sqrt{4qg\frac{I_d}{A} + \frac{\alpha I_d^2}{ANf}}}$$

Le bruit en $1/f$ sera donc le facteur limitant la détectivité si $4qg\frac{I_d}{A} < \frac{\alpha I_d^2}{ANf}$, c'est-à-dire si le produit fréquence \times gain est inférieur à :

$$f \cdot g < \frac{\alpha I_d}{4qN}$$

Avec $\alpha = 2 \cdot 10^{-2}$ pour les NFs de GaN [245], soit un ordre de grandeur plus grand que l'état de l'art en couches minces, on en déduit que le bruit en $1/f$ sera d'autant plus négligeable que le courant sera faible et que le nombre de porteurs sera élevé. Dans un conducteur massif, le courant est proportionnel au nombre de porteurs. On ne peut donc pas réduire l'influence relative du bruit en $1/f$ dans les photoconducteurs. Cependant, en réalisant une jonction p-n, on peut avoir un courant faible tout en ayant un nombre de porteurs libres conséquent. De

même, réaliser un photodétecteur dopé associé à des barrières permet de réduire le courant d'obscurité sans réduire le nombre de porteurs, c'est l'objet du chapitre 6.

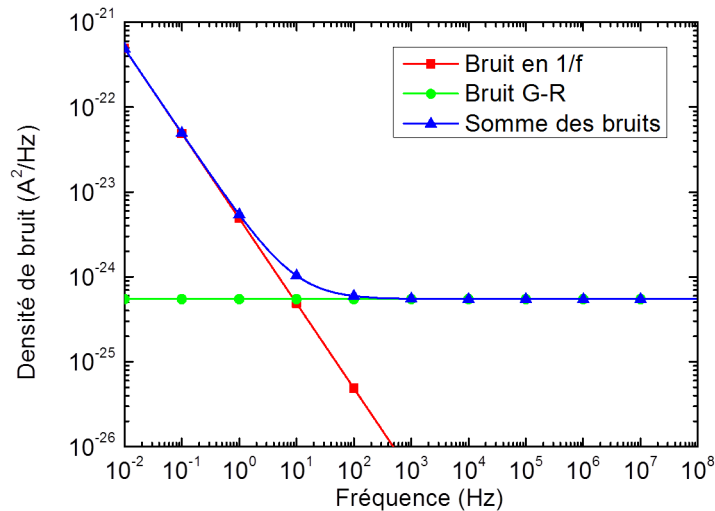


FIGURE 5.15 – Estimation de la densité spectrale de puissance de bruit dans le photodétecteur à ensemble de NFs p-n.

Si l'on veut estimer la fréquence limite f_l dans le cas de notre photodétecteur p-n, il y a une subtilité supplémentaire. En effet, dans une jonction p-n, il y a deux courants qui s'opposent, le courant de diffusion des électrons et le courant de diffusion des trous. Ainsi, à 0 V, il n'y a pas de courant net qui circule dans la jonction mais il y a un bruit de génération-recombinaison et un bruit en 1/f. En effet, si les deux courants sont de signes opposés, leurs contributions respectives au bruit s'ajoutent car les deux courants sont indépendants. Le courant d'obscurité que l'on doit prendre en compte est donc, ici :

$$I_d = I_{sat}(1 + e^{\frac{qV}{nk_B T}})$$

où n est le facteur d'idéalité et I_{sat} est le courant de saturation, tous deux estimés dans la section 5.3.2. Pour l'application numérique, on a : $I_{sat} = 8 \cdot 10^{-7}$ A, $n = 15$, $V = -1$ V et $T = 300$ K. On peut estimer que le nombre de porteurs libres est négligeable dans la partie p et de 10^{17} cm⁻³ dans la partie n. La longueur de la partie n est estimée à 500 nm. La taille de la méso est de 300 μ m par 300 μ m et le taux de remplissage est de l'ordre de 75 %. On en déduit donc un nombre de porteurs de $3 \cdot 10^9$. Ces valeurs sont des estimations assez grossières mais elles permettent d'avoir une idée du bruit dans ces détecteurs. La figure 5.15 montre la densité spectrale de bruit pour le bruit de génération-recombinaison, le bruit en 1/f et la somme des deux contributions. Sous ces hypothèses, on voit que, dès que $f > 10$ Hz, le bruit en 1/f devient plus faible que le bruit de génération-recombinaison. Puisque le temps caractéristique le plus lent du détecteur est de 22 ms ($f = 48$ Hz), le bruit dominant dans ce photodétecteur est le bruit de génération-recombinaison. On en déduit une estimation de la détectivité du détecteur à -1 V :

$$D^* = \frac{R}{\sqrt{2q \frac{I_{sat}}{A} (1 + e^{\frac{qV}{k_B T}})}} \approx 2 \cdot 10^{10} \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$$

Cette valeur de détectivité est au moins trois ordres de grandeur plus faible que les meilleurs détecteurs en couches minces [246]. Pour améliorer la détectivité, il faudrait donc diminuer le courant d'obscurité : c'est l'objet du chapitre 6.

5.5 Conclusions

Dans ce chapitre, j'ai étudié théoriquement et expérimentalement des photodétecteurs à base d'ensembles de NFs. Dans une première partie, j'ai modélisé le mécanisme de gain photoconducteur lié à la courbure de bande radiale et au piégeage des porteurs photogénérés à la surface.

Ensuite, j'ai caractérisé un photoconducteur à base d'ensembles de NFs de ZnO. J'ai montré que ces NFs permettent de réaliser des détecteurs UV peu onéreux avec des gains photoconducteurs de l'ordre de $G = 6000$.

Finalement, j'ai présenté une étude des photodétecteurs insensibles à la lumière visible à base de NFs de GaN p-n. J'ai montré que ce type de photodétecteurs peut fonctionner comme un détecteur photovoltaïque autour de 0 V mais également comme un photoconducteur pour des tensions plus élevées. J'ai également discuté le schéma équivalent permettant de rendre compte du fonctionnement de ce détecteur en fonction de la température.

La réponse temporelle de ces dispositifs étant encore très limitée, un travail futur consisterait à augmenter la rapidité de ces détecteurs. Plusieurs pistes peuvent d'ores et déjà être envisagées. On pourrait, par exemple, analyser l'influence d'un traitement chimique sur les surfaces ou changer la résine d'encapsulation pour diminuer l'influence des états de surface. Une autre solution serait de faire croître une coquille d'un matériau de plus grande bande interdite afin d'écarter les porteurs de la surface et ainsi gagner en rapidité.

En utilisant les mêmes étapes technologiques, on pourrait également réaliser des cellules solaires à base de NFs d'InGaN. Les avantages inhérents à la structure en NFs conduiraient potentiellement à des rendements très élevés.

Transport dans les nanofils uniques à hétérostructure axiale

Sommaire

6.1	Croissance et caractérisations des nanofils	140
6.1.1	Structure des échantillons	140
6.1.2	Photoluminescence	141
6.2	Etude du transport	143
6.2.1	Influence des conditions environnementales	145
6.2.2	Transport à basse température	146
6.3	Absorption dans les disques quantiques	149
6.3.1	Caractéristiques courant-tension sous illumination	150
6.3.2	Spectroscopie de photocourant	153
6.4	Conclusions	158

Dans ce chapitre, j'expose les propriétés de transport de NFs hétérostructurés.

Au préalable, je détaille les modalités de croissance des NFs et établis leurs caractéristiques par PL.

Dans un deuxième temps, j'étudie le transport électronique en fonction de l'environnement puis en fonction de la température. Je montre entre autres que la présence d'une hétérostructure au sein d'un NF peut changer drastiquement ses caractéristiques. De plus, j'indique qu'une maîtrise parfaite de la croissance est nécessaire et qu'un léger changement de conditions de croissance peut amener à l'apparition d'une croissance latérale de GaN. J'explique que, selon la présence ou non de cette coquille, les propriétés de transport changent.

Dans une troisième partie, je m'intéresse aux propriétés de photodétection de ces NFs hétérostructurés. Je montre comment la spectroscopie de photocourant, avec une sensibilité difficilement égalable, peut fournir des informations sur l'absorption des disques quantiques dans un NF. Cette technique permet ici de mettre en évidence un effet Stark quantique confiné dans les disques AlN/GaN, même si la précision en énergie est faible. En effet, la grande sensibilité de la réponse permet de travailler avec des excitations deux ordres de grandeur plus faibles qu'en PL.

Échantillon	MQD1	MQD2	SQD	n-i-n
Hauteur (μm)	0.8-1.2			
Diamètre (nm)	25-80			
Nombre de disques	20	20	1	0
Ép. des disques (nm)	4 ± 1	2 ± 1	2.5 ± 0.5	0
Ép. des barrières (nm)	2.5 ± 0.5	2.5 ± 0.5	3 ± 0.5	0
Ép. coquille AlN (nm)	5-10	5-10	0.5-1.2	0
Ép. coquille GaN (nm)	5-20	0	0	0
Dopage du GaN (cm^{-3})	$5 \cdot 10^{19}$	$5 \cdot 10^{19}$	$5 \cdot 10^{19}$	$5 \cdot 10^{19}$
Ép. zone n.i.d (nm)	0	0	25	25

Tableau 6.1 – Description des échantillons étudiés dans ce chapitre.

6.1 Croissance et caractérisations des nanofils

6.1.1 Structure des échantillons

Les différents NFs étudiés dans ce chapitre ont été crus par EJM assistée par plasma sur des substrats de Si(111). La croissance des NFs a été réalisée à Grenoble au CEA INAC par Rudeesun Songmuang pour les échantillons MQD1, MQD2, n-i-n. L'échantillon SQD a, quant à lui, été réalisé au LPN par Jean-Christophe Harmand. Si les échantillons ont été réalisés dans des bâtis différents, les conditions de croissance sont similaires pour tous les échantillons. L'épitaxie a été réalisée à haute température (autour de 790°C), ce qui conduit à une croissance tridimensionnelle spontanée et à la formation de NFs [247]. Les principaux paramètres des NFs étudiés sont présentés dans le tableau 6.1. La longueur des NFs est relativement homogène pour tous les échantillons et varie entre 0.8 et 1.2 μm , le diamètre lui varie de 25 à 80 nm.

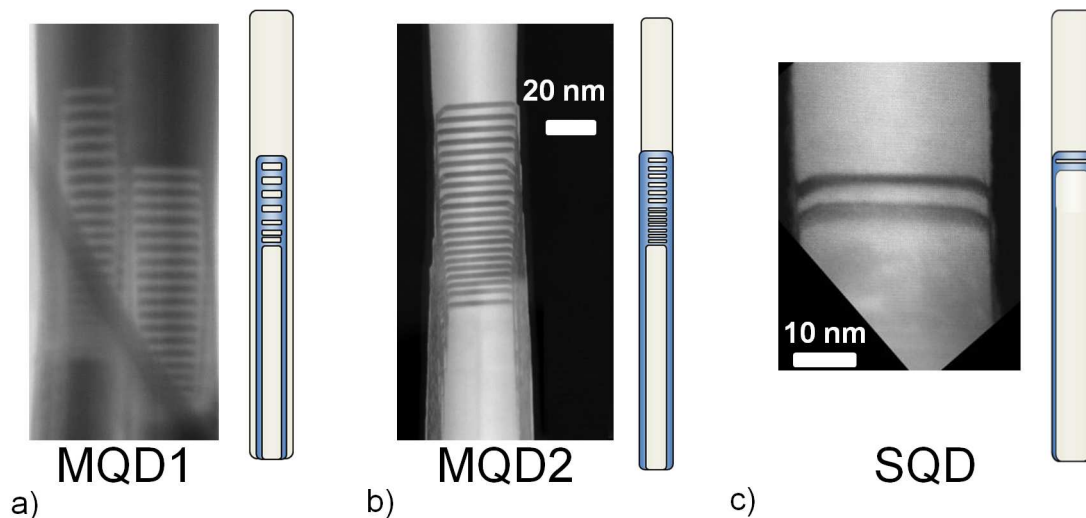


FIGURE 6.1 – Images TEM et schémas des échantillons hétérostructurés étudiés dans ce chapitre a) échantillon MQD1, b) échantillon MQD2 et c) échantillon SQD1.

Afin de pouvoir comprendre l'effet des hétérostructures axiales, un échantillon de référence n-i-n GaN a été réalisé contenant une région nominalement non dopée d'environ 25 nm au milieu du NF. Cet échantillon permet de distinguer les effets liés au NF de GaN et les effets induits par la présence d'une hétérostructure. Trois échantillons contenant des hétérostructures GaN/AlN ont été étudiés. L'échantillon SQD contient également une zone de GaN nominalement non dopée de 25 nm. Au centre de cette région, deux barrières d'AlN définissant un disque quantique unique ont été insérées. L'épaisseur des barrières est de l'ordre de 3 ± 0.5 nm et celle du disque d'environ 2.5 ± 0.5 nm. Les échantillons MQD1 et MQD2 contiennent 20 disques quantiques dopés Si AlN/GaN. L'épaisseur des barrières est de 2.5 ± 0.5 nm pour les deux échantillons et l'épaisseur des disques est de 4 ± 1 nm pour l'échantillon MQD1 et de 2 ± 1 nm pour l'échantillon MQD2. La figure 6.1 montre les images TEM des échantillons MQD1, MQD2 et SQD. Sur ces images, une coquille d'AlN est visible sur la partie basse du NF. Cette coquille vient de la croissance latérale de l'AlN lors de la croissance des barrières d'AlN [126].

L'épaisseur de la coquille d'AlN est proportionnelle au temps total de croissance de l'AlN et est de l'ordre de 5-10 nm pour les échantillons MQD1 et MQD2 et de l'ordre de 1-2 nm pour l'échantillon SQD. Sur la figure 6.1 a), on observe une coquille additionnelle de GaN qui recouvre la région des disques quantiques et la base des NFs. Cette coquille apparaît lors de la croissance du sommet GaN des NFs. Cependant, la formation de cette coquille est très dépendante des conditions de croissance et on ne l'observe pas sur l'échantillon MQD2 (figure 6.1 b)). Pour ce qui est de l'échantillon SQD, réalisé dans un bâti différent, l'analyse TEM révèle que la coquille GaN n'est présente que pour une fraction des NFs de cet échantillon (figure 6.1 c)).

6.1.2 Photoluminescence

Afin d'avoir une première caractérisation de ces NFs, des études de PL ont été menées pour accéder aux propriétés optiques des NFs.

La figure 6.2 a) montre les spectres de PL à température ambiante réalisés sur les ensembles n-i-n et sur les échantillons hétérostructurés MQD1 et MQD2. Pour les trois échantillons, on observe un pic principal centré à 3.41 eV dans tous les échantillons. Ce pic correspond à la luminescence du bord de bande du GaN à 300 K. Sur la partie basse énergie du spectre, un pic large est observé entre 2.75 eV et 2.9 eV pour l'échantillon MQD1 et autour de 3.19 eV pour l'échantillon MQD2. Ces pics sont attribués à la luminescence des disques quantiques. A cause de la largeur des disques et de l'effet Stark confiné, la luminescence des disques GaN/AlN peut être située en dessous de l'énergie de bande interdite. Cette luminescence sous le bord de bande a déjà été observée dans des NFs hétérostructurés [144]. La luminescence de ces disques présente un élargissement important. Cette spécificité trouve son origine dans la dispersion en épaisseur des disques, dans la variation de l'épaisseur de la coquille d'AlN

[155] et dans le dopage important des NFs. Le décalage observé entre l'émission des disques de l'échantillon MQD1 et MQD2 est attribuée à la différence d'épaisseur des disques dans ces deux échantillons. En effet, l'épaisseur des disques de l'échantillon MQD1 est d'environ 4 nm alors que pour l'échantillon MQD2, l'épaisseur est de l'ordre de 2 nm. Cette observation, ainsi qu'une étude par cathodoluminescence [155], permettent d'exclure l'attribution de ces pics à une bande bleue [52, 248] ou à des transitions donneurs-accepteurs [142].

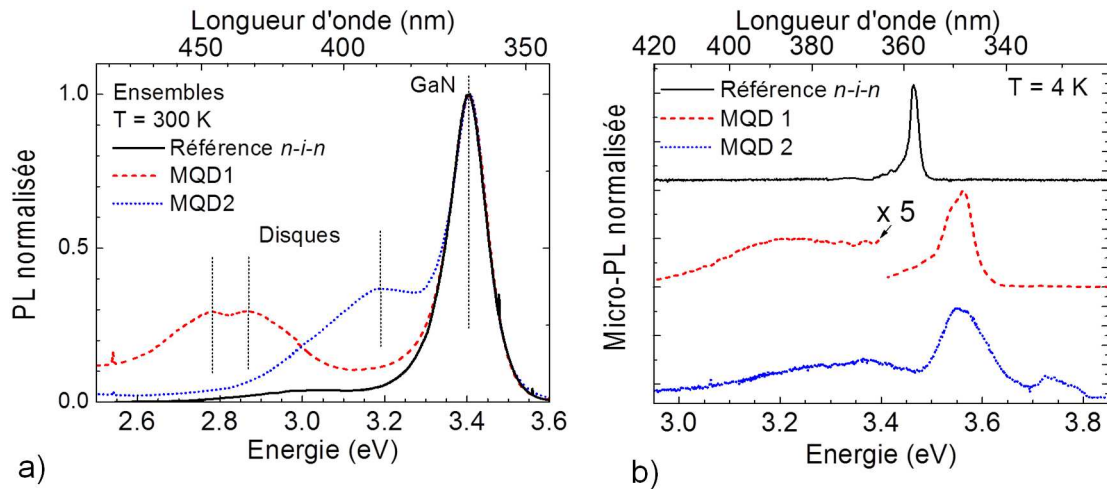


FIGURE 6.2 – a) Spectres de PL des ensembles de NFs des échantillons n-i-n, MQD1 et MQD2 à température ambiante. b) Spectres de PL de NFs uniques des échantillons n-i-n, MQD1 et MQD2 à 4 K.

Les NFs ont ensuite été étudiés par μ -PL après avoir été détachés de leur substrat par un bain ultrasonique et déposés en faible densité sur un substrat Si vierge. Des spectres typiques de μ -PL sont présentés sur la figure 6.2 b). Les NFs de l'échantillon de référence n-i-n montrent une luminescence centrée autour de 3.47 eV avec un élargissement de l'ordre de 25-35 meV. L'élargissement important de ce pic est lié à la concentration importante de dopants dans ces NFs. A la différence de l'échantillon de référence n-i-n, tous les NFs des échantillons MQD1 et MQD2 présentent une contribution dominante autour de 3.53-3.58 eV avec un élargissement moyen d'environ 60 meV. Un pic ou un épaulement est généralement observé à 3.47 eV. Les NFs de l'échantillon MQD1 présentent une contribution autour de 3.1-3.3 eV. Pour l'échantillon MQD2, des pics peuvent être observés sous le bord de bande vers 3.2-3.4 eV et au dessus du bord de bande vers 3.7-3.8 eV.

Dans les échantillons hétérostructurés, les spectres de μ -PL de NFs uniques diffèrent significativement de la PL des ensembles. Cela vient de la différence de la géométrie entre les deux expériences. Pour la PL des ensembles, la mesure est effectuée sur des NFs verticaux alors que, pour la μ -PL, les fils uniques sont couchés sur leur substrat. Dans le cas des ensembles, l'émission des disques au dessus du bord de bande peut être réabsorbée par le GaN du sommet du fil, ce qui n'est pas le cas dans les expériences sur fils uniques.

Le pic observé à 3.53-3.58 eV est attribué à la luminescence du GaN contraint par la coquille d'AlN. Cette interprétation est confirmée par une étude de cathodoluminescence [155] et par un modèle de contrainte dans les NFs cœur-coquille exposé dans le chapitre 2. La luminescence est en effet décalée vers le bleu par l'effet de la contrainte uniaxiale. Cette contrainte a également été révélée par des mesures Raman sur ces NFs uniques [119]. Ici aussi, cette luminescence n'est pas visible dans les spectres d'ensembles à cause de la réabsorption dans la partie supérieure non contrainte du NF. L'élargissement de ce pic est attribué au dopage et à l'inhomogénéité de la contrainte.

Le pic observé à 3.47 eV est attribué à la luminescence du GaN non contraint. Cependant, dans le cas des spectres de NFs uniques, ce pic est systématiquement d'intensité plus faible que celui à 3.53-3.58 eV. Cette différence d'intensité montre l'influence de la coquille qui réduit la recombinaison non radiative surfacique.

Les émissions dont l'énergie est inférieure à l'énergie de bande interdite sont attribuées aux disques larges. Les émissions de NFs de l'échantillon MQD1 (2.6-3.0 eV) sont de plus faibles énergies que celles de l'échantillon MQD2 (3.0-3.2 eV) puisque les disques de l'échantillon MQD1 (4 ± 1 nm) sont plus larges que ceux de l'échantillon MQD2 (2 ± 1 nm). La dispersion en épaisseur des disques dans l'échantillon MQD2 entre 1 et 3 nm permet d'observer la luminescence en dessous et au dessus de l'énergie de bande interdite du GaN. La luminescence observée au dessus de 3.58 eV dans l'échantillon MQD2 est liée à l'émission des disques fins (< 1.5 nm). En effet, la luminescence au dessus du bord de bande est visible pour des disques plus fins que 1.5 nm [144], ce qui est le cas uniquement dans l'échantillon MQD2. Encore une fois, cette émission n'est pas observée dans les spectres des ensembles, à cause de la réabsorption dans le sommet GaN des fils. Enfin, l'émission des pics intermédiaires (1.5-2 nm) n'est pas visible car elle est masquée par les contributions spectrales du bord de bande du GaN contraint et non contraint.

6.2 Etude du transport

Pour les études de transport, les NFs ont été dispersés sur des substrats Si/SiO₂ et contactés par lithographie électronique. Des contacts Ti(5 nm)/Al(25 nm)/Ti(15 nm)/Au(100 nm) ont été déposés afin de réaliser des contacts ohmiques. Toutes les étapes technologiques ont été réalisées par Andrés de Luna Bugallo et sont décrites en détail dans sa thèse [233].

Les figures 6.3 a), b) et c) montrent des images MEB d'un NF contacté par cette méthode. Sur la figure 6.3 c), on distingue la région des disques quantiques qui correspond au changement de diamètre du NF. Cela permet de s'assurer que la région d'intérêt n'est pas recouverte par la métallisation.

Les caractéristiques courant-tension ont été réalisées dans une station sous pointes Janis à l'aide d'une source de tension Keithley 2636. Ce dispositif expérimental permet d'étudier les caractéristiques I(V) en faisant varier les conditions expérimentales (température, pression,

illumination). Des exemples de caractéristiques $I(V)$ de NFs uniques des 4 échantillons sont présentés dans la figure 6.3 d). Ces caractéristiques ont été réalisées dans le noir, à 300 K et dans l'atmosphère ambiante.

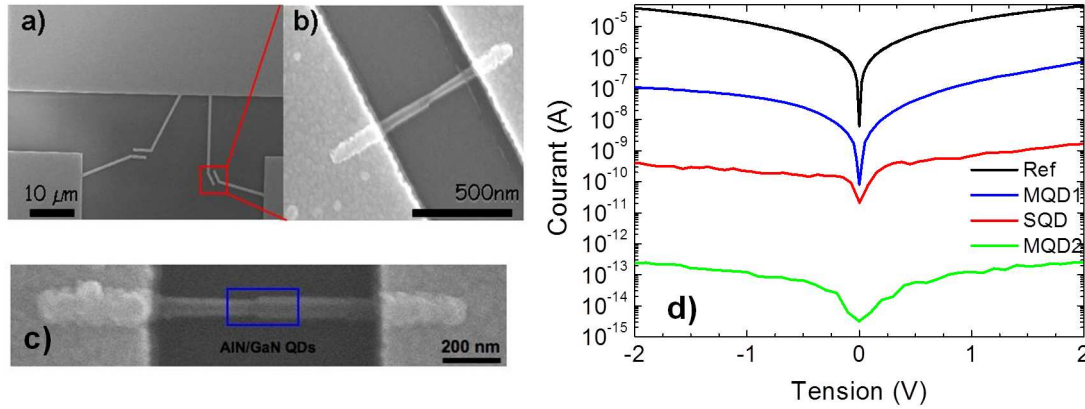


FIGURE 6.3 – a) Image MEB des contacts réalisés en lithographie électronique sur un NF de l'échantillon MQD2. b) Image MEB d'un NF contacté. c) Image MEB montrant la zone contenant l'hétérostructure. d) Caractéristiques courant-tension réalisées dans l'air à 300 K pour les 4 échantillons n-i-n, MQD1, MQD2 et SQD.

Les mesures $I(V)$ ont été réalisées sur environ 10 NFs de chaque échantillon, les valeurs de résistance données ci-dessous correspondent aux valeurs moyennes. Sur la figure 6.3 d), on observe que les échantillons contenant des disques quantiques présentent des caractéristiques $I(V)$ légèrement asymétriques en fonction du signe de la polarisation électrique. Pour les NFs de l'échantillon de référence n-i-n, la résistance à 0 V est relativement faible ($R_0 = 1 \pm 0.4 \cdot 10^5 \Omega$). A l'inverse, pour les échantillons contenant une hétérostructure, la résistance à 0 V est beaucoup plus élevée. Dans l'échantillon MQD1, $R_0 = 3 \pm 1 \cdot 10^7 \Omega$, dans l'échantillon MQD2, $R_0 = 4 \cdot 10^{11} - 5 \cdot 10^{12} \Omega$ enfin dans l'échantillon SQD, $R_0 = 2 \pm 1 \cdot 10^9$. Les résistances des NFs sont très différentes entre les 4 échantillons étudiés. Dans les NFs de l'échantillon MQD1, les hétérostructures ne bloquent que partiellement le courant à cause de la présence d'une coquille de GaN qui court-circuite l'hétérostructure. Dans les NFs des échantillons MQD2 et SQD, il n'y a pas de coquille de GaN et le courant est obligé de traverser les barrières d'AlN. Dans l'échantillon SQD, il n'y a que deux barrières d'AlN alors qu'il y en a 21 dans l'échantillon MQD2, ce qui explique pourquoi l'échantillon MQD2 est de loin le plus résistif. De plus, dans les échantillons SQD et MQD2, le contact électrique de la base du NF est déposé sur la coquille d'AlN. Cela augmente la résistance de contact et amplifie le caractère asymétrique des caractéristiques courant-tension. La forte variation des résistances à 0 V dans l'échantillon MQD2 est attribuée à (i) la variation de l'épaisseur de la coquille d'AlN entre différents NFs, ce qui modifie la résistance de contact et (ii) aux fluctuations d'épaisseur des barrières.

6.2.1 Influence des conditions environnementales

Afin d'étudier l'effet des conditions environnementales sur la conduction d'un NF, les caractéristiques $I(V)$ des 4 échantillons ont été mesurées dans le vide ($P < 10^{-4}$ mbar) et à pression ambiante.

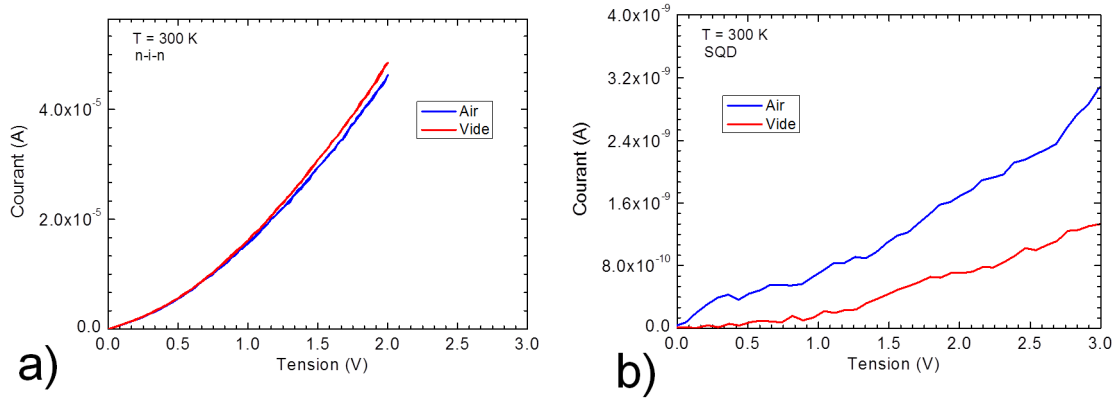


FIGURE 6.4 – a) Caractéristiques courant-tension à 300 K mesurées dans l'air (bleu) et dans le vide (rouge) pour un NF n-i-n. b) Idem pour un NF SQD.

Les figures 6.4 a) et b) montrent les courbes $I(V)$ dans l'air et dans le vide de NFs issus des échantillons n-i-n et SQD. On remarque deux comportements opposés pour ces échantillons. L'échantillon de référence n-i-n présente une conductivité légèrement plus grande dans le vide alors que les NFs de l'échantillon SQD ont une conductivité inférieure dans le vide.

Sur les figures 6.5 a) et b), on observe que pour les NFs de l'échantillon MQD1, le courant est supérieur dans le vide, par rapport à l'air, alors que pour les NFs de l'échantillon MQD2, c'est l'inverse.

On remarque que, si les NFs des échantillons n-i-n et MQD1 ont le même comportement, l'amplitude de la modification n'est pas la même. Le courant augmente de façon modérée dans le vide pour les NFs n-i-n alors qu'on voit une augmentation importante (d'un facteur 6.6 à 3 V) pour les NFs MQD1. Les NFs des échantillons SQD et MQD2, eux, montrent une diminution de courant avec le vide d'un facteur 2.4 à 3 V pour l'échantillon SQD et 1.3 à 3 V pour l'échantillon MQD2.

Les différentes dépendances des caractéristiques $I(V)$ avec les conditions de pression peuvent être interprétées en fonction de la structure du NF. Soci *et al.* ont montré que, dans les NFs de ZnO, la présence d'oxygène chargé négativement à la surface crée une zone de déplétion proche de la surface du NF [77]. Ces molécules sont désorbées dans le vide et la conductivité augmente. Des effets similaires de modulation de surface de déplétion par désorption sont attendus dans le GaN. Dans l'échantillon de référence, cet effet est relativement faible car la conduction a lieu à travers toute la section transversale du NF et l'effet de la surface latérale est faible. A l'inverse, comme illustré sur le schéma de la figure 6.5 a), dans l'échantillon MQD1, le courant passe par la coquille de GaN. Dans ce cas, l'effet de la

variation de la zone de déplétion a un impact plus important sur la conduction du NF. Dans le cas des échantillons SQD et MQD2, il n'y a pas de coquille de GaN. La conduction est limitée par le courant tunnel à travers la région des disques quantiques. Dans ce cas, la surface étant couverte par une coquille d'AlN, l'interaction entre le profil de bande et l'état de la surface est différente. La charge surfacique peut peut-être jouer le rôle d'une grille enrobante qui module la conduction dans les disques en fonction de la valeur de la charge surfacique.

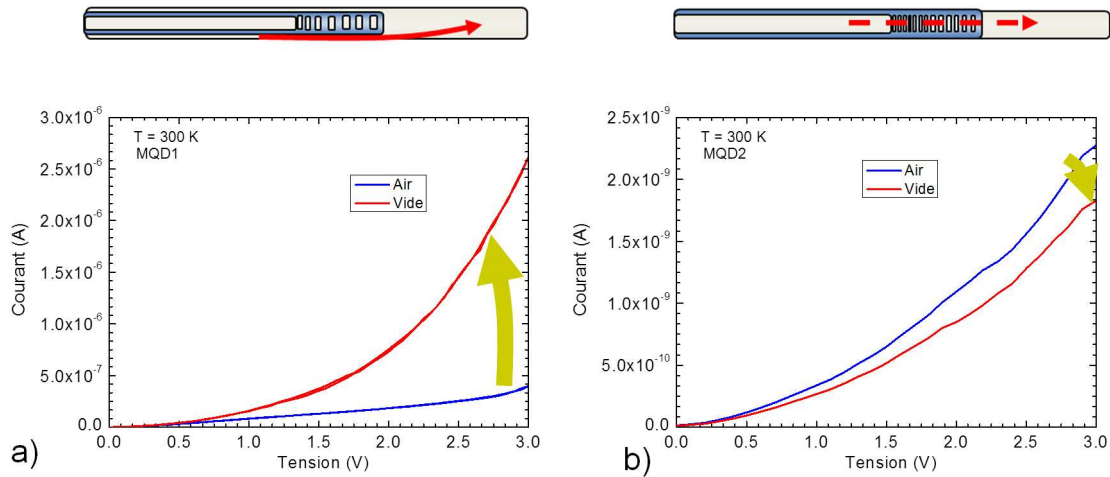


FIGURE 6.5 – a) Caractéristiques courant-tension à 300 K réalisées dans l'air (bleu) et dans le vide (rouge) pour un NF MQD1. b) Idem pour un NF MQD2.

La forte dépendance de la conductivité avec les conditions environnementales de ces échantillons suggère le possible recours des NFs hétérostructurés pour fabriquer des capteurs chimiques ou biologiques. Ainsi, l'interaction avec la surface pourrait moduler le courant électrique. On voit également que ces effets de surface peuvent être exaltés en utilisant des systèmes cœur-coquille en forçant une conduction proche de la surface du NF.

6.2.2 Transport à basse température

Dans la section précédente, j'ai montré que, pour les NFs des échantillons MQD2 et SQD, le transport se faisait à travers l'hétérostructure. Puisque les NFs présentent l'avantage de ne pas avoir de dislocation, ces échantillons permettent d'observer le transport cohérent dans des hétérostructures de nitrures. Cette étude est particulièrement intéressante car l'observation de transport cohérent dans les couches minces de nitrures d'éléments III est rendue très difficile par la présence de nombreux défauts [249, 250]. Cependant, le contrôle d'un transport cohérent dans les nitrures est important puisque c'est une étape fondamentale nécessaire à la réalisation des composants clés comme le laser à cascade quantique à base de nitrures [251, 252].

La figure 6.6 a) montre les caractéristiques courant-tension pour différentes températures pour un NF de l'échantillon MQD2. Une résistance différentielle négative (NDR pour *Nega-*

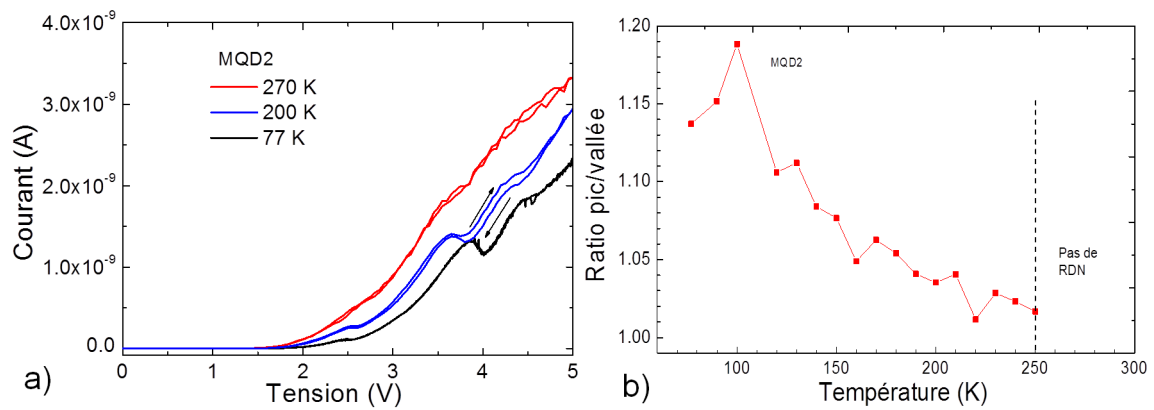


FIGURE 6.6 – a) Caractéristiques courant-tension à différentes températures pour un NF de l'échantillon MQD2. b) Evolution du ratio pic/vallée en fonction de la température pour un NF de l'échantillon MQD2.

tive Differential Resistance) est observée lorsque la température est inférieure à 250 K. Ce comportement est parfaitement reproductible, apparaît pour les rampes de tension positive et négative de l' $I(V)$ et est indépendant de la vitesse de balayage. Cela n'est généralement pas le cas pour les couches minces [249, 250]. Le ratio pic/vallée, qui quantifie l'importance de la NDR, varie de 1.1 à 1.75 en fonction des NFs étudiés. L'illumination à la lumière visible ou infrarouge ne modifie pas le pic et l'on n'observe pas d'hystérésis dans les mesures d' $I(V)$, preuve que le transport tunnel n'est pas assisté par des défauts dans les barrières. Le comportement rectifiant observé avant une augmentation marquée du courant après 2 V est attribué à la présence de deux barrières de potentiel dans la structure : la zone de déplétion induite par le champ interne dans la structure et la barrière Schottky du contact bas du NF recouvert par la coquille d'AlN.

La figure 6.6 b) montre la variation du ratio pic/vallée en fonction de la température. Lorsque la température augmente, le ratio pic/vallée diminue d'une valeur de 1.19 à $T = 100$ K pour atteindre 1 lorsque $T > 250$ K, ce qui signifie que la NDR disparaît. Après 250 K, on observe seulement une inflexion de la caractéristique courant-tension. On observe également que la position du pic varie avec la température de $V = 3.83$ V à $T = 77$ K à $V = 3.63$ V à $T = 200$ K. Lorsque la température augmente, le mécanisme de transport tunnel se retrouve en compétition avec d'autres mécanismes de transport comme le courant thermoïonique par-dessus les barrières d'AlN. De même, pour avoir un transport cohérent à travers des barrières, il est nécessaire que les électrons qui passent celles-ci gardent leur cohérence. Or, avec la température, des mécanismes déphasants comme l'interaction avec les phonons sont thermiquement activés. Leur longueur de cohérence est alors réduite et cela contribue à diminuer le ratio pic/vallée. Etant donné l'épaisseur des barrières et le nombre de disques dans la structure, il est peu probable que le courant tunnel ait lieu à travers l'ensemble de la structure. Plus probablement, le transport cohérent se fait à travers les deux

premières barrières après la zone de déplétion induite par le champ interne.

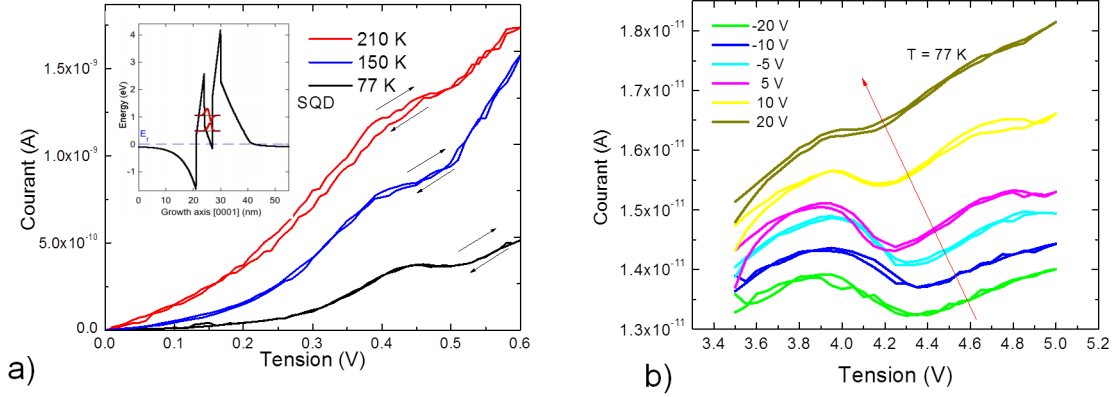


FIGURE 6.7 – a) Caractéristiques courant-tension à différentes températures pour un NF de l'échantillon SQD. b) Caractéristiques courant-tension pour différentes valeurs de tension de grille pour un NF de l'échantillon MQD2 à 77 K.

La figure 6.7 a) montre les caractéristiques courant-tension pour différentes températures pour un NF de l'échantillon SQD. La NDR à 77 K présente un ratio pic/vallée de 1.05. La NDR disparaît après 150 K, ce qui est plus bas que pour les NFs de l'échantillon MQD2. La NDR apparaît lorsque l'on polarise en direct l'hétérostructure, cependant, certains NFs présentent également un changement de pente en polarisation inverse. Il est à noter que l'on observe une NDR uniquement dans 25 % des NFs étudiés de cet échantillon. Cela s'explique par la présence d'une coquille GaN sur certains NFs qui court-circuite le transport quantique à travers le disque et masque la résistance différentielle négative.

L'observation d'une NDR reproductible dont le ratio pic/vallée diminue avec la température est une démonstration du transport tunnel résonnant dans une structure GaN/AlN. Dans la structure SQD, ce courant tunnel est attribué à l'effet tunnel à travers le premier état lié du disque, dont on estime qu'il est situé à 0.5 eV au dessus du niveau de Fermi à l'équilibre (simulation 1D du profil de bande).

La géométrie d'un NF unique contacté permet d'étudier l'influence de la tension de grille sur le transport cohérent [253]. Cette étude est originale puisqu'elle permet d'étudier l'influence du peuplement du disque sur le transport tunnel. Le rôle de la grille est joué par le substrat Si. La figure 6.7 b) montre les caractéristiques $I(V)$ pour différentes tensions de grille pour un NF de l'échantillon MQD2 à 77 K. Tout d'abord, comme un transistor à canal n, on observe que l'application d'une tension positive augmente le courant dans le NF. Puisque l'épaisseur de SiO_2 est importante (de l'ordre de 300 nm), la capacité entre le NF et la grille est faible. On doit donc appliquer une tension de grille élevée pour pouvoir observer des changements nets. On peut d'ailleurs estimer cette capacité [254] :

$$\frac{C}{L} = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_r}{\cosh^{-1}(t/R)}$$

où L est la longueur du NF ($1 \mu\text{m}$), t est l'épaisseur de la couche SiO_2 (300 nm), R est le rayon du NF (25 nm) et ε_r est l'indice effectif de la grille SiO_2 et de l'air entourant le fil (il vaut 2.25 dans le cas d'un NF hexagonal). On en déduit que la capacité de la grille est d'environ $C = 4 \cdot 10^{-17} \text{ F}$.

On remarque également sur la figure 6.7 b) que le pic se décale vers les basses tensions et que le ratio pic/vallée diminue lorsque la tension de grille augmente. En effet, lorsque l'on augmente la tension de grille, on peuple en électrons le disque, ce qui a pour effet d'augmenter les interactions électron-électron. La résonance diminue à cause de l'augmentation de ces interactions et se décale vers les basses énergies car la tension de grille réduit le potentiel dans la région hétérostructurée.

6.3 Absorption dans les disques quantiques

Si la spectroscopie d'absorption (ou de transmission) est largement utilisée dans les couches minces pour caractériser un semiconducteur [255, 256], l'étude de l'absorption des NFs se révèle très compliquée. En effet, si l'on souhaite mesurer la transmission des ensembles de NFs de GaN, le substrat est généralement du Si(111) qui présente l'inconvénient d'être opaque dans l'UV. Mesurer l'absorption des disques quantiques de l'échantillon MQD2 d'un NF unique s'avère plus complexe.

En supposant que l'on arrive à focaliser la lumière issue du monochromateur sur une zone de $10 \mu\text{m}$ de diamètre, alors, en prenant l'absorption du matériau massif, on peut estimer la variation du signal transmis induite par les disques quantiques. Cette variation est égale au rapport du signal absorbé dans les 20 disques quantiques de 2 nm de section de 50 nm sur le signal transmis dans la tache de focalisation de $10 \mu\text{m}$ de diamètre :

$$\Delta T = \frac{20 \times 2 \times 10^{-9} \text{ m} \times 50 \cdot 10^{-9} \text{ m} \times (1 - e^{10^7 \cdot 50 \cdot 10^{-9}})}{\pi(5 \cdot 10^{-6} \text{ m})^2} \approx 3 \cdot 10^{-6}$$

La variation de transmission induite par la présence des disques quantiques est de l'ordre de 3 ppm. L'observation directe de l'absorption des disques quantiques est donc extrêmement difficile à effectuer. La spectroscopie de photocourant d'un NF unique apporte une solution élégante pour mesurer l'absorption dans les disques quantiques. Grâce à cette technique, on peut sonder la densité d'états d'un NF unique.

La figure 6.8 présente le diagramme de la bande de valence et de la bande de conduction de l'échantillon MQD2. Ce schéma montre également le principe de ce photodétecteur où des paires électron/trou sont générées dans les disques et où, sous l'effet du champ appliqué associé au champ interne, ces paires sont dissociées et contribuent au photocourant.

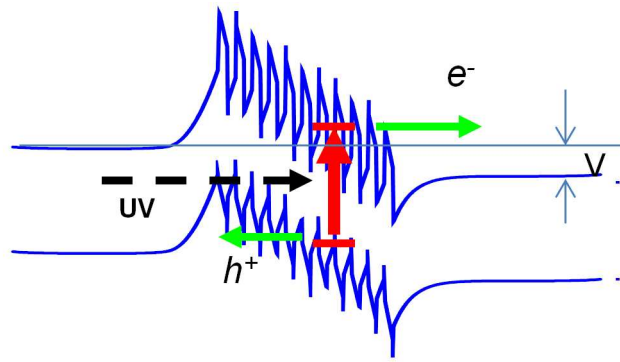


FIGURE 6.8 – Diagramme de bande illustrant le principe de photodétection de l'échantillon MQD2.

6.3.1 Caractéristiques courant-tension sous illumination

Afin d'avoir une première caractérisation de l'effet de la lumière sur la conduction des NFs, on étudie les caractéristiques courant-tension en fonction de l'illumination pour les différents échantillons.

La figure 6.9 montre la caractéristique $I(V)$ d'un NF de l'échantillon n-i-n dans le noir et sous illumination UV à 300 nm avec une puissance de 5 mW/cm^2 réalisée dans l'air à 300 K. Cet échantillon montre une faible dépendance à l'illumination et le ratio du photocourant sur le courant d'obscurité, I_{ph}/I_{dark} , est, à -1 V, de 0.05. En effet, les porteurs photogénérés ne contribuent que faiblement au courant total. Comme on l'a vu dans le chapitre 5, ce rapport dépend du dopage et du diamètre du NF dans un NF sans hétérostructure.

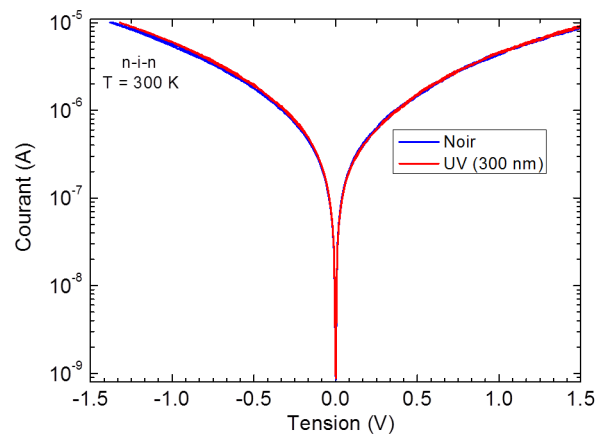


FIGURE 6.9 – Caractéristiques courant-tension dans le noir (bleu) et sous illumination ($\lambda = 300 \text{ nm}$, rouge) pour un NF de l'échantillon n-i-n à 300 K.

Les figures 6.10 a) et b) montrent les caractéristiques $I(V)$ de NFs des échantillons MQD1 et MQD2, respectivement. Le ratio de photoconduction est ici de 2 pour l'échantillon MQD1 et peut atteindre 500 pour l'échantillon MQD2. Dans le NF de l'échantillon MQD1, le photocourant est du même ordre de grandeur que le courant d'obscurité. Cela est lié à la conduction

particulière dans cet échantillon. En effet, ici, le courant passe à proximité de la surface et les mécanismes de modulation de la ZCE sont exaltés.

Dans les NFs de l'échantillon MQD2, le photocourant est plus de deux ordres de grandeur plus grand que le courant d'obscurité, ce qui illustre bien l'efficacité des barrières pour bloquer les électrons. En assimilant la surface du NF exposée à la lumière à la surface active du dispositif, on peut déduire la réponse des NFs. Pour les NFs de référence (n-i-n), la réponse est de $R_{n-i-n} = 8 \cdot 10^4 - 8 \cdot 10^5$ A/W, pour l'échantillon MQD1, la réponse est de $R_{MQD1} = 1 \cdot 10^4 - 6 \cdot 10^4$ A/W et de $R_{MQD2} = 1 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$ A/W pour l'échantillon MQD2. Enfin, on peut noter qu'aucun des échantillons ne présente de réponse à une illumination de 500 nm.

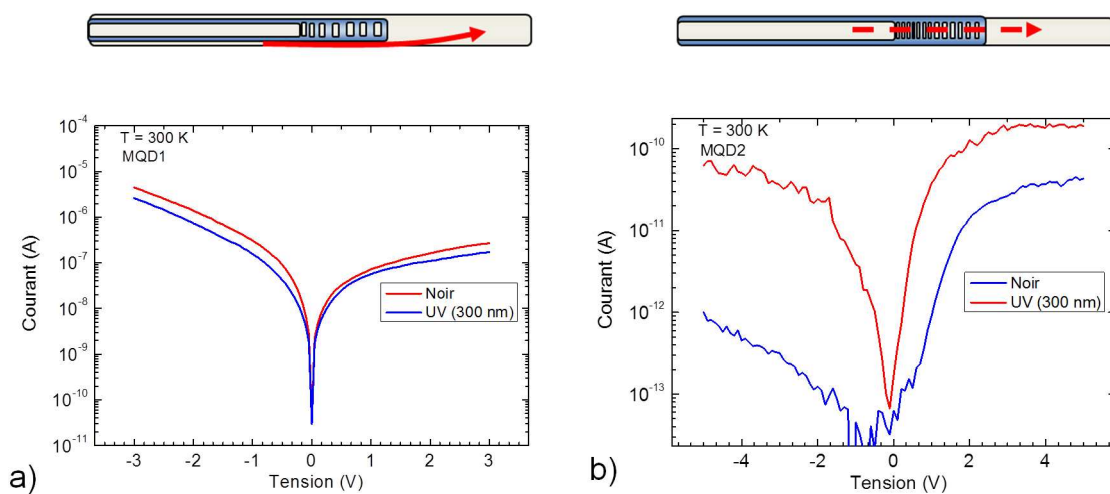


FIGURE 6.10 – a) Caractéristiques courant-tension dans le noir (bleu) et sous illumination ($\lambda = 300$ nm, rouge) pour un NF de l'échantillon MQD1 à 300 K. b) Idem pour un NF de l'échantillon MQD2.

La figure 6.11 a) montre la réponse temporelle d'un NF de l'échantillon MQD2 pour un passage du noir vers l'illumination (300 nm) et inversement. En effectuant un ajustement de la décroissance par une fonction de deux exponentielles, on trouve deux constantes de temps caractéristiques $\tau_1 = 100$ ms et $\tau_2 = 13$ s. On voit donc ici que le détecteur a des constantes de temps relativement longues. La figure 6.11 b) montre la réponse fréquentielle du détecteur. Pour obtenir cette caractéristique, on hache mécaniquement le faisceau lumineux incident (300 nm) et on détecte le photocourant à l'aide d'une détection synchrone. Pour avoir la caractéristique fréquentielle, on fait varier la fréquence du hacheur et on note la valeur du photocourant. On trouve alors une caractéristique d'un filtre du premier ordre avec une fréquence de coupure de l'ordre de 10 Hz. Les 3 échantillons présentent à peu près la même fréquence de coupure. On en déduit que les détecteurs à NFs sont intrinsèquement lents à cause des phénomènes liés à la surface.

Bien que seule une mesure du bruit dans le NF permette d'accéder à la détectivité, on peut tout de même avoir un ordre de grandeur en estimant le bruit dans les NFs étudiés. Dans

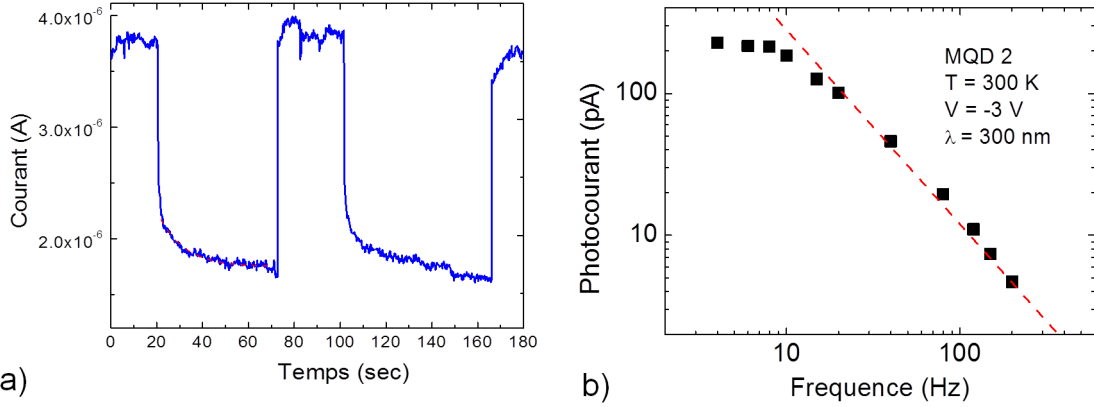


FIGURE 6.11 – a) Réponse temporelle d'un NF de l'échantillon MQD2 à un passage du noir vers l'illumination et inversement. b) Réponse fréquentielle du même NF.

ces échantillons photoconducteurs, les bruits prédominants sont le bruit en $1/f$ et le bruit de génération-recombinaison. Dans le chapitre 5, j'ai montré une condition pour connaître le bruit prédominant dans un photodétecteur :

$$f_l g < \frac{\alpha I_d}{4qN}$$

On peut donc estimer ce produit gain \times fréquence limite pour les trois échantillons. Pour N , je considère qu'il y a 10^{18} cm^{-3} porteurs libres dans les NFs qui ont un diamètre de 50 nm et une longueur de $1 \mu\text{m}$, on a alors, à -1 V :

$$\begin{aligned} f_l g(\text{n-i-n}) &= 6 \cdot 10^7 \text{ Hz} \\ f_l g(\text{MQD1}) &= 2 \cdot 10^6 \text{ Hz} \\ f_l g(\text{MQD2}) &= 2 \text{ Hz} \end{aligned}$$

Pour le NF MQD2, il est clair que, même pour un gain de 1 (ce qui n'est pas le cas), le bruit en $1/f$ n'est pas limitant. Pour les NFs des échantillons n-i-n et MQD1, il faut d'abord calculer le gain de ces photodétecteurs. Le gain est proportionnel à la réponse du détecteur. Cependant, ici, pour avoir le gain réel dans le NF, il faut prendre en compte le fait que seule une partie des photons est absorbée dans le NF :

$$g = R \frac{h\nu}{q\eta} = R \frac{h\nu}{q(1 - e^{-\frac{D}{L_{abs}}})}$$

où L_{abs} , est la longueur caractéristique de l'absorption. En prenant la longueur d'absorption du GaN massif à $\lambda = 350 \text{ nm}$ égale à 10^{-6} m , on a :

$$\begin{aligned} g(\text{n-i-n}) &\approx 6 \cdot 10^6 - 3 \cdot 10^7 \\ g(\text{MQD1}) &\approx 8 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^6 \\ g(\text{MQD2}) &\approx 8 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^5 \end{aligned}$$

On en déduit les fréquence limites :

$$\begin{aligned}
f_l(n-i-n) &\approx 10 \text{ Hz} \\
f_l(\text{MQD1}) &\approx 3 \text{ Hz} \\
f_l(\text{MQD2}) &\approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ Hz}
\end{aligned}$$

Les NFs fonctionnant autour de 10 Hz ne seront donc pas affectés principalement par le bruit en $1/f$ mais par le bruit de génération-recombinaison. On peut en déduire la détectivité des NFs étudiés, un facteur 2 est ajouté pour le détecteur n-i-n car le bruit en $1/f$ est proche de celui de génération-recombinaison :

$$\begin{aligned}
D^*(n-i-n) &\approx \frac{R}{2\sqrt{4qg\frac{l_d}{A}}} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ Jones} \\
D^*(\text{MQD1}) &\approx \frac{R}{\sqrt{4qg\frac{l_d}{A}}} \approx 3 \cdot 10^9 \text{ Jones} \\
D^*(\text{MQD2}) &\approx \frac{R}{\sqrt{4qg\frac{l_d}{A}}} \approx 4 \cdot 10^{11} \text{ Jones.}
\end{aligned}$$

On retrouve bien le résultat que l'on avait formulé précédemment de façon intuitive. C'est le détecteur MQD2 qui a la meilleure détectivité. Cependant, elle est encore deux ordres de grandeur plus petite que les photodétecteurs à l'état de l'art en couches minces. Cela s'explique en partie par la faible absorption du fil couché. Si on corrige la détectivité par le rendement d'absorption $\eta = 1 - \exp(-D/l_{abs})$, on trouve une détectivité (artificielle) de l'ordre de 10^{13} Jones, proche de l'état de l'art. Cette détectivité pourrait être atteinte (en théorie) en changeant la géométrie : soit en recourant à un fil perpendiculaire au substrat, soit en recourant à une source intégrée sur le substrat dirigée dans l'axe du NF.

Pour conclure cette discussion sur la détectivité, j'aimerais insister sur le fait que j'ai essayé d'estimer la détectivité en cherchant des ordres de grandeur mais que la détectivité réelle doit être déterminée à partir de la mesure du bruit.

6.3.2 Spectroscopie de photocourant

Si les caractéristiques $I(V)$ permettent de déterminer la réponse des NFs à une excitation, on ne peut mettre directement en évidence une contribution des disques quantiques au photocourant. Une étude du photocourant résolu spectralement permet de distinguer les différentes contributions au courant. Comme dans le chapitre 5, les spectres de photocourant ont été réalisés avec une source Xe UV-visible couplée à un monochromateur Jobin Yvon Triax 180. La résolution spectrale du système dans cette étude est de 40 meV. De plus, les conditions d'illumination sont identiques pour tous les NFs étudiés. Les spectres de photocourant ont ensuite été normalisés par la réponse spectrale du système lampe Xe + monochromateur.

Comparaison entre les échantillons

La figure 6.12 a) montre le spectre de photocourant réalisé à -3 V d'un NF de l'échantillon n-i-n à 300 K. La réponse spectrale reproduit le spectre d'absorption du GaN massif. On

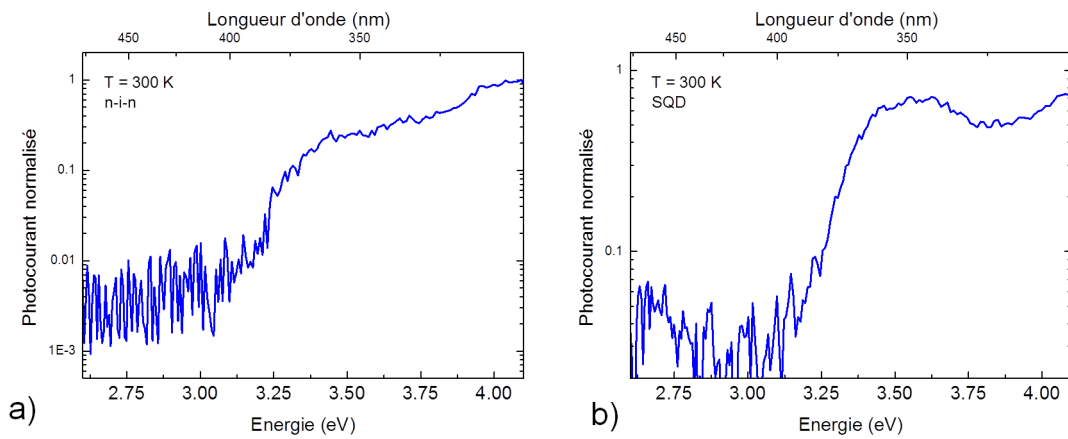


FIGURE 6.12 – a) Spectre de photocourant à -3 V d'un NF de l'échantillon n-i-n à 300 K. b) Idem pour un NF de l'échantillon SQD.

remarque cependant que le photocourant apparaît sous l'énergie de bande interdite vers 3.25 eV. Cette contribution peut être attribuée à la contribution des dopants Si au photocourant (queue d'Urbach) ou alors à l'effet Franz-Keldysh à cause de la courbure de bande latérale [159]. Cependant, on n'observe pas de photocourant associé à la bande bleue ou à la bande jaune.

La figure 6.12 b) (respectivement 6.13 a)) montre le spectre de photocourant réalisé à -3 V pour un NF de l'échantillon SQD (respectivement MQD1) à 300 K. Les spectres de ces deux échantillons montrent un comportement similaire à l'échantillon de référence. L'échantillon SQD ne montre pas de contribution du disque au photocourant. En fait, il est probable que la contribution d'un seul disque soit noyée dans le bruit, on remarque de même que cet échantillon n'a pas montré de signal de disques en PL (spectre non reproduit).

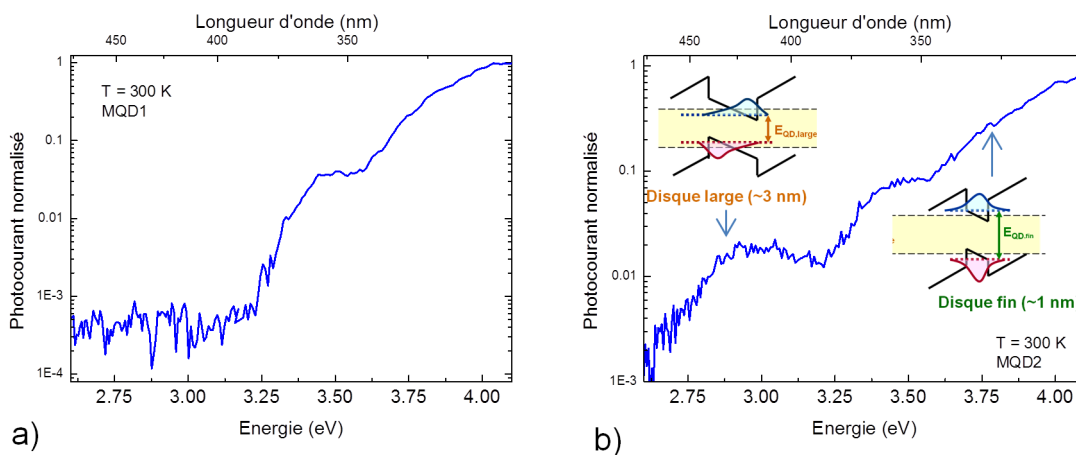


FIGURE 6.13 – a) Spectre de photocourant à -3 V d'un NF de l'échantillon MQD1 à 300 K. b) Idem pour un NF de l'échantillon MQD2.

Pour le spectre de l'échantillon MQD1, le photocourant commence à la même énergie

que l'échantillon de référence. Cependant, la forme spectrale au dessus de l'énergie de bande interdite est différente. Ce changement de forme spectrale peut être lié à la contribution de la partie de GaN contraint. A cause de la présence de la coquille de GaN autour des disques, la contribution des disques quantiques est masquée par le photocourant lié au GaN et ne peut être identifiée. De plus, les disques de cet échantillon sont très larges (4 nm). Les niveaux des électrons et des trous dans ces disques sont donc très profonds et il est difficile d'extraire les porteurs photogénérés.

La figure 6.13 b) montre le spectre de photocourant réalisé à -3 V pour un NF de l'échantillon MQD2 à 300 K. Le spectre de photocourant est notablement différent des spectres précédents. Il montre une contribution sous l'énergie de bande interdite. Le signal de photocourant commence vers 2.6-2.8 eV, passe par un maximum et augmente de nouveau à l'approche de l'énergie de bande interdite du GaN.

La partie basse énergie du spectre de photocourant est attribuée à l'absorption entre les niveaux fondamentaux hh1-e1 dans les disques larges comme illustré sur la figure 6.13 b). La contribution des disques est large spectralement car on ne peut pas résoudre les contributions des niveaux légèrement plus énergétiques dans le disque, tels que les transitions hh2-e1 et lh1-e1.

Cette attribution est confirmée par les spectres de μ -PL et des études menées en cathodoluminescence [155]. Cependant, la forme spectrale du photocourant sous le bord de bande peut interpeller. En effet, puisque le confinement quantique dans la largeur du disque est négligeable, on ne s'attend pas à une densité d'états dans les disques de type 0D mais plutôt de type 2D. Ainsi, on ne s'attend pas à une résonance pour l'absorption à l'énergie des disques mais plutôt à une marche d'escalier. Cette bosse observée provient sans doute de phénomènes de résonance optique à cause de la couche de silice et du substrat de Si [257].

La réponse du NF à 2.9 eV correspondant à la contribution des disques larges est estimée à 13 A/W (en supposant la surface active du détecteur égale à la surface de la région des disques quantiques). Cette valeur est faible comparée à la réponse à haute énergie ($2 \cdot 10^3$ A/W à 4.1 eV). Cela est imputé à la difficulté de l'extraction des porteurs dans les disques larges ainsi qu'à la force d'oscillateur réduite par l'effet Stark quantique confiné.

Influence des paramètres expérimentaux

Les NFs de l'échantillon MQD2 montrent clairement la contribution des disques quantiques au photocourant. J'ai cherché à faire varier les paramètres expérimentaux de manière à étudier le comportement du photocourant provenant des disques.

J'ai tout d'abord travaillé sur la dépendance du spectre de photocourant à la température afin de mettre en évidence que le photocourant lié aux disques était un processus activé thermiquement.

En effet, les paires électron/trou générées dans les disques quantiques doivent pouvoir s'en

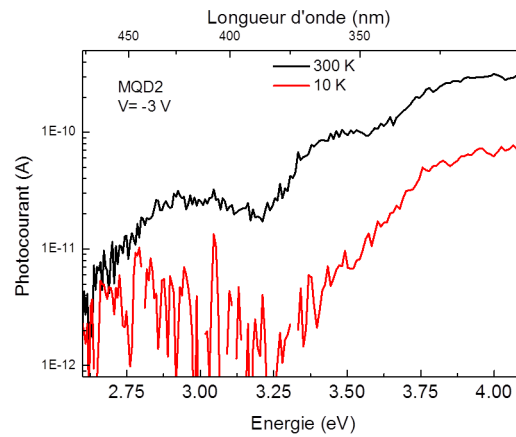


FIGURE 6.14 – Spectres de photocourant à -3 V d'un NF de l'échantillon MQD2 à 300 K (noir) et à 10 K (rouge).

échapper pour contribuer au photocourant. Ces paires ont principalement une alternative : soit elles s'échappent par-dessus les barrières par activation thermique, soit elles s'échappent par effet tunnel à travers la barrière.

L'hypothèse d'échappement thermique est confirmée par la comparaison entre les spectres de photocourant à différentes températures. La figure 6.14 montre les spectres de photocourant à 10 K et à 300 K d'un NF de l'échantillon MQD2. On note tout d'abord que l'amplitude du photocourant est diminuée d'un ordre de grandeur (à 3.25 eV) lorsque la température passe de 300 K à 10 K et que la forme spectrale change également. La contribution sous l'énergie de bande interdite est diminuée et est noyée dans le bruit à 10 K. Cette forte dépendance avec la température suggère que l'extraction des porteurs photogénérés dans les disques est un processus assisté thermiquement. On observe également que la différence entre les deux températures est moins marquée à haute énergie. Cela vient du fait qu'à haute énergie, il y a deux contributions : (i) l'absorption des photons dans le disque dont le photocourant correspondant diminue avec la température et (ii) le photocourant lié à l'absorption de photons dans les extrémités de GaN dopé n, dont le photocourant associé est moins sensible à la température.

La figure 6.15 a) montre les spectres de photocourant d'un même NF pour +3 V et -3 V. Pour une polarisation positive, le photocourant est plus faible que pour une polarisation négative. En particulier, la contribution sous l'énergie de bande interdite relative aux disques larges est réduite de plus d'un ordre de grandeur. Cette asymétrie est liée au profil de bande de la structure, comme on peut le voir sur la figure 6.15 b) qui montre une simulation unidimensionnelle dans l'approximation de la masse effective. On remarque que le champ interne dans la structure engendre une courbure de la bande de conduction dans la région des disques quantiques. Pour une polarisation négative, la polarisation externe contribue à courber davantage la bande de conduction, ce qui facilite l'extraction des porteurs par transport tunnel à travers la barrière. Dans le même temps, cette courbure de bande crée une

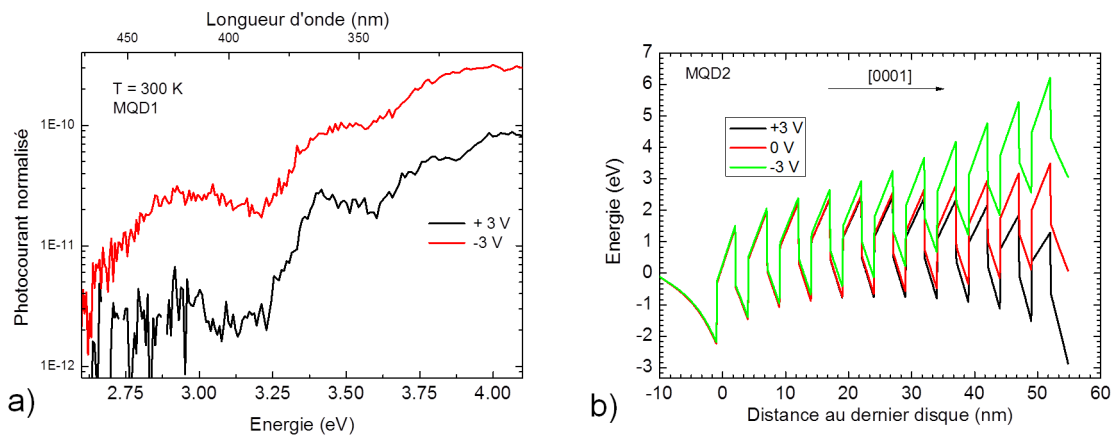


FIGURE 6.15 – a) Spectres de photocourant à -3 V (rouge) et +3 V (noir) pour un NF de l'échantillon MQD2 à 300 K. b) Simulations de la bande de conduction dans la région des disques quantiques pour trois polarisations différentes -3 V (vert), 0 V (rouge) et +3 V (noir).

barrière additionnelle qui réduit le courant d'obscurité comparé aux tensions positives. C'est cette asymétrie que l'on retrouve dans les caractéristiques $I(V)$ des NFs de cet échantillon. Pour une polarisation positive, la polarisation externe diminue l'effet de la courbure de la région hétérostructurée, réduisant ainsi l'efficacité d'extraction des porteurs photogénérés dans les disques quantiques. On constate également que le bruit augmente, ce qui est lié à l'augmentation du courant d'obscurité en polarisation directe.

La courbure de bande prévue par la simulation prédit un effet photovoltaïque à cause des paires électron/trou générées dans la zone de déplétion. Cela est confirmé expérimentalement puisque l'on observe un photocourant de court-circuit. Cela donne lieu à un courant de 0.2 pA, ce qui correspond à une réponse de 0.1 A/W lorsque l'on normalise par la surface du NF.

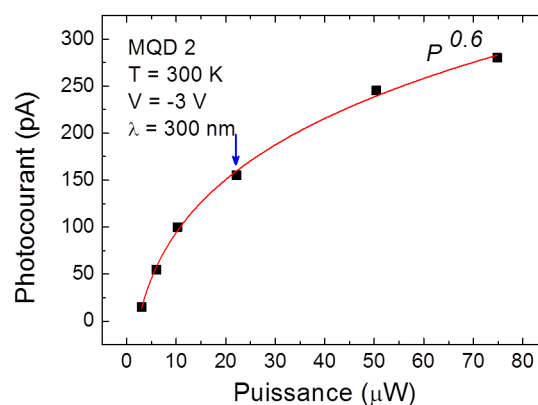


FIGURE 6.16 – a) Photocourant en fonction de la puissance d'excitation pour un NF de l'échantillon MQD2. La flèche montre la puissance d'excitation utilisée dans les expériences de spectroscopie de photocourant.

J'ai également réalisé une étude en fonction de la puissance d'excitation. La figure 6.16 montre la dépendance du photocourant à la puissance d'excitation. On remarque une dé-

pendance sous-linéaire du photocourant PC ($PC \propto P^{0.6}$) en fonction de l'excitation. Cette dépendance sous-linéaire est caractéristique des effets de modulation de ZCE observés également dans le ZnO [258]. Ce phénomène est le même que celui décrit dans le chapitre 5.

La figure 6.17 a) montre le diagramme de polarisation du photocourant pour deux longueurs d'onde d'excitation différentes (330 nm et 354 nm). On observe que l'absorption des photons incidents est favorisée lorsque la polarisation est parallèle à l'axe du NF, comme prévu par la théorie du contraste diélectrique [212]. On observe cependant un faible contraste de polarisation pour le photocourant puisqu'il est de 0.23 pour $\lambda = 330$ nm et de 0.12 pour $\lambda = 354$ nm. Ce faible contraste de polarisation peut se comprendre si l'on observe la figure 6.17 b). Cette figure, issue de la référence [259], montre les résultats de simulation de l'absorption d'un NF de CdTe déposé sur une couche de SiO₂. Cette simulation, bien que réalisée pour un matériau avec une permittivité diélectrique différente de celle du GaN, permet de comprendre de façon qualitative la dépendance de l'absorption en fonction de la polarisation. En effet, on remarque que le ratio de polarisation chute brutalement après $d/\lambda > 0.1$. Dans notre cas, le diamètre du NF est de l'ordre de 50 nm, ce qui signifie que l'on a déjà un ratio de polarisation faible. Cela peut également expliquer pourquoi le ratio de polarisation diminue lorsque la longueur d'onde passe de 330 nm à 354 nm. Malheureusement, il n'a pas été possible de mesurer la polarisation du photocourant des disques quantiques à cause du faible signal associé.

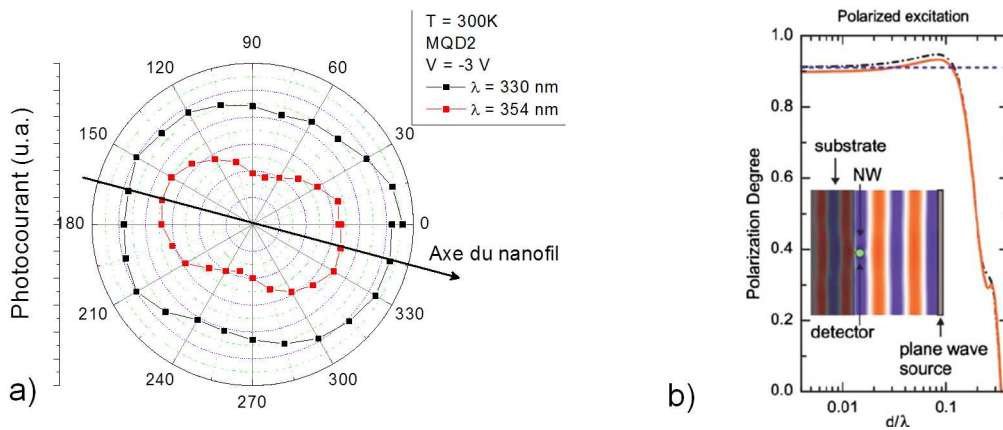


FIGURE 6.17 – a) Diagramme de polarisation du photocourant d'un NF de l'échantillon MQD2 pour deux longueurs d'onde d'excitation $\lambda = 330$ nm (noir) et $\lambda = 354$ nm (rouge). b) Simulations du ratio de polarisation de l'absorption dans un NF de CdTe, issues de la référence [259].

6.4 Conclusions

Dans ce chapitre, j'ai étudié le transport dans des NFs à hétérostructures axiales GaN/AlN.

J'ai montré que, lorsque la conduction est confinée dans la couche surfacique du NF, la réponse aux conditions environnementales est exaltée. S'il y a une coquille de GaN autour des disques quantiques, le courant passe majoritairement par la coquille et la conduction est donc très sensible à l'état de surface. Inversement, s'il n'y a pas de coquille de GaN, le courant passe à travers l'hétérostructure, ce qui réduit fortement la conductance. L'étude des caractéristiques courant-tension à basse température a permis de mettre en évidence le transport par effet tunnel résonnant reproductible à travers la zone des disques quantiques.

J'ai ensuite étudié, par spectroscopie de photocourant, la réponse de ces NFs à une excitation lumineuse. En absence de coquille GaN, le photocourant provenant des disques quantiques est observé. Une réponse de l'ordre de $2 \cdot 10^3$ A/W à 300 nm a été mesurée. De plus, j'ai trouvé que le courant d'obscurité est drastiquement réduit grâce à l'hétérostructure, ce qui améliore la détectivité de ces photodétecteurs.

La démonstration du transport tunnel résonnant dans les NFs hétérostructurés ainsi que l'observation de photocourant issu des disques quantiques ouvrent la voie à la réalisation de détecteurs intersousbandes à NFs. La structure en NFs pourrait aider à une meilleure absorption des photons et le mécanisme de diffusions multiples permettrait de relaxer partiellement les règles de sélection de l'absorption intersousbande.

Nanofils GaN/InGaN réalisés par EPVOM

Sommaire

7.1 Croissance et caractérisations	161
7.2 Photoluminescence	165
7.2.1 Photoluminescence de l'échantillon n-i-n	165
7.2.2 Photoluminescence de l'échantillon n-InGaN-n	167
7.2.3 Photoluminescence de l'échantillon n-InGaN-p	169
7.3 Spectroscopie de photocourant	170
7.3.1 Caractéristiques courant-tension	170
7.3.2 Spectroscopie de photocourant des échantillons n-i-n et n-InGaN-n	172
7.3.3 Réponse temporelle	172
7.3.4 Cartographie de photocourant	174
7.3.5 Spectroscopie de photocourant de l'échantillon n-InGaN-p	175
7.4 Electroluminescence	177
7.4.1 Electroluminescence à température ambiante	177
7.4.2 Nano-cathodoluminescence	178
7.4.3 Dépendance de l'électroluminescence au courant d'injection	179
7.4.4 Dépendance à la température	180
7.4.5 Modélisation	181
7.5 Conclusions	184

Ce chapitre concerne la réalisation et la caractérisation de photodétecteurs et de LEDs à base de NFs cœur-coquille GaN/InGaN. Je présente tout d'abord les propriétés de PL de trois échantillons réalisés par MOVPE. Dans une deuxième partie, je décris les propriétés de photocourant de ces trois échantillons. Enfin, un des échantillons dont la coquille externe est dopée p est étudié en électroluminescence. Un schéma électrique équivalent est ensuite proposé pour expliquer le comportement de l'électroluminescence en fonction du courant et de la température.

7.1 Croissance et caractérisations

La croissance des NFs étudiés dans ce chapitre est réalisée par EPVOM par l'équipe de Christophe Durand et Joël Eymery du CEA-INAC à Grenoble. La croissance des différents

échantillons étudiés est réalisée sur des substrats de saphir orientés suivant l'axe \vec{c} . Une couche mince de SiN_x (≈ 2 nm) est déposée *in situ* avant le début de la croissance [59]. Dans un premier temps, la croissance est réalisée à 1000°C avec le triméthylgallium et l'ammoniac comme précurseurs. Un ratio III/V élevé ainsi que l'addition de silane permettent de promouvoir la croissance verticale. Les NFs ainsi obtenus sont en relation d'épitaxie avec le saphir et présentent les plans *m* comme facettes latérales. Le silane induit un dopage n^+ .

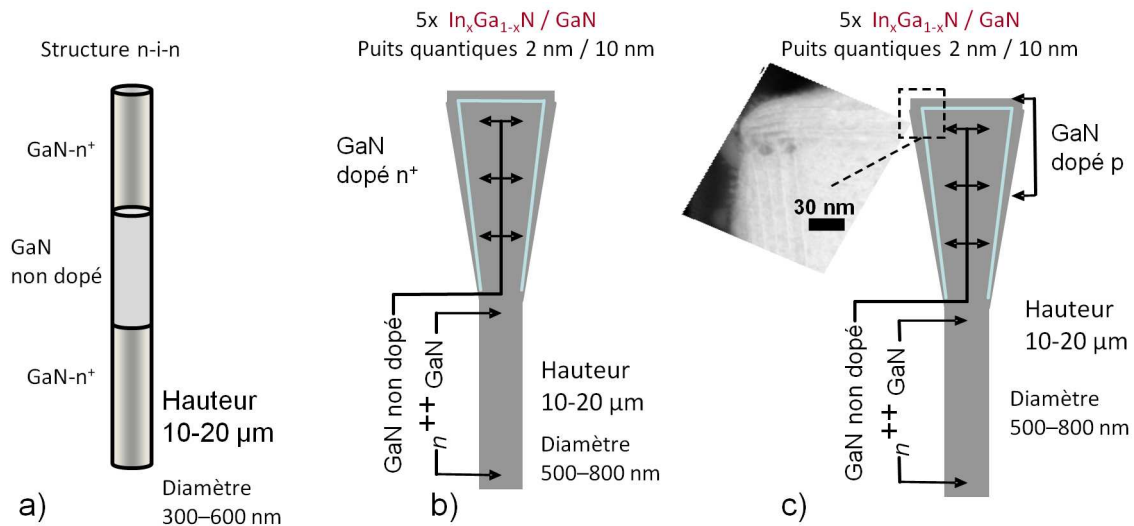


FIGURE 7.1 – Schémas des différents échantillons étudiés dans ce chapitre a) GaN n-i-n, b) n-InGaN-n et c) n-InGaN-p.

Pour tous les échantillons étudiés, le flux de silane est ensuite coupé après environ $20 \mu\text{m}$ de croissance verticale pour permettre la croissance d'une section de GaN nominale non dopée d'environ $10 \mu\text{m}$. Enfin, pour l'échantillon GaN n-i-n, le sommet du NF est crû avec du silane pour permettre le dopage n. Pour les échantillons avec une hétérostructure InGaN/GaN, une croissance latérale de 5 puits nominale non-dopés est réalisée sous azote à 400 mBar en utilisant les précurseurs triéthylgallium et triméthylindium. Si la croissance du cœur est réalisée à haute température (environ 1000°C), la température est réduite autour de 720 - 760°C pour faire croître les coquilles d'InGaN et est ensuite rapidement augmentée vers 830 - 870°C pour le dépôt des barrières de GaN avec le précurseur TEG. Cette température résulte d'un compromis entre la qualité cristalline des barrières de GaN et la désorption dans le puits d'InGaN. Pour l'échantillon n-InGaN-n, une dernière barrière GaN est réalisée avec une addition de silane pour doper n la dernière coquille. Pour l'échantillon n-InGaN-p, une coquille GaN dopée p est crûe à 920°C avec le précurseur biscyclopentadiénylmagnésium. Dans ce cas, une étape de recuit sous N_2 à 750°C pendant 20 minutes est nécessaire pour activer les dopants Mg [260].

Un schéma simplifié des différents échantillons est présenté sur la figure 7.1. On peut tout d'abord noter que, pour les échantillons avec des puits d'InGaN, la structure cœur-coquille est présente uniquement au sommet du NF. Ainsi, on peut facilement accéder au cœur GaN

Échantillon	n-i-n	n-InGaN-n	n-InGaN-p
Hauteur (μm)	10-20		
Diamètre (μm)	0.5-1		
Nombre de puits radiaux	0	5	5
Ép. des puits (nm)	0	1 ± 0.2	1 ± 0.2
Concentration d'In dans les puits	0	$16 \pm 4 \%$	$16 \pm 4 \%$
Ép. des barrières (nm)	0	10 ± 2	8 ± 2
Ép. zone n.i.d (μm)	10	10	10

Tableau 7.1 – Description des échantillons étudiés dans ce chapitre.

dopé n du NF par la base du NF. De plus, la figure 7.1 c) montre que la croissance de l'hétérostructure radiale s'accompagne d'une croissance d'une hétérostructure axiale. L'image TEM de la figure 7.1 c) met en effet en évidence la présence de puits axiaux dans les NFs de l'échantillon n-InGaN-p. Une telle structure axiale est également attendue dans l'échantillon n-InGaN-n puisque les conditions de croissance des deux échantillons sont proches. Les différents paramètres estimés par mesures TEM, EDX et par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS pour *secondary ion mass spectrometry*) sont listés dans le tableau 7.1.

La figure 7.2 montre des images MEB pour les trois types d'échantillons étudiés. La figure 7.2 a) montre une image MEB de NFs n-i-n où l'on ne distingue pas de différence structurale entre les régions dopées et non dopées. A l'inverse, sur les images MEB des échantillons n-InGaN-n et n-InGaN-p (figure 7.2 a) et b)), on peut nettement distinguer une différence de morphologie entre la base du NF de GaN dopé n et le sommet. En effet, la structure cœur-coquille InGaN/GaN est présente uniquement au sommet du NF. On remarque également une zone de transition entre le sommet et la base, où l'on observe des défauts à la surface qui s'apparentent à des grains. Sur ces images, on note également la présence de deux types de NFs : des NFs de longueur comprise entre 15 et 20 μm et des NFs de moins de 2 μm . C'est la première catégorie que j'ai étudiée dans ce chapitre.

Afin de mieux caractériser la structure cœur-coquille des NFs n-InGaN-n et n-InGaN-p, des mesures par STEM haute résolution ont été effectuées. Si les NFs réalisés par EJM ne nécessitent pas de préparation pour la caractérisation TEM grâce à leur faible diamètre, ce n'est pas le cas des NFs MOVPE étudiés ici. De même que pour les échantillons en couches minces, il est nécessaire d'amincir l'échantillon pour l'observer en TEM. Cependant, l'amincissement n'est pas possible par polissage. Ces échantillons ont donc été amincis par un faisceau d'ions focalisé (FIB pour *Focused Ion Beam*) à l'aide d'un micromanipulateur. Ils sont ensuite caractérisés par STEM à Grenoble par Catherine Bougerol. Avec cette technique, il est possible d'observer des sections perpendiculaires ou parallèles à l'axe de croissance. Les images TEM de la figure 7.3 a) et b) montrent la section transverse d'un NF de l'échantillon n-InGaN-n. La géométrie cœur-coquille est observée avec une croissance de l'hétérostructure suivant les plans m. Ces images montrent un contraste entre le puits d'InGaN (en clair) et la barrière de

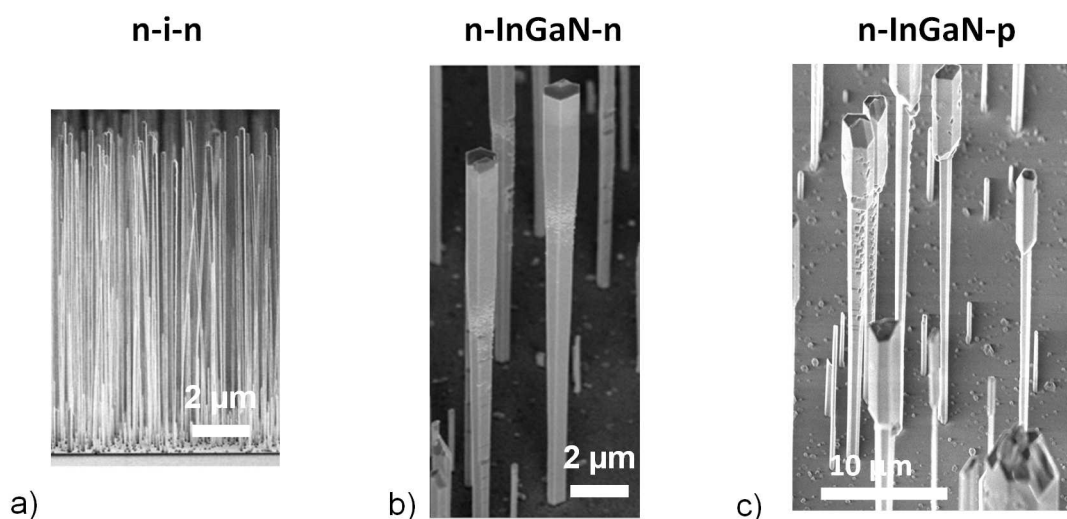


FIGURE 7.2 – Images MEB avec une vue à 45° des ensembles des trois types d'échantillons étudiés dans ce chapitre a) n-i-n, b) n-InGaN-n et c) n-InGaN-p.

GaN (en foncé). Ce contraste permet d'estimer l'épaisseur des puits (1.0 nm) et des barrières (7.5 nm) avec une incertitude d'environ 0.2 nm.

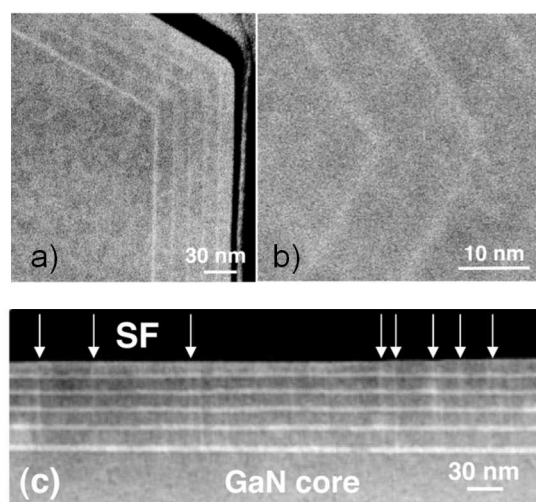


FIGURE 7.3 – a) Image STEM d'une section transverse d'un NF de l'échantillon n-InGaN-n. b) Zoom de l'image a). c) Image STEM d'une section parallèle à la direction de croissance d'un NF d'un échantillon n-InGaN-n avec des puits plus larges.

La figure 7.3 c) montre une image TEM d'une section parallèle à l'axe de croissance d'un NF d'un échantillon n-InGaN-n avec des puits plus larges. On observe ici encore une structure cœur-coquille bien définie mais également des fautes d'empilement qui traversent les puits quantiques.

7.2 Photoluminescence

7.2.1 Photoluminescence de l'échantillon n-i-n

J'ai tout d'abord étudié ces NFs par μ -PL à basse température afin de caractériser leurs propriétés optiques. De même que dans le cas de l'étude des NFs cœur-coquille GaN/AlGaIn du chapitre 2, la longueur des NFs permet de réaliser des cartographies de PL le long du NF.

La figure 7.4 a) montre les spectres de PL en fonction de la position le long du NF. Les spectres montrent une variation d'intensité mais également une variation de l'énergie associée au maximum d'intensité de PL. On observe tout d'abord que l'énergie diminue et ensuite augmente lorsque la tache d'excitation se déplace de la base vers le sommet du NF. Cette variation d'énergie du pic de luminescence est attribuée à la variation du dopage n dans le NF [261]. En effet, lorsque l'on dope beaucoup un semiconducteur, on peut remplir les états électroniques proches de la bande de conduction. Cet effet a pour conséquence de décaler l'énergie de transition vers les hautes énergies. Cependant, lorsque l'on augmente le nombre de porteurs libres, on augmente également les effets de self-énergie. Cela a pour conséquence une diminution de l'énergie de transition : c'est la renormalisation de l'énergie de bande interdite. Cependant, dans le GaN dopé n, l'effet de remplissage des bandes est prédominant pour des dopages supérieurs à $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ alors que l'effet de renormalisation de l'énergie de bande interdite est dominant pour des dopages inférieurs à cette valeur [262, 261].

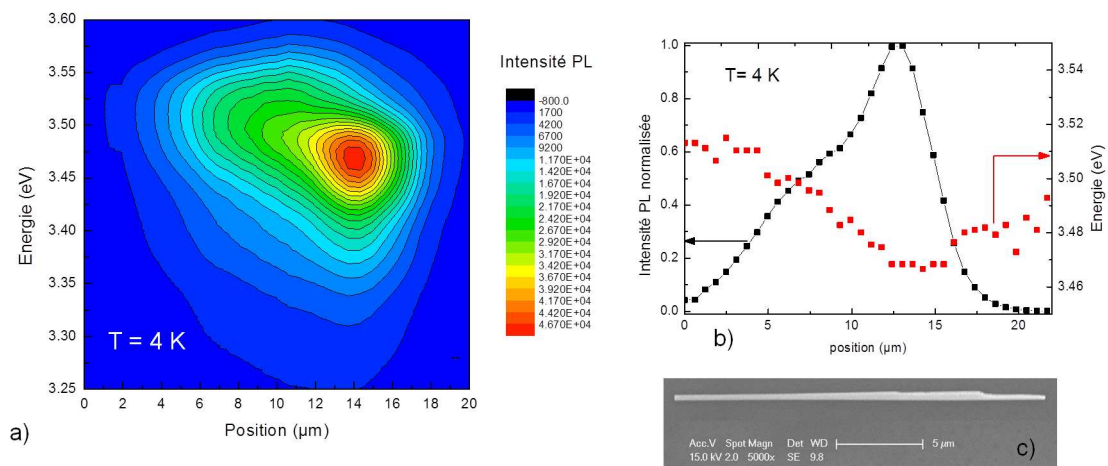


FIGURE 7.4 – a) Spectres de PL en fonction de la position le long d'un fil de l'échantillon n-i-n réalisés à 4 K. b) Variation de l'intensité de PL (noir) et de l'énergie associée au maximum d'intensité de PL (rouge) en fonction de la position le long du NF. c) Image MEB du NF étudié en μ -PL.

La figure 7.4 b) montre la variation de l'énergie de PL ainsi que l'intensité de PL en fonction de la position le long du NF. A la base du NF, on observe une luminescence peu intense et une énergie de PL centrée autour de 3.52 eV. Lorsque le laser d'excitation se déplace

le long du fil, on observe le décalage de la transition vers les basses énergies jusqu'à 3.47 eV, ce qui correspond à la luminescence de l'exciton lié à un donneur, $D^{\circ}X_A$. Ici, l'énergie de PL ne nous permet pas de donner une estimation du dopage. En effet, cette raie liée au donneur est également observée dans des NFs avec des concentrations de $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [263]. On peut simplement constater qu'il y a effectivement une diminution du niveau de dopage. Lorsque le laser se déplace vers le sommet du NF, on observe un décalage de l'énergie de transition vers les hautes énergies jusqu'à environ 3.485 eV, signe que la région du sommet est de nouveau fortement dopée, de l'ordre de $0.8-1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Il est à noter que l'intensité de PL augmente lorsque l'énergie du maximum de PL diminue. Cependant, on remarque également que le diamètre du NF varie de la même façon et qu'on ne peut pas exclure un simple effet de volume.

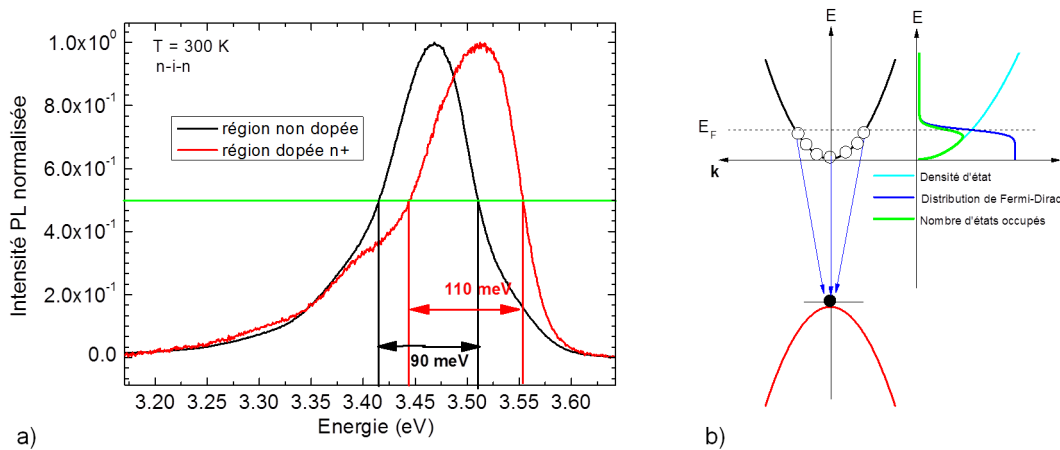


FIGURE 7.5 – Spectres normalisés de PL pour les positions $x = 3 \mu\text{m}$ (rouge) et $x = 14 \mu\text{m}$ (noir) réalisés à 4 K. b) Schéma du diagramme de bande dans le cas du GaN très fortement dopé et densité d'états correspondante.

La figure 7.5 a) montre les spectres de PL à $x = 3 \mu\text{m}$ (région dopée n^+) et $x = 14 \mu\text{m}$ (région nominalement non dopée). On note que l'élargissement augmente avec le dopage. On observe également que le spectre a une allure plus asymétrique lorsque la concentration de donneurs augmente. Cet effet est attribué à la recombinaison indirecte dans l'espace des \vec{k} entre des électrons libres jusqu'au niveau de Fermi et des trous localisés dans la bande de valence [261]. L'élargissement du pic à 3.52 eV est d'environ 120 meV, ce qui permet d'estimer le dopage à environ $1 - 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [261].

La figure 7.5 b) illustre le mécanisme proposé par De-Sheng *et al.* pour rendre compte du décalage vers le bleu de la transition interbande avec l'augmentation du dopage dans le cas de semiconducteurs dégénérés [264]. La concentration de porteurs libres en bande de conduction est proportionnelle à la densité d'états (qui croît comme $\sqrt{E - E_C}$ où E_C est le bas de la bande de conduction) multipliée par la distribution de Fermi-Dirac. A basse température, le

maximum du nombre d'états occupés par des électrons libres est donc proche du niveau de Fermi. Cependant, ces porteurs ont un vecteur d'onde non nul et ne peuvent pas se recombiner directement avec un trou de la bande de valence car il faut conserver le vecteur d'onde \vec{k} . Pour relaxer la règle de sélection en \vec{k} , De-Shen *et al.* attribuent la luminescence à des électrons recombinant avec des trous localisés sur des défauts dans la bande de valence. Ce mécanisme permet également de rendre compte de l'élargissement à basse énergie de la PL qui augmente avec le niveau de dopage.

7.2.2 Photoluminescence de l'échantillon n-InGaN-n

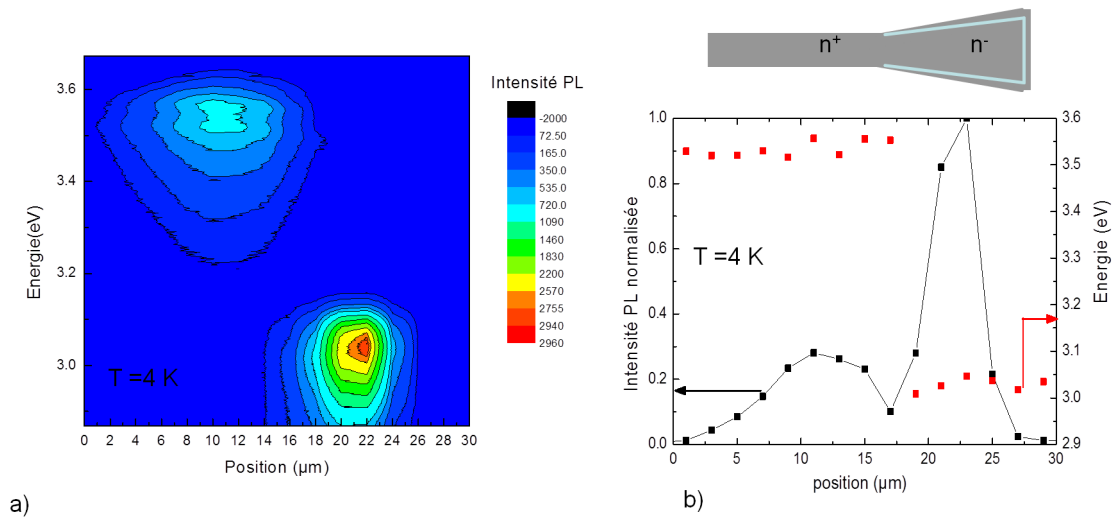


FIGURE 7.6 – a) Spectres de PL en fonction de la position le long d'un fil de l'échantillon n-InGaN-n réalisés à 4 K. b) Variation de l'intensité de PL et de l'énergie associée au maximum d'intensité de PL en fonction de la position le long du NF de l'échantillon n-InGaN-n.

De même que pour l'échantillon précédent, j'ai réalisé la cartographie de la PL le long d'un NF de l'échantillon n-InGaN-n à 4 K. Sur la figure 7.6 a), on observe un changement de forme spectrale lorsque le laser se déplace de la base vers le sommet du fil recouvert par la structure cœur-coquille. Sur la base du fil, on observe le maximum de luminescence centré autour de 3.52 eV confirmant le fort dopage de la base du NF. Quand la tache d'excitation passe dans la partie recouverte par la coquille, le maximum de luminescence se décale vers les basses énergies autour, de 3.05 eV. Pour la partie contenant l'InGaN, on n'observe pas de décalage énergétique avec la position le long du système cœur-coquille. Il faut également noter que dans toute la partie cœur-coquille, on observe une contribution à 3.469 eV liée au GaN. Cela confirme bien que la structure cœur-coquille croît avec un cœur dont le dopage est inférieur à la base du NF. Cependant, l'intensité du signal lié au GaN est environ 50 fois plus faible, ce qui est imputable à : (i) la diffusion des porteurs photogénérés dans les puits d'InGaN, (ii) la réabsorption des photons dans les puits et (iii) au meilleur recouvrement des fonctions d'onde de trous et d'électrons dans les puits.

Cela suggère que la partie non-dopée de GaN est entièrement couverte par la structure cœur-coquille ou que, du moins, la zone découverte est de taille inférieure à la tache d'excitation.

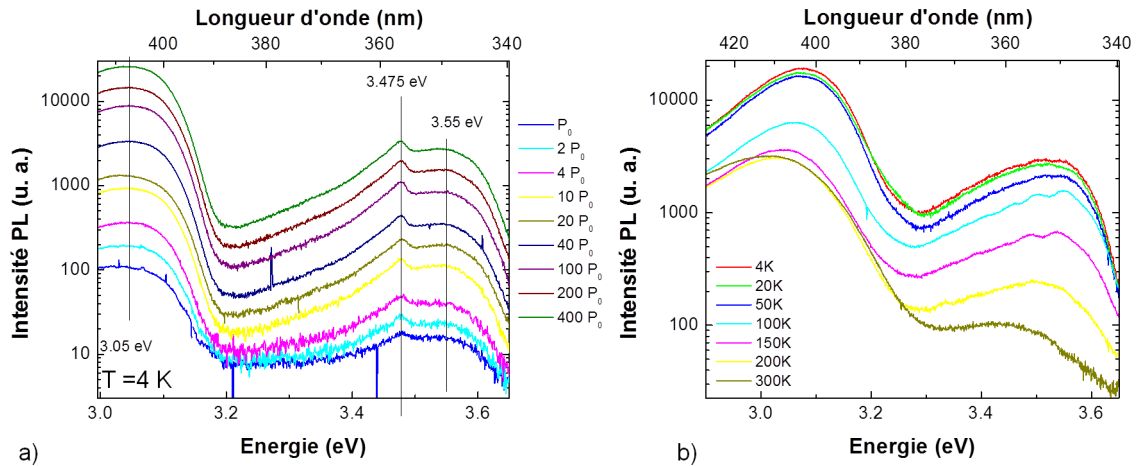


FIGURE 7.7 – a) Spectres de PL sur un NF de l'échantillon n-InGaN-n réalisés à 4 K avec des puissances d'excitation différentes ($P_0 = 50 \mu W$). b) Spectres de PL en fonction de la température.

Sur la figure 7.7 a), on observe l'évolution du spectre de PL dans la région du système cœur-coquille en fonction de la puissance d'excitation. Les contributions liées à l'InGaN et au GaN évoluent de la même façon avec la puissance. Elles montrent toutes les deux une évolution linéaire avec la puissance et on n'observe aucun décalage énergétique. Cette dépendance est celle attendue d'une structure quantique sans champ interne, ce qui est le cas ici puisque les puits sont réalisés suivant les plans m du fil.

La figure 7.7 b) montre la dépendance de PL d'un NF unique en fonction de la température. On observe que la partie InGaN présente une meilleure stabilité en température que la partie GaN. En définissant l'IQE comme le rapport des intensités de PL à 300 K et à 4 K, on obtient une IQE de 16 % pour l'InGaN et de 3 % pour le GaN. Le décalage vers le rouge des deux contributions avec l'augmentation de la température est attribué au décalage de l'énergie de bande interdite qui suit la loi de Varshni.

J'ai ensuite étudié la polarisation optique des différentes contributions spectrales. La figure 7.8 a) montre l'évolution de PL en fonction de l'angle de l'analyseur. On remarque que l'InGaN et le GaN ont la même dépendance en polarisation. Les photons émis avec une polarisation perpendiculaire à l'axe du NF sont privilégiés. Dans ces fils avec un diamètre grand devant la longueur d'onde, le mode optique est bien confiné dans le fil, l'effet du contraste diélectrique est donc négligeable. A l'inverse, on retrouve les règles de sélection du cristal massif pour le GaN et pour l'InGaN qui favorisent l'émission de photons polarisés perpendiculairement à l'axe \vec{z} . Lorsque l'on trace le diagramme de polarisation des deux contributions (figure 7.8

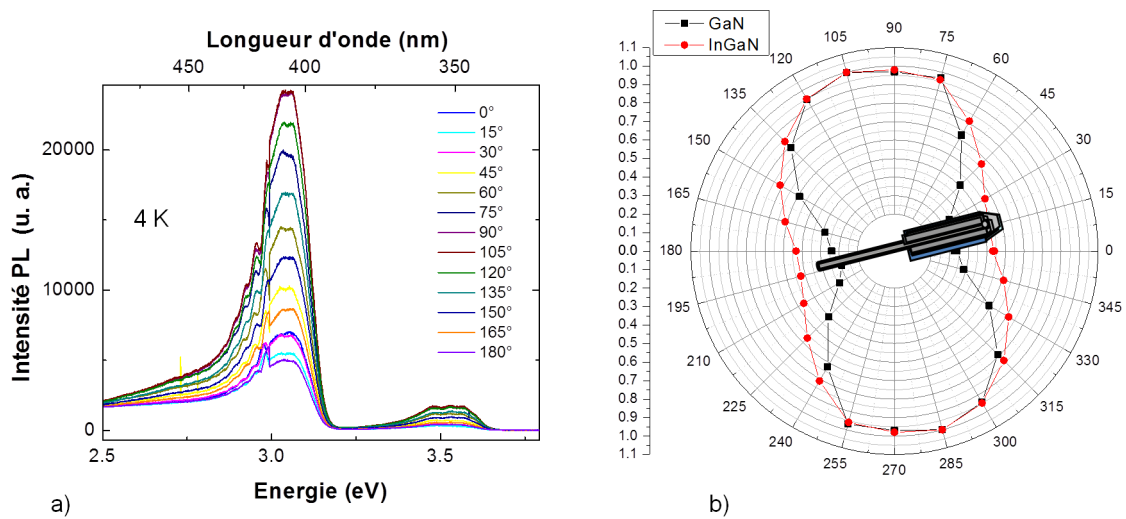


FIGURE 7.8 – a) Spectres de PL sur un NF de l'échantillon n-InGaN-n réalisés à 4 K pour différentes polarisations de l'émission (puissance d'excitation $50 \mu\text{W}$). b) Diagramme de polarisation correspondant aux spectres de a), en rouge le signal intégré du pic d'InGaN et en noir le signal intégré du pic du GaN.

b)), on observe que le GaN est plus polarisé que l'InGaN. Le GaN a un ratio de polarisation de 0.52 alors que celui de l'InGaN ne s'élève qu'à 0.32. Cette différence trouve son origine dans la compétition de plusieurs phénomènes. En effet, l'InGaN étant sous forme de puits fins dans cette structure, il y a des effets de confinement et de contrainte qui peuvent influencer l'énergie et la symétrie des différentes bandes de valence. De plus, les décalages induits par le champ cristallin et par le couplage spin-orbite étant différents entre l'InN et le GaN (mais de même signe), le ratio de polarisation peut également être différent pour les deux contributions. Enfin, on peut noter que la polarisation de l'émission de ces fils est favorable à l'extraction de la lumière dans la perspective de LEDs à base d'ensembles de NFs, comme évoqué dans le chapitre 2.

7.2.3 Photoluminescence de l'échantillon n-InGaN-p

Pour l'échantillon n-InGaN-p, j'ai réalisé une étude de la PL en fonction de la position le long d'un NF. Le spectre variant très rapidement le long du NF, j'ai préféré représenter sur la figure 7.9 a) six spectres représentatifs des différentes régions du NF. Comme pour les NFs des échantillons n-i-n et n-InGaN-n, on observe ici que la base du NF (spectre de la position 1) présente uniquement une contribution proche du bord de bande du GaN. Cette contribution est centrée autour de 3.51 eV, signe que la base du NF est dopée n^+ . Les spectres des positions 2 et 3 montrent toujours une contribution relative à la base de GaN mais on observe également l'apparition d'une forêt de raies fines entre 2.8 eV et 3.2 eV. Ces pics sont corrélés à l'apparition de grains à la surface du NF (figure 7.9 b)). On peut supposer que ce sont des grains riches en In qui se forment à la surface du NF. Lorsque l'on se déplace vers le

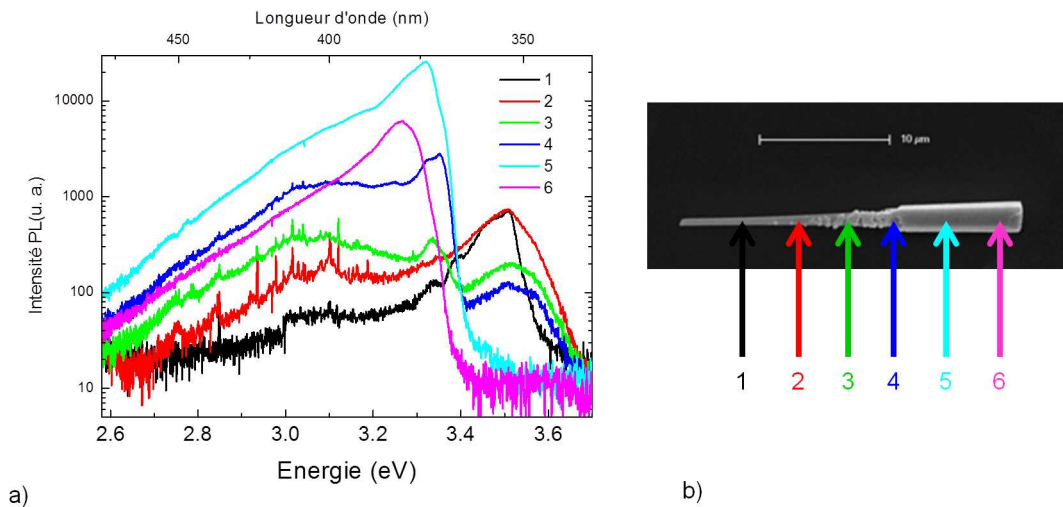


FIGURE 7.9 – a) Spectres de PL en fonction de la position le long d'un fil de l'échantillon n-InGaN-p réalisés à 4 K. b) Image MEB du NF étudié en μ -PL.

sommet du NF (spectres des positions 5 et 6), on observe que le pic prédominant est centré autour de 3.25-3.3 eV et correspond à l'émission du GaN dopé Mg [265, 52]. On observe une luminescence en dessous de 3.2 eV qui correspond à la luminescence des puits quantiques d'InGaN.

7.3 Spectroscopie de photocourant

7.3.1 Caractéristiques courant-tension

Pour les études de photocourant des NFs, ces derniers ont été contactés par lithographie électronique. Néanmoins, le grand diamètre de ces NFs empêche la réalisation de contacts continus par la technique standard, c'est-à-dire déposés sur le substrat Si/SiO₂. Pour assurer la continuité du contact, une étape de planarisation est nécessaire avant la réalisation de la lithographie électronique. Le NF est tout d'abord enterré dans la résine HSQ recuite et transformée. Puis, par une étape de gravure sèche, les NFs sont découverts de manière à ce qu'ils affleurent à la surface de la résine HSQ transformée. Après la lithographie électronique, des contacts Ti(5 nm)/Al(25 nm)/Ti(15 nm)/Au(100 nm) ont été déposés par évaporation afin de réaliser des contacts ohmiques. Pour l'échantillon n-InGaN-p, afin d'avoir les meilleurs contacts possibles, il est nécessaire d'effectuer deux étapes de lithographie électronique pour réaliser les deux types de contact. Le contact de la base du NF est métallisé comme les précédents échantillons avec Ti(5 nm)/Al(25 nm)/Ti(15 nm)/Au(100 nm). Pour le contact de la coquille p, la métallisation est réalisée avec Ni(15 nm)/Au(100 nm). Toutes les étapes technologiques ont été réalisées par Andrés de Luna Bugallo et sont décrites en détail dans sa thèse [233].

Les caractéristiques courant-tension de NFs typiques des trois échantillons, n-i-n, n-

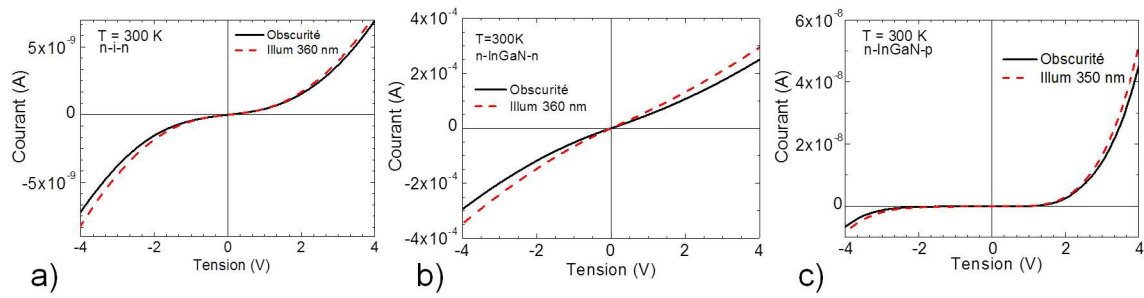


FIGURE 7.10 – a) Caractéristiques courant-tension d'un NF unique de l'échantillon n-i-n réalisées dans l'air à 300 K dans l'obscurité (noir) et sous illumination (pointillés rouges). b) Idem pour l'échantillon n-InGaN-n. c) Idem pour l'échantillon n-InGaN-p.

InGaN-n et n-InGaN-p sont présentées sur la figure 7.10. Comme attendu, on observe que les caractéristiques courant-tension des échantillons n-i-n et n-InGaN-n présentent des caractéristiques symétriques puisque leur structure l'est. On remarque cependant que le niveau de courant varie de plus de 4 ordres de grandeur. En effet, pour une tension de polarisation de 4 V dans le noir, le niveau de courant est de 5 nA dans la structure n-i-n alors que pour la même polarisation, il est de 200 μ A dans la structure cœur-coquille n-InGaN-n. Puisque les extrémités GaN sont fortement dopées n^+ et que les contacts sont réalisés de la même manière, ce changement de comportement n'est pas attribué aux résistances de contact. En fait, comme je l'ai mis en évidence avec les études de PL, la partie nominale non dopée s'étend sur une zone de l'ordre de 5 μ m dans le cas des NFs n-i-n. À l'inverse, on n'observe pas de PL liée à la partie non dopée dans la partie non couverte par la région cœur-coquille de l'échantillon n-InGaN-n. On en déduit que la partie non dopée est située sous la région de l'hétérostructure. Dans ce cas, ce n'est plus la longueur de la section non dopée qui importe mais le rayon (de l'ordre de 300 nm) car le courant circule dans la direction radiale à travers la structure cœur-coquille. La section de haute résistivité est donc plus large dans le cas de l'échantillon n-i-n que dans le cas de l'échantillon n-InGaN-n. Par conséquent, on observe un niveau de courant plus important dans le cas de l'échantillon n-InGaN-n que dans l'échantillon n-i-n.

Pour la structure n-InGaN-p (figure 7.10 c)), on observe une caractéristique asymétrique typique des jonctions p-i-n. Cependant, on note un courant en inverse relativement important de l'ordre de 6 nA à -4 V. Ce courant peut être lié à la présence de défauts dans la bande interdite [238, 156, 266]. Une autre hypothèse est peut-être que la coquille p touche directement la base du NF dopée n^+ . Dans ce cas, il peut y avoir un courant tunnel interbande entre la coquille p et la base GaN dopée n^+ .

Lorsque l'on illumine les NFs à une longueur d'onde comprise entre 350 et 360 nm, on observe pour les trois échantillons une augmentation notable du courant. L'échantillon n-InGaN-n montre la meilleure réponse à l'illumination et le plus fort ratio photocourant sur courant d'obscurité. Pour ces raisons, les caractéristiques de photodétection détaillées ont été

mesurées sur ce dernier.

7.3.2 Spectroscopie de photocourant des échantillons n-i-n et n-InGaN-n

Les spectres de photocourant d'un NF de l'échantillon n-i-n et de l'échantillon n-InGaN-n sont présentés sur la figure 7.11 a). Ces spectres ont été réalisés à 300 K dans l'air et sous une polarisation de 1 V. Les spectres sont normalisés par la réponse du système optique. Pour l'échantillon n-i-n, on observe que le photocourant commence autour de 3.2 eV, ce qui correspond à la contribution des défauts proches du bord de bande du GaN (queue d'Urbach). Pour l'échantillon n-InGaN-n, le comportement est différent. En effet, si les deux échantillons présentent la même forme spectrale pour la contribution au dessus de la bande interdite du GaN, on remarque que le NF de l'échantillon n-InGaN-n présente une contribution importante au photocourant sous l'énergie de bande interdite du GaN. Le spectre de photocourant commence à 2.5 eV pour cet échantillon.

La figure 7.11 b) montre le profil de bande le long de la ligne indiquée sur le schéma du NF. La base dopée n^+ correspond aux 300 premiers nanomètres, ensuite c'est le système cœur-coquille qui est décrit car c'est le trajet que suit le courant. En effet, le courant parcourt la base GaN dopée n^+ et traverse ensuite la zone constituée des puits quantiques InGaN avant de rejoindre la dernière coquille. Ce parcours est représenté sur le schéma du NF sur le schéma de la figure 7.11 b).

En comparant les spectres des échantillons n-i-n et n-InGaN-n et en tenant compte du profil de bande, on comprend que la contribution sous l'énergie de bande interdite provient de l'absorption de photons dans les puits radiaux d'InGaN. L'absorption commence donc dès 2.5 eV, ce qui est cohérent avec l'énergie de PL des puits quantiques InGaN observée dans cet échantillon. Sous l'énergie de bande interdite du GaN, on peut également supposer une contribution au photocourant des photons absorbés dans les puits axiaux. En revanche, l'élargissement du spectre de photocourant ne permet pas de dissocier les contributions des deux types de puits.

7.3.3 Réponse temporelle

Afin d'étudier la rapidité du photodétecteur n-InGaN-n, j'ai mesuré la réponse temporelle d'un NF à une excitation lumineuse. Sur la figure 7.12 a), on observe le passage de l'état d'obscurité à l'état sous illumination pour deux longueurs d'onde d'illumination différentes, 360 nm et 400 nm sous une polarisation de 5 V. Tout d'abord, comme le suggère le spectre de photocourant, la réponse est plus élevée pour l'illumination à 360 nm. En effet, dans ce cas, on génère à la fois des porteurs dans les puits d'InGaN et dans les barrières de GaN mais aussi dans le cœur GaN non dopé. A l'inverse, lorsque l'on illumine à 400 nm, on génère des paires électron/trou uniquement dans les puits d'InGaN qui doivent ensuite en être extraits. On peut reproduire la réponse temporelle par une croissance à deux exponentielles avec deux

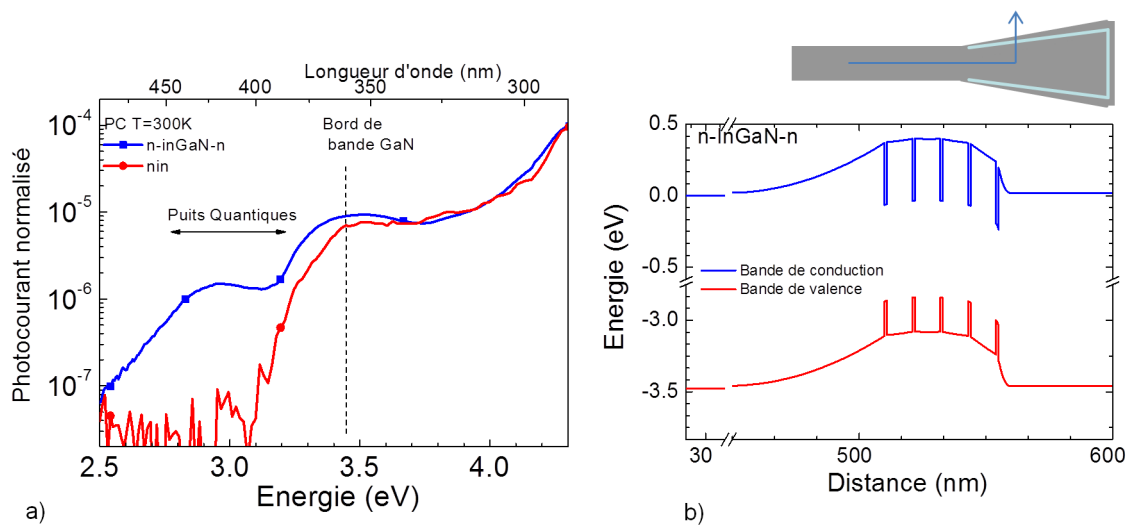


FIGURE 7.11 – a) Spectres de photocourant normalisés réalisés à 300 K dans l'air et à 1 V pour un NF de l'échantillon n-InGaN-n (carrés bleus) et un NF de l'échantillon n-i-n (ronds rouges). b) Profils de bande de conduction et de bande de valence simulés par Nextnano3 dans l'approximation 1D. Le NF est représenté dans l'encart et montre le trajet du courant.

constantes de temps différentes t_1 et t_2 . Dans les deux cas, on trouve $t_2 \approx 20$ s mais le deuxième temps caractéristique est légèrement différent $t_1 \approx 0.5$ s pour une excitation à 360 nm et $t_1 \approx 1.1$ s pour une excitation à 400 nm.

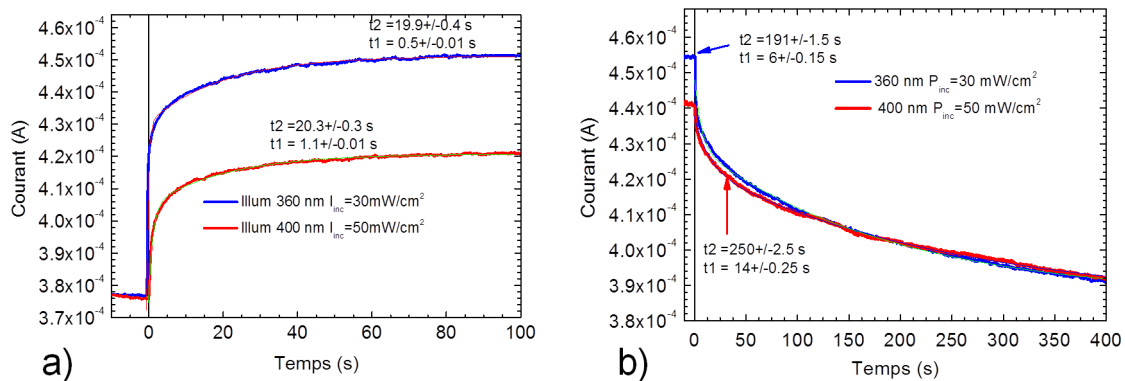


FIGURE 7.12 – Réponse temporelle du NF de l'échantillon n-InGaN-n pour deux longueurs d'onde d'excitation différentes $\lambda = 360$ nm et $\lambda = 400$ nm. a) Passage de l'état d'obscurité à l'état sous illumination. b) Passage de l'état sous illumination à l'état d'obscurité.

La figure 7.12 b) présente le passage de l'état sous illumination à l'état d'obscurité pour une polarisation de 5 V. Il est intéressant de noter que la descente est plus lente que la montée et que c'est donc le temps de descente qui va limiter la réponse du détecteur. Pour les deux longueurs d'onde, on observe cette fois-ci que les deux temps t_1 et t_2 sont différents pour les deux longueurs d'onde d'excitation. Pour $\lambda = 360$ nm, les temps caractéristiques sont de $t_1 \approx 6$ s et $t_2 \approx 190$ s. Pour $\lambda = 400$ nm, les temps caractéristiques sont de $t_1 \approx 14$ s et

$t_2 \approx 250$ s. Ces temps sont significativement plus longs à 400 nm qu'à 360 nm. Ce résultat suggère que les mécanismes de photocourant persistant ne sont pas les mêmes lorsque l'on excite les puits ou le NF entier.

Cette dépendance a déjà été observée dans les photoconducteurs GaN en couches minces [246]. Il a été mis en évidence que le photocourant sous l'énergie de bande interdite était lié aux défauts dans le GaN. Ce photocourant a une réponse temporelle longue. Dans notre échantillon, lorsque l'on excite à 400 nm, une partie du photocourant sous l'énergie de bande interdite provient des défauts ; c'est pourquoi on observe des réponses temporelles plus longues.

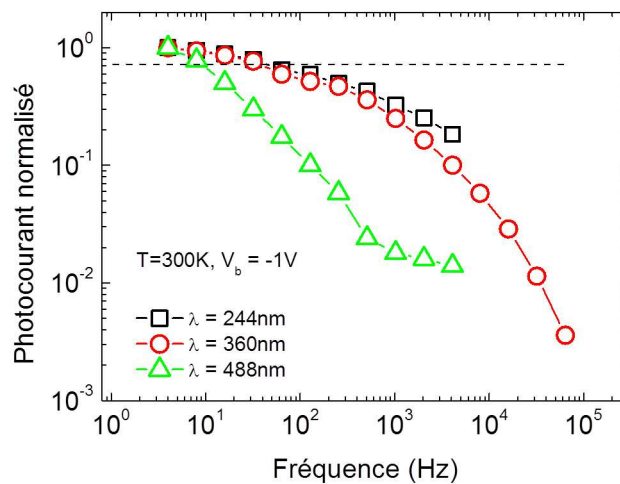


FIGURE 7.13 – Réponse en fréquence du NF de l'échantillon n-i-n pour trois longueurs d'onde d'excitation différentes, $\lambda = 244$ nm, $\lambda = 360$ nm et $\lambda = 488$ nm.

Un aspect important de la caractérisation de la rapidité d'un photodétecteur est sa fréquence de coupure à -3 dB, c'est-à-dire la fréquence à laquelle la réponse du photodétecteur est divisée par $\sqrt{2}$. La réponse en fréquence d'un NF de l'échantillon n-InGaN-n est présentée sur la figure 7.13 pour trois longueurs d'onde d'illumination différentes $\lambda = 244$ nm, $\lambda = 360$ nm et $\lambda = 488$ nm. On observe, comme les réponses temporelles le laissaient présager, que la composante la moins rapide est observée lorsque le détecteur est excité sous l'énergie de bande interdite (ici à 488 nm), c'est-à-dire lorsque l'on excite uniquement les puits d'InGaN. Dans ce cas, la fréquence de coupure est de l'ordre de 10 Hz. A plus haute énergie, on n'observe pas de différence notable entre l'excitation à 360 nm et à 244 nm. La fréquence de coupure est alors d'environ 50 Hz.

7.3.4 Cartographie de photocourant

Afin de déterminer précisément la réponse du NF, il est nécessaire de connaître la surface active de ce détecteur. A cet effet, j'ai réalisé une cartographie du photocourant (OBIC pour *optically beam induced current*) dans la région du NF. Cette technique est décrite en annexe B.

La figure 7.14 montre les résultats de cette mesure. La zone de la cartographie réalisée à

l'aide du microscope confocal et de la caméra UV est précisée sur la figure 7.14 a). La mesure a été menée pour deux longueurs d'onde différentes $\lambda = 488 \text{ nm}$ et $\lambda = 244 \text{ nm}$ (figure 7.14 b) et c)). L'utilisation de deux longueurs d'onde différentes permet de sonder le photocourant lié aux puits (488 nm) et le photocourant où l'on excite toutes les contributions (244 nm).

La figure 7.14 b) montre la carte de photocourant dans le cas de l'excitation à 488 nm. On observe que le photocourant est généré uniquement au sommet du NF où est située la structure cœur-coquille. Le même résultat est obtenu pour l'excitation à 244 nm. La mesure à 244 nm permet de confirmer que la seule zone de champ qui permet de séparer efficacement les porteurs est située dans la structure cœur-coquille. La base du NF ne contribue pas significativement au photocourant. En effet, la base du NF est fortement dopée n^+ (10^{20} cm^{-3}) et ne permet donc pas de séparer les paires électron/trou efficacement. La surface active du détecteur déduite des cartes OBIC est de $S = 7 \mu\text{m}^2$.

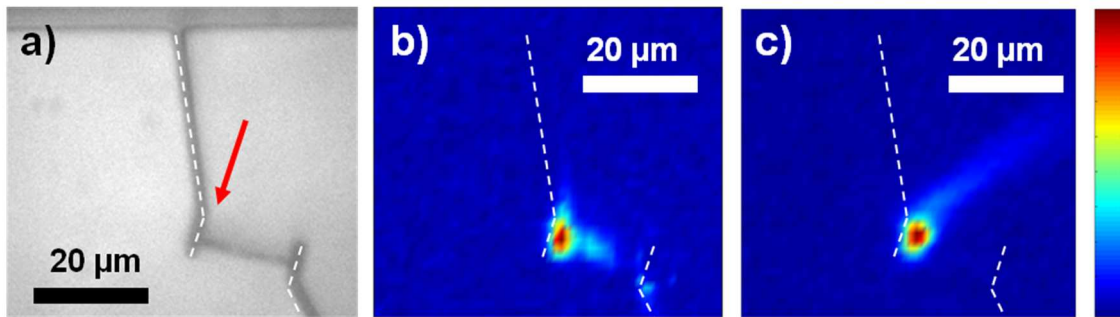


FIGURE 7.14 – a) Image de l'aire contenant le NF contacté étudié en OBIC, la flèche rouge indique le sommet du NF. b) et c) Images OBIC réalisées par excitation avec un laser à $\lambda = 488 \text{ nm}$ et $\lambda = 244 \text{ nm}$ respectivement.

Puisque l'on connaît la surface active de ce photodétecteur, on peut déduire la réponse de celui-ci. Sous une illumination à 360 nm avec une puissance incidente de $P_{inc} = 30 \text{ mW/cm}^2$, le photocourant est de $I_{PC} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ A}$ pour une polarisation de 5 V. On en déduit une réponse d'environ $2.5 \cdot 10^4 \text{ A/W}$. Le gain photoconducteur correspondant est de $G = 9.2 \cdot 10^3$. Pour une longueur d'onde d'excitation à 400 nm, ce qui correspond à l'absorption dans les puits quantiques, on obtient une réponse à 5 V de $1.6 \cdot 10^4 \text{ A/W}$, soit un gain photoconducteur de $G = 5.2 \cdot 10^3$. Cette grande valeur du gain suggère qu'il y a un mécanisme efficace de séparation des porteurs qui augmente les temps de recombinaison.

Ce mécanisme peut être expliqué par la présence d'une courbure de bande au sommet du NF. Le champ électrique induit attire les trous photogénérés vers la surface polaire au sommet du NF et les sépare des électrons dans la région active.

7.3.5 Spectroscopie de photocourant de l'échantillon n-InGaN-p

La différence de dopage entre le cœur du NF non intentionnellement dopé ($n = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dans la simulation) et la coquille dopée ($p = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) induit un champ interne dans

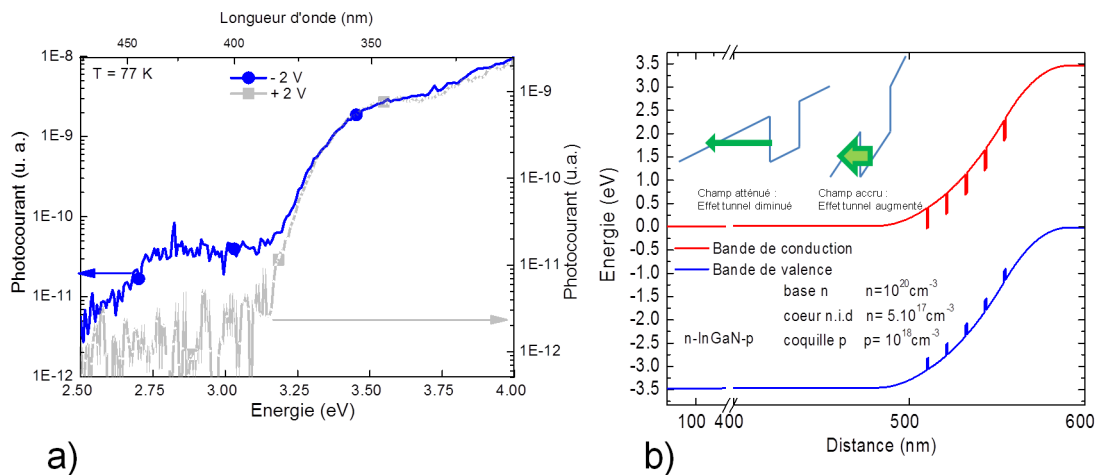


FIGURE 7.15 – a) Spectres de photocourant normalisés réalisés à 77 K pour un NF de l'échantillon n-InGaN-p à +2 V (carrés rouges) et à -2 V (ronds bleus). b) Profils de bande de conduction et de bande de valence simulés par Nextnano3 dans l'approximation 1D. L'encart montre l'effet de l'application d'un champ supplémentaire pour favoriser l'échappement des porteurs photogénérés dans les puits.

la structure cœur-coquille (figure 7.15 b)). On s'attend donc à observer un photocourant à tension nulle ainsi qu'un photovoltage, ce qui est confirmé par l'expérience.

Les spectres de photocourant à -2 V et +2V sont représentés sur la figure 7.15 a). On observe que le NF de l'échantillon n-InGaN-p à +2 V à 77 K montre un photocourant pour des énergies supérieures à 3.2 eV. On ne voit donc pas la contribution des puits quantiques au photocourant. Lorsque l'on polarise le photodétecteur en inverse, à -2 V, on observe cependant que le photocourant apparaît à partir de 2.6 eV. Ce comportement en fonction de la tension s'explique à partir de l'encart de la figure 7.15 b). En effet, en polarisation inverse, l'effet de la polarisation externe s'ajoute au champ de la jonction. Le champ total dans la structure est plus grand qu'à 0 V. Or, on observe que lorsque l'on augmente le champ dans la ZCE, l'épaisseur effective des barrières diminue et que l'on favorise ainsi l'échappement des porteurs photogénérés dans les puits quantiques. C'est pourquoi on observe une apparition du photocourant provenant des puits InGaN seulement pour des polarisations négatives. Le nombre de porteurs générés dans le puits qui peut s'échapper thermiquement diminue avec la température, alors que la probabilité de s'échapper par effet tunnel ne change pas avec la température. Cet effet est donc plus marqué à basse température qu'à température ambiante.

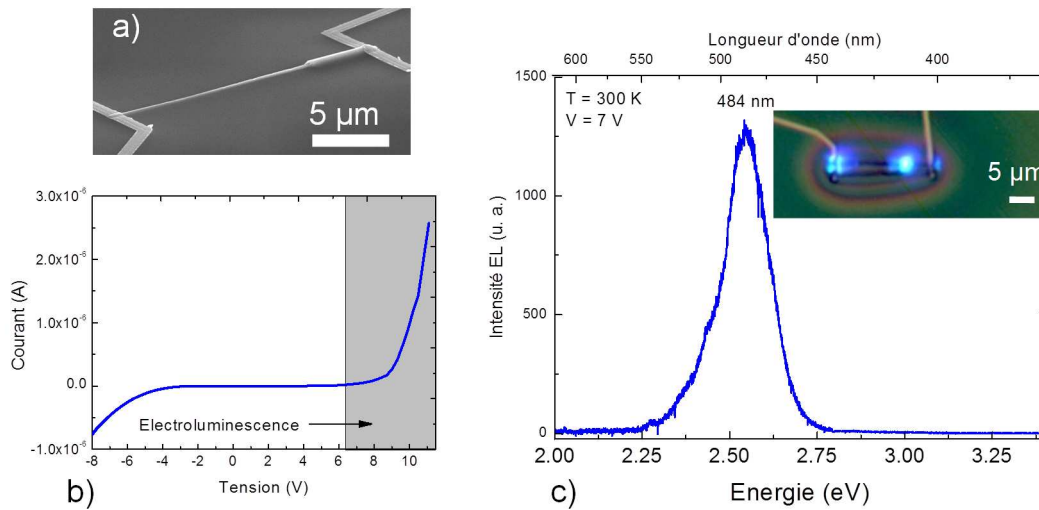


FIGURE 7.16 – a) Image MEB d'un NF de l'échantillon n-InGaN-p contacté par lithographie électronique. b) Caractéristique $I(V)$ à température ambiante d'un NF contacté, la zone grisée montre la partie de la caractéristique où l'on observe l'électroluminescence. c) Spectre d'électroluminescence réalisé à 300 K et à 7 V. L'encart montre une image au microscope optique d'un NF contacté sous injection électrique.

7.4 Electroluminescence

7.4.1 Electroluminescence à température ambiante

Si l'échantillon n-InGaN-p présente des propriétés intéressantes pour la photodétection, cet échantillon permet également d'étudier l'électroluminescence de NFs uniques. En effet, dans de tels NFs, lorsque l'on fait passer du courant, on injecte des trous par la coquille GaN dopée p et des électrons par la base de GaN dopée n. Si la capture des porteurs injectés est efficace dans les puits d'InGaN, alors on peut observer une luminescence située à l'énergie de transition des puits quantiques. L'étude de l'électroluminescence est certes intéressante d'un point de vue applicatif mais elle permet surtout d'avoir une meilleure compréhension de la façon dont le courant se distribue dans le NF et de confirmer l'efficacité de capture des puits quantiques. Le but d'une LED est d'ailleurs opposé à celui d'un photodétecteur. Si, dans le cas du photodétecteur, on voulait séparer le plus efficacement possible les porteurs photogénérés, dans le cas de la LED, on souhaite, au contraire, regrouper spatialement les électrons et les trous injectés par les deux contacts afin qu'ils se recombinent radiativement. Pour observer l'électroluminescence, il est nécessaire d'avoir un contact p et un contact n pour pouvoir injecter efficacement les deux types de porteurs. C'est pourquoi l'étude de l'électroluminescence porte uniquement sur l'échantillon n-InGaN-p. La présence de puits d'InGaN dans la structure permet de piéger les deux types de porteurs et d'observer une luminescence lorsque l'on applique une tension positive aux bornes d'un NF de cet échantillon.

La figure 7.16 a) montre l'image MEB d'un NF de l'échantillon n-InGaN-p contacté par

lithographie électronique. La caractéristique $I(V)$ à 300 K de ce NF est reproduite sur la figure 7.16 b). Lorsque l'on applique une polarisation supérieure à 6 V, on observe l'électroluminescence du NF. L'électroluminescence apparaît à relativement haute tension ($V_{EL} > 2E_{EL}$), ce qui est dû au contact p qui n'est pas parfaitement ohmique. La figure 7.16 c) montre le spectre d'électroluminescence de ce NF. A 7 V et 300 K, on observe l'électroluminescence centrée autour de 484 nm avec un élargissement à mi-hauteur de 30 nm.

Sous forte injection, la luminescence d'un NF unique est visible à l'oeil nu et la couleur que l'on observe est entre le bleu et le violet. L'encart de la figure 7.18 b) montre une image du NF électroluminescent obtenue par une caméra de microscope optique. On peut noter ici l'effet guide d'onde naturel de ce NF puisque l'on voit la luminescence qui sort par les deux extrémités du NF.

7.4.2 Nano-cathodoluminescence

Afin de sonder les différentes contributions spectrales, une étude de cathodoluminescence a été réalisée par Mathieu Kociak et Luiz Zagonel du LPS à l'université Paris-Sud. La résolution spatiale de leur dispositif (limitée par la diffusion des porteurs) est de l'ordre de quelques nanomètres [155] à quelques micromètres [267]). Elle permet d'avoir une excellente cartographie des différentes zones d'émission des NFs étudiés. Leur système de cathodoluminescence est spécifique puisqu'il repose sur l'utilisation d'un TEM.

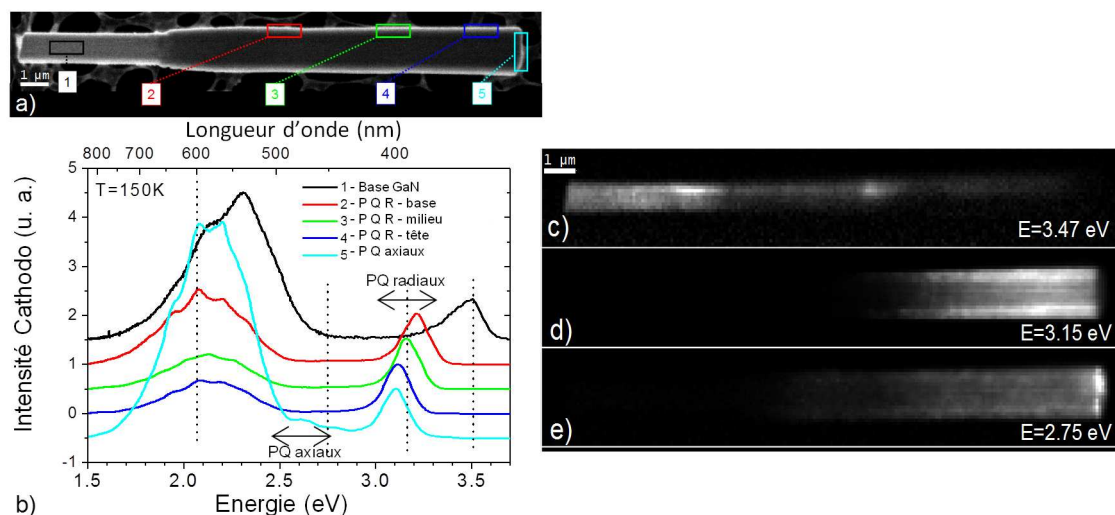


FIGURE 7.17 – a) Image TEM en champ sombre d'un NF étudié en cathodoluminescence. b) Spectres de cathodoluminescence pour les positions répertoriées en a). Les spectres ont été normalisés et décalés pour souci de clarté. c) Cartographie de cathodoluminescence réalisée à 3.47 eV. d) à 3.15 eV. e) à 2.75 eV.

La figure 7.17 a) montre l'image TEM d'un fil dont on a étudié les propriétés de cathodoluminescence. La figure 7.17 b) présente les spectres de cathodoluminescence réalisés à différents endroits du NF à une température de 150 K. Ces positions sont répertoriées sur

la figure 7.17 a). On observe tout d'abord que, pour tous les endroits de ce NF, une bande jaune importante liée à l'émission des défauts est présente [265, 52, 142].

La base GaN du fil émet autour de 3.5 eV en accord avec les mesures de PL (notée 1 dans les figures 7.17 a) et b)). La cartographie réalisée à 3.47 eV sur la figure 7.17 c) confirme que la luminescence liée à l'émission du GaN provient de la base du NF.

Le système cœur-coquille au sommet du fil émet entre 3.0 eV et 3.25 eV (notés 2, 3, 4 et 5 sur les figures 7.17 a) et b)). Sur l'extrémité de la tête (zone 5 et figure 7.17 e)), on observe une contribution à 2.75 eV. Cette luminescence est liée à l'émission des puits quantiques axiaux. A l'inverse, on observe que l'émission à 3.15 eV s'étend sur tout le système cœur-coquille (figure 7.17 d)) et est donc liée aux puits radiaux.

7.4.3 Dépendance de l'électroluminescence au courant d'injection

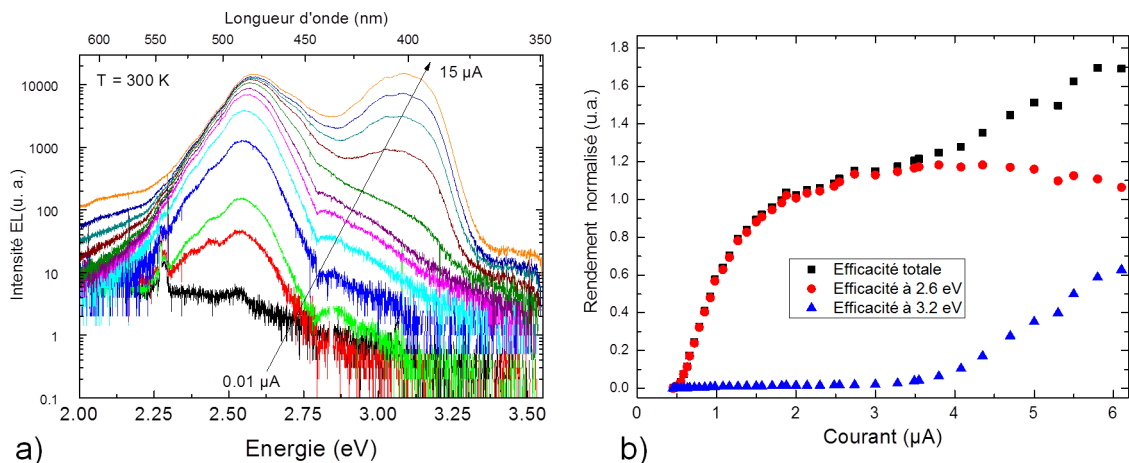


FIGURE 7.18 – a) Spectres d'électroluminescence réalisés à 300 K et dans l'air pour différents courants de 0.01 μA à 15 μA . b) Rendements à la prise normalisés en fonction du courant injecté pour la composante à 2.6 eV (ronds rouges), pour la composante à 3.2 eV (triangles bleus) et pour le spectre entier (carrés noirs).

La figure 7.18 a) montre les spectres d'électroluminescence réalisés à 300 K et dans l'air pour différents courants allant de 0.01 μA à 15 μA . On observe qu'à basse injection, l'électroluminescence se situe principalement dans la partie visible du spectre autour de 2.6 eV. Lorsque l'on augmente le niveau de courant dans le fil, on observe l'apparition d'une contribution à plus haute énergie qui croît rapidement. Cette contribution est centrée autour de 3.1 eV. Ces deux pics sont liés à l'émission de deux parties différentes du NF. La contribution à basse énergie, vers 2.6 eV, est liée à la luminescence des puits quantiques axiaux alors que la contribution à plus haute énergie, vers 3.1 eV, est liée à la contribution des puits quantiques radiaux, comme l'étude de cathodoluminescence a pu le mettre en évidence.

Une caractéristique importante des diodes électroluminescentes est le rendement à la prise η , que l'on définit comme :

$$\eta = \frac{P_{lum}}{P_{elec}} = \frac{\int N_{phot}(\nu)h\nu d\nu}{UI}$$

où P_{lum} est la puissance lumineuse émise par le NF, P_{elec} est la puissance électrique consommée par le NF, N_{phot} est le nombre de photons émis par seconde par le NF et ν est la fréquence des photons émis. Pour avoir une estimation de ce rendement à partir des spectres d'électroluminescence, on peut supposer que le signal reçu par le spectromètre est proportionnel au nombre de photons émis par le NF. De plus, je suppose que le diagramme de rayonnement du NF ne change pas avec l'injection électrique. Sous ces hypothèses, on peut estimer la variation de η (mais pas sa valeur absolue) avec le courant injecté :

$$\eta \propto \frac{\int I_{PL}(h\nu)h\nu d\nu}{UI}$$

où $I_{PL}(h\nu)$ est l'intensité de PL à l'énergie $h\nu$.

La figure 7.18 b) montre la variation du rendement normalisé en fonction du courant injecté pour les deux contributions à 2.6 eV et 3.2 eV ainsi que le rendement total η normalisé. On observe que la contribution à 2.6 eV attribuée aux puits axiaux est la contribution qui apparaît en premier comme on le voyait dans la figure 7.18 a). Cependant, on remarque que dès 3.5 μA , le rendement sature et commence à diminuer. Cette diminution correspond au démarrage de la composante à 3.2 eV attribuée aux puits radiaux.

7.4.4 Dépendance à la température

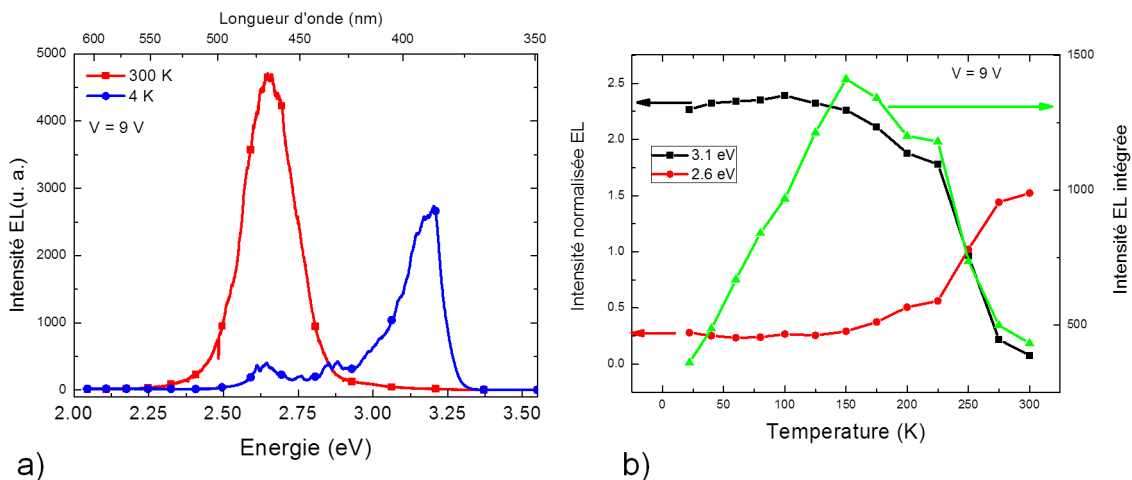


FIGURE 7.19 – a) Spectres d'électroluminescence réalisés à une tension de polarisation de 9 V à 300 K (carrés rouges) et à 4 K (ronds bleus). b) Evolution en température des composantes centrées autour de 2.6 eV (ronds rouges) et 3.1 eV (carrés noirs) ainsi que de l'intensité d'électroluminescence intégrée en fonction de la température.

La figure 7.19 a) montre deux spectres d'électroluminescence réalisés à 300 K et 4 K pour une tension de polarisation de 9 V. On observe que la composante à 3.1 eV est prédominante à basse température alors que la composante à 2.6 eV est prédominante à 300 K. Sur le spectre à 4 K, on observe cependant un petit pic à basse énergie mais beaucoup plus faible qu'à haute température.

La figure 7.19 b) montre la variation des intensités liées aux deux pics (2.6 eV et 3.1 eV) en fonction de la température. On observe qu'en dessous de 250 K, le pic centré autour de 3.1 eV devient prédominant. La figure 7.19 b) présente également l'intensité de luminescence totale en fonction de la température. On observe un maximum d'intensité autour de 150 K. L'intensité semble diminuer linéairement de part et d'autre de ce maximum. Ce comportement peut s'expliquer de la façon suivante : à basse température, l'électroluminescence est limitée par l'injection des trous à partir de la coquille p et des électrons à partir du cœur. En effet, l'activation des donneurs et accepteurs est un processus activé thermiquement. A l'inverse, à plus haute température, des processus non radiatifs sont activés thermiquement. Dans notre cas, le compromis entre ces deux effets est atteint pour une température de l'ordre de 150 K.

7.4.5 Modélisation

Les résultats de cathodoluminescence et d'électroluminescence montrent que le pic à basse énergie (qui domine dans les spectres d'électroluminescence mesurés à haute température et faible niveau d'injection) correspond aux puits axiaux alors que le pic à haute énergie correspond à la luminescence des puits radiaux. Afin de vérifier cette hypothèse, j'ai modélisé le NF de la façon suivante (figure 7.20) : la jonction p-n formée au niveau des puits radiaux est caractérisée par un courant de saturation I_{s-rad} et un facteur d'idéalité n_1 alors que la jonction formée par les puits axiaux est représentée par une diode avec un courant de saturation I_{s-ax} et un facteur d'idéalité n_2 . Puisque la distance au contact du côté p est plus importante pour la jonction axiale que pour la jonction radiale, la résistance R_a sera supérieure à la résistance R_r . En effet, le courant doit parcourir une distance supplémentaire dans le GaN dopé p qui est une zone résistive. Pour simplifier le modèle, j'ai inclus la résistance R_r dans la résistance R_c de contact. La résistance R dans la branche de la jonction axiale est donc la différence des résistances $R = R_a - R_c$.

De manière plus quantitative, une jonction p-n aux bornes de laquelle une différence de potentiel ϕ est appliquée est traversée par un courant $I = I_{sat} \cdot \exp(q\phi/nk_B T)$ où k_B est la constante de Boltzmann, T la température, q la charge élémentaire et n un paramètre d'idéalité. Lorsqu'une tension U est appliquée, les courants i_1 et i_2 sont alors déterminés par :

$$U = \frac{n_1 k_B T}{q} \ln\left(1 + \frac{i_1}{I_{s-rad}}\right)$$

$$U = \frac{n_2 k_B T}{q} \ln\left(1 + \frac{i_2}{I_{s-ax}}\right) + Ri_2$$

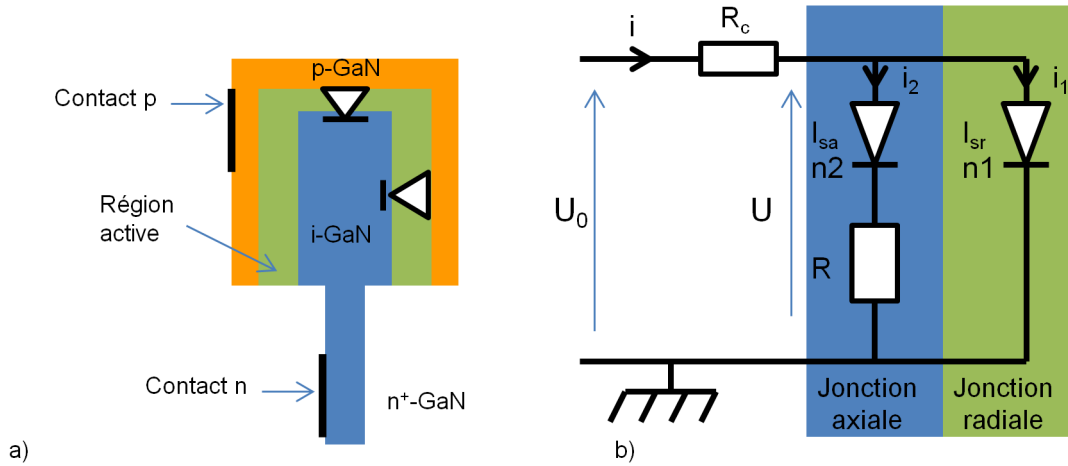


FIGURE 7.20 – a) Schéma du NF de l'échantillon n-InGaN-p avec les deux diodes. b) Schéma équivalent des NFs étudiés.

Les fonctions $U_1(i) = U(i_1 = i)$ et $U_2(i) = U(i_2 = i)$ sont strictement croissantes et concaves. Comme illustré sur la figure 7.21, le paramètre déterminant le comportement à basse tension de l'électroluminescence des NFs est en fait le rapport des dérivées en $i = 0$:

$$\begin{aligned} \frac{dU_1}{di}(i = 0) &= \frac{n_1 k_B T}{q I_{s-rad}} \\ \frac{dU_2}{di}(i = 0) &= \frac{n_2 k_B T}{q I_{s-ax}} + R \end{aligned}$$

Si $\frac{dU_1}{di}(i = 0) > \frac{dU_2}{di}(i = 0)$, alors pour une tension U petite, on aura $i_2 > i_1$: l'injection se fera donc préférentiellement dans les puits axiaux. En revanche, comme la fonction $i \rightarrow R \cdot i$ croît plus rapidement que la fonction $i \rightarrow \ln(1 + i/I_{s-rad})$, il existe une valeur i_{seuil} , telle que $U_1(i_{seuil}) = U_2(i_{seuil})$, au-delà de laquelle $U_1(i) > U_2(i)$.

Pour $U > U(i_{seuil})$, on aura donc $i_1 > i_2$. Ce cas est illustré sur la figure 7.21 a). Si l'on augmente la tension, l'électroluminescence va donc d'abord provenir des puits axiaux puis l'électroluminescence des puits radiaux va devenir dominante et c'est effectivement ce que l'on observe expérimentalement. Cette manifestation signifie que n_1 est supérieur à n_2 ou que $I_{s-ax} > I_{s-rad}$. Dans notre cas, la différence entre les facteurs d'idéalité et entre les courants de saturation peut s'expliquer par la différence entre les deux chemins de recombinaison. Dans un cas, on a une structure polaire et dans l'autre, une structure non polaire. De plus, la chute d'efficacité observée dans les LEDs à couches minces en présence d'un champ interne [268, 269, 270] peut en partie expliquer la diminution relative de la contribution des puits axiaux à l'électroluminescence lorsque l'on augmente le courant.

La courbe de la fonction U_1 possède comme asymptote en $+\infty$ la droite passant par l'origine et de pente R . Par conséquent, plus la valeur de R est grande, plus i_{seuil} est petit. La figure 7.21 b) montre le cas où la résistance R est deux fois plus grande que le cas de la figure 7.21 a). On remarque que, dans ce cas là, $\frac{dU_1}{di}(i = 0) < \frac{dU_2}{di}(i = 0)$. Les puits axiaux

sont donc toujours à l'origine de l'électroluminescence. Expérimentalement, on observe un changement spectral lorsque l'on augmente le courant d'injection. Cela permet de conclure que l'on se trouve dans le cas de la figure 7.21 a).

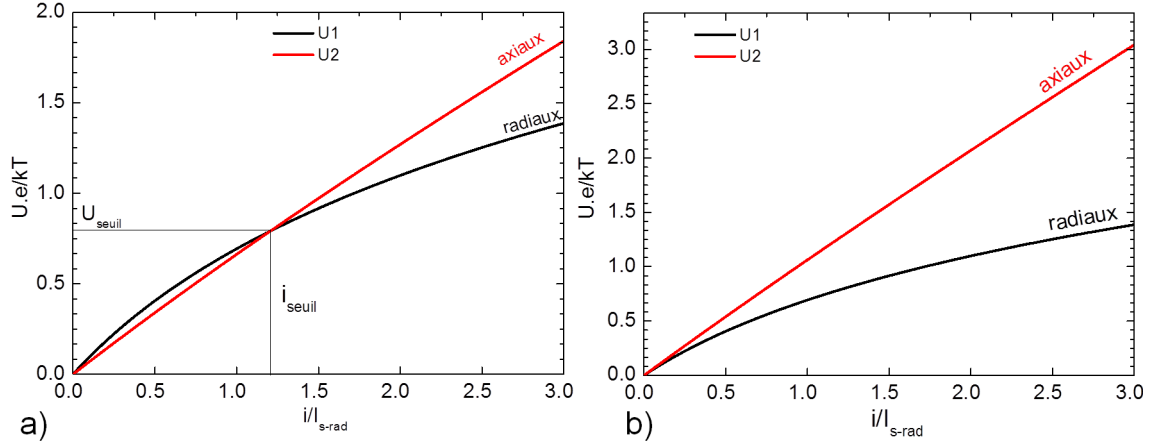


FIGURE 7.21 – a) Calcul de $U_1(t)$ et $U_2(t)$ avec $I_{s-rad}/I_{s-ax} = 0.3$, $R/(k_B T/qI_{s-rad}) = 0.4$ et $n_1 = n_2 = 1$. b) Calcul de $U_1(t)$ et $U_2(t)$ avec $I_{s-rad}/I_{s-ax} = 0.3$, $R/(k_B T/qI_{s-rad}) = 0.8$ et $n_1 = n_2 = 1$.

Afin d'étudier l'effet de la température, il est en fait plus commode de raisonner sur les fonctions sans dimension $\tilde{U}_j = \frac{U_j \cdot q}{k_B T}$, avec $j = 1, 2$. Dans ce cas, les tensions s'écrivent :

$$\begin{aligned}\tilde{U}_1 &= n_1 \cdot \ln\left(1 + \frac{i_1}{I_{s-rad}}\right) \\ \tilde{U}_2 &= n_2 \left(\frac{qR}{k_B T} i_2 + \ln\left(1 + \frac{i_2}{I_{s-ax}}\right) \right)\end{aligned}$$

On voit donc que la dépendance en température est présente uniquement dans le terme « résistif ». On comprend que la pente de l'asymptote de \tilde{U}_2 augmente quand la température T diminue. Par conséquent, la valeur de i_{seuil} diminue. Lorsque la température T devient inférieure à la température critique définie par :

$$T_c = \frac{qRn_2}{k_B n_1} \frac{1}{\frac{1}{I_{s-rad}} - \frac{1}{I_{s-ax}}}$$

on a alors $\frac{dU_1}{di}(i=0) < \frac{dU_2}{di}(i=0)$. Dans ce cas, quelle que soit U , on a toujours $i_1 > i_2$. Le courant passe donc principalement par les puits radiaux. Dans la réalité, ce phénomène est amplifié par le fait que la résistance de la partie p augmente lorsque la température diminue, ce qui décale la température critique vers de plus hautes valeurs. Ce cas est illustré sur la figure 7.21 b). Sur cette figure, j'ai gardé les mêmes paramètres que précédemment, seule la température passe de 300 K à 150 K. On observe effectivement que le courant passe majoritairement par les puits radiaux, quelle que soit la valeur du courant.

Si l'intensité du courant est inférieure à i_{seuil} à 300 K et si l'on descend en température en maintenant constante la valeur du courant, on doit voir apparaître le pic correspondant aux puits radiaux. C'est effectivement ce qui est observé expérimentalement lorsque la température décroît. Ce modèle décrit donc bien le comportement observé de l'électroluminescence

en fonction du courant mais également en fonction de la puissance et permet de valider l'hypothèse des deux canaux radiatifs dans le NF.

7.5 Conclusions

Dans ce chapitre, j'ai étudié des NFs cœur-coquille InGaN/GaN réalisés par EPVOM.

J'ai montré que les NFs cœur-coquille GaN/InGaN n-i-n présentent une forte réponse ($1.6 \cdot 10^4$ A/W à 5 V) à l'illumination visible et UV grâce au gain photoconducteur élevé allant jusqu'à $G = 5200$. Une analyse par spectroscopie de photocourant a permis de mettre en évidence la contribution spectrale des puits quantiques InGaN à 425 nm. En utilisant la cartographie OBIC, j'ai montré que le photocourant était généré dans la région de l'hétérostructure confirmant ainsi le fonctionnement n-i-n du photodétecteur.

J'ai ensuite présenté la réalisation d'une diode émettrice de lumière à partir d'un NF unique. L'étude de l'électroluminescence en fonction du courant d'injection et de la température a révélé la présence de deux contributions spectrales. à l'aide de la cartographie de cathodoluminescence, ces contributions ont été identifiées comme provenant de l'hétérostructure InGaN/GaN axiale et de l'hétérostructure radiale. Le fonctionnement de LEDs à NFs uniques a été modélisé à l'aide d'un schéma électrique équivalent permettant de décrire les effets observés expérimentalement.

Ce travail prospectif pourrait se poursuivre par la réalisation de LEDs à base d'ensembles de NFs cœur-coquille InGaN/GaN. A partir de celles-ci, une comparaison de l'EQE absolue des LEDs à couches minces et des LEDs à NFs pourrait être effectuée. Enfin, dans la mesure où des photodétecteurs et des LEDs à NFs uniques ont été réalisés, un système émetteur-détecteur à NF unique couplé par un guide d'onde en SiN_x pourrait être fabriqué. Cette étape aurait pour but de démontrer la faisabilité d'interconnexions optiques sur puce à base de NFs cœur-coquille GaN/InGaN.

Conclusion générale

Dans ce travail de thèse, j'ai étudié à la fois expérimentalement et théoriquement les propriétés optoélectroniques de NFs de nitrures d'éléments III et de ZnO. La démarche générale de ma recherche peut être résumée à travers deux parties principales.

La **première partie** a consisté à identifier et mieux comprendre les paramètres physiques influençant les propriétés optiques des NFs de semiconducteurs à grande bande interdite. Pour cela, j'ai étudié leurs propriétés en cherchant des effets originaux propres aux NFs.

Une étude de μ -PL des NFs de nitrures d'éléments III et de ZnO m'a permis de comprendre l'influence de la contrainte, du confinement quantique et des règles de sélection du cristal massif sur les propriétés optiques de ces NFs. J'ai notamment mis en évidence le fait que la contrainte exercée par une coquille est susceptible d'induire un croisement des bandes de valence du matériau cœur : la polarisation de l'émission optique s'en trouve modifiée. Cet effet est d'une grande importance pour la réalisation des LEDs à NFs cœur-coquille car la polarisation de l'émission influence fortement l'efficacité d'extraction de la lumière. Une ingénierie de contrainte que je propose permettrait donc d'exalter le rendement des LEDs UV à base d'AlGaIn.

Les NFs de GaN contenant des disques quantiques constituent également un système très intéressant pour sonder le confinement quantique dans ces nano-objets à zéro dimension. Les expériences de μ -PL m'ont permis d'accéder à l'émission des disques quantiques uniques et d'analyser son comportement. En particulier, j'ai montré que, dans les disques quantiques GaN/AlGaIn, l'effet Stark quantique confiné est plus faible que celui observé dans les couches minces. Cet état de fait a été confirmé par la comparaison entre les simulations 3D et 1D du confinement quantique. Celles-ci ont par ailleurs permis d'attribuer cette réduction à la relaxation de la contrainte par les surfaces libres du NF. J'ai également montré que, dans le cas des NFs de GaN, les inclusions cubiques peuvent être utilisées comme des émetteurs quantiques efficaces.

De par leur faible diamètre, les NFs de nitrures d'éléments III et de ZnO sont le siège d'effets originaux concernant la polarisation de la PL. En particulier, la polarisation de l'émission dans les NFs de faible diamètre résulte de la compétition entre les règles de sélection du matériau massif et le contraste diélectrique. J'ai également expliqué que le confinement quantique peut influencer la polarisation de l'émission dans les disques quantiques.

La croissance et la caractérisation des disques quantiques uniques étant maintenant maîtrisées et largement documentées, une des perspectives de ce travail serait d'exploiter l'accès électrique fourni par les extrémités du NF pour étudier le comportement des disques quantiques soumis à un champ interne. Deux études sont notamment envisageables. Tout d'abord, on pourrait utiliser un contact Schottky déposé proche du disque quantique pour contrôler sa population et son champ interne. On pourrait également injecter un courant dans le disque

pour ainsi réaliser un dispositif électroluminescent fondé sur la recombinaison radiative dans un système à zéro dimension.

Une fois les paramètres physiques déterminant les propriétés optiques identifiés, j'ai, dans une **deuxième partie**, caractérisé les propriétés optoélectroniques de dispositifs à base de NFs de nitrures d'éléments III et de ZnO.

L'étude de photodétecteur à matrice de NFs m'a permis de constater que le gain photoconducteur élevé observé dans les NFs résulte principalement de la modulation de la zone de déplétion à la surface. En particulier, j'ai mis en évidence que ce mécanisme peut également être à l'œuvre dans les photodétecteurs à NFs de GaN à jonction axiale p-n. Il résulte de ces travaux que ces NFs peuvent être utilisés avantageusement dans deux modes de fonctionnement : le mode photovoltaïque (faible courant d'obscurité, gain inférieur à 1) et le mode photoconducteur (gain très élevé, courant d'obscurité plus important).

Le transport dans des NFs uniques à hétérostructure axiale a également été appréhendé. L'influence de l'environnement (illumination UV, température, pression) sur les propriétés de transport a été examinée. J'ai notamment analysé l'effet de la coquille conductrice sur le transport électronique au sein d'un NF contenant des disques quantiques et j'ai mis en évidence une forte dépendance du transport vis-à-vis des conditions expérimentales. Cette observation montre le potentiel des NFs à cœur isolant et coquille conductrice pour des capteurs chimiques ou biologiques. J'ai également montré que l'hétérostructure axiale peut être le siège d'une RDN à basse température persistant jusqu'à 250 K. La reproductibilité du phénomène et la diminution du ratio pic/vallée avec la température permettent d'attribuer cet effet au transport quantique à travers les hétérostructures. Celles-ci pourraient donc offrir de nombreuses perspectives pour l'élaboration de dispositifs unipolaires GaN qui nécessite un bon contrôle du transport vertical. Finalement, grâce à la spectroscopie de photocourant, j'ai pu identifier la contribution des disques quantiques au photocourant, démontrant ainsi un photodétecteur utilisant des disques quantiques comme matériau actif.

Enfin, dans le dernier chapitre, je me suis concentré sur les applications des NFs à hétérostructure radiale InGaN/GaN. J'ai, entre autres, observé que, dans de telles LEDs, il existe au moins deux contributions spectrales. Les puits axiaux et les puits radiaux ont été envisagés comme à l'origine de ces deux raies. Cette hypothèse a été vérifiée par des mesures en nano-cathodoluminescence ainsi que par l'accord entre le comportement expérimental du NF (en fonction de la puissance et de la température) et les prédictions théoriques.

Cette étude des composants à base de NFs uniques devrait se poursuivre par une intégration de ces nanocomposants dans des dispositifs fonctionnels. Une première voie pour valoriser ces composants est la réalisation de LEDs à base d'ensemble de NFs coeur-coquille InGaN/GaN pour analyser leur compétitivité avec les LEDs à couches minces. Une autre application possible exploitant l'aspect nano de ces systèmes serait la réalisation de matrices de nanodispositifs adressables individuellement ayant une taille de pixel submicronique. De tels systèmes pourront trouver une application pour l'imagerie à super-résolution des espèces

biologiques. Enfin, des photodétecteurs et des LEDs à NFs uniques connectés avec des guides optiques et associés à un système microfluidique peuvent être assemblés dans une plateforme intégrée pour la détection d'espèces biologiques.

Règles de sélection en phase wurtzite

Afin de déterminer les règles de sélection pour les différents excitons de la phase WZ, nous avons utilisé un modèle $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ pour connaître les éléments de matrice interbande [125]. Puisque nous nous intéressons principalement aux propriétés optiques du GaN et du ZnO, nous étudierons la région de l'espace réciproque située autour de $\vec{k} = 0$. Les symétries des états de Bloch pour $\vec{k} = 0$ (point Γ) sont décrites par le groupe ponctuel C_{6v} .

Comme la plupart des semiconducteurs, la symétrie des fonctions d'onde est héritée des orbitales s pour la bande de conduction et des orbitales p pour les bandes de valence. Dans le cas de la structure WZ, la diminution de la symétrie du cristal conduit à lever la dégénérescence partielle de la bande de valence par l'interaction du champ cristallin. L'écart entre les bandes de valence est nommé Δ_{cr} . De même, le couplage spin-orbite entraîne une deuxième levée de dégénérescence des bandes de valence. Les bandes de valence sont nommées par ordre croissant comme précisées sur la figure A.1.

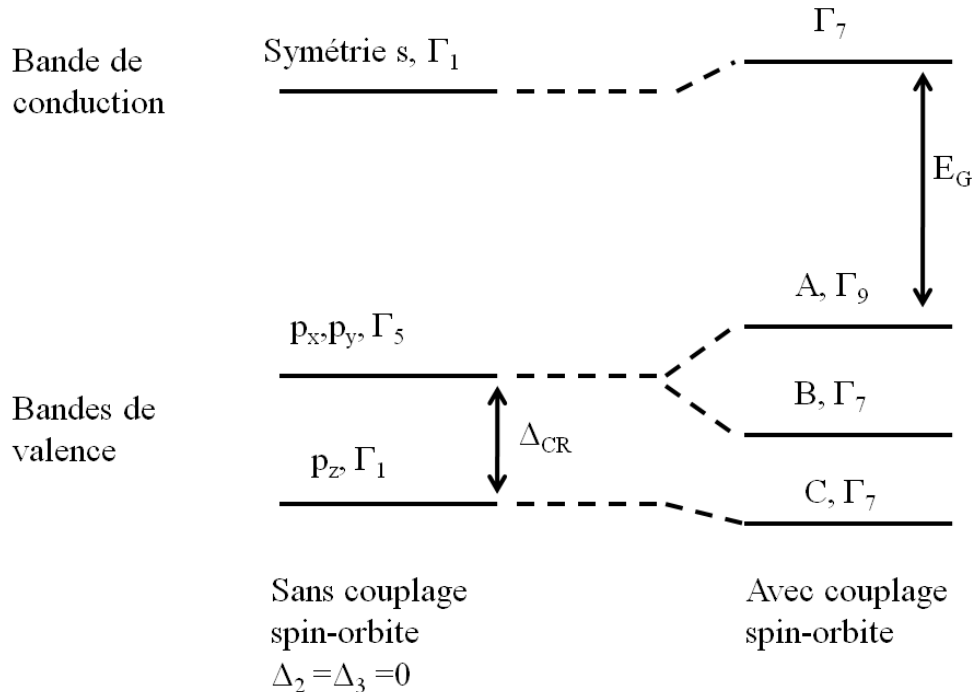


FIGURE A.1 – Représentation schématisée de la structure de bande d'un semiconducteur de structure cristallographique WZ.

A.1 Modèle de Kane pour les semiconducteurs wurtzite

L'équation de Schrödinger pour la partie périodique $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ de la fonction de Bloch et l'énergie $E_n(\vec{k})$ peut s'écrire :

$$Hu_{n\vec{k}}(\vec{r}) \simeq (H_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} \vec{k} \cdot \vec{p} + H_{SO})u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k})u_{n\vec{k}}(\vec{r}),$$

où

$$H_0 = \frac{p^2}{2m_0} + V(\vec{r})$$

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \nabla V \times \vec{p} \cdot \vec{\sigma} = H_{sx}\sigma_x + H_{sy}\sigma_y + H_{sz}\sigma_z$$

Ici $V(\mathbf{r})$ est la partie périodique du potentiel, H_{SO} rend compte des interactions spin-orbite et σ_i , $i = x, y, z$ sont les matrices de spin de Pauli. Dans la base des fonctions définies ci-dessous :

$$\begin{aligned} |iS \uparrow\rangle, u_1 &= \left| -\frac{X+iY}{\sqrt{2}} \uparrow \right\rangle, u_2 = \left| \frac{X-iY}{\sqrt{2}} \uparrow \right\rangle, u_3 = |Z \uparrow\rangle \\ |iS \downarrow\rangle, u_1 &= \left| \frac{X-iY}{\sqrt{2}} \downarrow \right\rangle, u_2 = \left| -\frac{X+iY}{\sqrt{2}} \downarrow \right\rangle, u_3 = |Z \downarrow\rangle \end{aligned}$$

La matrice de l'Hamiltonien peut s'écrire sous la forme :

$$H_{8 \times 8} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \begin{bmatrix} E_C & -\frac{k_+ P_2}{\sqrt{2}} & \frac{k_- P_2}{\sqrt{2}} & k_z P & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{k_- P_2}{\sqrt{2}} & E_v + \Delta_1 + \Delta_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{k_+ P_2}{\sqrt{2}} & 0 & E_v + \Delta_1 - \Delta_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\Delta_3 \\ k_z P_1 & 0 & 0 & E_v & 0 & 0 & \sqrt{2}\Delta_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_C & \frac{k_- P_2}{\sqrt{2}} & -\frac{k_+ P_2}{\sqrt{2}} & k_z P_1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{k_+ P_2}{\sqrt{2}} & E_v + \Delta_1 + \Delta_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\Delta_3 & -\frac{k_- P_2}{\sqrt{2}} & 0 & E_v + \Delta_1 - \Delta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2}\Delta_3 & 0 & k_z P_1 & 0 & 0 & E_v \end{bmatrix}$$

où

$$k_{\pm} = k_x \pm ik_z$$

et nous avons utilisé les définitions suivantes des énergies :

$$\begin{aligned}\langle S | H_0 | S \rangle &= E_c \\ \langle X | H_0 | X \rangle &= \langle Y | H_0 | Y \rangle = E_v + \Delta_1 \\ \langle Z | H_0 | Z \rangle &= E_v \\ \langle X | H_{sz} | Y \rangle &= -i\Delta_2 \\ \langle X | H_{sx} | Z \rangle &= \langle Z | H_{sy} | X \rangle = -i\Delta_2\end{aligned}$$

Les deux paramètres de Kane, P_1 et P_2 sont reliés aux éléments interbande, définis par analogie avec le cas du cristal cubique :

$$\begin{aligned}\langle iS | \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} | Z \rangle &= \frac{m_0}{\hbar} P_1, \\ \langle iS | \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} | X \rangle &= \langle iS | \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} | Y \rangle = \frac{m_0}{\hbar} P_2.\end{aligned}$$

En diagonalisant l'Hamiltonien, on obtient les bandes d'énergie deux fois dégénérées pour $k_x = k_y = k_z = 0$ et en prenant $E_v = 0$ comme origine des énergies :

E_c	$ iS \uparrow\rangle$	$ iS \downarrow\rangle$
$E_1 = \Delta_1 + \Delta_2$	u_1	u_4
$E_2 = \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2}\right)^2 + 2\Delta_3^2}$	$a \cdot u_2 + b \cdot u_6$	$b \cdot u_3 + a \cdot u_5$
$E_3 = \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2} - \sqrt{\left(\frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2}\right)^2 + 2\Delta_3^2}$	$b \cdot u_2 - a \cdot u_6$	$-a \cdot u_3 + b \cdot u_5$

où

$$a = \frac{E_2}{\sqrt{E_2^2 + 2\Delta_3^2}}, b = \frac{\sqrt{2}\Delta_3}{\sqrt{E_2^2 + 2\Delta_3^2}}$$

A.2 Dédution des éléments interbandes

En général, si $\Delta_1 > \Delta_2 > 0$, les trois bandes de valence peuvent être nommées respectivement comme trous lourds (HH), trous légers (LH) et trous champ cristallin (CH). Nous pouvons relier ces énergies à l'écart dû au champ cristallin Δ_{cr} et à l'écart dû à l'interaction spin-orbite Δ_{so} par :

$$\Delta_1 = \Delta_{cr}, \quad \Delta_2 = \Delta_3 = \frac{1}{3}\Delta_{so}$$

Afin de connaître les éléments de matrice interbande $|\langle S | \vec{e} \cdot \vec{p} | v_i \rangle|^2$ pour la polarisation $\vec{e} \parallel \vec{c}(=z)$ et $\vec{e} \perp \vec{c}$ pour les trois transitions possibles, on développe les produits scalaires.

Bande de valence	$\vec{e} \parallel \vec{c}$	$\vec{e} \perp \vec{c}$
E_1 (HH)	0	$\frac{m_0}{4} E_{px}$
E_2 (LH)	$b^2(\frac{m_0}{4} E_{pz})$	$a^2(\frac{m_0}{4} E_{px})$
E_3 (CH)	$a^2(\frac{m_0}{4} E_{pz})$	$b^2(\frac{m_0}{4} E_{px})$

Tableau A.1 – Elements de matrice interbande $|\langle S | \vec{e} \cdot \vec{p} | v_i \rangle|^2$ pour les trois types d'exciton pour les deux polarisations avec $E_{pz} = (\frac{2m_0}{\hbar^2}) P_1^2$ et $E_{px} = (\frac{2m_0}{\hbar^2}) P_2^2$.

Quelles que soient les valeurs des différents paramètres, on voit déjà que la recombinaison radiative d'un trou lourd avec un électron ne sera permise que pour une polarisation perpendiculaire à l'axe de croissance \vec{c} . Pour le cas du GaN et du ZnO massifs, c'est la bande de trou lourd qui est la plus haute en énergie. La recombinaison radiative nommée X_A sera la plus probable selon la loi de Boltzmann, spécialement à basse température. Le GaN et ZnO auront donc tendance à émettre des photons polarisés perpendiculairement à l'axe \vec{c} .

Dispositifs expérimentaux

B.1 Banc expérimental de micro-photoluminescence

Afin d'étudier les propriétés optiques de NFs uniques, j'utilise un banc expérimental de μ -PL optimisé pour l'UV. Le schéma du banc est décrit sur la figure B.1. L'excitation est fournie par un laser Argon continu doublé dont le faisceau à 244 nm est focalisé par un objectif de microscope à lentille sur un échantillon collé dans le cryostat. Une caméra de visualisation (en noir et blanc) sensible à l'UV permet, grâce à un système de lentilles et de miroirs, de visualiser la surface de l'échantillon. Une lampe UV (380 nm) permet l'éclairage de la surface pour la visualisation et permet de s'affranchir des aberrations chromatiques pour la visualisation. La caméra à l'avantage d'être sensible à l'UV proche mais pas à la raie à 244 nm. Ainsi, je ne suis pas importuné par la réflexion de la raie à 244 nm et on peut distinguer la luminescence des NFs. Trois platines de translation mécanique permettent de déplacer le cryostat dans les trois directions de l'espace.

Le cryostat est un microstat de chez Oxford Instrument qui a la particularité de garantir une grande stabilité. Le constructeur spécifie une dérive inférieure à $0.15 \mu\text{m}/\text{heure}$. En pratique, ce sont les autres sources de dérive, vibration des pompes, mouvement des ascenseurs qui limite le temps d'intégration d'un spectre de μ -PL. Le faible volume du cryostat permet d'atteindre rapidement 4 K et de rester à basse température sans dépenser trop d'hélium. De plus, le cryostat peut être contrôlé en température, ce qui permet des études précises de la PL en fonction de la température. Enfin, ce cryostat permet de contacter électriquement un objet à l'intérieur du cryostat, ce qui m'a permis de faire des études de photocourant et d'électroluminescence en fonction de la température.

Le laser est un laser Argon 488 nm doublé par un cristal doubleur de fréquence de BBO (béta borate de baryum) intracavité. Il permet de délivrer une puissance continue de 300 mW au maximum à 244 nm. Suivant l'optimisation, on peut avoir en sortie un faisceau monomode au profil gaussien. Sans étape de mise en forme du faisceau, j'arrive à une tache laser de l'ordre de $2 \mu\text{m}$ après la focalisation par l'objectif. La lame semi-réfléchissante utilisée est une lame de silice fondue avec un traitement spéciale haute réflectivité pour le 244 nm et qui transmet environ 50% de la luminescence.

La collecte du signal se fait avec le même objectif et l'émission est ensuite focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre par un achromat UV-visible afin de limiter les aberrations. Le spectromètre utilisé est un spectromètre Jobin-Yvon HR-460 de focale 46 cm. Pour les expériences, on peut choisir un réseau de 600 traits/mm ou de 1800 traits/mm selon que l'on cherche à maximiser l'intensité ou à avoir une meilleure résolution spectrale. A l'entrée du

spectromètre, un filtre passe-haut ($\lambda > 250$ nm) permet de filtrer la réflexion du laser. Si l'on cherche à étudier la polarisation de l'émission, on peut également placer un polariseur à l'entrée du spectromètre.

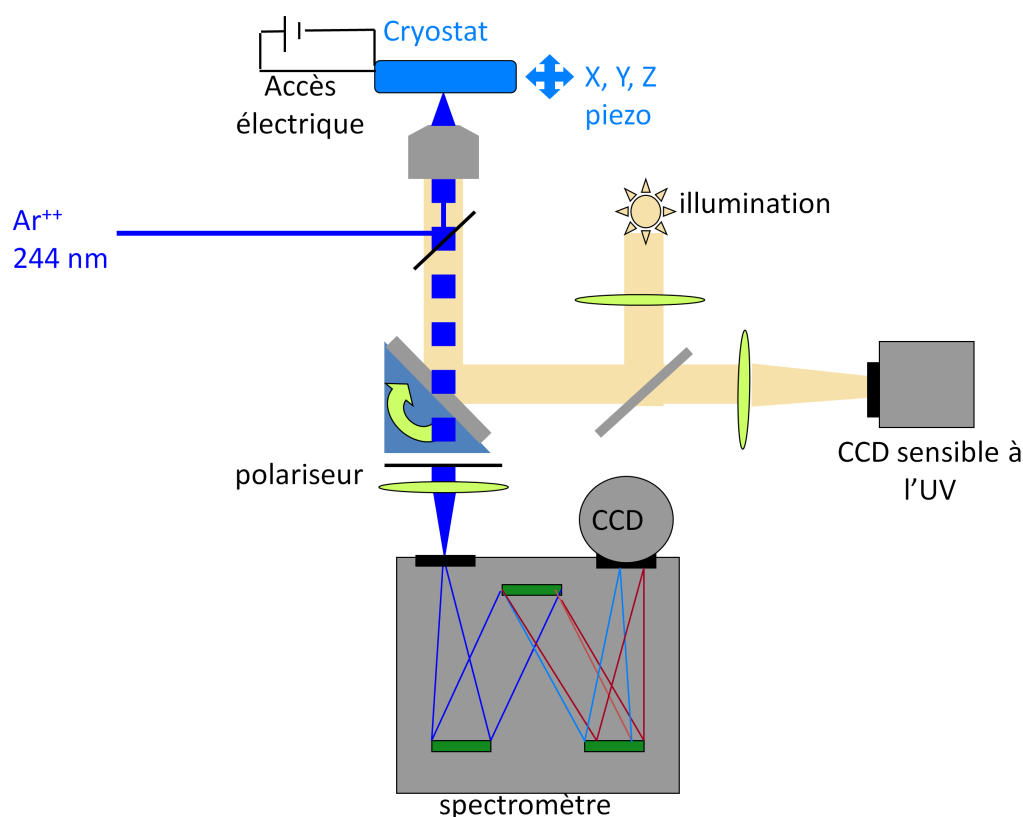


FIGURE B.1 – Banc de μ -PL.

B.2 Banc expérimental de spectroscopie de photocourant

Le principe de fonctionnement du dispositif de spectroscopie de photocourant que j'ai utilisé est illustré sur la figure B.2. Une lampe xénon et un monochromateur sont combinés pour réaliser une source monochromatique accordable, permettant une résolution spectrale de l'ordre de 40 meV. Ce faisceau lumineux est alors focalisé sur le photodétecteur étudié. Un dispositif électrique permet d'appliquer une tension de polarisation et de mesurer le courant qui traverse le dispositif. La mesure du courant ne permet pas de déterminer directement le photocourant. Pour pouvoir séparer le photocourant du courant total, on utilise un hacheur mécanique associé à un système de détection synchrone. Le signal lumineux est modulé en amplitude par le hacheur à une fréquence précise. La détection synchrone du courant permet de mesurer le photocourant à la fréquence de rotation du hacheur. Pour chaque longueur d'onde, on mesure le photocourant. Ainsi, on peut mesurer pour chaque longueur d'onde la sensibilité du détecteur et donc sa bande spectrale de fonctionnement. Pour ce qui est de la

rapidité, celle-ci ne peut être mesurée que sur une bande de fréquence réduite parce que l'on est limité par la vitesse de rotation du hacheur (quelques kHz).

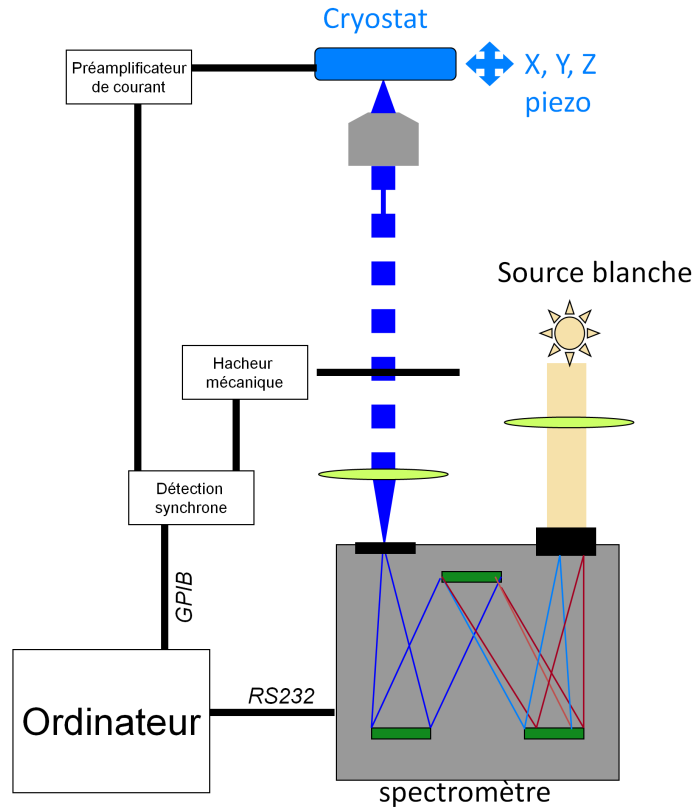


FIGURE B.2 – Schéma de principe de la spectroscopie de photocourant.

B.3 Banc expérimental de cartographie de photocourant

Dans les expériences d'OBIC, l'échantillon à étudier est placé dans le cryostat utilisé pour la μ -PL (figure B.3). Les trois platines de translation permettent de commander le déplacement dans les trois directions de l'espace. Le NF est ensuite contacté et illuminé par un laser à 488 nm ou 244 nm. Le laser est focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un objectif de microscope UV-visible d'un grossissement 20x et d'ouverture numérique 0.37, ce qui permet de produire une tache laser de l'ordre de $2 \mu\text{m}$ (qui fixe la résolution spatiale de cette technique). La surface de l'échantillon est alors scannée dans le plan (x,y) pour réaliser des cartographies de zone d'environ $64 \times 64 \mu\text{m}^2$. Le laser incident est modulé optiquement ($f = 130 \text{ Hz}$), ce qui permet d'utiliser une détection synchrone pour mesurer le photocourant à l'aide d'un amplificateur transimpédance. Afin de corréliser les propriétés structurales de l'échantillon aux propriétés de photocourant, la zone étudiée sur l'échantillon est ensuite analysée au MEB. Cela permet de superposer la cartographie de photocourant à l'image MEB du NF.

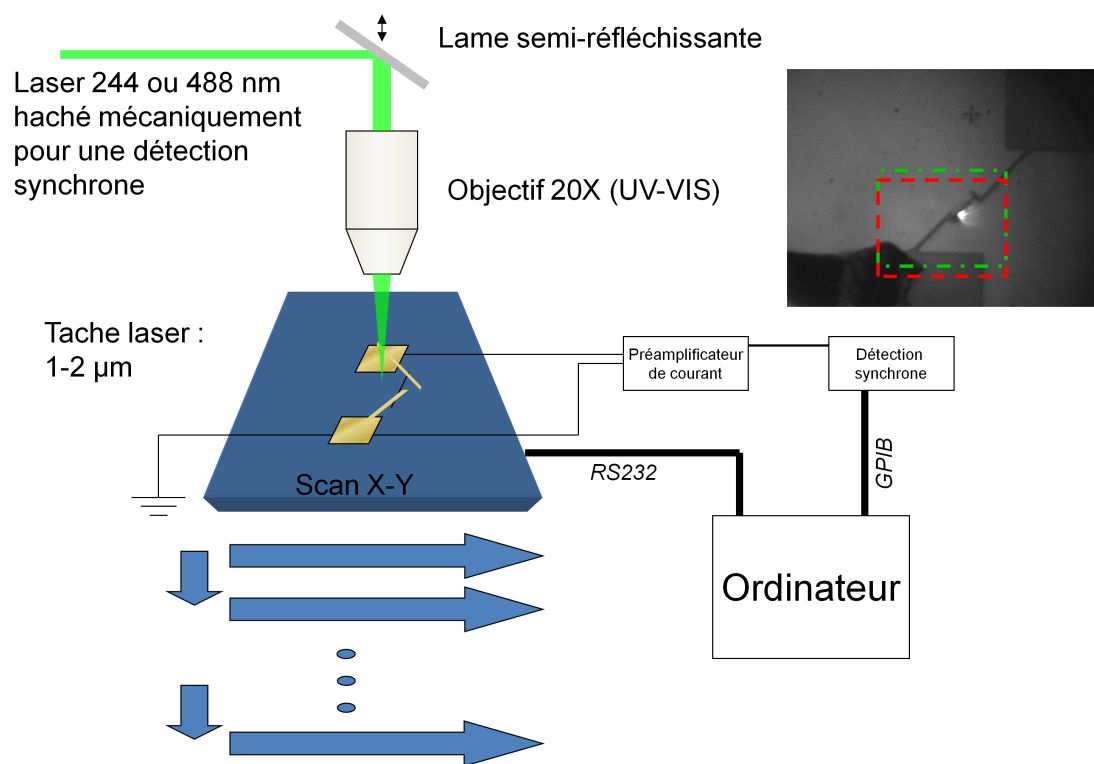


FIGURE B.3 – Schéma de principe de l'OBIC.

Confinement dans un nanofil binaire

Lorsque que l'on diminue les dimensions latérales d'un NF, on s'attend à observer un changement de l'énergie de bande interdite dû au confinement des porteurs par le diamètre du NF. On considère généralement que cet effet est négligeable pour les propriétés optiques tant que le rayon du NF est grand devant le rayon de Bohr de l'exciton dans le matériau considéré. Pour le GaN, le rayon de Bohr de l'exciton est de l'ordre de 2.6 nm. On ne s'attend pas à avoir d'effets notables pour des diamètres supérieurs à 10 nm. Cependant, il peut être utile de vérifier cette affirmation en tenant compte des phénomènes physiques apparaissant aux faibles diamètres. Les principaux effets dont il faut tenir compte sont :

1. Le confinement quantique des porteurs par le diamètre du NF ;
2. La correction self-énergie sur les niveaux électroniques ;
3. Le changement de l'interaction excitonique avec la diminution du diamètre.

Si les deux premiers effets tendent à augmenter l'énergie de transition avec la diminution du diamètre du NF, la correction excitonique tend, elle, à la réduire.

C.1 Confinement quantique

Pour modéliser le confinement quantique dans un NF, j'ai utilisé l'approximation de la masse effective. Pour des raisons de simplification, puisque je cherche uniquement des ordres de grandeur dans cette section, je considère ici un NF cylindrique. Dans un NF, les électrons et trous sont alors gouvernés par l'équation de Schrödinger dans l'approximation de la masse effective :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{e,h}^*} \Delta \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E_{e,h}\psi(\mathbf{r})$$

avec $m_{e,h}$ la masse effective des électrons et trous et $E_{e,h}$ leur énergie propre et V tel que :

$$\begin{cases} V(r) = E_{bc,bv} \text{ si } |r| < R \\ V(r) = +\infty \text{ si } |r| > R \end{cases}$$

où $E_{bc,bv}$ est respectivement le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. Par symétrie, l'équation devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{e,h}^*} \frac{\partial \psi(r)}{\partial r} + V(r)\psi(r) = E_{e,h}\psi(r)$$

Les énergies associées aux états fondamentaux de cette équation sont :

$$E_{e,h} = \frac{\hbar^2 \alpha_0^2}{2m_{e,h}^* R^2}$$

et les fonctions d'ondes associées sont :

$$\varphi_{c,v}(r) = \frac{1}{K} J_0(\alpha_0 \frac{r}{R})$$

où α_0 est le premier zéro de la fonction de Bessel d'ordre 0 J_0 . Le décalage de l'énergie de bande interdite induit par le confinement quantique Δ_{CQ} est donc de :

$$\Delta_{CQ} = \frac{\hbar^2 \alpha_0^2}{2\mu R^2} \approx \frac{1.322}{R(\text{nm})^2} (\text{eV})$$

où $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$. Pour l'application numérique, on peut considérer que les plus petits NFs étudiés dans cette thèse ont un rayon de 12 nm. Le décalage induit par le confinement quantique est donc de l'ordre de 9 meV. Bien que faible, ce décalage peut être observable expérimentalement.

C.2 Influence de la self-énergie

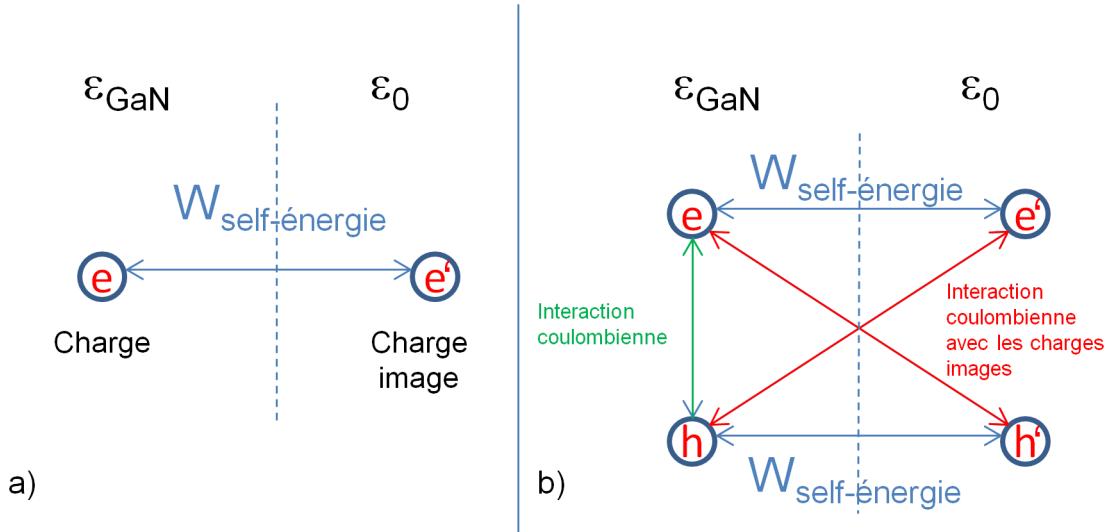


FIGURE C.1 – a) Mécanisme de self-énergie à un électron. b) Mécanisme avec une paire électron/trou.

Un effet que l'on ne prend généralement pas en compte mais qui peut s'avérer important dans notre cas est l'effet de la variation de l'énergie de bande interdite par la self-énergie. En effet, les NFs de semiconducteurs III-V présentent un fort contraste diélectrique par rapport à leur environnement (*e.g.* $\epsilon \approx 1$ pour l'air et $\epsilon_{\text{GaN}} \approx 10$), ce qui entraîne une correction self-énergie très importante.

Lorsque l'on injecte un électron dans un semiconducteur, il repousse autour de lui les électrons de la bande de valence, créant ainsi un trou de Coulomb. Le travail nécessaire

pour former ce trou de Coulomb apporte une contribution significative à l'énergie de bande interdite d'un semiconducteur, même pour un matériau massif [271].

Cependant, il existe une différence entre le cas du matériau massif et le cas d'un NF. Lorsqu'une particule de charge $+e$ est introduite, elle est écrantée par la permittivité diélectrique ($+e/\varepsilon_{GaN}$) et la charge manquante est repoussée à la surface du NF ($r \approx R$) au lieu d'être repoussée à l'infini dans le cas du matériau massif. La charge manquante reste donc proche de la particule et influence les propriétés du NF. En référence au cas des interfaces planes, cette charge est appelée charge image et vaut par différence $+e(1 - 1/\varepsilon_{GaN})$. Les interactions entre cette charge image et l'électron injecté dans le NF induisent une correction additionnelle à l'énergie de bande interdite. Les effets de self-énergie sont généralement étudiés dans le cadre des interactions à N corps mais M. Diarra a montré dans sa thèse [272] que l'on pouvait utiliser des méthodes semi-empiriques sans perdre trop de précision. Dans sa méthode, chaque matériau est représenté par sa constante diélectrique macroscopique, ce qui permet de déduire le potentiel Σ créé par la charge image. La correction au premier ordre sur la bande de conduction et sur la bande de valence se déduit par :

$$\Delta E_C = \langle \varphi_c | \Sigma | \varphi_c \rangle$$

$$\Delta E_V = - \langle \varphi_v | \Sigma | \varphi_v \rangle$$

où φ_c et φ_v sont les fonctions d'onde des états fondamentaux de la bande de conduction et de la bande de valence déterminées dans la partie C.1. Le décalage induit par la self-énergie peut alors être mis sous la forme :

$$\Delta E_G(R) = \frac{2}{\varepsilon_{GaN} R} \cdot \frac{\varepsilon_{GaN} - \varepsilon_{air}}{\varepsilon_{GaN} + \varepsilon_{air}} F\left(\frac{\varepsilon_{GaN}}{\varepsilon_{air}}\right)$$

où $F(x)$ peut être approximé par la fonction :

$$F(x) = \frac{0.0949x^3 + 17.395x^2 + 175.739x + 200.677}{x^2 + 50.841x + 219.091} \text{ [eV nm]}$$

Pour l'application numérique, on peut considérer que les plus petits NFs étudiés dans cette thèse ont un rayon de 12 nm. Le décalage induit par le contraste diélectrique est donc de l'ordre de 69 meV. Ce décalage est important et doit être pris en compte dans les expériences de transport électronique. Cependant, dans le cas de l'expérience de μ -PL, on ne rajoute pas un électron ou un trou mais une paire électron/trou et les effets pour chaque charge peuvent se compenser au lieu de s'ajouter.

C.3 Couplage excitonique et self-énergie

La figure C.1 b) présente le cas où une paire électron/trou est ajoutée dans le semiconducteur. Ce cas est beaucoup plus compliqué que le cas à une particule puisqu'il faut prendre en compte les interactions électrostatiques entre l'électron et le trou (couplage excitonique) mais

aussi toutes les différentes interactions possibles avec les charges (électron et trou) images. L'article de Slachmuylders *et al.* [273] étudie l'influence du diamètre sur le couplage excitonique mais aussi sur la contribution self-énergie. Dans un souci d'universalité des résultats, Slachmuylders *et al.* ont utilisé des unités indépendantes du matériau, ce qui permet de transposer leurs résultats au cas des NFs de GaN. Pour étudier l'effet du confinement quantique et diélectrique sur l'énergie de liaison de l'exciton, ils ont défini trois paramètres qui dépendent du matériau considéré. Tout d'abord E'_0 qui permet de quantifier l'effet de la self-énergie. Ensuite, E''_0 est le paramètre qui rend compte de l'interaction coulombienne entre le trou et l'électron et a_{B0}^* est le rayon de Bohr de l'exciton dans le vide. L'expression de ces trois constantes est :

$$\begin{aligned} E'_0 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \\ E''_0 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_{B0}^*} \\ a_{B0}^* &= \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} \end{aligned}$$

Si l'on veut connaître le décalage de l'énergie de bande interdite en prenant en compte la correction self-énergie et la variation de l'énergie de liaison excitonique, on a :

$$\Delta E_g = 2E_{self} + E_B = 2 \frac{a \left[(\epsilon_{GaN}/\epsilon_0)^b - 1 \right]}{\epsilon_{GaN}/\epsilon_0} E'_0 + E''_0 \frac{a_{B0}^*}{R} \frac{\xi}{1 + \sigma \sqrt{\frac{a_{B0}^*}{R}}}$$

En considérant que le rapport des permittivités est de l'ordre de $\epsilon_{GaN}/\epsilon_0 = 10$, on utilise les constantes $a = 0.89$, $b = 0.59$, $\xi = -0.64$ et $\sigma = 0.33$. On aboutit ainsi à une expression approchée de la forme :

$$\Delta E_g(\text{eV}) = \frac{0.741}{R(\text{nm})} - \frac{0.922}{R(\text{nm})} \cdot \frac{1}{1 + 0.1862\sqrt{R(\text{nm})}}$$

Si l'on rajoute le terme lié au confinement quantique, on a :

$$\Delta E_g(\text{eV}) = \frac{0.741}{R(\text{nm})} - \frac{0.922}{R(\text{nm})} \cdot \frac{1}{1 + 0.1862\sqrt{R(\text{nm})}} + \frac{1.322}{R^2(\text{nm})}$$

Ainsi, on peut voir les différentes contributions au changement de l'énergie de transition. Sur la figure C.2, on voit que la contribution du confinement quantique (rouge) devient non négligeable uniquement en dessous de $R < 10$ nm car sa contribution est inversement proportionnelle à R^2 . Les contributions dues à la self-énergie et l'énergie de liaison de l'exciton sont de signe opposé et leurs effets se compensent. Les contributions prises séparément sont non négligeables, la somme de ces effets est quasi nulle. Dans la gamme des diamètres que l'on observe expérimentalement ($12 \text{ nm} < R < 100 \text{ nm}$), l'effet résultant est donc très faible puisqu'il induit un décalage vers les basses énergies d'environ 5 meV.

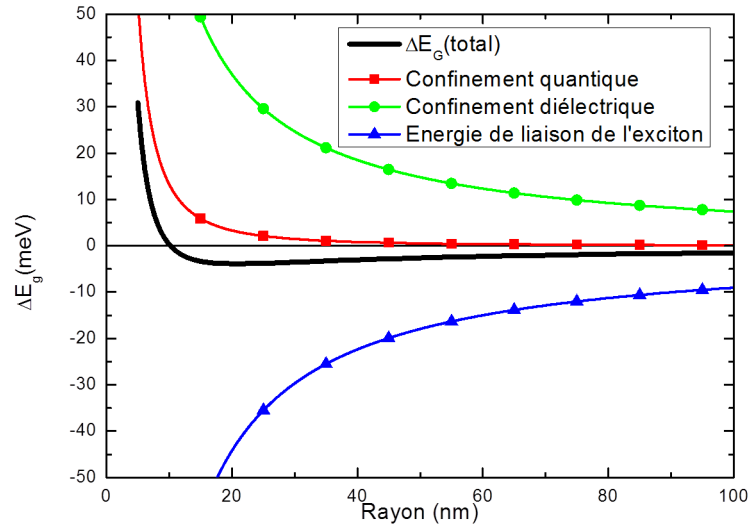


FIGURE C.2 – Décalage de l'énergie de bande interdite en fonction du rayon du NF induit par le confinement quantique (carrés rouges), le confinement diélectrique (ronds verts), l'énergie de liaison de l'exciton (triangles bleus) et la résultante de toutes ces contributions (noir).

En conclusion, la diminution des dimensions latérales dans un NF entraîne l'apparition de plusieurs mécanismes qui peuvent faire varier l'énergie de luminescence par rapport au matériau massif : (i) le confinement quantique qui produit un décalage vers le bleu, (ii) le confinement diélectrique (apparition de charge images) qui produit également un décalage vers le bleu et (iii) l'énergie de liaison de l'exciton (interaction coulombienne entre le trou et l'électron) qui produit un décalage vers le rouge et vient compenser les deux contributions précédentes. Si dans le cas de la PL, le décalage est faible et presque négligeable, pour d'autres expériences, la contribution self-énergie peut jouer un rôle important. Dans le cas du dopage des NFs, par exemple, la contribution self-énergie joue un rôle conséquent. En effet, dans le cas de l'ajout d'un atome donneur ou accepteur, il n'y a pas de mécanisme compensatoire comme dans le cas de la PL. Diarra *et al.* ont ainsi montré que les niveaux de donneurs et d'accepteurs dans les NFs de faible diamètre étaient plus profonds que dans le cas d'un matériau massif [206].

Fonctionnement du logiciel Nextnano3

Le logiciel Nextnano3 permet de simuler le confinement quantique dans des nanostructures de matériaux semiconducteurs. On peut ainsi déterminer les niveaux énergétiques des électrons et des trous dans des hétérostructures de différents matériaux IV-IV, III-V ou II-VI. Il est également possible de quantifier l'énergie de transition interbande en tenant compte de la correction excitonique.

Ce logiciel s'articule autour de deux fichiers importants : le fichier database et le fichier inputfile. Le premier (database.in) constitue la base de données relatives aux matériaux que l'on peut utiliser. Le fichier database contient, pour chaque matériau, la liste des paramètres nécessaires à la détermination du profil de bande dans la structure et du confinement des porteurs. Il y a, par exemple, les paramètres $\mathbf{k.p}$ du matériau, les tenseurs élastiques, piézo-électriques, la valeur de la polarisation spontanée, ... Les paramètres par défaut sont issus de la littérature mais il est également possible de choisir son jeu de paramètres si l'on souhaite utiliser des valeurs différentes de celles proposées.

Le deuxième fichier (inputfile.in) est le fichier qui permet de définir la structure que l'on souhaite étudier, ce que l'on souhaite calculer (transition interbande, intersousbande, recouvrement de fonctions d'onde, ...) mais aussi la façon dont est réalisé le calcul (approximation de la masse effective, méthode $\mathbf{k.p}$ 8 bandes, ...).

Ce logiciel permettant un grand nombre de possibilités de calculs différents, je me concentrerai sur la façon dont je l'ai utilisé durant ma thèse pour déterminer les niveaux énergétiques des électrons et des trous dans des hétérostructures de nitrures d'éléments III et les énergies de transitions interbandes.

La première étape consiste à définir la structure d'étude. On choisit tout d'abord la dimension (1D pour les couches minces et 3D pour les NFs). On définit ensuite l'empilement des couches ainsi que la géométrie (structure hexagonale, coeur-coquille). La température du réseau cristallin est sélectionnée. Dans cette partie, on peut également « forcer » certains paramètres pour étudier leur influence (*e.g.* la polarisation spontanée ou piezoélectrique, ...).

Une fois la structure définie, on détermine l'état de contrainte dans le matériau dans l'approximation de la limite élastique. Les déformations sont calculées de manière à minimiser l'énergie élastique dans la structure. A ce moment-là, on peut également définir le substrat de croissance ainsi que le milieu environnant. Dans le cas des NFs, on définit un matériau air permettant de rendre compte de la relaxation des contraintes à la surface. On peut également définir les conditions aux limites suivant que l'on souhaite simuler une structure périodique ou unique.

Une fois l'état de contrainte déterminé, le profil de bande sous contrainte est calculé par

méthode **k.p**. On définit les conditions aux limites du potentiel dans la structure. Cette étape permet, par exemple, de simuler un ancrage du niveau de Fermi à la surface des NFs. Puis, les équations de Poisson et de Schrödinger sont résolues de façon autocohérente en tenant compte également des discontinuités de polarisation éventuelles dans le NF. De même que précédemment, on doit définir les conditions aux limites des deux équations suivant ce que l'on cherche à simuler. Pour des raisons de ressources, si l'équation de Poisson est calculée dans toute la structure, l'équation de Schrödinger n'est calculée que dans la région d'intérêt (proche du disque quantique généralement). La boucle d'autocohérence s'arrête lorsque le potentiel converge en dessous d'un seuil que l'on fixe.

Finalement, les différentes données de simulations (déformations, densités de porteurs, profils de bande, fonctions d'onde, ...) sont enregistrées dans des fichiers de sortie permettant de visualiser les résultats.

Dans le cas de la détermination de transitions interbandes, on peut également prendre en compte (uniquement en 1D) la correction excitonique. Dans ce cas, il y a une boucle d'autocohérence supplémentaire puisqu'il est nécessaire de calculer la fonction d'onde excitonique à partir des fonctions d'onde des électrons et des trous pour en déduire ensuite la correction pour les densités d'états. Le calcul excitonique est réalisé de façon variationnelle où le paramètre laissé libre correspond au rayon de Bohr de l'exciton.

Liste des publications

Articles de recherche dans des revues à comité de lecture

1. J. Arbiol, C. Magen, P. Becker, **G. Jacopin**, A. Chernikov, S. Schäfer, F. Furtmayr, M. Tchernycheva, L. Rigutti, J. Teubert, S. Chatterjee, J. R. Morante et M. Eickhoff, *Self-assembled GaN quantum wires on GaN/AlN nanowire templates*, Nanoscale (2012), accepté.
2. L. F. Zagonel, L. Rigutti, M. Tchernycheva, **G. Jacopin**, R. Songmuang et M. Kociak, *Visualising highly localised luminescence in GaN/AlN heterostructures in nanowires*, Nanotechnology 23, 455205 (2012).
3. **G. Jacopin**, L. Rigutti, S. Bellei, P. Lavenus, F. H. Julien, A. V. Davydov, D. Tsvetkov, K. A. Bertness, N. A. Sanford, J. B. Schlager et M. Tchernycheva, *Photoluminescence polarization in strained GaN/AlGaIn core/shell nanowires*, Nanotechnology 23, 325701 (2012).
4. M. Tchernycheva, L. Rigutti, **G. Jacopin**, A. D. L. Bugallo, P. Lavenus, F. H. Julien, M. Timofeeva, A. D. Bouravleuv, G. E. Cirilin, V. Dhaka, H. Lipsanen et L. Largeau, *Photovoltaic properties of GaAsP core-shell nanowires on Si(001) substrate*, Nanotechnology 23, 265402 (2012).
5. **G. Jacopin**, A. D. L. Bugallo, P. Lavenus, L. Rigutti, F. H. Julien, L. F. Zagonel, M. Kociak, C. Durand, X. J. Chen, D. Salomon, J. Eymery et M. Tchernycheva, *Single-wire light-emitting diodes based on GaN wires containing both polar and non-polar InGaIn/GaN quantum wells*, Applied Physics Express 5, 014101 (2012).
6. **G. Jacopin**, L. Rigutti, L. Largeau, F. Fortuna, F. Furtmayr, F. H. Julien, M. Eickhoff et M. Tchernycheva, *Optical properties of wurtzite/zinc-blende heterostructures in GaN nanowires*, Journal of Applied Physics 10, 064313, 1-5 (2011).
7. **G. Jacopin**, L. Rigutti, A. D. L. Bugallo, F. H. Julien, C. Baratto, E. Comini, M. Ferroni et M. Tchernycheva, *High degree of polarization of the near-band-edge photoluminescence in ZnO nanowires*, Nanoscale Research Letters 6, 501 (2011).
8. L. Rigutti, **G. Jacopin**, L. Largeau, E. Galopin, A. D. L. Bugallo, F. H. Julien, J.-C. Harmand, F. Glas et M. Tchernycheva, *Correlation of optical and structural properties of GaN/AlN core-shell nanowires*, Physical Review B 83, 1-7 (2011).
9. R. Koester, J.-S. Hwang, D. Salomon, X. Chen, C. Bougerol, J.-P. Barnes, D. Le Si Dang, L. Rigutti, A. D. L. Bugallo, **G. Jacopin**, M. Tchernycheva, C. Durand et J. Eymery, *M-Plane core-shell InGaIn/GaN multiple-quantum-wells on GaN wires for electroluminescent devices*, Nano Letters 11, 4839-4845 (2011).

10. A. D. L. Bugallo, L. Rigutti, **G. Jacopin**, F. H. Julien, C. Durand, X. J. Chen, D. Salomon, J. Eymery et M. Tchernycheva, *Single-wire photodetectors based on InGaN/GaN radial quantum wells in GaN wires grown by catalyst-free metal-organic vapor phase epitaxy*, Applied Physics Letters 98, 233107 (2011).
11. V. Laneuville, F. Demangeot, R. P  chou, P. Salles, A. Ponchet, **G. Jacopin**, L. Rigutti, A. D. L. Bugallo, M. Tchernycheva, F. H. Julien, K. March, L. F. Zagonel et R. Songmuang, *Double strain state in a single GaN/AlN nanowire : Probing the core-shell by ultraviolet resonant Raman scattering*, Physical Review B 83, 115417 (2011).
12. A. D. L. Bugallo, M. Tchernycheva, **G. Jacopin**, L. Rigutti, F. H. Julien, S.-T. Chou, Y.-T. Lin, P.-H. Tseng et L.-W. Tu, *Visible-blind photodetector based on p-i-n junction GaN nanowire ensembles*, Nanotechnology 21, 315201 (2010).
13. L. Rigutti, **G. Jacopin**, A. D. L. Bugallo, M. Tchernycheva, E. Warde, F. H. Julien, R. Songmuang, E. Galopin, L. Largeau et J.-C. Harmand, *Investigation of the electronic transport in GaN nanowires containing GaN/AlN quantum discs*, Nanotechnology 21, 425206 (2010).
14. L. Rigutti, J. Teubert, **G. Jacopin**, F. Fortuna, M. Tchernycheva, A. D. L. Bugallo, F. H. Julien, F. Furtmayr, M. Stutzmann et M. Eickhoff, *Origin of energy dispersion in Al_xGa_{1-x}N/GaN nanowire quantum discs with low Al content*, Physical Review B 82, 235308 (2010).
15. L. Rigutti, M. Tchernycheva, A. D. L. Bugallo, **G. Jacopin**, F. H. Julien, F. Furtmayr, M. Stutzmann, M. Eickhoff, R. Songmuang et F. Fortuna, *Photoluminescence polarization properties of single GaN nanowires containing Al_xGa_{1-x}N/GaN quantum discs*, Physical Review B 81, 045411 (2010).
16. L. Rigutti, M. Tchernycheva, A. D. L. 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 Letters 10, 2939-2943 (2010).
17. L. F. Zagonel, S. Mazzucco, M. Tenc  , K. March, R. Bernard, B. Laslier, **G. Jacopin**, M. Tchernycheva, L. Rigutti, F. H. Julien, M. Kociak et R. Songmuang, *Nanometer scale spectral imaging of quantum emitters in nanowires and its correlation to their atomically resolved structure*, Nano Letters 11, 1488-1495 (2010).
18. A. Marzouki, F. Falyouni, N. Haneche, A. Lusson, P. Galtier, L. Rigutti, **G. Jacopin**, M. Tchernycheva, M. Oueslati et V. Sallet, *Structural and optical characterizations of nitrogen-doped ZnO nanowires grown by MOCVD*, Materials Letters 64, 2112-2114 (2010).
19. L. Rigutti, A. D. L. Bugallo, M. Tchernycheva, **G. Jacopin**, F. H. Julien, G. Cirlin, G. Patriache, D. Lucot, L. Travers et J.-C. Harmand, *Si incorporation in InP nanowires grown by Au-assisted molecular beam epitaxy*, Journal of Nanomaterials 2009, 435451 (2009).

Actes de conférences internationales avec comité de lecture

1. L. Rigutti, F. Fortuna, M. Tchernycheva, A. D. L. Bugallo, **G. Jacopin**, F. H. Julien, F. Furtmayr, M. Stutzmann et M. Eickhoff, *Optical characterization of AlGa_N/Ga_N quantum disc structures in single nanowires*, Physica Status Solidi (c) 7, 2243-2245 (2010).
2. L. Rigutti, F. Fortuna, M. Tchernycheva, A. D. L. Bugallo, **G. Jacopin**, F. H. Julien, S. T. Chou, Y. T. Lin, L. W. Tu et J.-C. Harmand, *Optical properties of Ga_N and Ga_N/Al_N nanowires : the effect of doping and structural defects*, Physica Status Solidi (c) 7, 2233-2235 (2010).
3. L. Rigutti, M. Tchernycheva, A. D. L. Bugallo, **G. Jacopin**, F. H. Julien, R. Songmuang, E. Monroy, S. T. Chou, Y. T. Lin, P. H. Tseng, L. W. Tu, F. Fortuna, L. Zagonel, M. Kociak et O. Stephan, *GaN/AlN quantum disc single-nanowire photodetectors*, Physica Status Solidi (a) 207, 1323-1327 (2010).
4. M. Tchernycheva, L. Rigutti, **G. Jacopin**, A. D. L. Bugallo, F. H. Julien, L. F. Zagonel, O. Stephan, M. Kociak et R. Songmuang, *Photocurrent spectroscopy and luminescence of Ga_N/Al_N quantum discs in Ga_N nanowires*, Quantum Electronics and Laser Science Conference QPDA8 (2010).

Actes de conférences nationales

1. **G. Jacopin**, L. Rigutti, M. Tchernycheva, C. Baratto, E. Comini et M. Ferroni, *Origine du fort contraste de polarisation de la photoluminescence dans les nanofils ZnO*, JNRDM (2011).
2. A. D. L. Bugallo, M. Tchernycheva, L. Rigutti, **G. Jacopin**, F. H. Julien, S.-T. Chou, Y.-T. Lin, P.-H. Tseng et L.-W. Tu, *Photodétecteur UV à base d'un ensemble de nanofils Ga_N*, JNRDM (2011).
3. **G. Jacopin**, L. Rigutti, M. Tchernycheva, A. De Luna Bugallo, F. H. Julien et R. Songmuang, *Etude des propriétés optoélectroniques d'un photodétecteur à nanofil unique hétérostructuré Ga_N/Al_N*, JNRDM (2010).
4. A. D. L. Bugallo, M. Tchernycheva, L. Rigutti, **G. Jacopin**, F. H. Julien, S.-T. Chou, Y.-T. Lin, P.-H. Tseng et L.-W. Tu, *Photodétecteur UV aveugle à la lumière du jour à base de nanofils de Ga_N*, JNRDM (2010).

Bibliographie

- [1] W. C. Johnson, J. B. Parson et M. C. Crew, « Nitrogen Compounds of Gallium. III », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 36, no. 10, p. 2651–2654, 1932.
- [2] H. P. Maruska et J. J. Tietjen, « The preparation and properties of Vapor-Deposited Single-Crystal GaN », *Applied Physics Letters*, vol. 15, no. 10, p. 327–329, 1969.
- [3] 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.*, vol. 28, no. 12, p. L2112–L2114, 1989.
- [4] S. Nakamura, S. J. Pearton et G. Fasol, *The blue laser diode : the complete story*. Springer Verlag, 2000.
- [5] « Cree News : Performance Record with 254 Lumen-Per-Watt Power LED (12 April 2012) ».
- [6] S. Kako, C. Santori, K. Hoshino, S. Götzinger, Y. Yamamoto et Y. Arakawa, « A gallium nitride single-photon source operating at 200 K », *Nature Materials*, vol. 5, no. 11, p. 887–892, 2006.
- [7] M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. Julien, E. Warde, F. Guillot, E. Monroy, E. Bellet-Amalric, T. Remmele et M. Albrecht, « Systematic experimental and theoretical investigation of intersubband absorption in GaN/ AlN quantum wells », *Physical Review B*, vol. 73, no. 12, p. 125347, 2006.
- [8] S. Sakr, E. Giraud, A. Dussaigne, M. Tchernycheva, N. Grandjean et F. H. Julien, « Two-color GaN/AlGaN quantum cascade detector at short infrared wavelengths of 1 and 1.7 μm », *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 18, p. 181103, 2012.
- [9] E. Bellotti, K. Driscoll, T. D. Moustakas et R. Paiella, « Monte Carlo simulation of terahertz quantum cascade laser structures based on wide-bandgap semiconductors », *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 11, p. 113103, 2009.
- [10] M. Razeghi et A. Rogalski, « Semiconductor ultraviolet detectors », *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 10, p. 7433–7474, 1996.
- [11] 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 », *Nature Materials*, vol. 7, no. 9, p. 701–706, 2008.
- [12] F. Qian, S. Gradecak, Y. Li, C. Wen et C. Lieber, « Core/multishell nanowire heterostructures as multicolor, high-efficiency light-emitting diodes », *Nano Letters*, vol. 5, no. 11, p. 2287–2291, 2005.
- [13] S. N. Das, K.-J. Moon, J. P. Kar, J.-H. Choi, J. Xiong, T. I. Lee et J.-M. Myoung, « ZnO single nanowire-based UV detectors », *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 2, p. 022103, 2010.

- [14] N. Grandjean et J. Massies, « Molecular beam epitaxy growth of nitride materials », *Materials Science and Engineering B*, vol. 59, p. 39–46, mai 1999.
- [15] M. J. Paisley, Z. Sitar, J. B. Posthill et R. F. Davis, « Growth of cubic phase gallium nitride by modified molecular-beam epitaxy », *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 7, no. 3, p. 701–705, 1989.
- [16] A. Ashrafi et C. Jagadish, « Review of zincblende ZnO : Stability of metastable ZnO phases », *Journal of Applied Physics*, vol. 102, p. 71101, 2007.
- [17] P. Caroff, J. Bolinsson et J. Johansson, « Crystal Phases in III-V Nanowires : From Random Toward Engineered Polytypism », *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, no. 99, p. 18–18, 2010.
- [18] C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen et A. Zunger, « Zinc-blende–wurtzite polytypism in semiconductors », *Physical Review B*, vol. 46, no. 16, p. 10086, 1992.
- [19] T. Lei, K. F. Ludwig et T. D. Moustakas, « Heteroepitaxy, polymorphism, and faulting in GaN thin films on silicon and sapphire substrates », *Journal of Applied Physics*, vol. 74, no. 7, p. 4430–4437, 1993.
- [20] I. Vurgaftman et J. R. J. Meyer, « Band parameters for nitrogen-containing semiconductors », *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 6, p. 3675, 2003.
- [21] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho et H. Morkoc, « A comprehensive review of ZnO materials and devices », *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 4, p. 041301, 2005.
- [22] B. Daudin, J. Rouviere et M. Arlery, « Polarity determination of GaN films by ion channeling and convergent beam electron diffraction », *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 17, p. 2480–2482, 1996.
- [23] E. S. Hellman, « The polarity of GaN : a critical review », *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, vol. 3, no. 11, p. 1–12, 1998.
- [24] J. L. Rouviere, M. Arlery, B. Daudin, G. Feuillet et O. Briot, « Transmission electron microscopy structural characterisation of GaN layers grown on (0001) sapphire », *Materials Science and Engineering : B*, vol. 50, no. 1, p. 61–71, 1997.
- [25] D. Huang, P. Visconti, K. M. Jones, M. A. Reshchikov et F. Yun, « Dependence of GaN polarity on the parameters of the buffer layer grown by molecular beam epitaxy », *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 26, p. 4145–4147, 2001.
- [26] M. Seelmann-Eggebert, J. L. Weyher, H. Obloh, H. Zimmermann, A. Rar et S. Porowski, « Polarity of (00.1) GaN epilayers grown on a (00.1) sapphire », *Applied Physics Letters*, vol. 71, p. 2635, 1997.
- [27] P. Han, Z. Wang, X. Duan et Z. Zhang, « Polarity dependence of hexagonal GaN films on two opposite c faces of AlO substrate », *Applied Physics Letters*, vol. 78, p. 3974, 2001.

- [28] M. de la Mata, C. Magen, J. Gazquez, M. I. B. Utama, M. Heiss, S. Lopatin, F. Furtmayr, C. J. Fernandez-Rojas, B. Peng, J. R. Morante, R. Rurali, M. Eickhoff, A. Fontcuberta I Morral, Q. Xiong et J. Arbiol, « Polarity assignment in ZnTe, GaAs, ZnO and GaN-AlN nanowires from direct dumbbell analysis. », *Nano Letters*, avril 2012.
- [29] 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) », *Physical Review B*, vol. 84, no. 24, p. 245302, 2011.
- [30] X. Kong, J. Ristić, M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja et A. Trampert, « Polarity determination by electron energy-loss spectroscopy : application to ultra-small III-nitride semiconductor nanocolumns. », *Nanotechnology*, vol. 22, p. 415701, oct. 2011.
- [31] M. D. Brubaker, I. Levin, A. V. Davydov, D. M. Rourke, N. A. Sanford, V. M. Bright et K. A. Bertness, « Effect of AlN buffer layer properties on the morphology and polarity of GaN nanowires grown by molecular beam epitaxy », *Journal of Applied Physics*, vol. 110, p. 53506, 2011.
- [32] B. Alloing, S. Vézian, O. Tottereau, P. Vennéguès, E. Beraudo et J. Zuniga-Pérez, « On the polarity of GaN micro-and nanowires epitaxially grown on sapphire (0001) and Si (111) substrates by metal organic vapor phase epitaxy and ammonia-molecular beam epitaxy », *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 1, p. 11914, 2011.
- [33] F. Bernardini, V. Fiorentini et D. Vanderbilt, « Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides », *Physical Review B*, vol. 56, no. 16, p. 10024–10027, 1997.
- [34] A. Dal Corso, M. Posternak, R. Resta et A. Baldereschi, « Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO », *Physical Review B*, vol. 50, no. 15, p. 10715–10721, 1994.
- [35] J. Nye, *Physical properties of crystals*. Clarendon Press, 1957.
- [36] I. Vurgaftman, J. R. J. Meyer et L. R. Ram-Mohan, « Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys », *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 11, p. 5815, 2001.
- [37] C. F. Klingshirn, *Semiconductor optics*, vol. 1439. Springer Verlag, 2005.
- [38] H. Landolt, R. Börnstein, K. H. Hellwege, J. B. Goodenough, M. Schulz et H. Weiss, *Landolt-Börnstein numerical data and functional relationships in science and technology : Crystal and solid state physics. Semiconductors*, vol. 17. Springer, 1984.
- [39] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Strassburg, M. Dworzak, U. Haboeck et A. V. Rodina, « Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO », *Physica Status Solidi (B)*, vol. 241, p. 231–260, fév. 2004.

- [40] M. Suzuki et T. Uenoyama, « Strain effect on electronic and optical properties of GaN/AlGaIn quantum-well lasers », *Journal of Applied Physics*, vol. 80, no. 12, p. 6868–6874, 1996.
- [41] Y. P. Varshni, « Temperature dependence of the energy gap in semiconductors », *Physica*, vol. 34, no. 1, p. 149–154, 1967.
- [42] J. A. Van Vechten et T. K. Bergstresser, « Electronic structures of semiconductor alloys », *Physical Review B*, vol. 1, no. 8, p. 3351, 1970.
- [43] E. Rosencher et B. Vinter, *Optoélectronique : cours et exercices corrigés*. Dunod, 2002.
- [44] G. H. Wannier, « The structure of electronic excitation levels in insulating crystals », *Physical Review*, vol. 52, no. 3, p. 191, 1937.
- [45] P. Ramvall, S. Tanaka, S. Nomura, P. Riblet et Y. Aoyagi, « Observation of confinement-dependent exciton binding energy of GaN quantum dots », *Applied Physics Letters*, vol. 73, p. 1104, 1998.
- [46] G. Steude, B. K. Meyer, A. Göldner, A. Hoffmann, F. Bertram, J. Christen, H. Amano et I. Akasaki, « Optical investigations of AlGaIn on GaN epitaxial films », *Applied Physics Letters*, vol. 74, p. 2456, 1999.
- [47] W. Y. Liang et A. D. Yoffe, « Transmission spectra of ZnO single crystals », *Physical Review Letters*, vol. 20, no. 2, p. 59, 1968.
- [48] V. A. Fonoberov et A. A. Balandin, « Radiative lifetime of excitons in ZnO nanocrystals : The dead-layer effect », *Physical Review B*, vol. 70, no. 19, p. 195410, 2004.
- [49] P. Y. Yu et M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors : physics and materials properties*, vol. 50. Springer, 2005.
- [50] I. Pelant et J. Valenta, *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*. Oxford University Press, 2012.
- [51] J. R. Haynes, « Experimental proof of the existence of a new electronic complex in silicon », *Physical Review Letters*, vol. 4, no. 7, p. 361–363, 1960.
- [52] M. A. Reshchikov et H. Morkoc, « Luminescence properties of defects in GaN », *Journal of Applied Physics*, vol. 97, p. 061301, mars 2005.
- [53] E. I. Rashba et G. E. Gurgenishvili, « Edge absorption theory in semiconductors », *Sov. Phys. Solid State*, vol. 4, p. 759–760, 1962.
- [54] L. C. Andreani, « Optical transitions, excitons, and polaritons in bulk and low-dimensional semiconductor structures », *Confined Electrons and photons : New physics and applications*, 1995.
- [55] F. Rol, *Étude optique de boîtes quantiques uniques non polaires de GaN/AlN*. Thèse doctorat, Grenoble, 2007.

- [56] C. Chêze, L. Geelhaar, O. Brandt, W. M. Weber, H. Riechert, S. Münch, R. Rothmund, S. Reitzenstein, A. Forchel, T. Kehagias et autres, « Direct comparison of catalyst-free and catalyst-induced GaN nanowires », *Nano Research*, vol. 3, no. 7, p. 528–536, 2010.
- [57] T. Kuykendall, P. Pauzauskie, S. Lee, Y. Zhang, J. Goldberger et P. Yang, « Metalorganic chemical vapor deposition route to GaN nanowires with triangular cross sections », *Nano Letters*, vol. 3, no. 8, p. 1063–1066, 2003.
- [58] S. D. Hersee, X. Sun et X. Wang, « The Controlled Growth of GaN Nanowires », *Nano Letters*, vol. 6, no. 8, p. 1808–1811, 2006.
- [59] R. Koester, J. S. Hwang, C. Durand, D. L. S. Dang et J. Eymery, « Self-assembled growth of catalyst-free GaN wires by metal-organic vapour phase epitaxy. », *Nanotechnology*, vol. 21, p. 015602, jan. 2010.
- [60] J. Chaudhuri, C. Ignatiev, S. Stepanov, D. Tsvetkov, A. Cherenkov, V. Dmitriev et Z. Rek, « High quality GaN layers grown by hydride vapor phase epitaxy—a high resolution X-ray diffractometry and synchrotron X-ray topography study », *Materials Science and Engineering B*, vol. 78, no. 1, p. 22–27, 2000.
- [61] R. J. Molnar, W. Götz, L. T. Romano et N. M. Johnson, « Growth of gallium nitride by hydride vapor-phase epitaxy », *Journal of Crystal Growth*, vol. 178, no. 1, p. 147–156, 1997.
- [62] H. Ng, D. Doppalapudi et T. Moustakas, « The role of dislocation scattering in n-type GaN films », *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 6, p. 821–823, 1998.
- [63] D. S. Wu, W. K. Wang, W. C. Shih, R. H. Horng, C. E. Lee, W. Y. Lin et J. S. Fang, « Enhanced output power of near-ultraviolet InGaN-GaN LEDs grown on patterned sapphire substrates », *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 17, no. 2, p. 288–290, 2005.
- [64] T. Sugahara, H. Sato, M. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L. Romano et S. Sakai, « Direct evidence that dislocations are non-radiative recombination centers in GaN », *Japanese journal of applied physics*, vol. 37, p. L398—L400, 1998.
- [65] F. Glas, « Critical dimensions for the plastic relaxation of strained axial heterostructures in free-standing nanowires », *Physical Review B*, vol. 74, no. 12, p. 121302, 2006.
- [66] S. Raychaudhuri et E. T. E. Yu, « Critical dimensions in coherently strained coaxial nanowire heterostructures », *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 11, p. 114308, 2006.
- [67] C. M. Park, Y. S. Park, H. Im et T. W. Kang, « Optical properties of GaN nanorods grown by molecular-beam epitaxy; dependence on growth time. », *Nanotechnology*, vol. 17, p. 952–5, fév. 2006.

- [68] 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 », *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 21, p. 213114, 2006.
- [69] 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 letters*, vol. 5, no. 5, p. 981–984, 2005.
- [70] C. Soci, A. Zhang, X. Y. Bao, H. Kim, Y. Lo et D. Wang, « Nanowire photodetectors », *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 10, no. 3, p. 1430–1449, 2010.
- [71] J. D. Prades, R. Jimenez-Diaz, F. Hernandez-Ramirez, L. Fernandez-Romero, T. Andreu, A. Romano-Rodriguez, A. Cornet, J. R. Morante, S. Barth et S. Mathur, « Toward a systematic understanding of photodetectors based on individual metal oxide nanowires », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 37, p. 14639–14644, 2008.
- [72] F. Patolsky, G. Zheng et C. M. Lieber, « Nanowire sensors for medicine and the life sciences », *Nanomedicine*, vol. 1, no. 1, p. 51–65, 2006.
- [73] N. Huang, C. Lin et M. L. Povinelli, « Broadband absorption of semiconductor nanowire arrays for photovoltaic applications », *Journal of Optics*, vol. 14, p. 24004, 2012.
- [74] J. Zhu, Z. Yu, G. F. Burkhard, C.-M. Hsu, T. Stephen, Y. Xu, Q. Wang, M. McGehee, S. Fan, Y. Cui et S. T. Connor, « Optical Absorption Enhancement in Amorphous Silicon Nanowire and Nanocone Arrays », *Nano Letters*, vol. 9, no. 1, p. 279–282, 2009.
- [75] S. L. Diedenhofen, O. T. A. Janssen, G. Grzela, E. P. A. M. Bakkers et J. Gómez Rivas, « Strong geometrical dependence of the absorption of light in arrays of semiconductor nanowires. », *ACS Nano*, vol. 5, p. 2316–23, mars 2011.
- [76] 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 Letters*, vol. 8, no. 12, p. 4191–4195, 2008.
- [77] C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, J. Park, X. Y. Bao, Y. H. Lo et D. Wang, « ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain », *Nano Letters*, vol. 7, p. 1003–1009, avril 2007.
- [78] F. M. González-Posada Flores, R. Songmuang, M. I. Den Hertog et E. Monroy, « Room temperature photodetection dynamics of single GaN nanowires. », *Nano Letters*, p. 2–6, déc. 2011.
- [79] 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 », *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 223106–3, nov. 2007.

- [80] C.-H. Lin, R.-S. Chen, T.-T. Chen, H.-Y. Chen, Y.-F. Chen, K.-H. Chen et L.-C. Chen, « High photocurrent gain in SnO₂ nanowires », *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 11, p. 112115–3, 2008.
- [81] L. Hu, J. Yan, M. Liao, L. Wu et X. Fang, « Ultrahigh External Quantum Efficiency from Thin SnO₂ Nanowire Ultraviolet Photodetectors », *Small*, 2011.
- [82] Y. L. Cao, Z. T. Liu, L. M. Chen, Y. B. Tang, L. B. Luo, J. S. Jie, W. J. Zhang, S. T. Lee et C. S. Lee, « Single-crystalline ZnTe nanowires for application as high-performance Green/Ultraviolet photodetector », *Optics Express*, vol. 19, no. 7, p. 6100–6108, 2011.
- [83] Y. Gu et L. J. Lauhon, « Space-charge-limited current in nanowires depleted by oxygen adsorption », *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 14, p. 143102, 2006.
- [84] M. P. Van Kouwen, M. H. M. Van Weert, M. E. Reimer, N. Akopian, U. Perinetti, R. E. Algra, E. Bakkers, L. P. Kouwenhoven et V. Zwiller, « Single quantum dot nanowire photodetectors », *Applied Physics Letters*, vol. 97, p. 113108, 2010.
- [85] M. E. Reimer, M. P. Van Kouwen, M. Barkelid, M. Hocevar, M. H. M. Van Weert, R. E. Algra, E. Bakkers, M. T. Björk, H. Schmid et H. Riel, « Single photon emission and detection at the nanoscale utilizing semiconductor nanowires », *Journal of Nanophotonics*, vol. 5, p. 53502, 2011.
- [86] C. H. Chen, S. J. Chang, S. P. Chang, M. J. Li, I. Chen, T. J. Hsueh, C. L. Hsu et autres, « Novel fabrication of UV photodetector based on ZnO nanowire/p-GaN heterojunction », *Chemical Physics Letters*, vol. 476, no. 1, p. 69–72, 2009.
- [87] O. Lupan, T. Pauporté, I. M. Tiginyanu, V. V. Ursaki, H. Heinrich et L. Chow, « Optical properties of ZnO nanowire arrays electrodeposited on n- and p-type Si(111) : Effects of thermal annealing », *Materials Science and Engineering : B*, vol. 176, no. 16, p. 1277–1284, 2011.
- [88] J. A. Czaban, D. A. Thompson et R. R. LaPierre, « GaAs core-shell nanowires for photovoltaic applications », *Nano Letters*, vol. 9, no. 1, p. 148–154, 2008.
- [89] 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*, vol. 449, no. 7164, p. 885–889, 2007.
- [90] Y. Dong, B. Tian, T. J. Kempa et C. M. Lieber, « Coaxial group III-nitride nanowire photovoltaics. », *Nano Letters*, vol. 9, p. 2183–2187, mai 2009.
- [91] B. Tian, T. J. Kempa et C. M. Lieber, « Single nanowire photovoltaics », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 1, p. 16–24, 2008.
- [92] T. J. Kempa, B. Tian, D. R. Kim, J. Hu, X. Zheng et C. M. Lieber, « Single and tandem axial pin nanowire photovoltaic devices », *Nano Letters*, vol. 8, no. 10, p. 3456–3460, 2008.

- [93] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally et P. Yang, « Nanowire dye-sensitized solar cells », *Nature materials*, vol. 4, no. 6, p. 455–459, 2005.
- [94] O. Lupan, V. M. Guérin, I. M. Tiginyanu, V. V. Ursaki, L. Chow, H. Heinrich et T. Pauporté, « Well-aligned arrays of vertically oriented ZnO nanowires electrodeposited on ITO-coated glass and their integration in dye sensitized solar cells », *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, vol. 211, no. 1, p. 65–73, 2010.
- [95] P. G. Zissis, « Technologie des Diodes Electroluminescentes : Les challenges pour l'avenir », in *Colloque éclairage*, (Troyes), 2007.
- [96] A.-L. Henneghien, *Étude et optimisation de l'émission et de l'extraction de lumière des nanofils semiconducteurs grand gap : application à des dispositifs électroluminescents*. Thèse doctorat, Université de Grenoble, 2010.
- [97] M. R. Krames, O. B. Shchekin, R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, L. Zhou, G. Harbers et M. G. Craford, « Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting », *Display Technology, Journal of*, vol. 3, no. 2, p. 160–175, 2007.
- [98] T. Kuykendall, P. Ulrich, S. Aloni et P. Yang, « Complete composition tunability of InGaN nanowires using a combinatorial approach. », *Nature Materials*, vol. 6, p. 951–6, déc. 2007.
- [99] 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 Letters*, vol. 4, no. 6, p. 1059–1062, 2004.
- [100] A. Kikuchi, M. Tada, K. Miwa et K. Kishino, « Growth and characterization of InGaN/GaN nanocolumn LED », in *Proc. SPIE*, vol. 6129, p. 612901–612905, 2006.
- [101] Y.-J. Lu, H.-W. Lin, H.-Y. Chen, Y.-C. Yang et S. Gwo, « Single InGaN nanodisk light emitting diodes as full-color subwavelength light sources », *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 23, p. 233101, 2011.
- [102] R. Armitage et K. Tsubaki, « Multicolour luminescence from InGaN quantum wells grown over GaN nanowire arrays by molecular-beam epitaxy », *Nanotechnology*, vol. 21, p. 195202, 2010.
- [103] W. Guo, M. Zhang, P. Bhattacharya et J. Heo, « Auger recombination in III-nitride nanowires and its effect on nanowire light-emitting diode characteristics. », avril 2011.
- [104] A. L. Bavencove, G. Tourbot, J. Garcia, Y. Désières, P. Gilet, F. Levy, B. André, B. Gayral, B. Daudin et L. S. Dang, « Submicrometre resolved optical characterization of green nanowire-based light emitting diodes », *Nanotechnology*, vol. 22, p. 345705, 2011.

- [105] F. Qian, Y. Li, S. Gradecak, D. Wang, C. Barrelet et C. Lieber, « Gallium nitride-based nanowire radial heterostructures for nanophotonics », *Nano Letters*, vol. 4, no. 10, p. 1975–1979, 2004.
- [106] A.-L. Bavencove, D. Salomon, M. Lafossas, B. Martin, A. Dussaigne, F. Levy, B. André, P. Ferret, C. Durand, J. Eymery, L. S. Dang et P. Gilet, « Light emitting diodes based on GaN core/shell wires grown by MOVPE on n-type Si substrate », *Electronics Letters*, vol. 47, no. 13, p. 765, 2011.
- [107] J. Bao, M. A. Zimmler, F. Capasso, X. Wang et Z. F. Ren, « Broadband ZnO single-nanowire light-emitting diode », *Nano Letters*, vol. 6, no. 8, p. 1719–1722, 2006.
- [108] O. Lupan, T. Pauporté et B. Viana, « Low-Voltage UV-Electroluminescence from ZnO-Nanowire Array/p-GaN Light-Emitting Diodes », *Advanced Materials*, vol. 22, no. 30, p. 3298–3302, 2010.
- [109] M. C. Jeong, B. Y. Oh, M. H. Ham et J. M. Myoung, « Electroluminescence from ZnO nanowires in n-ZnO film/ZnO nanowire array/p-GaN film heterojunction light-emitting diodes », *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 202105, 2006.
- [110] S. Chu, G. Wang, W. Zhou, Y. Lin, L. Chernyak, J. Zhao, J. Kong, L. Li, J. Ren et J. Liu, « Electrically pumped waveguide lasing from ZnO nanowires », *Nature Nanotechnology*, vol. 6, no. 8, p. 506–510, 2011.
- [111] J. C. Johnson, H.-J. J. Choi, K. P. Knutsen, R. D. Schaller, P. Yang et R. J. Saykally, « Single gallium nitride nanowire lasers », *Nature Materials*, vol. 1, no. 2, p. 106–110, 2002.
- [112] S. Gradecak, F. Qian, Y. Li, H.-G. Park et C. Lieber, « GaN nanowire lasers with low lasing thresholds », *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 173111, oct. 2005.
- [113] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo et P. Yang, « Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers », *Science*, vol. 292, p. 1897, juin 2001.
- [114] D. J. Gargas, M. E. Toimil-Molares et P. Yang, « Imaging single ZnO vertical nanowire laser cavities using UV-laser scanning confocal microscopy. », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, p. 2125–7, fév. 2009.
- [115] X. Ma, J. Pan, P. Chen, D. Li, H. Zhang, Y. Yang et D. Yang, « Room temperature electrically pumped ultraviolet random lasing from ZnO nanorod arrays on Si », *Optics Express*, vol. 17, no. 16, p. 14426–14433, 2009.
- [116] A. E. Romanov, T. J. Baker, S. Nakamura et J. S. Speck, « Strain-induced polarization in wurtzite III-nitride semipolar layers », *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 2, p. 023522, 2006.
- [117] V. Darakchieva, T. Paskova, M. Schubert, H. Arwin, P. Paskov, B. Monemar, D. Hommel, M. Heuken, J. Off, F. Scholz, B. Haskell, P. Fini, J. Speck et S. Nakamura, « Aniso-

- tropic strain and phonon deformation potentials in GaN », *Physical Review B*, vol. 75, p. 1–11, mai 2007.
- [118] K. Hestroffer, R. Mata, D. Camacho, C. Leclere, G. Tourbot, Y. M. Niquet, A. Cros, C. Bougerol, H. Renevier et B. Daudin, « The structural properties of GaN/AlN core-shell nanocolumn heterostructures. », *Nanotechnology*, vol. 21, p. 415702, sept. 2010.
- [119] V. Laneuville, F. Demangeot, R. Péchou, P. Salles, A. Ponchet, G. Jacopin, L. Riggutti, A. De Luna Bugallo, M. Tchernycheva, F. H. Julien, K. March, L. F. Zagonel et R. Songmuang, « Double strain state in a single GaN/AlN nanowire : Probing the core-shell effect by ultraviolet resonant Raman scattering », *Physical Review B*, vol. 83, p. 1–6, mars 2011.
- [120] M. Moram, Z. Barber et C. J. Humphreys, « Accurate experimental determination of the Poisson's ratio of GaN using high-resolution x-ray diffraction », *Journal of Applied Physics*, vol. 023505, no. 2007, p. 10–14, 2007.
- [121] M. Krieger, H. Sigg, N. Herres, K. Bachem et K. Kohler, « Elastic constants and Poisson ratio in the system AlAs-GaAs », *Applied Physics Letters*, vol. 682, no. 1995, p. 12–15, 1995.
- [122] G. L. Bir et G. E. Pikus, *Symmetry and strain-induced effects in semiconductors*. Wiley New York, 1974.
- [123] S. Ghosh, P. Waltereit, O. Brandt, H. Grahn et K. Ploog, « Electronic band structure of wurtzite GaN under biaxial strain in the M plane investigated with photoreflectance spectroscopy », *Physical Review B*, vol. 65, p. 1–7, jan. 2002.
- [124] K. Torii, T. Deguchi, T. Sota et K. Suzuki, « Reflectance and emission spectra of excitonic polaritons in GaN », *Physical Review B*, vol. 60, no. 7, 1999.
- [125] S. Chuang et C. Chang, « k.p method for strained wurtzite semiconductors », *Physical Review B*, vol. 54, p. 2491–2504, juil. 1996.
- [126] M. Tchernycheva, C. Sartel, G. Cirlin, L. Travers, G. Patriarche, J. Harmand, L. Dang, J. Renard, B. Gayral, L. Nevou et Autres, « Growth of GaN free-standing nanowires by plasma-assisted molecular beam epitaxy : structural and optical characterization », *Nanotechnology*, vol. 18, no. 38, p. 385306, 2007.
- [127] P. Lefebvre, S. Fernandez-Garrido, J. Grandal, J. Ristic, M.-a. Sanchez-Garcia et E. Calleja, « Radiative defects in GaN nanocolumns : Correlation with growth conditions and sample morphology », *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 8, p. 083104, 2011.
- [128] R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato et Y. Kawakami, « All deformation potentials in GaN determined by reflectance spectroscopy under uniaxial stress : Definite breakdown of the quasicubic approximation », *Physical Review B*, vol. 81, p. 1–11, avril 2010.
- [129] G. A. Smith, « 341 nm Emission From Hydride Vapor-Phase Epitaxy Ultraviolet Light-Emitting Diodes », *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 12, p. 8247, 2004.

- [130] S. Vilhunen, H. Särkkä et M. Sillanpää, « Ultraviolet light-emitting diodes in water disinfection. », *Environmental science and pollution research international*, vol. 16, p. 439–42, juin 2009.
- [131] W. L. Morison, *Phototherapy and photochemotherapy of skin disease*. Raven press, 1991.
- [132] M. Kneissl, T. Kolbe, C. Chua, V. Kueller, N. Lobo, J. Stellmach, A. Knauer, H. Rodriguez, S. Einfeldt, Z. Yang, N. M. Johnson et M. Weyers, « Advances in group III-nitride-based deep UV light-emitting diode technology », *Semiconductor Science and Technology*, vol. 26, p. 014036, jan. 2011.
- [133] M. L. Nakarmi, K. H. Kim, M. Khizar, Z. Y. Fan, J. Y. Lin et H. X. Jiang, « Electrical and optical properties of Mg-doped Al_{0.7}Ga_{0.3}N alloys », *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 9, p. 092108, 2005.
- [134] M. Khizar, Z. Y. Fan, K. H. Kim, J. Y. Lin et H. X. Jiang, « Nitride deep-ultraviolet light-emitting diodes with microlens array », *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 17, p. 173504, 2005.
- [135] T. Nishida, H. Saito et N. Kobayashi, « Submilliwatt operation of AlGa_N-based ultraviolet light-emitting diode using short-period alloy superlattice », *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 4, p. 399, 2001.
- [136] A. Atsushi Yamaguchi, « Valence band engineering for remarkable enhancement of surface emission in AlGa_N deep-ultraviolet light emitting diodes », *Physica Status Solidi (C)*, vol. 5, p. 2364–2366, mai 2008.
- [137] K. Bertness, A. Roshko, L. Mansfield, T. Harvey et N. Sanford, « Nucleation conditions for catalyst-free Ga_N nanowires », *Journal of Crystal Growth*, vol. 300, p. 94–99, mars 2007.
- [138] D. Drouin, A. R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez et R. Gauvin, « CASINO V2.42 : a fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users. », *Scanning*, vol. 29, no. 3, p. 92–101, 2007.
- [139] E. Calleja, M. Sánchez-García, F. Sánchez, F. Calle, F. Naranjo, E. Muñoz, U. Jahn et K. Ploog, « Luminescence properties and defects in Ga_N nanocolumns grown by molecular beam epitaxy », *Physical Review B*, vol. 62, p. 16826–16834, déc. 2000.
- [140] R. Li, J. Zhang, L. Chen, H. Zhao, Z. Yang, T. Yu, D. Li, Z. Liu, W. Chen, Z. Yang, G. Zhang, Z. Gan, X. Hu, Q. Wei, T. Li et F. A. Ponce, « Donor-related cathodoluminescence of p-AlGa_N electron blocking layer embedded in ultraviolet laser diode structure », *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 21, p. 211103, 2009.
- [141] H. Ikeda, T. Okamura, K. Matsukawa, T. Sota, M. Sugawara, T. Hoshi, P. Cantu, R. Sharma, J. F. Kaeding, S. Keller, U. K. Mishra, K. Kosaka, K. Asai, S. Sumiya, T. Shibata, M. Tanaka, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura, T. Koyama,

- T. Onuma et S. F. Chichibu, « Impact of strain on free-exciton resonance energies in wurtzite AlN », *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 12, p. 123707, 2007.
- [142] F. Furtmayr, M. Vielemeyer, M. Stutzmann, A. Laufer, B. K. Meyer et M. Eickhoff, « Optical properties of Si- and Mg-doped gallium nitride nanowires grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy », *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 7, p. 074309, 2008.
- [143] M. Tchernycheva, C. Sartel, G. Cirlin, L. Travers, G. Patriarche, L. Largeau, O. Manguin, J.-C. Harmand, L. S. Dang, J. Renard, B. Gayral, L. Nevou et F. Julien, « GaN/AlN free-standing nanowires grown by molecular beam epitaxy », *Physica Status Solidi (C)*, vol. 5, p. 1556–1558, mai 2008.
- [144] J. Renard, R. Songmuang, G. Tourbot, C. Bougerol, B. Daudin et B. Gayral, « Evidence for quantum-confined Stark effect in GaN/AlN quantum dots in nanowires », *Physical Review B*, vol. 80, no. 12, p. 121305, 2009.
- [145] F. Furtmayr, J. Teubert, P. Becker, S. Conesa-Boj, J. R. Morante, A. Chernikov, S. Schäfer, S. Chatterjee, J. Arbiol et M. Eickhoff, « Carrier confinement in GaN/Al_xGa_{1-x}N nanowire heterostructures ($0 < x < 1$) », *Physical Review B*, vol. 84, p. 1–14, nov. 2011.
- [146] F. Guillot, E. Bellet-Amalric, E. Monroy, M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, T. Remmele, M. Albrecht, T. Shibata, L. S. Dang et M. Tanaka, « Si-doped GaN/AlN quantum dot superlattices for optoelectronics at telecommunication wavelengths », *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 4, p. 044326, 2006.
- [147] J. Renard, P. K. Kandaswamy, E. Monroy et B. Gayral, « Suppression of nonradiative processes in long-lived polar GaN/AlN quantum dots », *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 13, p. 131903, 2009.
- [148] D. Middleman, R. Schoenlein, J. Shiang, V. Colvin, A. Alivisatos et C. Shank, « Quantum size dependence of femtosecond electronic dephasing and vibrational dynamics in CdSe nanocrystals », *Physical Review B*, vol. 49, no. 20, p. 14435, 1994.
- [149] J. Garayt, J. Gerard, F. Enjalbert, L. Ferlazzo, S. Founta, E. Martinez-Guerrero, F. Rol, D. Araujo, R. Cox et B. Daudin, « Study of isolated cubic GaN quantum dots by low-temperature cathodoluminescence », *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 26, p. 203–206, fév. 2005.
- [150] J. R. Schneck, E. Dimakis, J. Woodward, S. Erramilli, T. D. Moustakas et L. D. Ziegler, « Temperature dependent photon echoes of a GaN thin film », *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 14, p. 142102, 2012.
- [151] A. V. Uskov, I. Magnusdottir, B. Tromborg, J. Mork et R. Lang, « Line broadening caused by Coulomb carrier-carrier correlations and dynamics of carrier capture and emission in quantum dots », *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 11, p. 1679, 2001.

- [152] H. Wang, K. Ferrio, D. Steel, Y. Hu et R. Binder, « Transient nonlinear optical response from excitation induced dephasing in GaAs », *Physical Review Letters*, vol. 71, no. 8, p. 1261–1264, 1993.
- [153] R. Songmuang, D. Kalita, P. Sinha, M. den Hertog, R. André, T. Ben, D. González, H. Mariette et E. Monroy, « Strong suppression of internal electric field in GaN/AlGaIn multi-layer quantum dots in nanowires », *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 14, p. 141914, 2011.
- [154] D. Camacho Mojica et Y.-M. Niquet, « Stark effect in GaN/AlN nanowire heterostructures : Influence of strain relaxation and surface states », *Physical Review B*, vol. 81, p. 1–10, mai 2010.
- [155] L. F. Zagonel, S. Mazzucco, M. Tencé, K. March, R. Bernard, B. Laslier, G. Jacopin, M. Tchernycheva, L. Rigutti, F. H. Julien et autres, « Nanometer Scale Spectral Imaging of Quantum Emitters in Nanowires and Its Correlation to Their Atomically Resolved Structure », *Nano Letters*, vol. 11, p. 1488–1495, 2010.
- [156] A. De Luna Bugallo, M. Tchernycheva, G. Jacopin, L. Rigutti, F. H. Julien, S.-T. Chou, Y.-T. Lin, P.-H. Tseng et L.-W. Tu, « Visible-blind photodetector based on p-i-n junction GaN nanowire ensembles. », *Nanotechnology*, vol. 21, p. 315201, août 2010.
- [157] D. Williams, A. Andreev, E. O'Reilly et D. Faux, « Derivation of built-in polarization potentials in nitride-based semiconductor quantum dots », *Physical Review B*, vol. 72, p. 235318, déc. 2005.
- [158] D. Williams, A. Andreev et E. O'Reilly, « Dependence of exciton energy on dot size in GaN/AlN quantum dots », *Physical Review B*, vol. 73, p. 2–5, juin 2006.
- [159] A. Cavallini, L. Polenta, M. Rossi, T. Stoica, R. Calarco, R. Meijers, T. Richter et H. Lüth, « Franz-Keldysh effect in GaN nanowires », *Nano Letters*, vol. 7, no. 7, p. 2166–2170, 2007.
- [160] S. Shokhovets, D. Fuhrmann, R. Goldhahn, G. Gobsch, O. Ambacher, M. Hermann, U. Karrer et M. Eickhoff, « Exciton quenching in Pt/GaN Schottky diodes with Ga- and N-face polarity », *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 11, p. 1712, 2003.
- [161] J. Dow et D. Redfield, « Electroabsorption in Semiconductors : The Excitonic Absorption Edge », *Physical Review B*, vol. 1, no. 8, p. 3358, 1970.
- [162] L. Largeau, E. Galopin, N. Gogneau, L. Travers, F. Glas et J.-C. Harmand, « N-Polar GaN Nanowires Seeded by Al Droplets on Si(111) », *Crystal Growth & Design*, vol. 12, no. 6, p. 2724–2729, 2012.
- [163] F. Furtmayr, M. Vilemeyer, M. Stutzmann, J. Arbiol, S. Estradé, F. Peiro, J. R. Morante et M. Eickhoff, « Nucleation and growth of GaN nanorods on Si (111) surfaces by plasma-assisted molecular beam epitaxy - The influence of Si- and Mg-doping », *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 3, p. 034309, 2008.

- [164] M. Larsson, J. Wagner, M. Wallin, P. Haakansson, L. Fröberg, L. Samuelson et L. Wallenberg, « Strain mapping in free-standing heterostructured wurtzite InAs/InP nanowires », *Nanotechnology*, vol. 18, no. 1, p. 015504, 2007.
- [165] T. Schmidt, K. Lischka et W. Zulehner, « excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors », *Physical Review B*, vol. 45, no. 16, p. 8989, 1992.
- [166] J. Renard, R. Songmuang, C. Bougerol, B. Daudin et B. Gayral, « Exciton and biexciton luminescence from single GaN/AlN quantum dots in nanowires », *Nano Letters*, vol. 8, no. 7, p. 2092–2096, 2008.
- [167] N. Grandjean, B. Damlano, S. Dalmaso, M. Leroux, M. Laugt et J. Massies, « Built-in electric-field effects in wurtzite AlGaIn/GaN quantum wells », *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 7, p. 3714, 1999.
- [168] M. Leroux, N. Grandjean, J. Massies, B. Gil, P. Lefebvre, M. Ii, C. Courrier, M. Cedex et P. Bigenwald, « Barrier-width dependence of group-III nitrides quantum-well transition energies », *Physical Review B*, vol. 60, no. 3, p. 1496–1499, 1999.
- [169] L. Pauling, « The principles determining the structure of complex ionic crystals », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 51, no. 4, p. 1010–1026, 1929.
- [170] J. C. Phillips, « Ionicity of the chemical bond in crystals », *Reviews of Modern Physics*, vol. 42, no. 3, p. 317, 1970.
- [171] T. Ito, « Simple criterion for wurtzite-zinc-blende polytypism in semiconductors », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. 10, p. L1217–L1220, 1998.
- [172] D. Schikora, M. Hankeln, D. J. As, K. Lischka, T. Litz, A. Waag, T. Buhrow et F. Henneberger, « Epitaxial growth and optical transitions of cubic GaN films », *Physical Review B*, vol. 54, no. 12, p. 8381–8384, 1996.
- [173] F. Glas, J.-C. Harmand et G. Patriarche, « Why Does Wurtzite Form in Nanowires of III-V Zinc Blende Semiconductors ? », *Physical Review Letters*, vol. 99, p. 3–6, oct. 2007.
- [174] P. Caroff, K. Dick, J. Johansson, M. Messing, K. Deppert et L. Samuelson, « Controlled polytypic and twin-plane superlattices in III-V nanowires », *Nature Nanotechnology*, vol. 4, no. 1, p. 50–55, 2008.
- [175] N. Akopian, G. Patriarche, L. Liu, J.-C. Harmand et V. Zwiller, « Crystal phase quantum dots. », *Nano Letters*, vol. 10, p. 1198–201, avril 2010.
- [176] J. Bao, D. C. Bell, F. Capasso, J. B. Wagner, T. Martensson, J. Tragardh et L. Samuelson, « Optical properties of rotationally twinned InP nanowire heterostructures. », *Nano Letters*, vol. 8, p. 836–41, mars 2008.
- [177] D. Spirkoska, J. Arbiol, A. Gustafsson, S. Conesa-Boj, F. Glas, I. Zardo, M. Heigoldt, M. H. Gass, A. L. Bleloch, S. Estrade, M. Kaniber, J. Rossler, F. Peiro, J. R. Morante,

- G. Abstreiter, L. Samuelson et A. Fontcuberta i Morral, « Structural and optical properties of high quality zinc-blende/wurtzite GaAs nanowire heterostructures », *Physical Review B*, vol. 80, p. 1–9, déc. 2009.
- [178] I. Zardo, S. Conesa-Boj, F. Peiro, J. R. Morante, J. Arbiol, E. Uccelli, G. Abstreiter et A. Fontcuberta i Morral, « Raman spectroscopy of wurtzite and zinc-blende GaAs nanowires : Polarization dependence, selection rules, and strain effects », *Physical Review B*, vol. 80, p. 1–11, déc. 2009.
- [179] M. Stiles et D. Hamann, « Ballistic electron transmission through interfaces », *Physical Review B*, vol. 38, no. 3, p. 2021, 1988.
- [180] F. J. Lopez, E. R. Hemesath et L. J. Lauhon, « Ordered stacking fault arrays in silicon nanowires. », *Nano Letters*, vol. 9, p. 2774–9, juil. 2009.
- [181] Editor, « Perfectly imperfect. », *Nature Nanotechnology*, vol. 5, p. 311, mai 2010.
- [182] K. A. Dick, C. Thelander, L. Samuelson et P. Caroff, « Crystal phase engineering in single InAs nanowires. », *Nano Letters*, vol. 10, p. 3494–3499, sept. 2010.
- [183] X. H. Lu, P. Y. Yu, L. X. Zheng, S. J. Xu, M. H. Xie et S. Y. Tong, « Evidence for a Type-II band alignment between cubic and hexagonal phases of GaN », *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 7, p. 1033, 2003.
- [184] Z. Bandić, T. McGill et Z. Ikonić, « Electronic structure of GaN stacking faults », *Physical Review B*, vol. 56, p. 3564–3566, août 1997.
- [185] C. Stampfl et C. G. de Walle, « Energetics and electronic structure of stacking faults in AlN, GaN, and InN », *Physical Review B*, vol. 57, no. 24, p. R15052–R15055, 1998.
- [186] P. Corfdir, P. Lefebvre, J. Ristić, J.-D. Ganière et B. Deveaud-Plédran, « Electron localization by a donor in the vicinity of a basal stacking fault in GaN », *Physical Review B*, vol. 80, p. 1–4, oct. 2009.
- [187] J. Renard, G. Tourbot, D. Sam-Giao, C. Bougerol, B. Daudin et B. Gayral, « Optical spectroscopy of cubic GaN in nanowires », *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 8, p. 081910, 2010.
- [188] J. Johansson, K. Dick, P. Caroff, M. Messing, J. Bolinsson, K. Deppert et L. Samuelson, « Diameter Dependence of the Wurtzite Zinc Blende Transition in InAs Nanowires », *Journal of Physical Chemistry C*, p. 3837–3842, 2010.
- [189] D. Simeonov, A. Dussaigne, R. Butté et N. Grandjean, « Complex behavior of biexcitons in GaN quantum dots due to a giant built-in polarization field », *Physical Review B*, vol. 77, p. 1–5, fév. 2008.
- [190] F. Demangeot, D. Simeonov, A. Dussaigne, R. Butté et N. Grandjean, « Homogeneous and inhomogeneous linewidth broadening of single polar GaN/AlN quantum dots », *Physica Status Solidi (C)*, vol. 6, p. S598–S601, juin 2009.

- [191] J.-M. Jancu, K. Gauthron, L. Largeau, G. Patriarche, J.-C. Harmand et P. Voisin, « Type II heterostructures formed by zinc-blende inclusions in InP and GaAs wurtzite nanowires », *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 4, p. 041910, 2010.
- [192] Y. S. Chiu, M. H. Ya, W. S. Su et Y. F. Chen, « Properties of photoluminescence in type-II GaAsSb/GaAs multiple quantum wells », *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 10, p. 5810, 2002.
- [193] C. Y. Jin, H. Y. Liu, S. Y. Zhang, Q. Jiang, S. L. Liew, M. Hopkinson, T. J. Badcock, E. Nabavi et D. J. Mowbray, « Optical transitions in type-II InAs/GaAs quantum dots covered by a GaAsSb strain-reducing layer », *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 2, p. 021102, 2007.
- [194] H. Y. Chen, H. W. Lin, C. H. Shen et S. Gwo, « Structure and photoluminescence properties of epitaxially oriented GaN nanorods grown on Si (111) by plasma-assisted molecular-beam epitaxy », *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 243105, 2006.
- [195] J. B. Schlager, K. Bertness, P. T. Blanchard, L. H. Robins, A. Roshko et N. A. Sanford, « Steady-state and time-resolved photoluminescence from relaxed and strained GaN nanowires grown by catalyst-free molecular-beam epitaxy », *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 12, p. 124309, 2008.
- [196] Y. Rebane et Y. Shreter, « Stacking Faults as Quantum Wells for Excitons in Wurtzite GaN », *Physica Status Solidi (a)*, 1997.
- [197] P. P. Paskov, R. Schifano, B. Monemar, T. Paskova, S. Figge et D. Hommel, « Emission properties of a-plane GaN grown by metal-organic chemical-vapor deposition », *Journal of Applied Physics*, vol. 98, p. 093519, nov. 2005.
- [198] J. A. Majewski et M. Städele, « Effects of Substrate Orientation on the Valence Band Splittings and Valence Band Offsets in GaN and AlN Films », *MRS Proceedings*, vol. 482, jan. 1997.
- [199] A. Belabbes, L. de Carvalho, A. Schleife et F. Bechstedt, « Cubic inclusions in hexagonal AlN, GaN, and InN : Electronic states », *Physical Review B*, vol. 84, p. 1–9, sept. 2011.
- [200] M. Born et E. Wolf, « Principles of Optics Electromagnetic Theory of Propagation », *Principles of Optics Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light 2nd edition by Max Born, Emil Wolf New York, NY : Pergamon Press, 1964*, vol. 1, 1964.
- [201] J. Lagaiois, « Dielectric theory of interacting excitonic resonances », *Physical Review B*, vol. 16, no. 4, p. 1699, 1977.
- [202] E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, M. Ferroni, A. Vomiero et G. Sberveglieri, « Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors : Preparation, characterization and application as chemical sensors », *Progress in Materials Science*, vol. 54, p. 1–67, jan. 2009.

- [203] J. M. Hvam, « Exciton interaction in photoluminescence from ZnO », *Physica Status Solidi (b)*, vol. 63, no. 2, p. 511–517, 1974.
- [204] D. F. Blossey, « Wannier exciton in an electric field. II. Electroabsorption in direct-band-gap solids », *Physical Review B*, vol. 3, no. 4, p. 1382, 1971.
- [205] J. S. Hwang, F. Donatini, J. Pernot, R. Thierry, P. Ferret et L. S. Dang, « Carrier depletion and exciton diffusion in a single ZnO nanowire », *Nanotechnology*, vol. 22, p. 475704, 2011.
- [206] M. Diarra, Y.-M. Niquet, C. Delerue et G. Allan, « Ionization energy of donor and acceptor impurities in semiconductor nanowires : Importance of dielectric confinement », *Physical Review B*, vol. 75, p. 1–4, jan. 2007.
- [207] D. Reynolds, D. Look, B. Jogai, C. Litton, T. Collins, W. Harsch et G. Cantwell, « Neutral-donor-bound-exciton complexes in ZnO crystals », *Physical Review B*, vol. 57, p. 12151–12155, mai 1998.
- [208] A. Teke, U. Özgür, S. Dogan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause et H. Everitt, « Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO », *Physical Review B*, vol. 70, p. 1–10, nov. 2004.
- [209] J. Grabowska, A. Meaney, K. Nanda, J.-P. Mosnier, M. Henry, J.-R. Duclère et E. McGlynn, « Surface excitonic emission and quenching effects in ZnO nanowire/nanowall systems : Limiting effects on device potential », *Physical Review B*, vol. 71, p. 1–7, mars 2005.
- [210] R. Dingle, « Luminescent transitions associated with divalent copper impurities and the green emission from semiconducting zinc oxide », *Physical Review Letters*, vol. 23, no. 11, p. 579–581, 1969.
- [211] S. L. Shi, G. Q. Li, S. J. Xu, Y. Zhao et G. H. Chen, « Green luminescence band in ZnO : Fine structures, electron-phonon coupling, and temperature effect », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 21, p. 10475–10478, 2006.
- [212] H. E. Ruda et A. Shik, « Polarization-sensitive optical phenomena in thick semiconducting nanowires », *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 2, p. 024314, 2006.
- [213] H. Y. Chen, Y. C. Yang, H. W. Lin, S. C. Chang et S. Gwo, « Polarized photoluminescence from single GaN nanorods : Effects of optical confinement », *Optics Express*, vol. 16, p. 13465–13475, 2008.
- [214] B. Cao, W. Cai et H. Zeng, « Temperature-dependent shifts of three emission bands for ZnO nanoneedle arrays », *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 161101, 2006.
- [215] L. H. Robins, K. Bertness, J. M. Barker, N. Sanford et J. B. Schlager, « Optical and structural study of GaN nanowires grown by catalyst-free molecular beam epitaxy. II. Sub-band-gap luminescence and electron irradiation effects », *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 11, p. 113506, 2007.

- [216] H. Alaeian, A. C. Atre et J. A. Dionne, « Optimized light absorption in Si wire array solar cells », *Journal of Optics*, vol. 14, p. 24006, 2012.
- [217] L. Hu et G. Chen, « Analysis of optical absorption in silicon nanowire arrays for photovoltaic applications », *Nano Letters*, vol. 7, no. 11, p. 3249–3252, 2007.
- [218] J. Zhu, Z. Yu, G. F. Burkhard, C. M. Hsu, S. T. Connor, Y. Xu, Q. Wang, M. McGehee, S. Fan et Y. Cui, « Optical absorption enhancement in amorphous silicon nanowire and nanocone arrays », *Nano letters*, vol. 9, no. 1, p. 279–282, 2008.
- [219] L. Rigutti, M. Tcherynecheva, A. De Luna Bugallo, G. Jacopin, F. H. Julien, R. Songmuang, E. Monroy, S.-T. Chou, Y. T. Lin, P. H. Tseng, L.-W. Tu, F. Fortuna, L. F. Zagonel, M. Kociak et O. Stephan, « GaN/AlN quantum disc single-nanowire photodetectors », *Physica Status Solidi (a)*, vol. 207, p. 1323–1327, mai 2010.
- [220] L. Rigutti, M. Tcherynecheva, 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 Letters*, vol. 10, p. 2939–2943, juil. 2010.
- [221] J. D. Prades, R. Jimenez-Diaz, F. Hernandez-Ramirez, L. Fernandez-Romero, T. Andreu, A. Romano-Rodriguez, A. Cornet, J. R. Morante, S. Barth et S. Mathur, « Toward a Systematic Understanding of Photodetectors Based on Individual Metal Oxide Nanowires », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, p. 14639–14644, sept. 2008.
- [222] Y. H. Leung, Z. B. He, L. B. Luo, C. H. A. Tsang, N. B. Wong, W. J. Zhang et S. T. Lee, « ZnO nanowires array p-n homojunction and its application as a visible-blind ultraviolet photodetector », *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 5, p. 053102, 2010.
- [223] J. B. K. Law et J. T. L. Thong, « Simple fabrication of a ZnO nanowire photodetector with a fast photoresponse time », *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 133114, mars 2006.
- [224] S. Han, W. Jin, D. Zhang, T. Tang, C. Li, X. Liu, Z. Liu, B. Lei et C. Zhou, « Photoconduction studies on GaN nanowire transistors under UV and polarized UV illumination », *Chemical Physics Letters*, vol. 389, p. 176–180, mai 2004.
- [225] K. A. Bertness, N. A. Sanford, J. M. Barker, J. B. Schlager, A. Roshko, A. V. Davydov et I. Levin, « Catalyst-free growth of GaN nanowires », *Journal of Electronic Materials*, vol. 35, no. 4, p. 576–580, 2006.
- [226] R. Yan, D. Gargas et P. Yang, « Nanowire photonics », *Nature Photonics*, vol. 3, no. 10, p. 569–576, 2009.
- [227] Y. Li, J. Xiang, F. Qian, S. Gradecak, Y. Wu, H. Yan, D. A. Blom et C. M. Lieber, « Dopant-free GaN/AlN/AlGaIn radial nanowire heterostructures as high electron mobility transistors », *Nano Letters*, vol. 6, no. 7, p. 1468–1473, 2006.
- [228] N. A. Sanford, P. T. Blanchard, K. A. Bertness, L. Mansfield, J. B. Schlager, A. W. Sanders, A. Roshko, B. B. Burton et S. M. George, « Steady-state and transient pho-

- toconductivity in c-axis GaN nanowires grown by nitrogen-plasma-assisted molecular beam epitaxy », *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 3, p. 034318, 2010.
- [229] J. Garrido, E. Monroy, I. Izpura et E. Munoz, « Photoconductive gain modelling of GaN photodetectors », *Semiconductor science and technology*, vol. 13, no. 6, p. 563, 1998.
- [230] D. Segev et C. G. V. de Walle, « Origins of Fermi-level pinning on GaN and InN polar and nonpolar surfaces », *Europhysics Letters*, vol. 76, no. 2, p. 305, 2006.
- [231] C. Lévy-Clément, R. Tena-Zaera, M. A. Ryan, A. Katty et G. Hodes, « CdSe-Sensitized p-CuSCN/Nanowire n-ZnO Heterojunctions », *Advanced Materials*, vol. 17, no. 12, p. 1512–1515, 2005.
- [232] S. Peulon et D. Lincot, « Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, p. 864, 1998.
- [233] A. De Luna Bugallo, *Fabrication and Characterization of nanodevices based on III-V nanowires*. Thèse doctorat, Université Paris Sud, 2012.
- [234] J. Goldberger, D. Sirbuly, M. Law et P. Yang, « ZnO nanowire transistors », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 1, p. 9–14, 2005.
- [235] S. Arulkumaran, T. Egawa et H. Ishikawa, « Investigations of SiO₂/n-GaN and Si₃N₄/n-GaN insulator - semiconductor interfaces with low interface state density », *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. May, p. 809–811, 1998.
- [236] T. Margalith, O. Buchinsky, D. A. Cohen, A. C. Abare, M. Hansen, S. P. DenBaars et L. A. Coldren, « Indium tin oxide contacts to gallium nitride optoelectronic devices », *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 26, p. 3930, 1999.
- [237] D. V. Kuksenkov, H. Temkin, A. Osinsky, R. Gaska et M. A. Khan, « Low-frequency noise and performance of GaN p-n junction photodetectors », *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 4, p. 2142, 1998.
- [238] Y. S. Park, C. M. Park, J. W. Lee, H. Y. Cho, T. W. Kang, K.-H. Yoo, M.-S. Son et M.-S. Han, « Electrical transport properties of a nanorod GaN p-n homojunction grown by molecular-beam epitaxy », *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 6, p. 066107, 2008.
- [239] J. Kim, H. Oh, H. So, J. Kim et J. Kim, « Schottky diodes based on a single GaN nanowire », *Nanotechnology*, vol. 13, p. 701–704, 2002.
- [240] E. Monroy, M. Hamilton, D. Walker, P. Kung, F. J. Sanchez et M. Razeghi, « High-quality visible-blind AlGaIn p-i-n photodiodes », *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 8, p. 1171, 1999.
- [241] F. Urbach, « The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids », *Physical Review*, vol. 92, p. 1324, 1953.

- [242] C. H. Qiu, C. Hoggatt, W. Melton, M. W. Leksono et J. I. Pankove, « Study of defect states in GaN films by photoconductivity measurement », *Applied Physics Letters*, vol. 66, no. 20, p. 2712–2714, 1995.
- [243] E. Monroy, E. Muñoz, F. J. Sánchez, F. Calle, E. Calleja, B. Beaumont, P. Gibart, J. A. Muñoz et F. Cussó, « High-performance GaN p-n junction photodetectors for solar ultraviolet applications », *Semiconductor Science and Technology*, vol. 13, no. 9, p. 1042, 1998.
- [244] F. N. Hooge, « $1/f$ noise », *Physica B+ C*, vol. 83, no. 1, p. 14–23, 1976.
- [245] S. L. Rumyantsev, M. S. Shur, M. E. Levinshtein, A. Motayed et A. V. Davydov, « Low-frequency noise in GaN nanowire transistors », *Journal of Applied Physics*, vol. 103, p. 064501, mars 2008.
- [246] F. Omnes, E. Monroy, E. Munoz et J.-L. Reverchon, « Wide bandgap UV photodetectors : a short review of devices and applications », *Proceedings of SPIE*, vol. 6473, p. 64730E–64730E–15, 2007.
- [247] R. Songmuang, O. Landré et B. Daudin, « From nucleation to growth of catalyst-free GaN nanowires on thin AlN buffer layer », *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 25, p. 251902, 2007.
- [248] A. Cavallini, L. Polenta, M. Rossi, T. Richter, M. Marso, R. Meijers, R. Calarco et H. Luth, « Defect distribution along single GaN nanowhiskers », *Nano Letters*, vol. 6, no. 7, p. 1548–1551, 2006.
- [249] S. Golka, C. Pflugl, W. Schrenk, G. Strasser, C. Skierbiszewski, M. Siekacz, I. Grzegory et S. Porowski, « Negative differential resistance in dislocation-free GaN/ AlGaN double-barrier diodes grown on bulk GaN », *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 17, p. 172106, 2006.
- [250] S. Sakr, E. Warde, M. Tchernycheva, L. Rigutti, N. Isac et F. H. Julien, « Origin of the electrical instabilities in GaN/AlGaN double-barrier structure », *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 14, p. 142103, 2011.
- [251] G. Sun, R. A. Soref et J. B. Khurgin, « Active region design of a terahertz GaN/Al_{0.15}Ga_{0.85}N quantum cascade laser », *Superlattices and Microstructures*, vol. 37, no. 2, p. 107–113, 2005.
- [252] E. Bellotti, K. Driscoll, T. D. Moustakas et R. Paiella, « Monte Carlo study of GaN versus GaAs terahertz quantum cascade structures », *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 101112, 2008.
- [253] R. Songmuang, G. Katsaros, E. Monroy, P. Spathis, C. Bougerol, M. Mongillo et S. De Franceschi, « Quantum transport in GaN/AlN double-barrier heterostructure nanowires. », *Nano Letters*, vol. 10, p. 3545–50, sept. 2010.

- [254] O. Wunnicke, « Gate capacitance of back-gated nanowire field-effect transistors », *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 8, p. 083102, 2006.
- [255] G. Yu, G. Wang, H. Ishikawa, M. Umeno, T. Soga, T. Egawa, J. Watanabe et T. Jimbo, « Optical properties of wurtzite structure GaN on sapphire around fundamental absorption edge (0.78-4.77 eV) by spectroscopic ellipsometry and the optical transmission method », *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 24, p. 3209, 1997.
- [256] L. Balagurov et P. J. Chong, « Study of deep level defects in n-GaN by the optical transmission method », *Applied Physics Letters*, vol. 68, no. 1, p. 43, 1996.
- [257] C. Colombo, P. Krogstrup, J. Nygard, M. L. Brongersma et A. Fontcuberta I Morral, « Engineering light absorption in single-nanowire solar cells with metal nanoparticles », *New Journal of Physics*, vol. 13, p. 123026, déc. 2011.
- [258] H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law et P. Yang, « Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches », *Advanced Materials*, vol. 14, p. 158, jan. 2002.
- [259] J. Zhang, A. A. Lutich, J. Rodriguez-Fernandez, A. S. Susha, A. L. Rogach, F. Jäckel et J. Feldman, « Optical anisotropy of semiconductor nanowires beyond the electrostatic limit », *Physical Review B*, vol. 82, p. 155301, 2010.
- [260] R. Koester, J.-S. Hwang, D. Salomon, X. Chen, C. Bougerol, J.-P. Barnes, D. L. S. Dang, L. Rigutti, A. de Luna Bugallo, G. Jacopin, M. Tchernycheva, C. Durand et J. Eymery, « M-Plane Core-Shell InGaN/GaN Multiple-Quantum-Wells on GaN Wires for Electroluminescent Devices. », *Nano Letters*, oct. 2011.
- [261] M. Leroux, B. Beaumont et N. Grandjean, « Luminescence and reflectivity studies of undoped, n- and p-doped GaN on (0001) sapphire », *Materials Science and Engineering B*, vol. 50, p. 97–104, 1997.
- [262] M. Yoshikawa, M. Kunzer, J. Wagner, H. Obloh, P. Schlotter, R. Schmidt, N. Herres et U. Kaufmann, « Band-gap renormalization and band filling in Si-doped GaN films studied by photoluminescence spectroscopy », *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 8, p. 4400, 1999.
- [263] O. Brandt, C. Pfüller, C. Chêze, L. Geelhaar et H. Riechert, « Sub-meV linewidth of excitonic luminescence in single GaN nanowires : Direct evidence for surface excitons », *Physical Review B*, vol. 81, p. 1–7, jan. 2010.
- [264] J. De-Sheng, « Electrical properties and photoluminescence of Te-doped GaAs grown by molecular beam epitaxy », *Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 2, p. 999, 1982.
- [265] M. Reshchikov, G.-C. Yi et B. Wessels, « Behavior of 2.8- and 3.2-eV photoluminescence bands in Mg-doped GaN at different temperatures and excitation densities », *Physical Review B*, vol. 59, p. 13176–13183, mai 1999.

- [266] M. Son, S. Im, Y. Park, C. Park, T. Kang et K. Yoo, « Ultraviolet photodetector based on single GaN nanorod pn junctions », *Materials Science and Engineering : C*, vol. 26, no. 5-7, p. 886–888, 2006.
- [267] J. Y. Duboz, F. Binet, D. Dolfi, N. Laurent, F. Scholz, J. Off, A. Sohmer, O. Briot et B. Gil, « Diffusion length of photoexcited carriers in GaN », *Materials Science and Engineering : B*, vol. 50, no. 1, p. 289–295, 1997.
- [268] M.-H. Kim, M. F. Schubert, Q. Dai, J. K. Kim, E. F. Schubert, J. Piprek et Y. Park, « Origin of efficiency droop in GaN-based light-emitting diodes », *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 18, p. 183507, 2007.
- [269] D. S. Meyaard, G.-B. Lin, Q. Shan, J. Cho, E. Fred Schubert, H. Shim, M.-H. Kim et C. Sone, « Asymmetry of carrier transport leading to efficiency droop in GaInN based light-emitting diodes », *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 25, p. 251115, 2011.
- [270] Q. Dai, Q. Shan, J. Wang, S. Chhajed, J. Cho, E. F. Schubert, M. H. Crawford, D. D. Koleske, M.-H. Kim et Y. Park, « Carrier recombination mechanisms and efficiency droop in GaInN/GaN light-emitting diodes », *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 13, p. 133507, 2010.
- [271] C. Delerue et M. Lannoo, *Nanostructures : theory and modeling*. Springer Verlag, 2004.
- [272] M. M. Diarra, *Étude théorique de nanofils semiconducteurs*. Thèse doctorat, Grenoble, 2009.
- [273] A. F. Slachmuylders, B. Partoens, W. Magnus et F. M. Peeters, « Dielectric mismatch effect on the exciton states in cylindrical nanowires », *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, vol. 74, p. 235321–8, déc. 2006.