

Diodes électroluminescentes blanches monolithiques

Amélie Dussaigne

▶ **To cite this version:**

Amélie Dussaigne. Diodes électroluminescentes blanches monolithiques. Physique [physics]. Université Nice Sophia Antipolis, 2005. Français. NNT : . tel-00332387

HAL Id: tel-00332387
https://theses.hal.science/tel-00332387

Submitted on 20 Oct 2008

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.

UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS- U.F.R. Sciences
Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales et Appliquées

THESE

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

Discipline : **Physique**

présentée et soutenue publiquement par

Amélie DUSSAIGNE

Diodes électroluminescentes blanches monolithiques

Thèse dirigée par **Nicolas GRANDJEAN**

soutenue le 13 avril 2005

JURY

B. Gil	Directeur de Recherche, CNRS, Montpellier	Rapporteur
H. Mariette	Directeur de Recherche, CNRS, Grenoble	Rapporteur
V. Bousquet	Docteur, Sharp Laboratories, Oxford	Examinateur
B. Vinter	Professeur, Université Nice-Sophia Antipolis	Examinateur
J.Y. Duboz	Directeur de Recherche, CNRS, Valbonne	Examinateur
N. Grandjean	Professeur, EPFL, Lausanne	Directeur de thèse

Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications
Centre National de la Recherche Scientifique
Sophia-Antipolis - Valbonne

Remerciements

Je remercie tout d'abord les organismes ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise des Energies) et EDF (Electricité de France) d'avoir co-financé ma bourse de thèse ainsi que les ingénieurs qui m'ont suivie tout au long de ces trois années, Hervé Lefèbvre (ADEME), Guillaume Simon (EDF) et Patrick Favaro (EDF).

Je remercie le directeur du CRHEA (Centre de Recherche sur l'Hétéro-épitaxie et ses Applications) en titre au début de la thèse, Jean-Pierre Faurie, pour m'avoir permis d'effectuer la thèse au sein de son laboratoire.

Je voudrais aussi remercier les membres du jury qui ont bien voulu lire le manuscrit et assister à la soutenance : en particulier mes rapporteurs, Bernard Gil et Henri Mariette, directeurs de recherche au CNRS, mais aussi Borge Vinter, professeur de l'université de Nice-Sophia Antipolis, qui a accepté de présider le jury, Valérie Bousquet, ingénieur chez Sharp Laboratories, Jean-Yves Duboz, directeur de recherche au CNRS et directeur du CRHEA, ainsi que les membres invités, Hervé Lefèbvre et Patrick Favaro.

Un merci plus particulier à Bernard Gil pour m'avoir orientée, lors de mon stage de DEA au sein de son équipe du GES à Montpellier, vers Nicolas Grandjean et le laboratoire du CRHEA afin que je candidate pour cette bourse de thèse.

Merci à Nicolas Grandjean, mon directeur de thèse, pour m'avoir fait partager ses compétences sur la croissance EJM (épitaxie par jets moléculaires) et la physique des nitrures d'éléments III ainsi que ses brillantes et originales idées. Merci aussi d'être resté disponible et à l'écoute malgré la distance.

Merci à Jean Massies, directeur de l'équipe EJM au CRHEA, pour m'avoir soutenue et aidée lorsque « le bâti faisait des siennes » après le départ de mon directeur de thèse.

Merci aussi à Jean-Yves Duboz pour m'avoir suivie après le départ de mon directeur de thèse et pour m'avoir permis de prolonger un peu la thèse.

Un grand merci à Benjamin Damilano pour son aide précieuse et les très nombreuses discussions à la fois sur son expérience de la croissance des diodes électroluminescentes et de ses connaissances sur la physique de ces dernières, et puis pour tout le reste…

Merci aux thésards, Mohamed Azize et Sylvain Joblot, pour les moments de détente, les sorties, et leur présence les très nombreuses fois où nous avons travaillé tard le soir.

Merci à ma collègue de bureau préférée, Isabelle Hoffmann-Rothe, pour sa grande compétence technique des bâtis d'épitaxie EJM mais surtout pour toutes les discussions…

Merci aussi aux thésards, post-docs, chercheur, ingénieurs, technicien, Sébastien Pezzagna, Jean-Marc Bethoux, Franck Natali, Stéphane Vézian, Eric Feltin, Sébastien Chenot, Arnaud Le Louarn, David Schenk, Declan Byrne, Marie-Amandine Pinault, Stéphane Dalmasso, Akihiro Matsuse, Mirja Richter, Boris Poulet, Luan Nguyen, Thierry Chassagne, Denis Lefebvre et Julien Brault pour leur gentillesse, leur bonne humeur et leur humour. Ils ont grandement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Merci à tous les membres de l'équipe EJM que je n'ai pas encore cité, Fabrice Semond, Yvon Cordier et Jean-Claude Gillon pour leur accueil et leur gentillesse.

Un immense merci à Sébastien Chenot pour tout le temps qu'il a dû passé en salle blanche pour processer mes diodes électroluminescentes alors que je rédigeais.

Merci à Eric Feltin pour la magnifique DEL hybride que nous avons pu réalisé.

Merci à Thierry Taliercio, Pierre Lefèbvre, Bernard Gil, Mathieu Gallart, Aurélien Morel, Socratis Kalliakos et Pierre Valvin du GES à Montpellier pour ces fabuleux six mois de stage de DEA ainsi que pour les expériences de photoluminescence résolue en temps et leurs interprétations.

Merci à tous les membres du CRHEA pour leur accueil et leur gentillesse, plus particulièrement à Olivier Tottereau pour son humour, et Christian Morhain et Zahia Bougrioua pour les diverses discussions.

Merci à ma famille, en particulier mes parents et ma petite sœur, pour leur soutien, et pour le gardiennage de mon chien et de mes six chevaux (ce qui n'est pas rien !). Merci aux membres de l'association Agapé, Protection des Chevaux pour l'avoir maintenue en vie pendant mon absence.

Table des matières

Introduction 7

Chapitre I : Diodes électroluminescentes blanches : Généralités et Etat de l'art.

Introduction 11
I.1. Définition de la lumière blanche **11**
I.1.a Diagramme de chromaticité 15
I.1.b Définition de l'indice de rendu des couleurs et de la température de couleur 15
I.1.b.i Indice de rendu des couleurs 15
I.1.b.ii Température de couleur 15
I.1.c Définition des unités candela, lumen et lumen/Watt 16
I.1.c.i Candela 16
I.1.c.ii Lumen 17
I.1.c.iii Lumen/Watt 17
I.2. DEL blanche et Eclairage traditionnel **18**
I.2.a Principe de fonctionnement d'une DEL 18
I.2.b Comparaison avec les sources de lumière traditionnelles 24
I.3. Fabrication de DELs blanches : différentes possibilités et état de l'art. **26**
I.3.a DEL bleue + phosphore jaune 26
I.3.a.i Extraction des photons. 28
I.3.a.ii Augmentation de la taille des dispositifs 30
I.3.a.iii Phosphore 32
I.3.a.iv Durée de vie 34
I.3.a.v Applications 34
I.3.b DEL UV + phosphore rouge, vert, bleu. 35
I.3.b.i Exemple de performance lumineuse 36
I.3.b.ii Stabilité des coordonnées de chromaticité 37
I.3.c Combinaison de trois DELs (rouge, bleue, verte) 37
I.3.d DEL blanche monolithique 39
I.3.e Diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) 42
I.3.f Autres manières d'émettre de la lumière blanche. 43
I.4. Etude de marché **44**
I.4.a Différentes applications et progression du marché 44
I.4.b Remplacement de l'éclairage traditionnel par les DELs blanches ? 45
I.5. Conclusion générale **47**

Chapitre II : Croissance et propriétés optiques des puits quantiques (Ga,In)N/GaN.

Introduction 51
II.1. Croissance d'hétérostructures (Ga,In)N/GaN **51**
II.1.a Croissance 52
II.1.a.i Hétéroépitaxie 52
II.1.a.ii Incorporation de l'In 54
II.1.a.iii Température de croissance 56
II.1.a.iv Effet de la contrainte sur l'incorporation de l'In 57
II.1.b Contrôle de la croissance de l'$In_xGa_{1-x}N$ 58

II.1.b.i Oscillations de RHEED. 58
II.1.b.ii Mesure de flux 59
II.1.b.iii Cathodoluminescence in-situ 61
II.2. Propriétés optiques 62
II.2.a Puits quantique et champ électrique 62
II.2.a.i Champ électrique. 64
II.2.a.ii Effet Stark confiné quantique. 66
II.2.a.iii Puits quantiques émettant dans le vert-jaune 68
II.2.b Effet de localisation 71
II.3. Effet de la ségrégation de surface de l'In 74
II.3.a Modèle et détermination du coefficient de ségrégation R. 74
II.3.a.i Modèle 74
II.3.a.ii Détermination expérimentale du coefficient de ségrégation 78
II.3.b Disparition/Réapparition de la reconstruction 2x2. 82
II.4. Conclusion générale 83

Chapitre III : Ingénierie de bande dans les puits quantiques (In,Al)GaN/(Al)GaN : augmentation de l'efficacité radiative.
Introduction 87
III.1. Augmentation de l'efficacité radiative des puits quantiques (Ga,In)N/GaN par réduction des effets de ségrégation de surface de l'In. 87
III.1.a Diminution des effets de ségrégation de surface de l'In et calcul des énergies de transition. 87
III.1.a.i Rampe en température à l'interface puits/barrière. 87
III.1.a.ii Calcul des énergies de transition 89
III.1.a.iii Augmentation de la force d'oscillateur 94
III.1.b. Effet de l'exposition de la surface à l'In avant épitaxie du puits. 95
III.2. Insertion d'un potentiel « perturbatif » à l'intérieur d'un puits quantique $Al_{0.1}Ga_{0.9}N/Al_{0.2}Ga_{0.8}N$. 99
III.2.a Modèle. 99
III.2.b Augmentation du rendement de PL à 10K : évaluation du rapport des forces d'oscillateur. 103
III.2.c Augmentation de l'intensité de PL à 300K. 108
III.2.c.i Rapport des intensités de PL à 300K 108
III.2.c.ii Effet de localisation 109
III.3. Application aux puits quantiques (Ga,In)N/GaN. 112
III.3.a Calcul dans le cas des puits quantiques (Ga,In)N/GaN : vers le jaune. 112
III.3.b Application 116
III.4. Conclusion 118

Chapitre IV : Etude du GaN de type p à travers les caractéristiques de jonctions p-n.
Introduction 121
IV.1. Problématique 122
IV.2. La jonction p-n : cas particulier des nitrures. 125
IV.3. Etude des différentes conditions de croissance du GaN de type p d'une jonction p-n. 127
IV.3.a Variation de la concentration d'atomes de Mg 129
IV.3.b Augmentation du rapport V/III 138

IV.3.c Variation de la température de croissance 143
IV.4. Effet de l'insertion d'une fine couche d'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$: Mg à l'interface p-n 155
IV.5. Combinaison des conditions de croissance 159
IV.6. Conclusion 163

Chapitre V : Diode électroluminescente bleue, Diode électroluminescente blanche monolithique.
Introduction 167
V.1. Diodes électroluminescentes à puits quantiques 167
V.2. Diodes électroluminescentes bleues 171
V.3. Diode électroluminescente blanche monolithique 177
V.3.a Simulation 177
V.3.b Résultats 182
V.4. Conclusion générale 191

Conclusion 195

Annexes :
Annexe 1 : Calcul de la polarisation piézoélectrique. 199
Annexe 2 : Ecrantage du champ électrique. 203
Annexe 3 : Puits quantiques à « potentiel perturbatif » : la deuxième transition : E_{PL} = 3,745eV. 205
Annexe 4 : Calcul des énergies de transition et des forces d'oscillateur. 211

Introduction

Vers la fin des années 60 et au début des années 70, les nitrures d'éléments III furent très étudiés en raison de leur large bande interdite qui rendait possible, en théorie, la réalisation d'émetteurs de lumière dans le visible. Les recherches ont finalement été abandonnées, et ils ont longtemps été laissés de côté, en raison de couches de GaN de mauvaise qualité cristalline d'une part, et de couches de type p résistives d'autre part. Cela rendait donc l'élaboration de diodes électroluminescentes (DEL) et de diodes lasers (DL) impossibles.

En 1989, H. Amano *et al.* [1] se rendent compte que l'irradiation de couches dopées Mg par un faisceau d'électrons les rend conductrices de type p (dissociation du complexe Mg-H). Ils réalisent alors la première jonction p-n. Ils sont aussitôt suivis par S. Nakamura de l'entreprise Nichia qui met au point la première DEL bleue en insérant des puits quantiques (Ga,In)N/GaN dans la zone active en 1993 [2]. Peu de temps après, en 1997, la première DL est élaborée. Elle émet à 400nm et a une durée de vie de 10000 heures en fonctionnement continu et à température ambiante [3]. A partir de ce moment, les nitrures d'éléments III suscitent un vif intérêt, notamment en raison du large spectre d'applications optoélectroniques.

Il est aujourd'hui possible grâce aux puits quantiques (Ga,In)N/GaN de réaliser des DELs bleues et vertes, couleurs qui complètent le panel des DELs déjà existantes (rouge, jaune, vert-jaune). Cela donne la possibilité de fabriquer des panneaux d'affichages ou des écrans à base de DELs. Par ailleurs, les nitrures d'éléments III donnent aussi accès au domaine UV. Les DLs émettant dans le proche UV permettraient notamment d'offrir aux disques compacts (CD) une plus grande capacité de stockage que ne le peuvent les DLs rouges existantes. Les DLs Nichia peuvent aujourd'hui émettre jusqu'à 366nm [4]. Les graveurs de CD équipés d'une DL sont déjà sur le marché. La recherche s'est aussi orientée vers les DELs émettant dans l'UV. Pour cela, la zone active est le plus souvent composée de puits quantiques à base soit du ternaire (Al,Ga)N soit du quaternaire (Al,Ga,In)N.

Un autre intérêt est la possibilité de réaliser des DELs blanches. La première a été élaborée par l'entreprise Nichia en 1995 [5], simplement en déposant un matériau phosphorescent (phosphore YAG : yttrium aluminium garnet) émettant dans le jaune sur une DEL bleue. Cette dernière pompe le phosphore qui émet alors dans le jaune. La combinaison des deux émissions est perçue comme une lumière blanche par notre œil. Un grand effort a été fait au niveau des DELs blanches en vue de remplacer l'éclairage traditionnel par ces dernières, les avantages étant la réduction de la consommation électrique grâce à un meilleur rendement, la

réduction de la maintenance grâce à une plus grande durée de vie, et la compacité. Des DELs blanches sont aujourd'hui en production, les meilleures ont un rendement de l'ordre de 25lm/W. En R&D, les rendements sont supérieurs à 80lm/W, égalant le rendement des tubes fluorescents. Il est donc tout à fait possible que l'éclairage général soit remplacé à terme par les DELs blanches, comme le prévoit la « roadmap » pour 2020. Il reste encore à régler certains problèmes comme le faible nombre de lumen délivré par dispositif, qui peut se résoudre en augmentant la taille des dispositifs, et le coût par lumen. Une alternative aux DELs blanches à phosphores et qui suppose une réduction du coût est la DEL blanche monolithique. En effet, il a été montré au laboratoire par B. Damilano *et al.* [6], et repris par Nichia [7], qu'il était possible de réaliser du blanc en ajustant simplement l'épaisseur des puits quantiques dans la zone active de la DEL, c'est à dire en épitaxiant par exemple trois puits quantiques émettant dans le bleu et deux puits quantiques émettant dans le jaune. L'étape délicate du dépôt du phosphore est donc supprimée. C'est dans ce cadre que s'inscrit le travail de cette thèse, le sujet ayant comme objectif final l'amélioration des performances des diodes électroluminescentes blanches monolithiques élaborées en épitaxie par jets moléculaires (EJM).

Au début de la thèse, des DELs à base de puits quantiques (Ga,In)N/GaN allant du violet au jaune avaient déjà été fabriquées au laboratoire, ainsi que des DELs blanches monolithiques. Cependant, des efforts restaient à faire sur le rendement quantique des puits émettant dans le jaune ainsi que sur le dopage de type p. En effet, la concentration en In de l'alliage $In_xGa_{1-x}N$ est limitée à 20-25% dans le cas de l'EJM utilisant l'NH_3 comme source d'azote, méthode de croissance que nous avons utilisée, et de l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM). Cela limite le gap de l'alliage à environ 470nm. Il est pourtant possible d'obtenir des puits quantiques émettant sur toute la gamme du spectre visible grâce à la présence d'un champ électrique interne conséquent qui courbe les bandes et abaisse le niveau de la transition fondamentale du puits d'une valeur de $-eFL_p$ (F est la valeur du champ électrique et L_p, l'épaisseur du puits). Pour l'émission dans le jaune, il suffit alors d'augmenter la largeur du puits mais la présence du champ électrique sépare les fonctions d'onde de l'électron et du trou pour des puits larges, diminuant ainsi la force d'oscillateur. Le rendement quantique des puits émettant dans le jaune est donc bien inférieur à celui des puits quantiques émettant dans le bleu. Ce point est critique dans l'optique de réaliser des DELs blanches monolithiques puisque leur efficacité lumineuse sera directement reliée au rendement des puits quantiques émettant aux grandes longueurs d'onde (jaune et au-delà). Un des premiers aspects de cette thèse est donc de tenter d'augmenter l'efficacité radiative des puits quantiques émettant dans

le jaune. Un autre point sur lequel il a fallu se pencher est le dopage de type p. Le dopant utilisé pour les nitrures d'éléments III est le Mg. Le problème majeur de ce dopant est sa grande énergie d'ionisation. Il est donc difficile d'obtenir une concentration en trous élevée à 300K. De plus, la mobilité est très faible. Les puissances des DELs en EPVOM atteignent pourtant aujourd'hui plusieurs dizaines de mW [8]. La puissance des DELs épitaxiés en EJM étaient quant à elle bien inférieure au mW au début de cette thèse [9]. Une des causes à l'origine de cette piètre performance nous est apparue comme pouvant provenir de la qualité optoélectronique du GaN de type p. Il existe en effet des différences notables entre les deux techniques puisque les couches de GaN:Mg EPVOM doivent être recuites après croissance afin d'activer le Mg, alors que cette étape n'est pas nécessaire pour les couches EJM. Une partie de cette thèse a donc été consacrée à la recherche de bonnes conditions de croissance pour améliorer les propriétés optoélectroniques du GaN de type p.

Le premier chapitre fait le point sur l'état de l'art des DELs blanches. Il donne aussi les bases à la compréhension et à la mise en œuvre d'une « émission blanche » par source solide à base de semi-conducteurs. Le second chapitre relate les problèmes liés à l'épitaxie de l'alliage $In_xGa_{1-x}N$. Il traite aussi des propriétés optiques des puits quantiques, notamment des effets du champ électrique et de localisation des porteurs. Puis, dans le troisième chapitre, nous abordons les différentes stratégies que nous avons développées pour augmenter l'efficacité radiative des puits quantiques émettant dans le jaune. Dans le chapitre IV, nous nous interrogions sur la différence de puissance des DELs EJM et EPVOM. Nous montrons qu'il est possible, en jouant sur les conditions de croissance du GaN de type p, d'obtenir un matériau de type p de bonne qualité optoélectronique. De plus, en combinant cela à une barrière à électrons, la puissance des homojonctions GaN peut être nettement améliorée. Enfin, le chapitre V présente les caractéristiques optoélectroniques d'une DEL bleue EJM émettant à 440nm, dont la croissance du matériau de type p a été optimisée, et d'une DEL blanche monolithique à large spectre.

Références de l'introduction :

[1] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, et I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys., 28, L2112, (1989).
[2] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, Appl. Phys. Lett., 64, 1687, 1994.
[3] S. Nakamura, M. Senoh, S.I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, et K. Chocho, Jpn. J. Appl. Phys., 36, L1568, (1997).
[4] S. Nagahama, T. Yanamoto, M. Sano, et T. Mukai, phys. stat. sol. (a), 194, 423, (2002).
[5] S. Nakamura et G. Fasol, *« The Blue Laser Diode »*, édition Springer, (1997).
[6] B.Damilano, N.Grandjean, C.Pernot, et J. Massies, Jpn. J. Appl. Phys., 40, L918, (2001).
[7] M. Yamada, Y. Narukawa, T. Mukaï, Jpn. J. Appl. Phys., 41, (2002).
[8] M. Yamada, T. Mitani, Y. Narukawa, S. Shioji, I. Niki, S. Sonobe, K. Deguchi, M. Sano, et T. Mukai., Jpn. J. Appl. Phys., 41, L1431, (2002).
[9] N. Grandjean, B. Damilano, et J. Massies., J. Phys : Condens. Matter, 13, 6945, (2001).

Chapitre I

Diodes électroluminescentes blanches : Généralités et Etat de l'art.

Introduction

A peu près 20% de l'électricité totale consommée correspond à l'éclairage domestique (France : ~11% en 1997 ; Etats-Unis : ~20% en 1999). Trouver une source de lumière délivrant une intensité lumineuse au moins aussi élevée que les sources actuelles, et consommant moins d'énergie est donc un objectif important de la stratégie globale développée actuellement en vue de la réduction de la dépense énergétique. Les diodes électroluminescentes (DELs) apparaissent aujourd'hui comme une solution technologique prometteuse. En effet, elles consomment beaucoup moins qu'une ampoule à incandescence classique, et ont une durée de vie largement supérieure. L'efficacité lumineuse est donc plus grande. A titre d'exemple, les DELs blanches commerciales affichent aujourd'hui une efficacité lumineuse de ~25lm/W contre ~15lm/W pour les ampoules à incandescence. Cela laisse entrevoir le remplacement des ampoules à incandescence par des DELs blanches. La roadmap prévoit un remplacement presque total d'ici 2020.

D'un point de vue physique, une DEL est un composant électronique qui idéalement produit de la lumière en convertissant un électron en un photon. En pratique, le courant électrique passe dans un matériau semi-conducteur et produit l'émission de photons avec un échauffement minime, permettant un rendement lumineux excellent. Il existe depuis longtemps des DELs rouges, jaunes et jaune-vertes; mais l'industrie des semi-conducteurs n'est capable de produire des DELs bleues que depuis peu (1ère DEL bleue de forte puissance : Nichia 1993). C'est bien évidemment l'ouverture du domaine spectral vers les courtes longueurs d'onde qui a permis de fabriquer des DELs blanches.

I.1. Définition de la lumière blanche

I.1.a Diagramme de chromaticité

L'homme a une perception des couleurs bien particulière : notre rétine est composée de trois types de cônes qui sont respectivement sensibles aux longueurs d'onde dans le rouge, bleu et vert. Pour caractériser les sensations de lumière et de couleur perçues par notre œil, des unités

photométriques sont utilisées. La puissance lumineuse représente la puissance de la lumière émise par une source telle que la perçoit l'œil humain. Cette puissance lumineuse est mesurée en lumens (lm). La longueur d'onde pour laquelle l'œil est le plus sensible se situe dans le vert-jaune à 555 nm. C'est donc à cette longueur d'onde que la puissance lumineuse sera maximum. La performance lumineuse d'une source de lumière est mesurée en lm/W et correspond au rapport entre la puissance lumineuse et la puissance électrique utilisée (cf I.1.c).

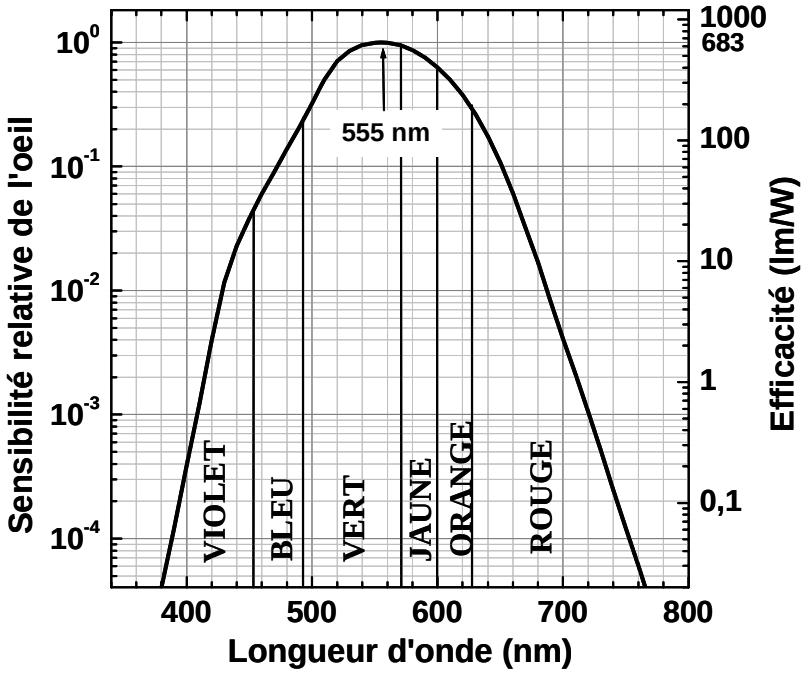


Figure 1 : Sensibilité relative de l'œil en fonction de la longueur d'onde (photopique).

La figure 1 montre la sensibilité de l'œil relative en fonction de la longueur d'onde V(λ) pour une vision de jour (photopique) déterminée par la commission internationale de l'éclairage (CIE).

A partir de la courbe V(λ), il est possible de déterminer la puissance lumineuse :

$$P_{lum} = 683 \int_{\lambda} V(\lambda)\, P(\lambda) d\lambda$$

où P(λ), est le spectre lumineux de puissance, c'est à dire la puissance émise par unité de longueur d'onde, 683lm/W est le facteur de prénormalisation qui correspond par définition à la courbe de correspondance entre lumen et Watt et qui est égale à 683V(λ).

Afin de définir la couleur, il faut pouvoir quantifier la perception des trois types de cônes de notre œil. La perception des couleurs différant d'un individu à l'autre, la CIE a réalisé une moyenne de la perception visuelle sur des échantillons de population. La figure 2 montre les

fonctions x*, y* et z* qui représentent la perception des couleurs standardisée de l'œil humain correspondant respectivement au rouge, au vert et au bleu. y* correspond à la courbe V(λ) évoquée plus haut.

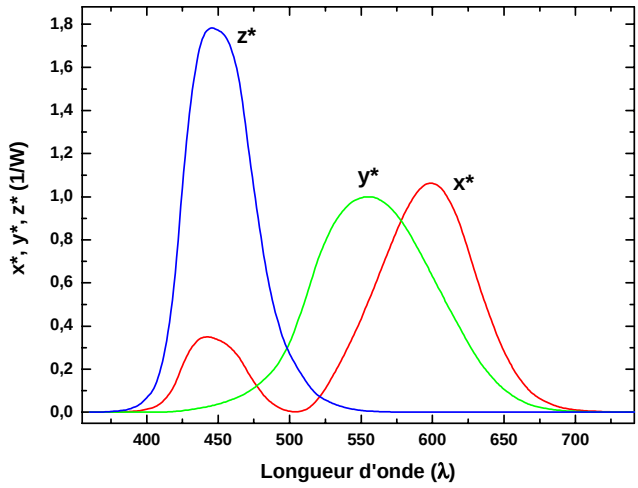


Figure 2 : Fonctions x*, y*, z* en fonction de la longueur d'onde. Ces fonctions correspondent approximativement aux courbes de sensibilité des cônes, placés sur la rétine de l'œil, rouge, vert, et bleu respectivement.

Le degré de stimulation des trois types de cônes est donné par :

$$X = \int_\lambda x^*(\lambda)\, P(\lambda) d\lambda$$

$$Y = \int_\lambda y^*(\lambda)\, P(\lambda) d\lambda$$

$$Z = \int_\lambda z^*(\lambda)\, P(\lambda) d\lambda$$

où X, Y, et Z sont les valeurs tristimulus qui indiquent le degré de stimulation relatif de chacun des trois types de cônes.

Les coordonnées de chromaticité peuvent alors être calculées à partir de X, Y et Z comme suit :

$$x = X/(X + Y + Z)$$

$$y = Y/(X + Y + Z)$$

$$z = 1 - x - y$$

Les coordonnées de chromaticité sont ensuite reportées sur le diagramme de chromaticité donné en figure 3.

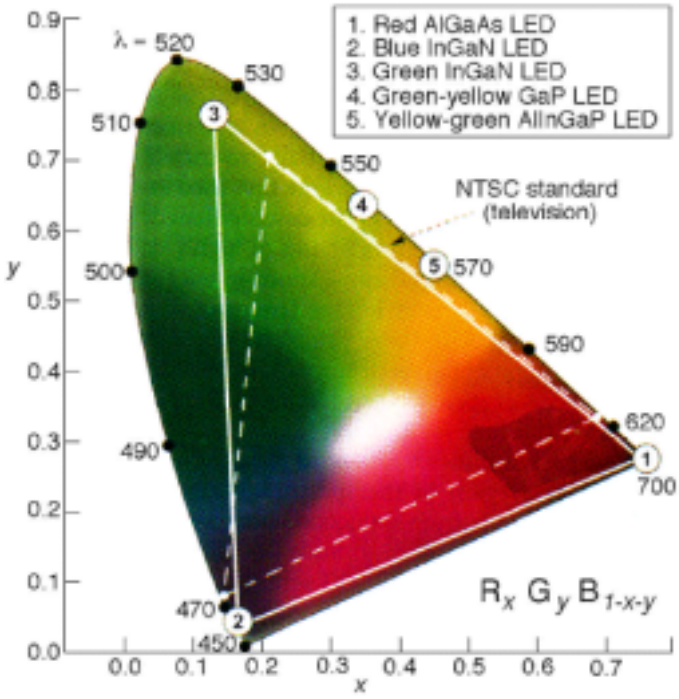


Figure 3 : Diagramme de chromaticité. Sur les bords du diagramme (spectrum locus) se trouvent les couleurs monochromatiques et la lumière blanche est au centre du diagramme[1].

Le diagramme de chromaticité reporté sur la figure 3 sert à définir les couleurs. Sur ce diagramme, les couleurs monochromatiques sont représentées sur les bords, la lumière blanche est localisée au centre. Entre le centre et les bords se trouvent toutes les couleurs intermédiaires visibles par l'œil humain. Chaque point du diagramme peut être représenté par des coordonnées x et y. Le vert a une faible coordonnée en x et une forte en y, pour le rouge c'est l'inverse, et le bleu se situe là où x et y sont les plus faibles.

L'émission lumineuse provenant de DELs est monochromatique pour notre œil, mais pas au strict sens physique puisqu'il existe toujours une certaine largeur spectrale. C'est pourquoi elle ne peut pas être représentée exactement au bord du diagramme comme le seraient des sources purement monochromatiques (ex : laser), mais à l'intérieur comme le montre la figure 3 pour les exemples de DELs numérotées de 1 à 5.

Pour obtenir du blanc, il existe plusieurs combinaisons possibles. Il suffit par exemple de relier des points de coordonnées monochromatiques de façon à ce que les droites finissent par croiser le centre, zone de lumière blanche. Ainsi en combinant du bleu, du rouge et du vert, ou du bleu et du jaune, il est possible d'obtenir une lumière blanche, l'œil faisant une synthèse additive des couleurs.

I.1.b Définition de l'indice de rendu des couleurs et de la température de couleur

I.1.b.i Indice de rendu des couleurs

L'indice de rendu des couleurs (IRC) est une mesure donnant la capacité qu'a une source lumineuse de rendre toutes les couleurs d'un objet illuminé par cette source en comparaison avec une source lumineuse de référence comme le soleil (ou corps noir) ou une autre source lumineuse dont l'IRC est pris égal à 100 (valeur maximale que peut prendre celui-ci).
La source de lumière artificielle qui donne le meilleur indice de rendu des couleurs est la lampe à halogène (IRC = 100). Elle est utilisée dans le cas où le rendu des couleurs est important (musée, galerie d'art…) [1].

I.1.b.ii Température de couleur

La température de couleur d'une source lumineuse est la température à laquelle un corps noir doit être chauffé pour obtenir une émission de la même couleur. Par exemple, la température de couleur de la flamme d'une bougie est de 1850-1900K, celle d'une lampe à halogène de 100W est de 3000K [2]. La figure 4 montre le diagramme de chromaticité ainsi que la courbe du corps noir au centre du diagramme. Les coordonnées de chromaticité de DELs blanches de différents fabricants sont aussi représentées. Leurs températures de couleur associées sont données dans la légende.

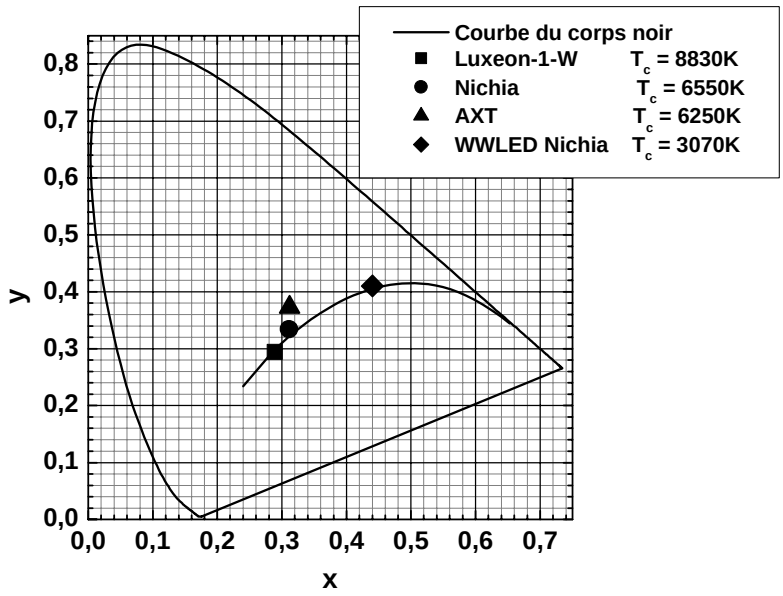


Figure 4 : Diagramme de chromaticité ainsi que la courbe du corps noir et différentes coordonnées chromatiques de DELs blanches.

I.1.c Définition des unités candela, lumen et lumen/Watt

I.1.c.i Candela

Toutes les unités de mesure et de définition de la lumière sont basées sur le *candela*, qui est l'unité définissant l'intensité lumineuse d'une source de lumière ponctuelle, dans un angle solide donné. Cette unité était à l'origine basée sur l'émission lumineuse de la flamme d'une bougie.

Pour tenir compte de la sensibilité de l'œil humain, le candela doit être défini pour une radiation à une fréquence précise. Le candela est donc l'intensité lumineuse, dans un angle solide donné, d'une source qui émet une radiation monochromatique de fréquence 540.10^{12} hertz et qui a une intensité radiante dans cette direction de 1/683 watt par stéradian [3]. La fréquence choisie est celle pour laquelle l'œil est le plus sensible (555nm).

L'intensité lumineuse d'une lumière blanche est définie en multipliant la puissance émise pour chaque longueur d'onde par l'efficacité de cette longueur d'onde à exciter l'œil.

Une source lumineuse émet avec une certaine intensité dans une direction donnée. Cette intensité est donnée par le candela. La valeur en candela est indépendante de la distance à la source lumineuse. La figure 5 montre le schéma de l'angle d'émission d'une DEL. On appelle l'angle d'émission, l'angle de demi-intensité lumineuse de la DEL, c'est-à-dire l'angle total

(dans les deux directions par rapport à l'axe optique) à l'intérieur duquel l'intensité lumineuse (en candela) est supérieure à la moitié de l'intensité lumineuse maximale.

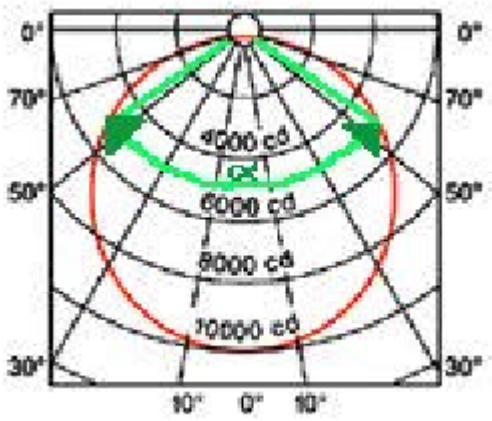


Figure 5 : Représentation schématique de l'angle d'émission d'une DEL [4].

I.1.c.ii Lumen

L'émission totale d'une lampe est souvent caractérisée en lumens, additionné sur toutes les directions, en accord avec le diagramme de distribution en candela.
Le flux lumineux (*lumens*) est la quantité d'énergie émise par une source sous forme de rayonnement visible dans toutes les directions, par unité de temps.
Le flux lumineux dF d'une source d'intensité lumineuse I(cd) dans un élément d'angle solide dΩ est donné par :

$$dF = Id\Omega$$

C'est à dire : le flux lumineux d'une source lumineuse est égal à l'intensité en candela multipliée par l'angle solide par lequel la lumière est émise, en tenant compte de la variation de l'intensité dans les différentes directions.

I.1.c.iii Lumen/Watt

L'efficacité lumineuse (Lumens/Watt**)** définit la capacité d'un éclairage à produire un flux visible important à partir d'un Watt (W) électrique consommé. Il faut distinguer trois efficacités lumineuses, suivant que l'on tient compte:

- de la source lumineuse seule,

- de la source lumineuse et de son alimentation électrique (transformateur, redresseur, ballast…),
- de la source lumineuse, de son alimentation électrique et des pertes optiques de l'installation (diffuseur, réflecteur…).

Remarque:
L'unité *lumen* dépend de la sensibilité de l'œil à la lumière. Il est donc plus facile d'avoir des hautes efficacités lumineuses dans le vert-jaune, longueur d'onde à laquelle l'être humain est le plus sensible comme expliqué précédemment.

I.2. DEL blanche et Eclairage traditionnel

I.2.a Principe de fonctionnement d'une DEL

Une diode électroluminescente est un dispositif issu de la technologie des semi-conducteurs. Cette dernière est capable d'émettre des photons lors de l'application d'un courant électrique aux bornes de celle-ci. La longueur d'onde émise varie en fonction de la bande d'énergie interdite des matériaux utilisés. La lumière émise peut aller du rouge (à une longueur d'onde de 700nm approximativement) au bleu-violet (à peu près 400 nm). Il existe des DELs qui émettent dans l'infrarouge (IR) (830 nm ou plus) ou dans l'ultraviolet (UV) (en dessous de 380 nm). L'$Al_xGa_{1-x}As$ est utilisé pour les DELs rouges, l'(Al,Ga,In)P pour les couleurs allant du jaune-vert au rouge, l'$In_xGa_{1-x}N$ pour le bleu, le vert et le blanc (combiné avec un phosphore), l'(Al,Ga,In)N pour l'UV. Une DEL est constituée de deux parties appelées semi-conducteur de type p (excédent d'accepteurs) et semi-conducteur de type n (excédent de donneurs). Ces deux éléments placés en contact direct forment alors une jonction p-n à l'intérieur du cristal semi-conducteur. La région n produit des porteurs mobiles chargés négativement (électrons), et la région p des porteurs mobiles chargés positivement (trous). Quand un courant électrique est appliqué à la jonction p-n de la région p à la région n, les porteurs chargés migrent vers la zone neutre de type p pour les électrons et vers la zone neutre de type n pour les trous, où ils vont se recombiner soit de façon radiative soit de façon non radiative. Ce mécanisme de recombinaison est appelé régime de diffusion. Il se peut que les porteurs se recombinent dans la zone de charge d'espace (zone de la jonction des deux

matériaux), ce qui correspond au régime dit de génération-recombinaison. Un défaut présent dans cette zone peut augmenter la probabilité de recombinaisons. Ces deux régimes sont représentés en figure 6a et 6b.

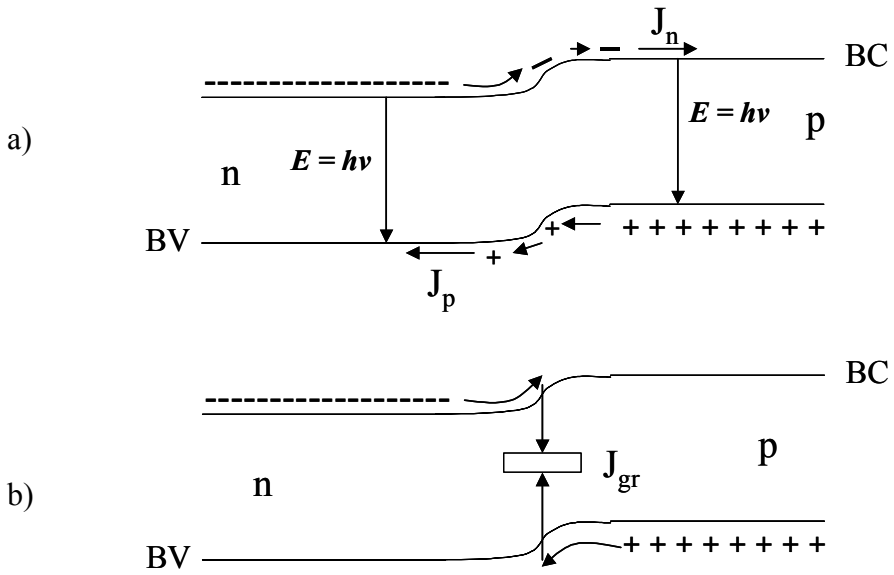


Figure 6 : a) Schéma d'une homojonction en régime de diffusion. J_n et J_p sont les courants de porteurs (n: électrons, p: trous) dans les régions neutre (n: type p, p: type n).

b) Schéma d'une homojonction en régime de génération-recombinaison. J_{gr} est le courant de génération recombinaison.

La différence de potentiel formée à la jonction par la présence de charges + et –, et créant une barrière de potentiel pour les électrons et les trous, est appelée tension de diffusion V_d. La tension appliquée aux bornes de la DEL doit être suffisante pour compenser V_d de façon à abaisser la barrière de potentiel afin que les électrons et les trous puissent diffuser. Dans le cas de GaN, V_d est ~3,2V.

Les bandes interdites des deux matériaux utilisés à la jonction déterminent la longueur d'onde de la lumière émise. Plusieurs types de DELs, comme celles à base de GaPN, sont des homojonctions, c'est à dire que les zones de type n et p correspondent au même semi-conducteur. Dans ce cas, les recombinaisons radiatives sont donc issues du régime de diffusion. Dans le cas qui nous intéresse (DEL bleue, DEL blanche), des puits quantiques (Ga,In)N/GaN sont insérés entre le matériau de type n et le matériau de type p. La longueur d'onde de l'émission va donc dépendre de l'énergie de transition de ces puits quantiques. Nous sommes alors en régime de génération-recombinaison, du moins pour des faibles

tensions. La zone entre le semi-conducteur de type n (GaN dopé Si) et le semi-conducteur de type p (GaN dopé Mg) est appelée zone active de la DEL.

La réalisation finale du dispositif requiert une étape de technologie qui consiste à déposer des contacts pour pouvoir appliquer un courant électrique aux bornes de la DEL et injecter un courant électrique à travers la jonction. Le procédé standard se fait par photolithographie et dépôt de métaux successifs. Tout d'abord, le métal semi-transparent, par lequel une partie de l'émission de la DEL se fera et, responsable de la répartition homogène du courant à la surface de la couche, est déposé (Ni : 50Å / Au : 50Å) (étape 1). Puis, le contact de type p épais (Ni : 200Å / Au : 1000Å) est à son tour évaporé (étape 2). Ensuite, une partie du GaN de type p est enlevé par gravure sèche (étape 3). Enfin, le contact de type n épais (Ti : 150Å / Al : 750Å) est déposé sur le GaN de type n (étape 4). Ces différentes étapes sont schématisées en figure 7.

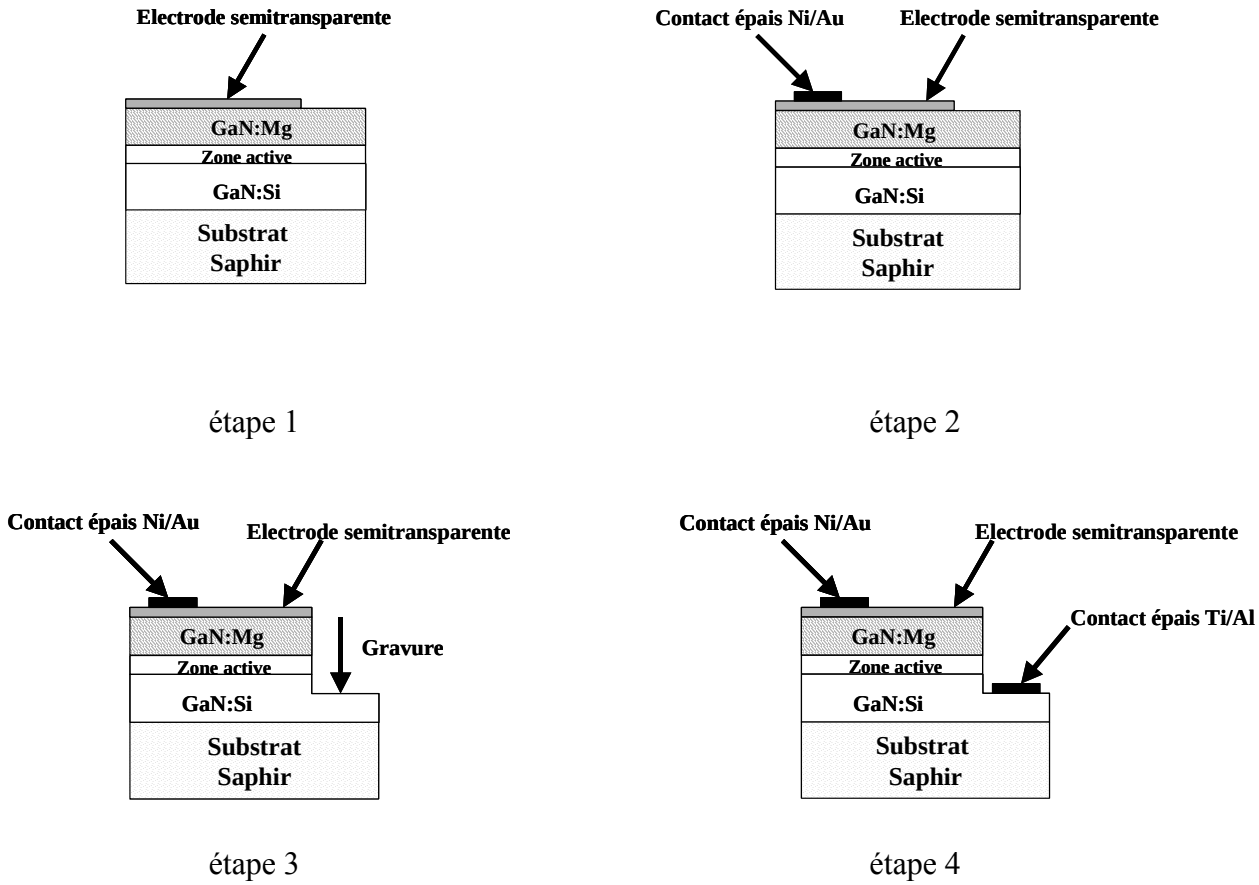


Figure 7 : Les différentes étapes du procédé technologique standard d'une DEL.

La figure 8 montre une image de la surface d'un échantillon après procédé technologique prise au microscope optique.

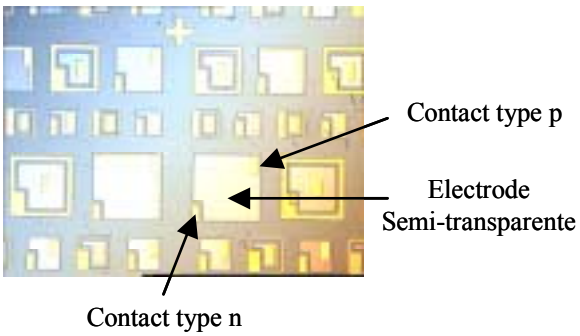


Figure 8 : Image réalisée au microscope optique de la surface d'un échantillon après procédé technologique. La taille des DELs varie de 460 à 140µm de côté.

Une DEL peut être définie par un circuit équivalent comprenant trois types de résistances [5]. Les deux premières sont en parallèle : R_j, la résistance formée par la jonction proprement dit (zone de charge d'espace), et R_{sh} (sh : shunt), la résistance relative aux courants de fuites. Cette dernière apparaît aux faibles tensions, elle représente des chemins de conduction parallèles dans la jonction. Ils peuvent être causés par les dislocations ou par des fuites le long des mésas [6]. La troisième résistance est la résistance série R_s qui correspond aux zones d'accès du GaN de type n et de type p. La résistance série entre en jeu pour les fortes tensions. Elle provient des zones de type p et n ainsi que de la résistance de contacts (contacts plus ou moins ohmiques). Ces trois contributions à la résistance totale de la DEL, R_j, R_{sh}, et R_s, doivent être minimisées en vue d'obtenir de bons rendements.

Une figure de mérite essentielle d'une DEL est son efficacité lumineuse. Pour définir cette efficacité, on introduit un rendement quantique interne η_i (nombre de recombinaisons radiatives générées par la zone active/nombre de recombinaisons totales de la DEL) qui rend compte des propriétés optiques du semi-conducteur constituant la DEL, et un rendement d'extraction $\eta_{extract}$ qui rend compte de la capacité de la diode à extraire un maximum de photons à l'interface semi-conducteur-air [1].
Le produit de ces deux rendements donne le rendement quantique externe η_e qui rend compte de l'efficacité de la DEL à produire de la lumière :

$$\eta_e = \eta_i \times \eta_{extract}.$$

Ce dernier type de rendement peut encore se mesurer en faisant le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre d'électrons injectés.

$$\eta_e = \text{Nbre de photons/Nbre d'électrons soit encore } \eta_e = P/I \,.\, e/(hc/\lambda),$$

avec P, la puissance mesurée et I, le courant.

Le rendement quantique interne est fonction du type de matériau (propriétés optiques) utilisé et de sa qualité cristalline (défauts non-radiatifs).

Rendement quantique interne : $\eta_i = 1/[1+(\tau_R/\tau_{NR})]$,

avec τ_R, le temps de vie radiatif, et τ_{NR}, le temps de vie non radiatif.

Le rendement d'extraction est tout d'abord fonction de l'indice du semi-conducteur n_s et de la géométrie de la DEL [1]. En effet, seule une partie de la lumière générée par la DEL peut sortir du semi-conducteur, le reste est perdu par réflexions internes et réabsorption. Dans un semi-conducteur d'indice de réfraction n_s, la lumière est totalement réfléchie à l'interface semi-conducteur-air si l'angle d'émission dépasse une valeur critique ν_c, donnée par la loi de Snell-Descartes : $\nu_c = \arcsin(1/n_s)$,

Seule la lumière se trouvant à l'intérieur du cône défini par l'angle ν_c, appelé cône d'extraction, peut donc être extraite dans l'air tel que le montre la figure 9. Quand l'émission est isotrope, le rendement d'extraction peut être vu comme la fraction de l'angle solide formé par le cône d'extraction à l'intérieur d'une sphère :

$$\eta_{extract} = \tfrac{1}{2}(1 - \cos(\nu_c)).$$

Ainsi, plus l'écart entre l'indice de réfraction du semi-conducteur et celui de l'air sera important et plus le rendement d'extraction sera faible. En général, les semi-conducteurs ont des indices assez élevés (de l'ordre de 3), ce qui donne des rendements d'extraction dans l'air (indice = 1) de l'ordre de quelques % par face.

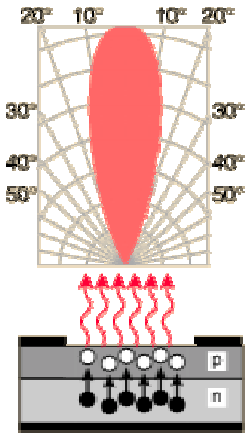


Figure 9 : Une LED émet de la lumière sous forme d'un cône.
L'angle entre la normale à la surface de la LED et le bord du cône
dépend de la différence d'indice entre le semi-conducteur et l'air.

Pour pallier à cette faible extraction, différentes techniques ont été mises en place. En particulier, il est possible de créer des DELs dont la géométrie permet d'augmenter l'extraction des photons par réflexions multiples sur les faces. Une des formes géométriques qui donne d'excellents rendements d'extraction est la pyramide tronquée inversée. La figure 10a montre la photo d'une telle DEL et la figure 10b montre le parcours des photons à l'intérieur de la DEL avant de pouvoir en sortir.

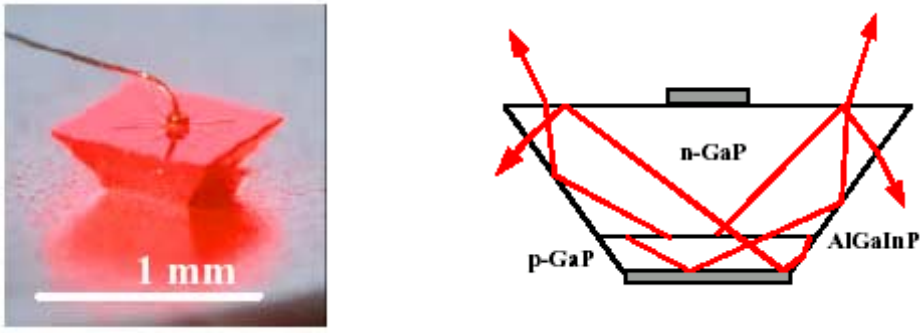


Figure 10 : DEL en forme de pyramide tronquée inversée. a) Photographie.
b) Schéma des multiples réflexions de la lumière dans cette configuration.[7]

Dans le cas où le matériau utilisé dans la région active est l'alliage (Ga,Al,In)P, la performance lumineuse de ces DELs peut atteindre 100 lm/W (λ de l'ordre de 600nm) [7]. D'autres formes de diodes seraient aussi performantes mais beaucoup trop coûteuses à réaliser. Notons que pour avoir le maximum d'extraction, la forme idéale serait une sphère mais cela est difficile à obtenir.

Après fabrication, les DELs sont encapsulées dans un dôme d'époxy. L'époxy a un indice de réfraction supérieur à celui de l'air (1,5), le contraste d'indice est donc réduit entre le semi-conducteur et l'époxy. Un contraste d'indice inférieur à la surface du semi-conducteur augmente l'angle total de réflexion interne, élargissant ainsi le cône de sortie de la DEL et par la même le rendement d'extraction [1]. Souvent le dôme d'époxy a une forme hémisphérique comme le montre la figure 11. L'angle d'incidence à l'interface air-époxy est, dans ce cas, toujours normal à la surface de l'époxy, les réflexions internes totales sont alors minimisés à l'interface air-époxy.

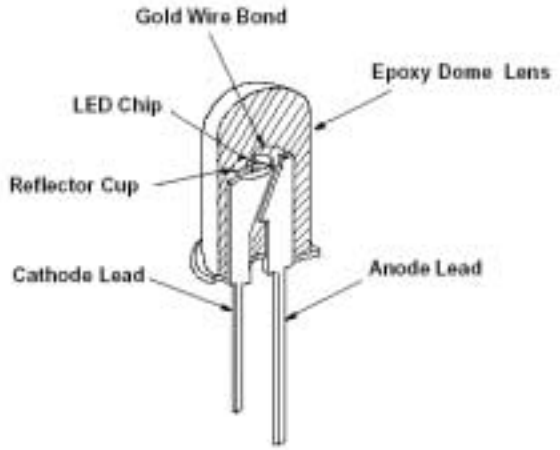


Figure 11 : Schéma d'une DEL encapsulée par un dôme d'époxy [8].

Une autre mesure de la performance souvent utilisée dans la littérature, et appelée « wall plug efficiency », est défini par le rapport entre la puissance optique émise et la puissance électrique appliquée : $\eta_{WP} = P_{ext} / (I.V)$.

I.2.b Comparaison avec les sources de lumière traditionnelles

Le tableau 1 présente les caractéristiques de différentes sources de lumière utilisées aujourd'hui. Nous pouvons voir que les DELs blanches ont un meilleur rendement que les ampoules à incandescence mais elles sont actuellement moins performantes que les tubes fluorescents en terme d'efficacité lumineuse.

Les ampoules à incandescence produisent une « lumière chaude », l'émission provient d'un filament de tungstène chauffé à 2800K. Cette source de lumière est la moins coûteuse à l'achat, elle délivre des klm par ampoule, mais c'est aussi celle qui a le moins bon rendement (~15lm/W). Les ampoules à incandescence ont en effet une perte d'énergie par effet Joule très importante. 80% de l'énergie consommée est perdue par dissipation sous forme de chaleur. Elles émettent de plus beaucoup d'infrarouges et d'ultraviolets.

Les tubes fluorescents émettent une « lumière froide » qui provient de phosphores excités par des UV obtenus par l'ionisation d'un gaz, essentiellement le mercure. Ils ont une grande efficacité lumineuse de l'ordre de 80lm/W et produisent des klm par tube pour un faible coût.

Les DELs émettent aussi une « lumière froide ». Elles ont une bien meilleure durée de vie que les sources de lumière traditionnelle : 100000 heures annoncé (soit ~10ans en fonctionnement continu) contre 1000 heures pour les ampoules à incandescence et 12000 heures pour les tubes fluorescents. Grâce à cette grande durée de vie et à leur robustesse, les DELs facilitent la maintenance, surtout là où le remplacement de la source lumineuse est difficile. Les autres

sources de lumière, à cause de leur enveloppe en verre sont au contraire très fragiles. De plus, une DEL est un dispositif très petit, ce qui peut être intéressant pour des applications où la source lumineuse doit être intégrée dans de petits volumes. Ce n'est pas le cas des tubes fluorescents pour lesquels il est difficile de réduire la taille sans réduire leur efficacité et leur durée de vie. L'indice de rendu des couleurs, paramètre important pour l'éclairage, est comparable d'une source à une autre. Certaines DELs ont un indice de rendu des couleurs dépassant les 90 [9], montrant qu'elles peuvent rivaliser avec les meilleures sources pour les éclairages de qualité. Au niveau de l'environnement, en plus de l'économie d'énergie, les DELs permettraient le remplacement des tubes fluorescents qui contiennent du mercure, nocif pour l'environnement.

Un autre point fort des DELs est la possibilité de contrôler la couleur.

En revanche, le gros point noir reste le coût par lumen qui est encore très élevé.

Source	Rendement lumineux	Flux lumineux typique	Puissance électrique correspondante	Durée de vie	IRC	Prix ($/klm)
Luxeon V DEL blanche R&D	24 lm/W > 65lm/W	120 lm	5 W	50000 h	> 75 > 90	< 250
Ampoule Incandescente	15 lm/W	900 lm	60 W	1000 h	100	0,6 (75W)
Lampe à Halogène	20 lm/W	1200 lm	60 W	4000 h	100	
Tube Fluorescent	60-80 lm/W	600 lm	9 W	12000 h	≤ 98	0,73
Lampe Fluo Compact	40-45 lm/W			10000 h	82	

Tableau 1 : Comparaison des performances des différentes sources de lumière existantes [1] [10][11].

I.3. Fabrication de DELs blanches : différentes possibilités et état de l'art.

I.3.a DEL bleue + phosphore jaune

Il existe plusieurs possibilités pour élaborer des DELs blanches. La plus répandue consiste à combiner une DEL émettant dans le bleu (à base de puits quantiques de (Ga,In)N/GaN) avec un phosphore émettant dans le jaune. La DEL bleue pompe partiellement le phosphore qui a son tour émet dans le jaune. Le phosphore utilisé est souvent un phosphore YAG (yttrium aluminium garnet) qui a pour formule $(Y_{1-a}Gd_a)_3(Al_{1-b}Ga_b)_5O_{12}$: Ce. L'émission peut varier de 510 à 570 nm simplement en changeant la composition du phosphore YAG [12]. Le rendement quantique du phosphore est proche de 100% [1].

La figure 12 montre la combinaison des deux spectres qui produit de la lumière blanche. C'est cette solution technique qu'utilisent le plus souvent les entreprises (comme Nichia ou Lumileds) pour fabriquer leurs DELs blanches. L'émission du phosphore utilisé a une bonne stabilité en température, mais la variation de la longueur d'onde d'émission de la DEL bleue avec la température rend difficile le maintien constant des coordonnées chromatiques de l'émission (variation de la « tonalité du blanc »). Ces DELs sont aussi limitées en terme d'efficacité à cause de l'utilisation du phosphore (efficacité de conversion, absorption, vieillissement… [13]).

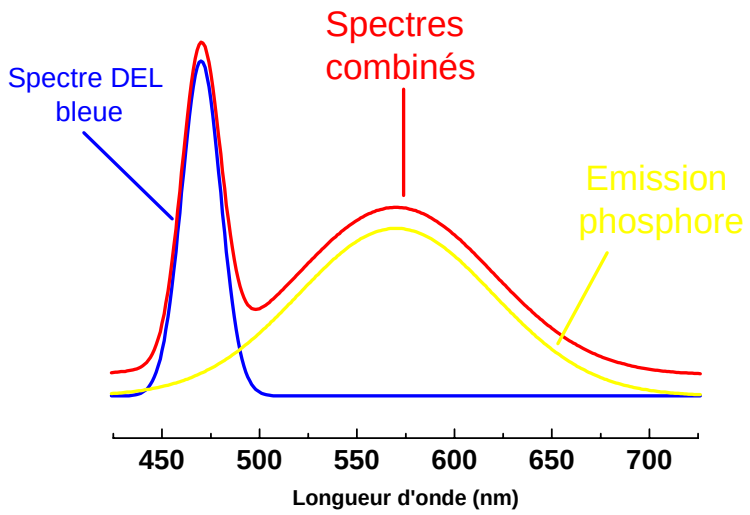


Figure 12 : Schéma représentant le spectre d'une DEL blanche élaborée à partir d'une DEL bleue pompant un phosphore émettant dans le jaune.

Pour l'illumination, le paramètre critique à considérer, pour que les DELs soient compétitives avec les sources de lumière conventionnelles, est leur capacité à générer de la lumière ou le nombre de lumens (lm) par source. Nous avons vu que, par exemple, les lampes à incandescence typiques délivrent autour de 900 lm par ampoule pour une puissance électrique de 60W, alors que les tubes fluorescents délivrent plusieurs milliers de lm pour une même puissance électrique [8]. Une DEL blanche peut donner 120 lm par dispositif pour une puissance électrique de 5W (Luxeon-5W). Il faut donc seulement 7 de ces DELs pour donner la même quantité de lumière qu'une ampoule à incandescence. Cela équivaut à une puissance électrique de 35W, soit un rendement 1,7 fois supérieur. En revanche, le coût à l'achat devient très élevé pour la même quantité de lumière. Pour contrebalancer ce problème et pénétrer le marché de l'éclairage, il faudrait réduire la puissance électrique consommée de 50% et donc obtenir des DELs d'une efficacité de l'ordre de 100 lm/W [10].

Les fabricants de DELs blanches tentent donc d'augmenter le rendement des DELs. Des problèmes se posent alors comme la trop grande densité de dislocations dans le GaN ou le contact semi-transparent trop absorbant. Afin d'atteindre cette efficacité visée de 100 lm/W, les fabricants travaillent sur la qualité du matériau pour la DEL bleue. Ils sont à la recherche de nouveaux phosphores plus performants mais aussi cherchent la configuration la plus appropriée pour extraire un maximum de photons de la DEL. Ils tentent de plus de faire fonctionner la DEL à fort courant afin d'obtenir un maximum de lumens pour un seul dispositif.

Nichia (Japon) est connu comme le leader mondial des DELs à base de (Ga,In)N et de la technologie diode laser bleue. En 1993 et 1994, les ingénieurs de Nichia (principalement S. Nakamura) ont développé les premières diodes électroluminescentes émettant dans le bleu et le vert avec de bons rendements lumineux. En 1995, une DEL blanche a été créée en couplant une DEL bleue avec un phosphore émettant dans le jaune [12]. En 1997, la première diode laser émettant dans le violet à température ambiante a été élaborée [12]. La figure 13 montre ces DELs blanches en configuration standard (encapsulation dans un dôme d'époxy).

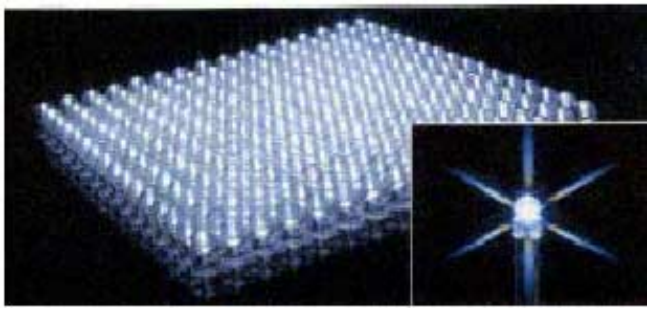


Figure 13 : DELs blanches Nichia, configuration conventionnelle [14].

Un autre acteur important du monde des DELs blanches est l'entreprise Lumileds (Etats-Unis). Leur innovation par rapport aux DELs blanches Nichia est la configuration de leurs DEL, permettant d'extraire plus de photons qu'avec une configuration conventionnelle. Cette DEL, la Luxeon, est montrée en figure 14.



Figure 14 : Photo d'une Luxeon blanche [13].

I.3.a.i Extraction des photons.

Les laboratoires de recherche impliqués dans le domaine tentent aujourd'hui d'augmenter l'efficacité d'extraction des DELs bleues.

Une des premières innovations pour augmenter le rendement d'extraction des DELs blanches est l'utilisation de la configuration « flip-chip », notamment utilisée par Lumileds pour la Luxeon. L'efficacité de ce type de DEL est supérieure à celle d'une DEL en configuration standard. Par exemple, l'efficacité d'une Luxeon à 50 mA, émettant dans le vert par exemple, est de 10% supérieure à celle d'une DEL standard.

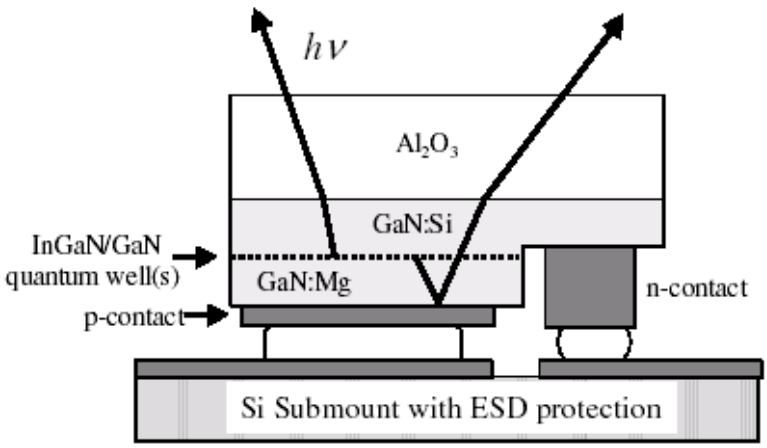


Figure 16 : DEL Luxeon en configuration « flip-chip » [8].

La figure 16 montre une DEL Luxeon en configuration « flip-chip » [8]. La DEL est composée de la même zone active qu'une DEL standard, seule la configuration change. Un contact de type p très épais et hautement réfléchissant est déposé sur le dessus de la DEL, obligeant les photons à sortir par le saphir qui est transparent dans le visible. La DEL est alors retournée pour que l'émission ait lieu vers le haut. Le tout est monté sur un support en silicium dans lequel est inclus un circuit de protection de décharges électrostatiques [8]. La configuration « flip-chip » permet d'augmenter par un facteur 2 l'efficacité d'extraction des photons par rapport à un procédé conventionnel. Cela permet aussi d'améliorer la dissipation de la chaleur.

D'autres acteurs utilisent aussi ce genre de technique tels que les entreprises CREE ou Osram.

Les DELs bleues de CREE (Etats-Unis) [9] atteignent un « wall plug efficiency » de 35% pour une émission à 460 nm. Elles ont une puissance de 19 mW à 20mA. En les combinant à un phosphore jaune, les ingénieurs de CREE pensent obtenir des DELs blanches délivrant 4,7 lm à 20mA, soit un rendement de 74lm/W.

Osram (Allemagne) reporte 75 % d'efficacité d'extraction pour leur DELs bleues (16 mW à 20mA pour une émission à 460 nm) [15] grâce à leur procédure décrite par la figure 17.

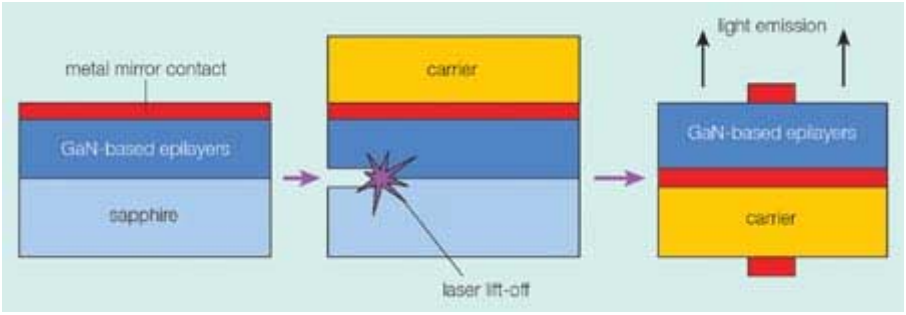


Figure 17: Procédure de la configuration utilisé par l'entreprise Osram pour augmenter le rendement d'extraction de leur DELs [15].

Les DELs Osram consistent en une zone active à base de puits quantiques de (Ga,In)N/GaN, épitaxiés sur substrat de saphir. Un miroir métallique est ensuite déposé sur la surface ainsi qu'un support conducteur (carrier). Puis, le substrat de saphir est retiré en dirigeant un laser pulsé à travers le substrat de saphir. L'absorption du laser à l'interface GaN/saphir induit une rapide décomposition thermique locale du GaN produisant du Ga métallique et un gaz d'N_2 [16]. La séparation entre le GaN et le saphir est obtenue par chauffage de l'interface à 30°C [16]. Des contacts sont ensuite déposés au-dessus et au-dessous de la DEL. Cette dernière est finalement retournée afin d'émettre vers le haut [15].

I.3.a.ii Augmentation de la taille des dispositifs

La recherche s'oriente aussi vers la fabrication de dispositifs pouvant fonctionner à fort courant afin d'émettre un maximum de lumens par dispositif. Il faut alors adapter la géométrie de la DEL pour que la chaleur due au fort courant puisse être évacuée. Cette chaleur risque en effet de faire diminuer la durée de vie des dispositifs et aussi de changer les coordonnées de chromaticité du blanc émis. Une des possibilités pour que la DEL supporte un plus fort courant est d'augmenter la taille des dispositifs. La plupart des DELs puissantes font entre 300µm et 1mm de côté. Les principales performances qui vont suivre sont résumées dans le tableau 2.

Fabricant	Surface	Performance	Durée de vie
Osram		25lm à 350mA	50000h
Toyoda Gosei	1mm²	20lm	
CREE	900x900µm	142lm à 1A 82lm/W à 20mA	
Lumileds	1mm²	80lm à 1A 120lm pour 5W	20000h
Nichia	1mm²	23lm à 350mA	

Tableau 2 : Performance des DELs blanches suivant la taille des dispositifs pour les différents fabricants cités. La durée de vie est donnée lorsqu'elle est connue.

Dans le cas de l'entreprise Osram, la DEL blanche « Golden Dragon »[17] atteint 25 lm pour un courant de 350mA (max 500 mA) et a une durée de vie supérieure à 50000h. Toyoda Gosei (Japon) reporte aussi 20lm par dispositif avec un indice de rendu des couleurs de 90 [9]. Cette DEL, la « True White » DEL, est en production. Sa surface est d'1mm². La configuration utilisée est la technologie « flip chip » avec des optiques au dessus et des aménagements pour diffuser la chaleur.

Les ingénieurs de Nichia ont annoncé tout dernièrement un rendement lumineux de 61.4 lm/W à 20 mA obtenu avec une DEL bleue émettant à 460 nm et un phosphore jaune [18]. Habituellement, la configuration de leur DEL est standard, ce qui limite le courant susceptible de passer à travers la DEL sans l'endommager. De nouvelles DELs ont été créées en

augmentant la surface de la diode à 1 mm² et en augmentant la puissance électrique à 2 W. Ces dernières ont une puissance lumineuse 10 fois plus élevée que leurs DELs standards. En utilisant un courant de 350 mA, le flux lumineux de ces DELs est de 23 lm pour le blanc, 7 lm pour le bleu, 28 lm pour le bleu-vert, et 20 lm pour le vert.

Une encapsulation particulière peut permettre aussi de limiter les échauffements. C'est le cas de la DEL Luxeon comme le montre la figure 18. La DEL est montée sur un support (secret de fabrication) permettant d'évacuer la chaleur (heatsink slug sur la figure 18). Des contacts y sont aussi fixés et sont reliés à la DEL par des fils d'or. La DEL est d'abord encapsulée dans du silicone (n~1,5) pour augmenter l'extraction des photons sans avoir les problèmes liés à l'époxy (photo-dégradation). Le tout est à nouveau encapsulé dans une lentille en plastique [8].

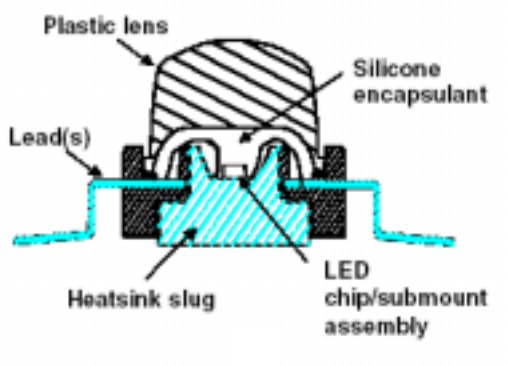


Figure 18 :Schéma de l'encapsulation d'une DEL Luxeon montrant en particulier la partie servant à évacuer la chaleur (heatsink slug) [8].

La grande surface de la DEL (1mm²) lui procure de plus une plus grande capacité de puissance (350mA, 3,5V en fonctionnement standard) [8]. Après un fonctionnement de 6000 heures, la DEL Luxeon est encore à 100% de ses capacités contre 50% pour une DEL standard [20]. La Luxeon-1-Watt donne des rendements lumineux de 31,5 lm/W à 350 mA et de 55 lm/W à 20 mA pour une température de couleur de 4200K [8].
En combinant la taille de la DEL et une configuration appropriée, Lumileds a mis au point la LuxeonIII [13] délivrant 80 lm à 1A. Sa durée de vie est de 20000h et son rendement de 20lm/W. Si elle fonctionne seulement à 700mA, sa durée de vie augmente jusqu'à 50000h. Sa température de couleur est de 5500K. La Luxeon-5-Watt délivre 120lm par dispositif, soit un rendement de 24lm/W.

La puissance des DELs CREE peut aussi être augmentée jusqu'à 250mW à 350 mA avec un dispositif de taille 900x900µm. Un dépôt de phosphore standard sur ce type de DEL donne une DEL blanche délivrant 67lm avec une température de couleur de 6000K et un rendement de 57lm/W. A 1A, la puissance lumineuse est augmentée à 142lm avec un rendement de 34lm/W [21]. La figure 13 nous montre une autre de leurs récentes innovations : la lampe blanche de CREE [9]. Elle peut produire 1200 lm lorsqu'elle fonctionne à 37,5W. Le rendement est donc de 32lm/W, c'est deux fois celui d'une ampoule à incandescence de même puissance lumineuse. Tout dernièrement, l'entreprise CREE a annoncé un rendement de 82lm/W à 20mA [21], soit un rendement identique à ceux des tubes fluorescents. Autant dire que nous nous rapprochons vraiment des conditions favorables pour le remplacement de l'éclairage traditionnel. Cependant, il reste encore à diminuer le coût par lumen.



Figure 19 : Lampe blanche de CREE. Elle délivre 1200 lm pour 37,5W [9].

I.3.a.iii Phosphore

Le dépôt du phosphore à la surface de la DEL est aussi un point critique car une variation d'épaisseur de celui-ci entraîne une variation de couleur (blanc tendant vers le bleu ou le jaune).

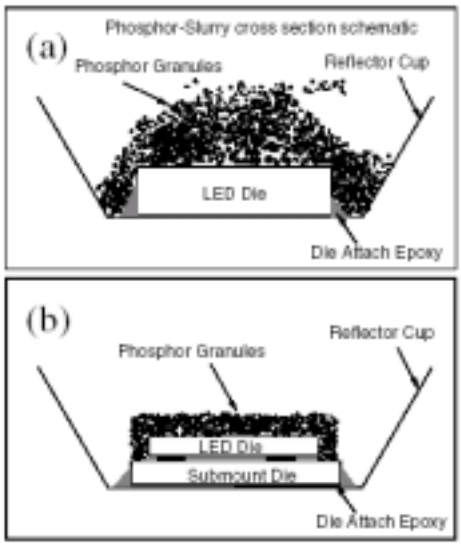


Figure 20 : a) Dépôt de phosphore sur une DEL bleue conventionnelle et
b) dépôt de phosphore contrôlé sur une DEL bleue en configuration flip chip. [20]

La figure 20a montre un dépôt de phosphore non uniforme à la surface d'une DEL bleue conventionnelle. Cela peut conduire à des variations de couleur (plus jaune ou plus bleue suivant l'angle de sortie des photons et l'épaisseur du phosphore). Dans le cas de la figure 20b, le dépôt de phosphore est contrôlé de façon à obtenir la même épaisseur de phosphore sur toute la surface de la DEL, garantissant ainsi un blanc uniforme [21].

En plus des innovations évoquées précédemment, il y a aussi la recherche sur de nouveaux phosphores ou leur combinaisons. Une voie est de rajouter par exemple un phosphore émettant dans le rouge en plus du phosphore jaune comme c'est le cas des « Warm White LEDs » de Nichia et de Lumileds délivrant une couleur plus chaude. Pompés avec une DEL bleue, cela donne une lumière blanche avec un IRC de 87,7 pour Nichia [19] et de 85 pour Lumileds [22]. Une lumière blanche plus chaude donc puisque sa température de couleur se rapproche du jaune, comme celle des lampes à halogène. L'intérêt est d'offrir une lumière « plus chaude » comme c'est le cas de l'éclairage de nos maisons (habituellement lampes à incandescence ou lampes à halogène). Les rendements lumineux sont de l'ordre de 20-25 lm/W à 20 mA pour ce type de DELs. Ce type de DELs, appelé « Warm White LED », donne une nouvelle ouverture dans le marché de l'éclairage en terme d'éclairage de qualité. Lumileds a d'ailleurs aussi mis récemment en production sa première « warm white LED ». Des efforts sont également portés sur la réalisation de nouveaux phosphores jaunes plus efficaces. Par exemple, Joung Kyu Park *et al.* [23] utilisent un phosphore Sr_3SiO_5 :Eu au lieu

d'un phosphore YAG. Ces derniers reportent un meilleur indice de rendu des couleurs (85 au lieu de 80) et une meilleure intensité d'électroluminescence. De plus leur DEL blanche a une bien meilleure stabilité en température (pas de perte d'intensité entre 25 et 250°C) qu'une DEL blanche conventionnelle.

I.3.a.iv Durée de vie

Un mauvais point tout de même pour ces DELs blanches, tous types de fabrication confondus mise à part la Luxeon [20] semble-t-il, est que malgré une durée de vie maximale approchant les 100000h, les courbes publiées par Lumileds [19] et N. Narendran *et al.* (Etats-Unis) [24] montrent, qu'à partir de 1000h, elles perdent plus de 70% de leur luminosité, pour un courant appliqué de 40 mA, comme le montre la figure 21. L'utilisation de l'époxy (photo-dégradation), la mauvaise évacuation de la chaleur et le placement du phosphore trop proche de la DEL bleue sont certaines des causes de la perte de luminosité en fonction du temps.

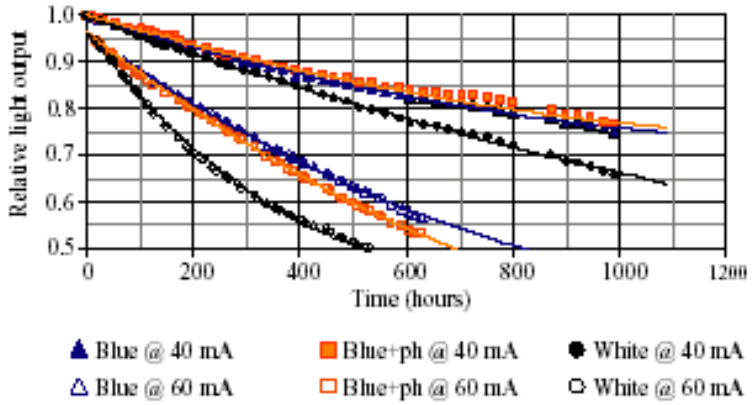


Figure 21 : Flux lumineux normalisé pour trois types de groupements de DELs (DELs blanches en noir) en fonction du temps.[24]

I.3.a.v Applications

La configuration adoptée pour la Luxeon peut s'adapter à tout type de matériau et il existe donc, en plus du blanc, des Luxeons émettant du violet à l'ambre. Les avantages que propose la Luxeon (rendement lumineux, longue durée de vie, pas de surchauffe ni de radiation UV, contrôle de la couleur) incitent les entreprises à l'utiliser pour tout type d'illumination (studio TV, salle de cinéma, éclairage monuments, piste de danse, chemin lumineux, feux tricolores, microscopie, chirurgie, luminaires...) [14]. Elles sont aussi utilisées dans le cas de matériel médical, tel que l'endoscopie. Lumileds a d'ailleurs développé la première lampe

chirurgicale. Elle est composée de cinq Luxeon-5-Watt correspondant à une lampe de 25 W émettant 600 lm avec une durée de vie de 50000h. C'est une alternative aux lampes à halogène conventionnelles qui produisent en plus de la chaleur, ce qui n'est pas l'idéal pour ne pas endommager les tissus [10]. L'entreprise Philips se sert aussi de ces DELs pour fabriquer des luminaires qui sont, en particulier, capables d'illuminer des monuments. Elles commencent aussi à être utilisées en tant que phares pour les voitures (Audi A8 [11]). La Luxeon est capable de générer plus de lumière que d'autres types de DELs dans le même assemblage lumineux (lampes, luminaires…). Par exemple la lampe « Color Blast 12 » utilisent 36 Luxeons pour produire la même quantité de lumière que le feraient 360 DELs provenant d'autres fournisseurs utilisant des configurations standards [11]. Elles peuvent être utilisées pour la signalisation routière puisqu'elles diminuent le nombre de DELs par feu et donc le prix et l'énergie consommée, ainsi que la maintenance.
Les DELs blanches Nichia sont essentiellement utilisées pour les téléphones portables, les caméras vidéo, les tableaux de bord de voiture, les écrans à cristaux liquides (LCD)…[14]

I.3.b DEL UV + phosphore rouge, vert, bleu.

Il est aussi possible de combiner une DEL émettant dans l'UV avec trois phosphores émettant dans le rouge, le bleu et le vert. La figure 22 montre la combinaison des spectres obtenue. Le mécanisme est le même que celui décrit précédemment. Ces DELs émettant dans l'UV sont souvent élaborées à base de puits quantiques de (Al,Ga,In)N/GaN. L'émission de la DEL UV, comme celle de la DEL bleue, va se décaler en fonction de la température. Un point positif pour cette technique est qu'il est alors plus facile d'obtenir le « blanc » le plus pur puisqu'il ne va être déterminé que par les phosphores, ceux-ci étant tolérants aux variations de la longueur d'onde de la DEL UV. Par contre, l'énergie de bande interdite étant plus grande que celle de GaN, la tension de fonctionnement de la DEL sera supérieure d'à peu près 0.5V, soit environ 15% d'efficacité en moins par rapport à la solution précédente.

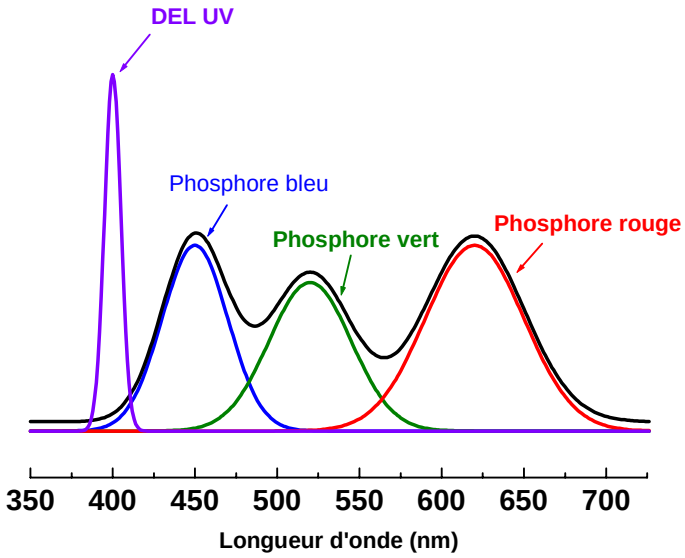


Figure 22 : Schéma représentant le spectre d'une DEL blanche élaborée avec une DEL UV pompant trois phosphores de couleurs bleu, vert et rouge.

Le problème majeur de cette solution, comme pour la précédente, est qu'il faut combiner la fabrication de DELs avec celle des phosphores. Cette technique d'élaboration de DELs blanches donnerait pourtant le meilleur indice de rendu des couleurs et une meilleure stabilité en température. Elle est encore peu utilisée en raison de la faible puissance des DELs UV, mais les récents progrès sur ces DELs indiquent l'arrivée de ce type de DELs blanches sur le marché.

I.3.b.i Exemple de performance lumineuse

La société Toyoda Gosei [9], a, par exemple, récemment réalisé une DEL de ce type. Le dispositif a une taille totale de 5mm de côté, il comprend une DEL UV de 340 µm de côté, a une résistance thermique de 150°C /W et une puissance de 1 lm par dispositif. C'est bien loin de la puissance des DELs évoquées plus haut. Hai-Feng Xiang *et al.* (Chine) [25] reportent 10 lm/W à 20 mA, une température de couleur de 6800K, un indice de rendu des couleurs de 90,6 et des coordonnées de chromaticité (0,32 ;0,31) pour leur DEL blanche réalisée avec une DEL UV émettant à 400 nm et pompant deux phosphores, l'un centré dans le vert et l'autre centré dans le rouge. Enfin, la meilleure performance pour ce type de DELs est reportée par l'entreprise GELcore (Etats-Unis). Quatre nouveaux phosphores sont utilisés : le premier émettant vers 460nm, le deuxième vers 580nm, le troisième vers 630nm et le quatrième vers 660nm. La DEL UV émet à 410nm. Cette DEL blanche a une puissance lumineuse de 25lm

pour un rendement de 23lm/W, un indice de rendu des couleurs de 97, sans doute le meilleur jamais reporté pour des DELs blanches, et une température de couleur de 3000K, mais ses coordonnées de chromaticité sont x = 0,441 et y = 0,410 et donc assez éloignées du blanc pur (0,33 ; 0,33) [11].

I.3.b.ii Stabilité des coordonnées de chromaticité

J.S. Kim *et al.* (Corée) [26] proposent une DEL blanche comprenant une DEL UV émettant à 400 nm pompant un phosphore $Ba_3MgSi_2O_8$:Eu_{2+}, Mn_{2+} donnant trois émissions, une à 442nm, une autre à 505nm et une dernière à 620 nm. C'est une "Warm White LED", elle a une température de couleur de 5200K à 20 mA. En comparant avec une DEL blanche standard (avec phosphore YAG), ils montrent que leur DEL a une couleur bien plus stable : sa température de couleur passe de 5200 à 6000K quand le courant augmente de 20 à 60 mA alors que celle de la DEL standard passe de 6500 à 9000K. Le groupe de Cheng-Huang Kuo *et al.* (Taiwan) [27] a pu faire encore bien mieux au niveau de la stabilité. Il utilise aussi une DEL UV émettant à 400nm, un phosphore $BaMgAl_{14}O_{23}$ dopé Ru émettant dans le bleu, un phosphore $SrGa_2S_4$ dopé Ru émettant dans le vert et un phosphore Y_20_3 dopé Ru émettant dans le rouge. Cette DEL blanche, à 20 mA, a une température de couleur de 5900K, un indice de rendu des couleurs de 75 et des coordonnées de chromaticité (0,33 ;0,35). Il n'y a pratiquement pas de changement de couleur lorsque le courant augmente jusqu'à 60mA. La variation de la température de couleur est de ± 200K.

Cette technique est encore loin d'approcher les puissances lumineuses des DELs blanches conventionnelles. Il faudra encore augmenter la puissance des DELs UV pour cela. Néanmoins elle a déjà clairement montré sa supériorité : la stabilité des coordonnées de chromaticité.

I.3.c Combinaison de trois DELs (rouge, bleue, verte)

Une troisième technique consiste à combiner les faisceaux de trois DELs émettant dans le rouge, le bleu et le vert. La figure 23 montre la combinaison de ces trois faisceaux.

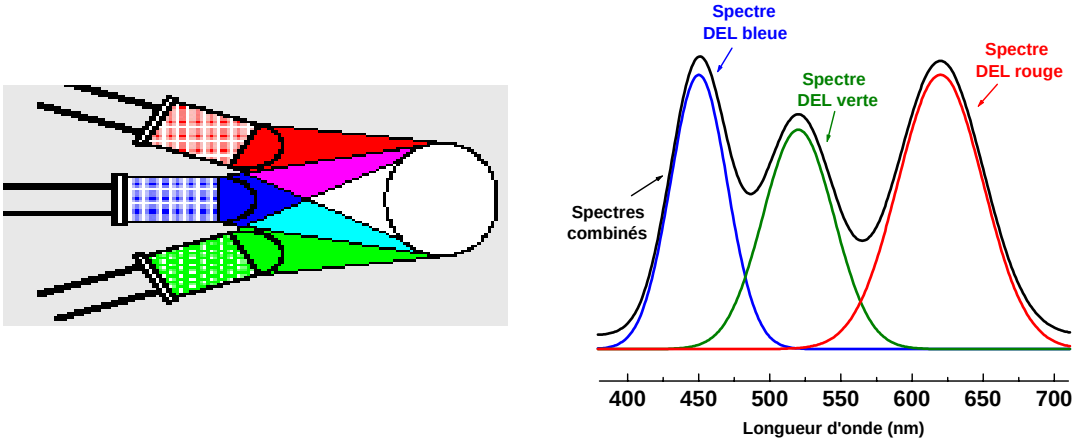


Figure 23 : Schéma du faisceau lumineux [10] et spectre d'une lumière blanche créée à partir de trois DELs de couleur bleue, vert et rouge.

La qualité du blanc obtenu va dépendre du choix des longueurs d'onde, de l'intensité relative des différentes DELs, mais aussi des matériaux utilisés. En effet, les pics d'électroluminescence de chacune des DELs vont se décaler différemment en fonction de la température, leurs matériaux constituants étant différents, le « blanc » va lui aussi se décaler. Ces DELs ont malgré tout une plus grande durée de vie que les DELs à phosphore. Cette méthode a pour l'instant surtout été utilisée pour les écrans à base de DELs. La société Lumileds, par exemple, utilisent 24 DELs vertes, 8 DELs bleues et 32 DELs rouges pour ses écrans LCD [14]. Ces DELs sont des Luxeons.

Un autre avantage de cette technique est la minimisation des pertes électriques. En effet, dans le cas des DELs blanches à phosphore, une tension d'à peu près 3,5V est converti en un photon d'énergie de 2,8-2,7eV qui est ensuite à nouveau converti par le phosphore en un photon d'énergie de 2,2eV, soit 30% de perte. Dans le cas des trois DELs de différentes longueurs d'onde, la DEL émettant dans le rouge a besoin d'une tension de 2V pour un photon émettant à 1,9eV, soit très peu de perte. Pour la DEL bleu et la DEL verte, on passe de 3,5V à un photon d'énergie 2,8eV et 2,5eV respectivement. Les pertes sont ramenées à 20%.

Pour qu'elles constituent une source de lumière blanche, il faut par contre les associer à un boîtier électronique permettant de contrôler l'intensité des trois DELs. Cela augmente le coût de l'ampoule mais permet en contrepartie de faire varier le blanc suivant les désirs de l'utilisateur : ambiances plus « chaudes » ou plus « froides »… De plus, avec un étalonnage et un circuit électronique, il serait possible de compenser la dérive des coordonnées chromatiques avec la température.

Tout récemment, une compagnie, Lamina Ceramics (Etats-Unis), a pu développer une source de lumière ayant une puissance lumineuse de 13,3 klm [28]. La figure 24 montre une de ces DELs en fonctionnement.

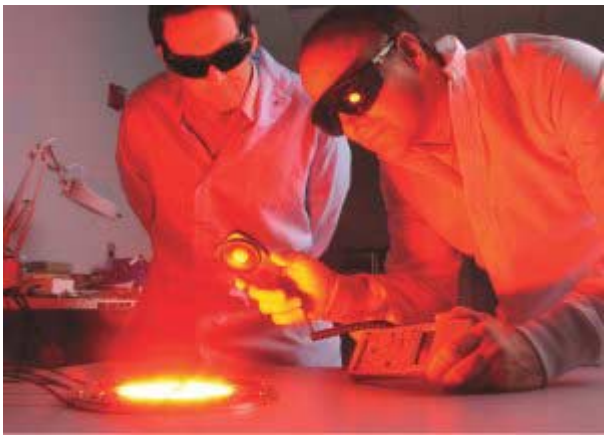


Figure 24 : Combinaisons de DELs créées par Lamina Ceramics [27].

La lampe délivrant 13,3klm a besoin d'une puissance électrique de 860W, soit un rendement d'à peu près 15lm/W. Cette lampe a donc une puissance lumineuse supérieure aux ampoules à incandescence mais un rendement identique. Elle est composée d'une source rouge (4600lm), d'une source verte (7600lm) et d'une source bleue (1100lm). Cela permet d'espérer une lumière blanche délivrée par ce type de lampe avec des températures de couleur allant de 3000 à 6500K. Pour obtenir une telle puissance lumineuse, les ingénieurs de Lamina se sont penchés sur le problème de l'échauffement des DELs avec un courant très élevé. En permettant à la DEL d'évacuer la chaleur, grâce à une technologie appelée LTCC-M (low temperature cofired ceramic-metal), elle peut fonctionner à fort courant sans dégradation. La source de lumière a un diamètre de 5 pouces.

I.3.d DEL blanche monolithique

Une troisième méthode, proposée au laboratoire [29] et qui est la motivation de cette thèse, consiste à intégrer dans la zone active plusieurs puits quantiques émettant dans le bleu et le jaune. Le principal problème est le faible rendement radiatif des puits quantiques émettant dans le jaune (cf chapitre II). Au passage du courant dans la DEL, la combinaison des deux émissions donne une lumière blanche. La figure 25 donne le spectre d'électroluminescence d'une DEL blanche monolithique réalisée au CRHEA. L'ajustement des coordonnées

chromatiques se fait par le contrôle des épaisseurs des puits quantiques et de leur concentration (en indium dans notre cas).

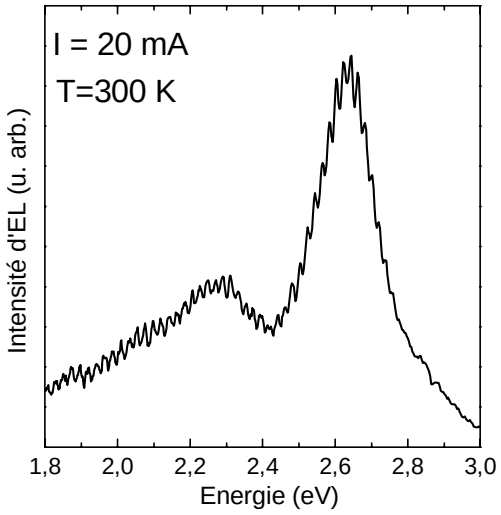
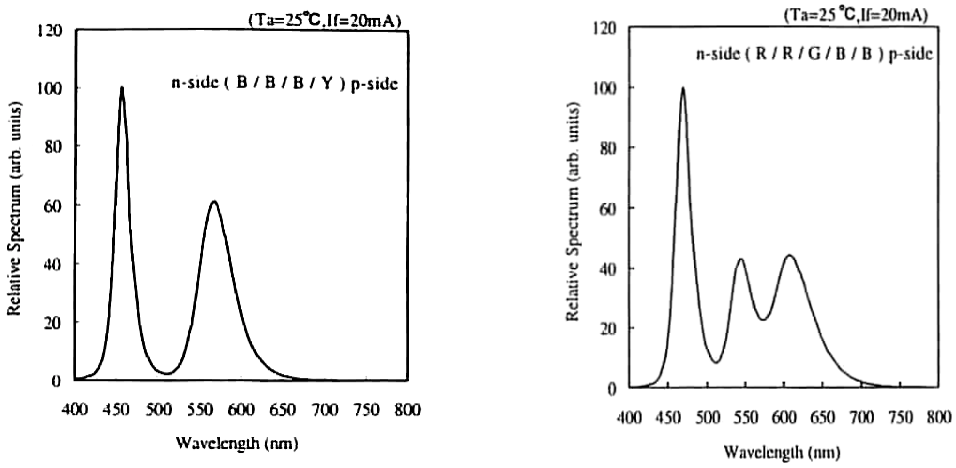


Figure 25 : Spectre d'électroluminescence d'une diode électroluminescente blanche monolithique élaborée par épitaxie par jet moléculaire (EJM) au CRHEA.[29]

Comme nous l'avons déjà mentionné, ce procédé est limité par la faible émission de puits quantiques émettant dans le jaune. Il sera donc difficile d'atteindre les rendements des DELs blanches à phosphore. Il est néanmoins bien moins coûteux puisque l'étape délicate du dépôt du phosphore est supprimée et qu'il met en jeu un seul dispositif. Les applications pour cette technique seraient plutôt la signalétique.

Ce procédé a été repris par les ingénieurs de Nichia [30]. Ils ont de plus testé l'effet de la position des puits quantiques de différentes couleurs à l'intérieur de la zone active. La figure 20 donne l'électroluminescence pour deux cas différents. Pour trois puits quantiques bleus et un puits quantique jaune (a), ils obtiennent un rendement de 11lm/W, un IRC de 43 et une température de couleur de 7600K. Pour deux puits quantiques bleus, un vert et deux rouges (b), ils obtiennent un rendement de 7,9lm/W, un IRC de 80 et une température de couleur de 5060K [30].



a) b)

Figure 26 : Spectre d'électroluminescence de DELs blanches monolithiques Nichia [30].
a) Trois PQ bleus et un PQ jaune. b) Deux PQs bleus, un PQ vert et deux PQs rouges.

Peu de groupes travaillent sur la DEL blanche monolithique à cause du faible rendement d'émission des puits quantiques (Ga,In)N/GaN dans le jaune. Il existe pourtant des possibilités d'amélioration. Chin-Hsiang Chen *et al.* (Taiwan) [31] ont réalisé une DEL monolithique dont l'émission approche celle du blanc. Sur un même substrat de saphir, ils ont épitaxié une DEL verte sur une DEL bleue. Pour un courant inférieur à 200mA, les coordonnées de chromaticité sont (0,2 ;0,3). La puissance lumineuse est de 4,2 mW, l'efficacité lumineuse de 0,8 lm/W et la température de couleur de 9000K.

Avec d'autres matériaux que les nitrures, il est aussi possible de faire des DELs blanches monolithiques. Les ingénieurs de Sumitomo Electrics (Japon) ont développé une nouvelle technique pour obtenir du « blanc ». Des DELs à base de ZnSe sont pour cela utilisées. L'émission bleue provient de la zone active où se trouvent les puits quantiques ZnCdSe/ZnSe et l'émission jaune provient du pompage du substrat par l'émission de la zone active. Le principal problème de ces DELs blanches est leur faible durée de vie. La génération et la migration de défauts ponctuels microscopiques apparaissent lors du passage du courant à l'intérieur de la DEL, limitant son efficacité en fonction du temps. Takao Nakamura *et al.* [32] ont pourtant trouvé un moyen de diminuer la propagation de ces défauts en rajoutant une double couche i-ZnBeMgSe/p-ZnMgSSe. Cela a permis d'augmenter la durée de vie à 10000h. L'atout de ce type DEL, comme de toutes DELs monolithiques, est le bas coût et la fiabilité puisqu'il n'y a pas de problème de vieillissement du phosphore.

I.3.e Diodes électroluminescentes organiques (OLEDs)

Des DELs blanches peuvent aussi être obtenues à partir de composants organiques, tels que des polymères. Les travaux sur les DELs organiques ne cessent de se multiplier. Les matériaux organiques offrent en effet un éventail de choix bien plus importants que ne le peuvent les semi-conducteurs. Nous allons voir que des molécules bien différentes sont capables d'émettre dans le bleu, le vert, le jaune et le rouge, et parfois plusieurs de ces couleurs peuvent être émises par une seule molécule. Le problème principal des DELs organiques est leur faible durée de vie et la taille requise pour de flux lumineux importants. Certaines ne sont efficaces que pendant quelques dizaines d'heures. Il semble pourtant qu'elles puissent approcher les caractéristiques optiques (indice de rendu des couleurs, maintien en température…) de DELs blanches inorganiques standards (DEL bleue + phosphore YAG) sans pour autant nécessiter une géométrie compliquée, mais leur efficacité lumineuse est encore loin de rivaliser avec les 25lm/W des DELs blanches inorganiques (82lm/W en R&D). Elles auraient pourtant un très bas coût. Leurs principales applications sont les écrans LCD.

Citons tout d'abord les travaux de S.J. Bai *et al.* (Chine) [33] qui obtiennent une lumière blanche en utilisant un polymère dopé. La luminescence passe du vert au blanc quand la quantité de dopant diminue. En ajustant le dopage, le spectre d'EL va de 300 à 880 nm et est centré à 540 nm. Les coordonnées de chromaticité sont (0,24 ;0,31) pour le dopage donnant une luminescence la plus proche du blanc pur (0,33 ;0,33). Il faut savoir par contre que la DEL n'émet qu'à partir de 9V. Un groupe de chercheurs de l'université de Tokyo (Japon) [34] a récemment réussi à créer des DELs blanches à partir de composés organiques émettant dans le bleu, le vert et le rouge. La combinaison de ces trois composés donne une lumière blanche qui peut être ajustée suivant le diagramme de chromaticité pour obtenir le meilleur « blanc » possible. Ils obtiennent une efficacité lumineuse de seulement 0,5-0,6 lm/W mais pensent pouvoir augmenter ce chiffre en optimisant leur structure. Emil J.W. List *et al.* (Autriche) [35] reportent un rendement quantique externe de 1,8%. Ils obtiennent du blanc en incorporant une macro-molécule émettant dans l'orange à un polymère émettant dans le bleu. Lorsque le courant passe dans la DEL, un transfert de charge s'opère et une lumière blanche est émise. Ses coordonnées de chromaticité sont (0,31 ;0,32). Gang Cheng *et al.* (Chine) [36] utilisent une molécule émettant dans le bleu et une autre (rubrène) émettant dans le jaune.

Leur DEL blanche a une luminance[1] de 4025 cd/m² et une efficacité de 3,2 cd/A. G.Li et al. (Etats-Unis) [37] reportent une puissance lumineuse de 6 lm/W, une luminance de 75000 cd/m², une efficacité de 11 cd/A et un rendement quantique externe de 4,6% à 5,8V. Ils utilisent pour cela une molécule donnant une émission bleue à 460 nm et une molécule de rubrène dopé donnant une émission jaune-orange. La couleur change lorsque le dopage et la concentration varient. Le rubrène dopé absorbe l'émission bleue pour émettre à son tour dans le jaune-orange. Entre 6 et 12V, les coordonnées de chromaticité ne subissent qu'une variation inférieure à 10%.

Des problèmes de transport d'électrons et de trous commencent à apparaître et certains groupes utilisent même une barrière d'électrons comme c'est le cas pour les DELs nitrures. Feng Li *et al.* (Chine) [38] ont déposé une barrière à excitons dans la structure de leur DEL organique. Une molécule donne l'émission dans le bleu et l'émission dans le jaune est fournie par des complexes de rhénium. L'ajustement de l'épaisseur du complexe de rhénium utilisé donne un jaune plus ou moins intense. Pour une épaisseur de 20nm et pour une tension de 9V, ils obtiennent une luminance de 1332 cd/m², une efficacité de 2,9 cd/A et les coordonnées de chromaticité sont (0,30 ;0,37). La DEL commence à fonctionner pour une tension de 4V. Enfin tout dernièrement, la compagnie GE Global Research (Etats-Unis) a démontré que les OLEDs pouvaient réellement servir à éclairer. Ses ingénieurs ont élaboré un panneau de taille 24x24 pouces constitué d'OLEDs blanches. Il produit une puissance lumineuse de 1200lm pour un rendement de 15lm/W. Il représente donc l'équivalent d'une ampoule à incandescence de 80W. Son IRC et sa température de couleur sont respectivement 88 et 4000K. Il faut tout de même une grande quantité d'OLEDs pour obtenir l'équivalent des sources traditionnelles. Dans ce cas, le coût est lui aussi très élevé. De plus, la durée de vie n'est que de 400 heures [11].

I.3.f Autres manières d'émettre de la lumière blanche.

Récemment d'autres manières d'émettre de la lumière blanche à partir de silicium sont apparues. Citons tout d'abord, Se-Young Seo *et al.* (Corée) [39] qui utilisent des nanoclusters de Si incorporés à une matrice d'oxyde de silicium (SiO_2). En dopant au carbone et en recuisant, ils obtiennent une émission intense entre 3,3 et 1,5 eV, ce qui donne une lumière

[1] La luminance décrit la lumière partant d'une surface. Elle est définie comme le rapport entre l'intensité lumineuse lumineuse et la surface émettant la lumière, projetée verticalement à la direction de rayonnement sur le plan. La lumière provenant de la surface peut être due à des réflexions, transmissions et/ou émission. Le cd/A est l'intensité lumineuse délivrée par la source lorsque le courant passant par celle-ci est de 1A.

bleue-blanche. Il faut pour cela que la concentration en Si et en C soit du même ordre et que le recuit soit fait à 950°C. La photoluminescence résolue en temps de ce type de matériau réalisée par P.Pellegrino *et al.* (Espagne) [40] montre la contribution de trois bandes : l'une de 1,4 à 1,9 eV, une autre de 2 à 2,7 eV et une dernière de 2,7 à 3,3 eV. Ling Xu *et al.* (Chine) [41] utilisent eux du silicium poreux modifié par des nanoclusters de ZnS implantés par méthode chimique. Lorsque la concentration de ZnS est augmentée, l'émission du matériau se décale du rouge vers le bleu. Avec un dopage approprié, il est possible d'obtenir du « blanc ».
Le problème de ces nouvelles méthodes est qu'il n'existe pas encore de possibilité pour réaliser des diodes électroluminescentes, c'est à dire obtenir la même émission mais grâce au passage de courant. De plus, les rendements que l'on pourrait obtenir avec ces matériaux ne pourront sans doute jamais rivaliser avec ceux des semi-conducteurs à gap direct.

I.4. Etude de marché

I.4.a Différentes applications et progression du marché

Le marché des DELs ne fait qu'augmenter depuis 1993 (première DEL bleue réalisée par Nichia). Il augmente de 21% par an [9]. On distingue aujourd'hui six types d'applications comme le montre la figure 27. Celui de l'éclairage avait une part de 5% du marché total des DELs en 2002. La plupart des applications utilisent des DELs de différentes couleurs. La combinaison du rouge, vert et bleu permet de sélectionner les couleurs voulues bien plus facilement qu'avec n'importe quelle autre source lumineuse et tout en économisant de l'énergie puisqu'il n'y a pas d'absorption de la lumière blanche par un filtre.

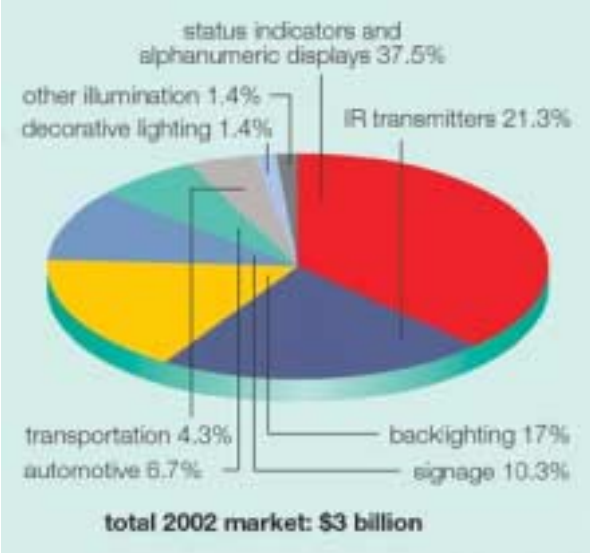


Figure 27 : Les différents types d'applications pour les DELs en 2002 et leur proportion respective du marché total [9].

Elles consomment donc à peu près 80% d'énergie en moins que les sources de lumière blanches traditionnelles filtrées et la lumière émise produit bien moins de chaleur. On peut utiliser des contrôleurs pour programmer la couleur désirée. Leur longue durée de vie facilite la maintenance surtout lorsque celle-ci est onéreuse. Un autre avantage est la compacité de ces dispositifs permettant par exemple de les intégrer à des téléphones portables toujours plus petits. Une des premières utilisations « grand public » concerne les lampes torche et les éclairages de vélo. Cela permet d'avoir un faisceau lumineux intense qui ne va pratiquement pas diminuer d'intensité au cours du temps. De plus, la durée de la batterie sera bien plus grande. Ce que nous pouvons également voir aujourd'hui dans la rue est le remplacement des lampes incandescentes par des DELs dans le cas des feux tricolores, de chemins (ou panneaux) lumineux et de l'illumination de monuments.

I.4.b Remplacement de l'éclairage traditionnel par les DELs blanches ?

La plupart des experts pensent que les diodes électroluminescentes auront un impact significatif sur le marché de l'éclairage dans les dix prochaines années. Il existe des programmes nationaux aux Etats-Unis, Japon, Taïwan, Corée et en Chine. Ces programmes sont basés sur le fait que le remplacement de l'éclairage traditionnel par des DELs blanches diminuerait de 20% la consommation électrique de chaque pays. Aux Etats-Unis, par exemple 20 millions de dollars vont être dédiés à 11 projets de recherche sur les DELs blanches [11].

Les DELs blanches commerciales ont d'ores et déjà un rendement supérieur à celui des ampoules à incandescence 60-100W (15lm/W). De plus, les DELs blanches R&D approchent l'efficacité des tubes fluorescents (80lm/W). Notons que les performances des tubes fluo compact ne sont que de 40-45lm/W. Mais le problème reste toujours le coût par lumen ainsi que le faible nombre de lumens délivré par une seule DEL. Il faut 6 DELs Luxeon-5-Watt par exemple pour donner la lumière d'une ampoule de 60 watts (195$ pour 6 DELs blanches de ce type contre 0,5$ pour une ampoule à incandescence). Heureusement les progrès constants de l'industrie ont déjà pu diviser le coût des DELs blanches par 5. Les performances en R&D sont aussi encourageantes (CREE : 82lm/W [21]). De nouveaux progrès seront cependant nécessaires pour passer à l'éclairage général dans les dix prochaines années.

Un autre problème concerne l'alimentation basse tension. La tension nécessaire à une DEL pour fonctionner n'est que de 3-4V. Il faut alors insérer des transformateurs entre le réseau électrique existant et l'alimentation de la DEL ou bien réaliser des réseaux électriques basse tension spécialement dédiés à l'éclairage général par les DELs blanches.

Pour le moment, le but des fabricants de DELs blanches n'est pas l'éclairage général mais d'autres applications lumineuses, là où l'éclairage traditionnel n'a pas d'avantages significatifs et où les DELs peuvent apporter des caractéristiques intéressantes. C'est pourquoi se développent des compagnies, telles que Color Kinetics, TIR systems, Pennlight products, Boca Flasher et bien d'autres, qui utilisent les DELs des producteurs afin de les transformer en produit de consommation tels que des luminaires [9]. Ces compagnies sont, à l'origine, des fabricants de luminaires ou de contrôleurs électroniques et optiques. Les producteurs de DELs pensent que ce type d'applications va permettre d'évaluer le véritable potentiel des DELs tout en soutenant la production et en encourageant la recherche de DELs plus puissantes. Ceci constitue en fait une transition qui sera un point d'entrée dans le plus vaste marché qu'est l'éclairage général. Ce marché de transition va également permettre progressivement de diminuer le coût par lumen et d'augmenter les performances des DELs blanches. De plus, les DELs deviendront plus familières aux consommateurs, ce qui facilitera grandement le remplacement de l'éclairage traditionnel.

Le marché total des DELs augmente de 21% par an (4,7 billion $ en 2007), la partie du marché consacrée à l'illumination augmente de 44% par an (500 million $ en 2007) comme le montre la figure 28 [9]. En 2003, l'illumination par les DELs constituait 12% du marché total des HB-DELs (HB : high brightness, haute luminosité). Après 2007, il est attendu que le marché s'accroisse continuellement, capturant petit à petit des portions significatives du marché de l'éclairage général [9].

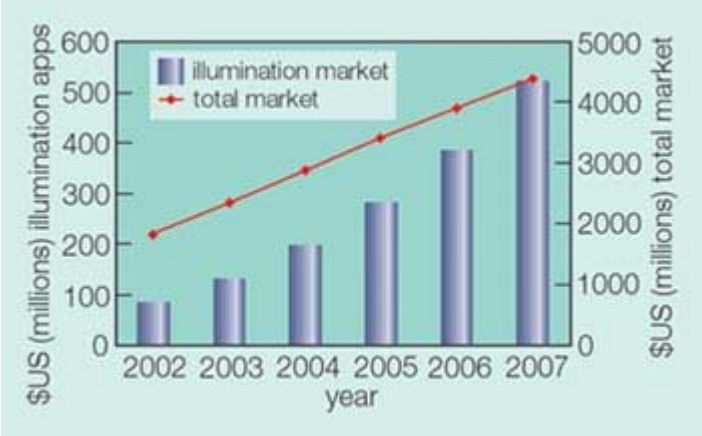


Figure 28 : Augmentation prévue du marché total des DELs de toutes couleurs de 2002 à 2007 (courbe rouge) ainsi que leur part dans le marché de l'éclairage [9].

I.5 Conclusion générale

Les DELs blanches ont de multiples avantages et surtout un meilleur rendement que les ampoules à incandescence. Cela laisse entrevoir la possibilité de remplacer l'éclairage traditionnel par ces DELs blanches et, ce faisant, de diminuer l'énergie électrique dépensée.

Il existe différentes possibilités pour créer des DELs blanches. La configuration la plus utilisée est le pompage d'un phosphore émettant dans le jaune par une DEL émettant dans le bleu. L'état de l'art est donné par la XB900 de CREE. Elle peut délivrer 142lm pour un courant appliqué d'1A et un rendement de 34lm/W [21]. CREE reporte aussi 82lm/W à 20mA [21]. Le nombre de lm par dispositif et le coût par lm reste encore très élevé. Pour palier à cela, les fabricants continuent leur recherche. Une approche intéressante pour aller dans le sens de la réduction du coût repose sur les DELs blanches monolithiques. Il est en effet possible de combiner des puits quantiques émettant dans le bleu et le jaune dans la zone active d'une jonction p-n et d'obtenir ainsi une lumière blanche. La technologie de fabrication étant plus simple et de dépôt du phosphore n'étant plus nécessaire, le coût de ce type de DEL serait significativement plus faible. De plus, la durée de vie ne serait plus limitée par celle du phosphore.

Le marché des DELs ne cesse de croître : 21% d'augmentation par an [9]. Les écrans des téléphones portables, les feux tricolores, l'illumination de monuments sont quelques unes des principales applications des DELs de toutes couleurs. Des progrès sont cependant nécessaires pour espérer remplacer l'éclairage traditionnel par les DELs blanches.

Références du chapitre I

[1] E.F. Shubert, *Light Emitting Diodes.*
[2]www.sizes.com/units/color_temperature.htm.
[3] http://www.electro-optical.com/whitepapers/candela.htm
[4] Enertech, « L'éclairage par LEDs », octobre 2003
[5] L. Hirsch, et A.S. Barrière, J. Appl. Phys, 94, 5014, (2003).
[6] C. Pernot, A. Hirano, H. Amano, et I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys., 37, L1202, (1998).
[7] M.G. Craford, www.lumileds.com, Lumileds Lighting.
[8] M.R. Krames, J. Bhat, D. Collins, N.F. Gardner, W. Götz, C.H. Lowery, M. Ludowise, P.S. Martin, G. Mueller, R. Mueller-Mach, S. Rudaz, D.A. Steigerwald, S.A. Stockman, and J.J. Wieber, Phys. Stat. Sol. A, 192, 237, (2002).
[9] Compound semiconductors, 9 (11), 20, (décembre 2003).
[10] Interview of Franck Steranka, vice-president of R&D at Lumileds, Opto and Laser Europe, (mai 2003). (www.optics.org)
[11] Compound semiconductor, 10 (9), 20, (octobre 2004).
[12] S. Nakamura et G. Fasol, *« The Blue Laser Diode »*, édition Springer, (1997).
[13] www.lumileds.com, Lumileds Lighting.
[14] www.nichia.co.jp
[15] www.compoundsemiconductor.net/articles/magazine/9/6/3/2.
[16] W.S. Wong, T. Sands, et N.W. Cheung, Appl. Phys. Lett., 72, 599, (1998).
[17] www.osram-os.com
[18] T. Mukai, communication privée.
[19] M. Yamada, T. Naitou, K. Izuno, H. Tamaki, Y. Murazaki, M. Kameshima, et T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys., 42, L20, (2003).
[20] F.M. Steranka, J. Bhat, D. Collins, L. Cook, M.G. Craford, R. Fletcher, N. Gradner, P. Grillot, W. Goetz, M. Keuper, R. Khare, A. Kim, M. Krames, G. Harbers, M. Ludowise, P.S. Martin, M. Misra, G. Mueller, R. Mueller-Mach, S. Rudaz, Y.C. Chen, D. Steigerwald, S. Stockman, S. Subramanaya, T. Trottier, et J.J. Wierer, phys. stat. sol. (a), 194, 380, (2002).
[21] III-V Review, 17, 23, (2004).
[22] compoundsemiconductor.net.
[23] Joung Kyu Park, Chang Hae Kim, Seung Hyok Park, et Hee Dong Park, Appl. Phys. Lett, 84, 1647, (2004).
[24] N. Narendra, Y. Gu, J.P. Freyssinier, H. Yu, L. Deng, jcg, à paraître, (2004).
[25] Hai-Feng Xiang, Sze-Chit Yu, Chi-Ming Che, et P.T. Lai, Appl. Phys. Lett, 83, 1518, (2003).
[26] J.S. Kim, P.E. Jeon, J.C. Choi, H.L. Park, S.I. Mho et G.C. Kim, Appl. Phys. Lett, 84, N°15, (2004).
[27] Cheng-Huang Kuo, Jinn-Kong Sheu, Shoou-Jinn Chang, Yan-Kuin Su, Liang-Wen Wu, Ji-Ming Tsai, C.H. Liu, et R.K. Wu, Jpn. J. Appl. Phys., 42, 2284, (2003).
[28] compoundsemiconductor.net/articles/news/8/10/18/1
[29] B.Damilano, N.Grandjean, C.Pernot, et J.Massies, Jpn.J. Appl. Phys., 40, L918, (2001).
[30] M. Yamada, Y. Narukawa, T. Mukaï, Jpn. J. Appl. Phys., 41, L246, (2002).
[31] Chin-Hsiang Chen, Shoou-Jinn Chang, et Yan-Kuin Su, phys. stat. sol. (c), 0, 2257, (2003).
[32] Takao Nakamura, Shinsuke Fujiwara, Hiroki Mori, et Koji Katayama, Jpn. J. Appl. Phys., 43, 1287, (2004).
[33] S.J. Bai, C.C. Wu, T.D. Dang, F.E. Arnold, et B. Sakaran, Appl. Phys. Lett, 84, 1656, (2004).
[34] Chen, K. Ogino, S. Miyata, Y. Lu, et T. Watanabe, J. Phys. D: Appl. Phys., 35, (2002).

[35] Emil J.W. List, Günther Leisung, Niels Schulte, Dieter A. Schlüer, Ullrich Scherf, et Willi Graupner, Jpn. J. Appl. Phys., 39, L760, (2000).
[36] Gang Cheng, Yi Zhao, Yingfang Zhang, Shiyong Liu, Feng Se, Haiquan Zhang, et Yuguang Ma, Appl. Phys. Lett., 84, 4457, (2004).
[37] G. Li, et J. Shinar, Appl. Phys. Lett., 83, 5359, (2003).
[38] Feng Li, Gang Cheng, Yi Zhao, Jing Feng, Shiyong Liu, Ming Zhang, Yuguang Ma, et Jiacong Shen, Appl. Phys. Lett., 83, 4716, (2003).
[39] Se-Young Seo, Kwan-Sik Cho, et Jung H. Shin, Appl. Phys. Lett., 84, 717, (2004).
[40] P. Pellegrino, A. Perez-Rodriguez, B. Garrido, O. Gonzales-Varona, J.R. Morante, S. Marcinkevicius, A. Galeckas, et J. Linnros, Appl. Phys. Lett., 84, 25, (2004).
[41] Ling Xu, Kok Wai Cheah, Hoi Lam Tam, King Fai Li, Yu Zhang, Yi Ma, Xinfan Huang, et Kunji Chen, Jpn. J. Appl. Phys., 41, 4466, (2002).

Chapitre II

Croissance et propriétés optiques des puits quantiques (Ga,In)N/GaN.

Introduction

Nous avons vu au chapitre I qu'il existe deux solutions alternatives aux diodes électroluminescentes (DELs) blanches à phosphores. Il s'agit d'une part des DELs monolithiques (association de puits quantiques bleus et jaunes dans la zone active) pour des dispositifs bas coût et fiables, et de DELs vertes haut rendement pour obtenir du blanc par association avec deux autres DELs émettant dans le rouge et le bleu. Cette dernière solution devrait permettre d'atteindre les 200lm/W. Ces approches nécessitent toutes les deux une amélioration de l'efficacité radiative des puits quantiques (Ga,In)N/GaN aux grandes longueurs d'onde, soit dans le vert et le jaune. Les puits quantiques (Ga,In)N/GaN occupent donc une place centrale dans la recherche sur l'éclairage à source solide, et nous nous sommes attachés, dans ce chapitre, à les étudier en détail.

II.1. Croissance d'hétérostructures (Ga,In)N/GaN

La réalisation d'une DEL de rendement élevé suppose d'être capable d'épitaxier un cristal de haute qualité, c'est à dire avec le moins de défauts et d'impuretés possibles. Dans le cas des nitrures d'éléments III, il existe une différence de paramètre de maille conséquente entre les différents matériaux utilisés (substrat, couche tampon, zone active), qui est à l'origine d'une forte contrainte élastique interne. A partir d'une certaine épaisseur, dite critique, le matériau se relaxe plastiquement en créant des dislocations. Celles-ci peuvent alors être à l'origine de processus de recombinaisons non-radiatives des excitons ayant généralement comme conséquence une dégradation des dispositifs optoélectroniques. Dans une telle situation, la faible longueur de diffusion des porteurs dans les nitrures est un point favorable. Ainsi, si la distance entre dislocations est grande devant cette longueur de diffusion, les processus de recombinaisons non-radiatives seront limités. T. Sugahara *et al.* [1] montrent que si la longueur de diffusion des trous est de l'ordre de 50nm alors la densité de dislocations ne doit pas dépasser $10^7/cm^2$ pour obtenir un rendement optique maximal. Enfin, l'une des difficultés

majeures rencontrées dans l'élaboration de DELs à base de GaN concerne la croissance de l'alliage $In_xGa_{1-x}N$ que nous allons maintenant discuter plus en détail.

II.1.a Croissance

II.1.a.i Hétéroépitaxie

Il n'existe pas de substrat accordé en maille pour la croissance épitaxiale de GaN, mis à part le GaN lui-même mais sa réalisation est difficile et très coûteuse. De plus la taille des substrats GaN ne dépasse pas 1cm². Le substrat saphir, bien que présentant un très fort désaccord de paramètre (-33% sans relation épitaxiale, 16% en tenant compte de la relation épitaxiale), s'est finalement imposé pour la réalisation de DELs en raison de son coefficient de dilatation thermique proche de GaN, de sa transparence dans le visible et de son faible coût. Cependant, la contrainte induite par l'hétéroépitaxie de GaN sur saphir conduit à la formation de dislocations traversantes dans la couche de GaN. La densité de dislocations obtenue sur substrat de saphir par EJM source NH_3 est de l'ordre de $2.10^9/cm^2$. En épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM), grâce à différents procédés de croissance (ex : Epitaxial Lateral Overgrowth (ELO)), elle peut être inférieure à $10^7/cm^2$. Il faut noter que dans notre cas, tous les échantillons ont été élaborés sur substrat saphir.
Le tableau 1 donne les différents paramètres de maille des composés nitrures utilisés pour la fabrication de DELs. La zone active de nos DELs étant composée de puits quantiques (Ga,In)N/GaN, nous allons plus particulièrement nous intéresser à la croissance de l'alliage $In_xGa_{1-x}N$ sur GaN. Le désaccord paramétrique entre GaN et InN est de 10,9 %. Nous verrons plus loin que cette très grande différence (supérieure à celle de InAs/GaAs) induit notamment des problèmes d'incorporation de l'In dans la matrice de GaN.

Type de matériau	a (Å)	$\Delta a/a_{GaN}$ (%)
GaN	3,189 [2]	-
AlN	3,113 [2]	-2,4
InN	3,538 [3]	10,9
Saphir	4,758	16,1

Tableau 1 : Paramètres de maille a et désaccord paramétrique par rapport au GaN pour AlN, InN et le substrat saphir. Ces valeurs ont été déterminées expérimentalement.

Le désaccord paramétrique Δa/a entre GaN et InN est donné par la relation :

$$\Delta a/a = (a_{InN} - a_{GaN})/a_{GaN}.$$

avec a_{InN} le paramètre de maille d'InN et a_{GaN}, le paramètre de maille de GaN.

La déformation ε dans le plan est donnée par :

$$\varepsilon = (a_{GaN} - a_{InN})/a_{InN}.$$

Le paramètre de maille a de l'alliage $In_xGa_{1-x}N$ est donné par la loi de Végard :

$$a_{InGaN} = xa_{InN} + (1-x)a_{GaN}.$$

Si la concentration en In de l'alliage $In_xGa_{1-x}N$ est de 20%, la différence de paramètre de maille avec le GaN est de 2,2%. Les couches d'$In_xGa_{1-x}N$ se trouvant contraintes sur GaN, cette différence de paramètre de maille induit la formation de dislocations à partir d'une certaine épaisseur critique (h_c) pour la relaxation plastique. Celle-ci diminue quand la concentration en In augmente.

Dans le cas de puits quantiques, l'épaisseur de la couche d'$In_xGa_{1-x}N$ est généralement inférieure à 5nm et sa concentration en In est inférieure à 25%. On peut dès lors considérer que les puits quantiques sont pseudomorphiquement contraints sur GaN [4]. Cela ne serait bien sûr pas le cas pour les fortes compositions en In, et, *a fortiori*, pour InN. Les conditions de croissance standards que nous utilisons pour l'épitaxie de l'alliage $In_xGa_{1-x}N$ nécessitent un flux d'NH_3 élevé (500sccm). En effet, à la température de croissance de l'alliage $In_xGa_{1-x}N$ (540°C), l'efficacité de craquage de l'NH_3 est seulement de 2 % sur une surface de GaN [5] (sans doute moins pour une surface d'$In_xGa_{1-x}N$ en raison de la faible énergie de liaison In-N), ce qui explique les flux très importants nécessaires à une croissance de l'alliage $In_xGa_{1-x}N$ de bonne qualité. En outre, si l'on réduit fortement le flux d'NH_3, une transition d'une surface bidimensionnelle à une surface tridimensionnelle (transition 2D-3D) apparaît avec la formation de boîtes quantiques $In_xGa_{1-x}N$. L'épaisseur critique de relaxation élastique (h_{c2D3D}) dépend en fait de la quantité d'NH_3. Par exemple, dans le cas d'un puits quantique $In_{0,13}Ga_{0,87}N/GaN$, pour un flux d'NH_3 de 100sccm, l'h_{c2D3D} est de 1,8 nm. Pour un flux d'NH_3 de 200sccm, l'h_{c2D3D} est repoussée à 4,5 nm, voire même inhibée [6]. Cette augmentation de l'h_{c2D3D} en fonction du flux d'NH_3 est attribuée à un effet surfactant de l'hydrogène ou de radicaux NH_x provenant de la décomposition de NH_3. Dans cette étude, nous nous sommes placés dans le cas (très fort flux d'NH_3) où le mode de croissance reste 2D afin de réaliser des puits quantiques et non des boîtes, car c'est dans ces conditions que la qualité optique est finalement la meilleure.

II.1.a.ii Incorporation de l'In

Du fait de la faible énergie de liaison entre l'In et l'N et du fort désaccord paramétrique entre le GaN et l'InN, le degré de miscibilité de l'In dans le GaN est faible. Plusieurs groupes reportent une température critique de miscibilité supérieure à 1200°C [7][8][9][10]. La figure 1 réalisée par Ho *et al.* montre que seules des compositions en In de 6% et de 92% peuvent être obtenues à la température de croissance de 800°C. Pour la température de 1200°C, la composition limite est de 50% [7].

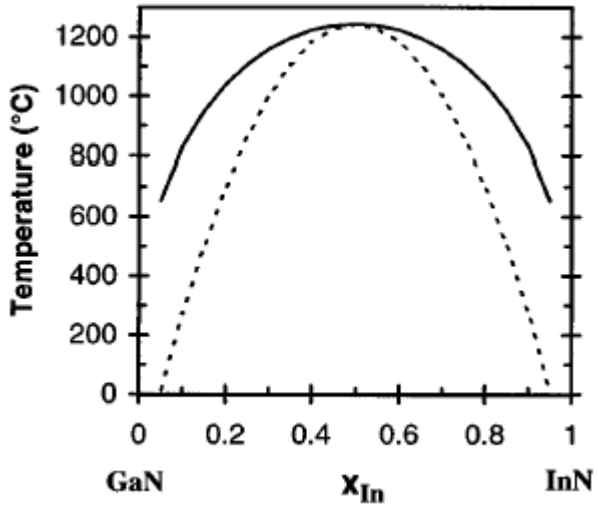


Figure 1 : Courbes binodale (trait plein) et spinodale (pointillés)
pour l'alliage $In_xGa_{1-x}N$ [7].

Ces conditions de croissance étant difficilement accessibles, l'épitaxie de l'alliage $In_xGa_{1-x}N$ sur GaN doit alors se faire hors équilibre thermodynamique afin de contourner autant que possible les limitations intrinsèques données par l'énergétique. En pratique, la température est abaissée de plusieurs centaines de degré par rapport à la température de croissance de GaN. En EPVOM, on passe de 1000-1100°C pour le GaN à 700-800°C pour l'$In_xGa_{1-x}N$. Dans notre cas, nous réduisons la température de croissance de plus de 200°C. La vitesse de croissance est aussi réduite (de l'ordre de 0.1MC/s) pour compenser la diminution de l'efficacité de craquage de l'NH_3 [5]. Malgré cela, la concentration maximale permettant une bonne qualité optique se situe autour de 20-25% quelque soit la technique de croissance utilisant l'NH_3 comme source d'N. Nous verrons plus loin à quel point cela va être gênant pour augmenter l'efficacité radiative des puits quantiques émettant à basses énergies (vert-jaune-rouge). Au delà de cette concentration limite, on peut observer une démixtion de phase [11] et une chute de la qualité optique des couches d'$In_xGa_{1-x}N$. Ce n'est néanmoins pas le cas

de l'EJM source plasma pour laquelle il est possible d'obtenir des couches d'$In_xGa_{1-x}N$ sur toute la composition sur une couche tampon d'InN réalisée à basse température [12].

La séparation de phase de l'$In_xGa_{1-x}N$ est souvent observée pour les puits quantiques (Ga,In)N/GaN (observation de plusieurs pics en diffraction par les rayons X (DRX) par exemple), notamment ceux épitaxiés en EPVOM [11][13], et pour des concentrations supérieures à 25%. Ce n'est pas le cas de nos échantillons à puits quantiques (x_{In}~20%) comme cela a été vérifié par DRX et par microscopie électronique en transmission (MET) [14]. Bien que la croissance ait lieu à basse température (550°C), l'alliage reste stable à 800°C. Cela a été validé par l'absence de différence entre l'énergie de PL d'un échantillon recuit 3 minutes et le même recuit 1 heure à 800°C. Par ailleurs, même si la concentration est inférieure à 20%, il semble que les atomes d'In ne soient pas distribués de façon homogène et que des fluctuations significatives de la composition, sans pour autant qu'une séparation de phase soit clairement observée, existent dans nos couches. Cela a notamment été montré par des analyses d'images en microscopie électronique à transmission à haute résolution (METHR) [15]. La concentration en In locale a été déterminé en utilisant la méthode d'analyse digitale d'images de réseau (digital analysis of lattice images : DALI) basée sur l'évaluation d'images METHR de franges d'interférences du réseau.

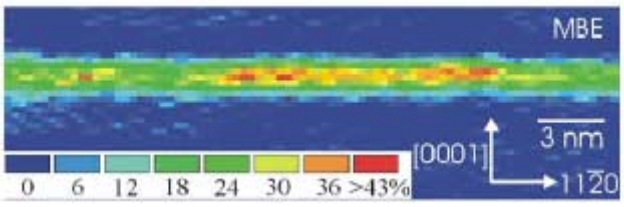


Figure 2 : Carte de la concentration en In d'un puits quantique $In_xGa_{1-x}N$/GaN épitaxié par EJM. La concentration en In a été évaluée par méthode Dali à partir d'images réalisées en METHR.[15]

La figure 2 montre la carte de la concentration en In de l'un de nos échantillons où nous avons épitaxié un puits quantique (Ga,In)N/GaN de largeur nominale 30Å et de concentration nominale de l'ordre de 20%. Suivant les zones, la concentration en In passe de 6 à 36% et peut atteindre 42%±10%. Il en est de même pour des échantillons réalisés en EPVOM [15]. Notons qu'il s'agit d'une analyse quantitative et que les zones les plus riches en In se situent au centre du puits comme dans le cas d'un puits $In_xGa_{1-x}N$ où la ségrégation de surface de l'In est présente (cf paragraphe II.3.). Les inhomogénéités de composition peuvent varier en

fonction des conditions de croissance (température de croissance, vitesse de croissance, concentration en In). Elles sont apparues finalement comme souhaitables puisqu'elles ont été proposées comme étant à l'origine du phénomène de localisation des excitons [16][17] très utile pour conserver un bon rendement quantique interne à température ambiante, les excitons restant liés à d'autant plus haute température que les effets de localisation sont importants.
D'autres groupes reportent une séparation de phase de l'alliage [11][13][18][19][20] ou des phases très riche en In [14], des inhomogénéités de composition en In [11][13][19][20][21][17][22][23], un assemblement sous forme d'agrégats [24], ou bien des objets proches de boîtes quantiques composées uniquement d'InN [25]. Des précautions sont tout de même à prendre lorsque les mesures sont faites par MET. En effet, il est possible que le faisceau d'électrons de haute énergie (200-400keV) induise des agrégats d'In car l'alliage $In_xGa_{1-x}N$ est très sensible aux dégradations résultantes du bombardement électronique [26]. Néanmoins, la controverse existe toujours.

II.1.a.iii Température de croissance

La température de croissance est un des points clés de l'épitaxie de l'alliage $In_xGa_{1-x}N$. Des études antérieures menées au laboratoire sur ce paramètre [6] montrent qu'au dessus de 600°C, il n'y a plus de luminescence due à l'$In_xGa_{1-x}N$, c'est celle de GaN qui domine. Pour des températures inférieures à 520°C, ce sont des niveaux profonds de l'$In_xGa_{1-x}N$ qui apparaissent. De plus, en balayant cet intervalle de température de croissance, nous nous apercevons que l'énergie de PL du puits quantique se décale vers les hautes énergies lorsqu'on passe de 520 à 580°C montrant ainsi que le taux d'incorporation de l'In diminue lorsque la température de croissance augmente, comme attendu de la ré-évaporation des ad-atomes d'In. Enfin, la largeur à mi-hauteur du spectre de PL des puits quantiques est minimum pour une température de croissance de 540°C, montrant une plus grande homogénéité de la répartition des atomes d'In dans le GaN [6]. C'est donc cette température qui est utilisée pour l'épitaxie de nos puits quantiques (Ga,In)N/GaN. Notons qu'il faut être capable de contrôler très précisément cette température car un faible décalage de la température suffit à ce que le puits quantique émette à une longueur d'onde différente de celle escomptée. Pour cela, nous calibrons la température pour chaque échantillon à partir de l'observation de la reconstruction de surface 2x2 qui apparaît en arrêt de croissance, à une température de 550°C sous flux d'NH_3.

II.1.a.iv Effet de la contrainte sur l'incorporation de l'In

Il a été reporté que l'état de contrainte du GaN de départ modifie le taux d'incorporation de l'In [27]. Ces auteurs ont montré que l'incorporation de l'In est d'autant plus facilitée que le paramètre de maille de GaN est proche de celui de l'$In_xGa_{1-x}N$, c'est à dire en contrainte extensive. En EJM source ammoniac, le GaN épitaxié sur saphir est quasiment relaxé (énergie de PL de l'exciton A ~ 3,478eV à 10K) alors que pour du GaN sur saphir épitaxié par EPVOM, et repris en EJM source NH_3, le GaN est en contrainte compressive (énergie de PL de l'exciton A ~ 3,485eV à 10K). Pour obtenir des puits quantiques (Ga,In)N/GaN de même longueur d'onde sur ces deux types de pseudo-substrats, il nous faut donc changer le rapport des flux entre celui du Ga et celui de l'In.

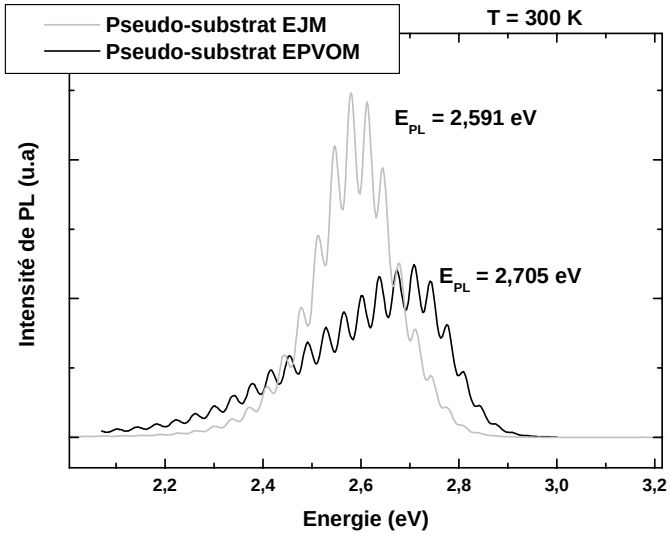


Figure 3 : Spectre de PL de deux puits quantiques (Ga,In)N/GaN, l'un épitaxié sur pseudo-substrat EJM, l'autre sur pseudo-substrat EPVOM.

Les deux spectres de la figure 3 montrent l'émission de deux puits quantiques épitaxiés dans les mêmes conditions de croissance (flux, température de croissance, temps de croissance), seul diffère le pseudo-substrat de départ. L'un est du GaN EJM épitaxié sur saphir, l'autre du GaN EPVOM également épitaxié sur saphir. Deux différences importantes apparaissent sur les spectres de PL. Premièrement, le puits quantique épitaxié sur GaN EPVOM est décalé de 110 meV vers le bleu comparé au puits quantique épitaxié sur GaN EJM, ce qui tend à prouver un taux d'incorporation de l'In inférieur. La deuxième différence est la diminution de l'intensité de PL du puits quantique épitaxié sur GaN EPVOM comparé à celui épitaxié sur GaN EJM par un facteur 2. Cette diminution de l'intensité de PL dénote une dégradation de

l'alliage : en effet, on aurait dû s'attendre à une augmentation de l'efficacité radiative puisque, d'une part, la densité de dislocations est plus faible dans le cas du pseudo-substrat EPVOM et, que d'autre part, la concentration en In étant moindre, le champ électrique diminue (cf paragraphe II.2.a), ce qui devrait augmenter le recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou dans le puits quantique et donc l'intensité de PL. Ce comportement apparemment paradoxal pourrait s'expliquer par une plus grande quantité d'In non incorporé et en excès à la surface, pouvant perturber la croissance et donner lieu à la formation d'un alliage non stœchiométrique (lacunes d'azote). Il est donc nécessaire de réajuster le rapport des flux In/Ga en fonction de l'état de contrainte de départ. Nous verrons plus loin la procédure que nous avons suivie pour ajuster ce rapport.

II.1.b Contrôle de la croissance de l'$In_xGa_{1-x}N$

II.1.b.i Oscillations de RHEED.

Pour contrôler la vitesse de croissance de l'$In_xGa_{1-x}N$ et sa concentration, nous enregistrons les oscillations d'intensité de la tache spéculaire RHEED (reflection high energy electron diffraction). La figure 4 montre une série d'oscillations typique du GaN et de l'alliage $In_xGa_{1-x}N$.

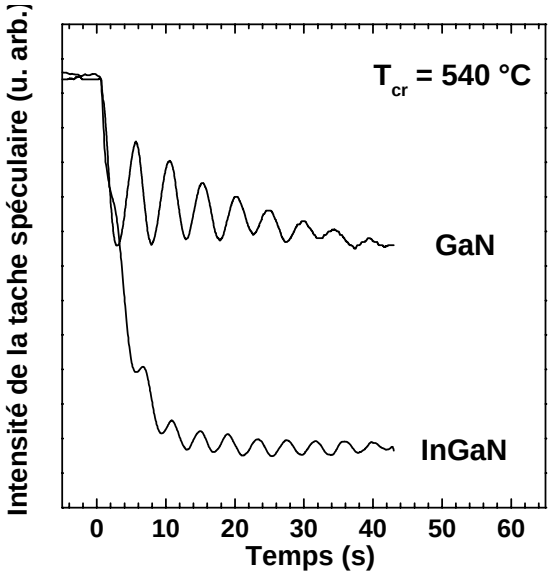


Figure 4 : Oscillations d'intensité de la tache spéculaire dans le cas de l'épitaxie de GaN ou de l'alliage InGaN à la température de croissance de 540°C.

De la période des oscillations (une oscillation correspond à la croissance d'une mono-couche moléculaire (MC) déposée) nous pouvons déduire la vitesse de croissance de l'alliage. Puis, par comparaison avec la vitesse de GaN, nous pouvons déterminer la concentration en In moyenne. La vitesse de croissance de l'$In_xGa_{1-x}N$ et celle de GaN sont reliées par la relation suivante :

$$V_{InGaN} = V_{GaN} + V_{InN} \text{ d'où } x_{In} = (V_{InGaN}-V_{GaN})/V_{InGaN}.$$

Dans le cas de l'$In_xGa_{1-x}N$, l'intensité de la tache spéculaire chute pendant les 2-3 premières MCs puis se stabilise par la suite. Cette décroissance provient de la couverture en In de la surface qui augmente. Notons que l'efficacité de craquage de l'NH_3 varie en fonction de la couverture en In de la surface [28]. Quoiqu'il en soit, cette variation traduit un phénomène de ségrégation de surface de l'In. Nous verrons au paragraphe II.3.a quel est le profil de composition du puits quantique sous l'effet de ségrégation de surface de l'In.

II.1.b.ii Mesure de flux

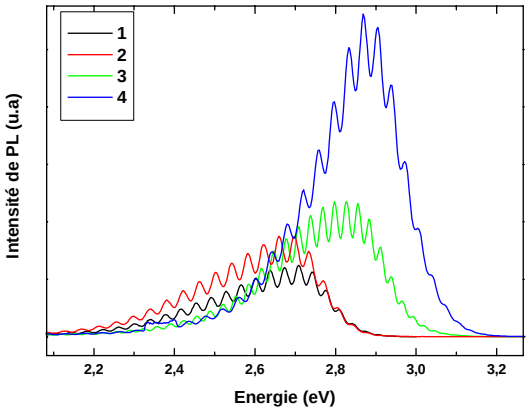
Une autre méthode de contrôle de la croissance de l'$In_xGa_{1-x}N$ consiste à mesurer les flux d'atomes d'In et de Ga au moyen d'une jauge de flux. Les vitesses de croissance utilisées pour la croissance de l'$In_xGa_{1-x}N$ sont relativement faibles, de l'ordre de 0.05-0.1 MC/s. Les flux sont donc eux aussi très faibles. Au fil des croissances, nous avons pu nous rendre compte à quel point l'$In_xGa_{1-x}N$ était sensible à la moindre variation de flux : un écart de 5% sur le flux de Ga ou d'In, et les propriétés optiques du puits quantique sont détériorées. Cela impose d'avoir des flux très stables, ce qui n'est pas forcément facile pour de très faibles flux. Il faut par conséquent porter un très grand soin à la procédure de montée et de descente en température des cellules afin que les charges de Ga et d'In soient toujours chauffées et refroidies dans les mêmes conditions.

Comme l'incorporation de l'In est limitée, il est nécessaire d'optimiser le rapport des flux In/Ga pour obtenir une incorporation en In maximale tout en ayant un alliage de la meilleure qualité possible. Pour optimiser le rapport entre le flux d'In et celui de Ga, nous avons gardé le flux de Ga constant et fait varier le flux d'In de 5% en 5%. Nous avons pour chaque flux d'In épitaxié un puits quantique et réalisé son spectre de PL à température ambiante. Les conditions de croissance et les résultats issus des spectres de PL sont donnés en figure 5a. Φ_0 est le flux d'In de départ. Les spectres de PL sont montrés en figure 5b.

Lorsque le flux d'In augmente de l'échantillon 1 à 4, l'intensité de PL augmente et le spectre de PL se décale vers les basses énergies. Si le temps de croissance est ajusté afin d'obtenir à peu près les mêmes énergies de PL (échantillons 3 et 4) tout en continuant à augmenter le flux d'In, nous voyons que l'intensité de PL augmente jusqu'à un facteur 4,7 pour un rapport de flux donnant une concentration en In de l'ordre de 20% comme le montre la figure 5b.

Nom	$\Phi_0 + x\%$ de Φ_0	t_{cr} (s)	E_{PL} (eV)
1	5%	120	2,70
2	10%	120	2,69
3	15 %	90	2,83
4	20%	75	2,88

a)



b)

Figure 5 : a) Tableau donnant les conditions de croissance de quatre puits quantiques ainsi que leur énergie de PL. b) Spectre de PL à 300K des quatre puits quantiques pour lesquels le flux d'In augmente de 5% d'un puits à l'autre. Pour les puits quantiques 3 et 4, l'épaisseur du puits est réduite pour obtenir sensiblement la même énergie de PL.

La figure 6 montre le rapport des forces d'oscillateur normalisées, en tenant compte de la concentration en In et de l'épaisseur du puits, en fonction de la variation du flux d'In, ainsi que le rapport d'intensité de PL (ces calculs sont réalisés dans le formalisme de la fonction enveloppe en tenant compte de la présence d'un champ électrique interne dans le puits que nous discuterons au paragraphe II.2.a.i). L'intensité de PL est considérée proportionnelle[1] à la forcce d'oscillateur. Pour des variations de flux d'In de 5 à 15%, l'augmentation de la force d'oscillateur et celle de l'intensité de PL sont quasiment identiques. En revanche, pour un flux d'In de $\Phi_0(1+20\%)$, la force d'oscillateur croit légèrement par rapport aux autres puits quantiques mais l'intensité de PL est beaucoup plus forte. Cet effet indique que l'ajustement du rapport des flux In/Ga a un rôle important sur la qualité intrinsèque de l'alliage.

[1] Nous considérons que le rapport des intensité de PL est proportionnel au rapport des forces d'oscillateurs en faisant l'hypothèse que ces structures présentent un nombre de défauts importants (densité de dislocations ~5.10^9/cm^2) et que $\tau_{NR0} \sim \tau_{NR1}$ (même pseudo-substrat de départ). $I_1/I_0 \propto (\tau_{R0} + \tau_{NR0})/(\tau_{R1} + \tau_{NR1})$. Si $\tau_{NRi} << \tau_{Ri}$, $I_1/I_0 \propto \tau_{R0}/\tau_{R1}$ soit $I_1/I_0 \propto FO_1/FO_0$.

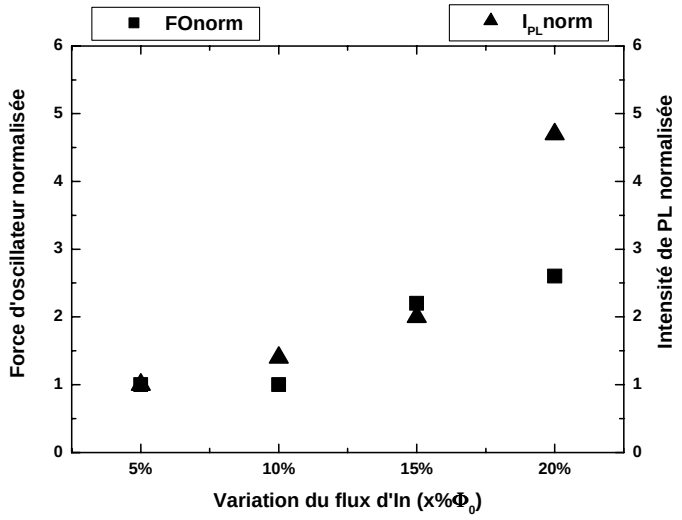


Figure 6 : Rapport des forces d'oscillateur et rapport des intensité de PL en fonction de la variation du flux d'In pour T = 300K.

Nous n'avons pas pu pousser l'étude au delà par manque de temps et en pensant qu'au delà la concentration en In serait trop importante et dégraderait la qualité de l'alliage. C'est ce rapport de flux qui a été utilisé pour réaliser nos puits quantiques. Il est par contre nécessaire d'ajuster ce rapport suivant l'état de contrainte du GaN de départ, ainsi que nous l'avons expliqué plus haut, afin de conserver la même concentration en In (20-22%).

II.1.b.iii Cathodoluminescence in-situ

Enfin, un dernier moyen de contrôle de la croissance des puits quantiques (Ga,In)N/GaN est la cathodoluminescence in-situ. En effet, il est possible d'exciter le puits quantique grâce au faisceau d'électrons provenant du RHEED (tension d'accélération : 10kV). Le seul détecteur que nous ayons est notre œil mais il permet tout de même d'apprécier de façon qualitative la couleur et l'intensité du puits quantique. La figure 7 montre la photographie de l'émission bleue-verte d'un puits quantique excité par le faisceau d'électron à l'intérieur du bâti de croissance. Nous pouvons donc grâce à cette dernière méthode déterminer immédiatement de façon qualitative la couleur et la qualité de l'émission de notre puits quantique sans avoir à le sortir du bâti de croissance. En connaissant la vitesse, et donc l'épaisseur, il est facile de remonter à la concentration en In en faisant un rapide calcul de type fonction enveloppe. En décalant le faisceau RHEED à la surface de l'échantillon, il est aussi possible de se rendre compte de l'homogénéité de la couche réalisée sur substrat de diamètre 50 mm.

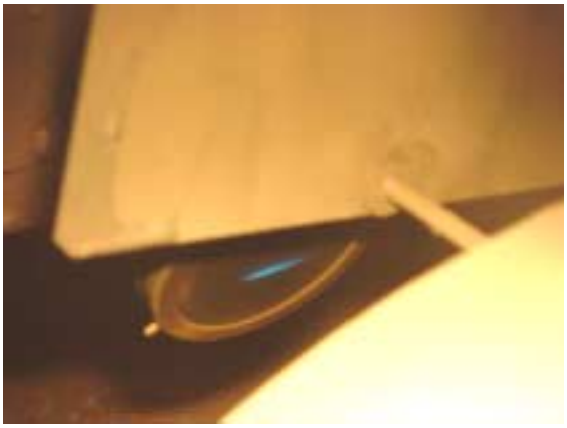


Figure 7 : Photo d'un échantillon sur lequel a été épitaxié un puits quantique et excité par le faisceau d'électrons du RHEED (à 100°C).

Conclusion

La croissance de l'alliage $In_xGa_{1-x}N$ est difficile en raison de la forte différence de paramètre de maille entre GaN et InN et de la faible énergie de liaison In-N. Cela nécessite d'effectuer une croissance de l'alliage hors équilibre thermodynamique (T_{cr} = 540°C, v_{InGaN} ~ 0.1MC/s, Φ_{NH3} = 500 sccm). La concentration en In est malgré tout limitée à 20-25% quelque soit la technique de croissance à source NH_3. L'incorporation de l'In change aussi en fonction de l'état de la contrainte de la surface de GaN de départ. Différents moyens de contrôle sont à notre disposition afin d'obtenir des puits quantiques (Ga,In)N/GaN de façon reproductible (oscillations d'intensité de RHEED, mesures de flux Ga et In, cathodoluminescence in-situ).

II.2. Propriétés optiques

II.2.a Puits quantique et champ électrique

La figure 8 montre le rendement quantique externe en fonction de la longueur d'onde d'émission de DELs Nichia à base de puits quantique (Ga,In)N/GaN [29]. Le rendement quantique externe augmente quand l'émission passe de 370 nm à 450 nm puis s'écroule pour passer de 20% à 450nm à 1% à 630nm.

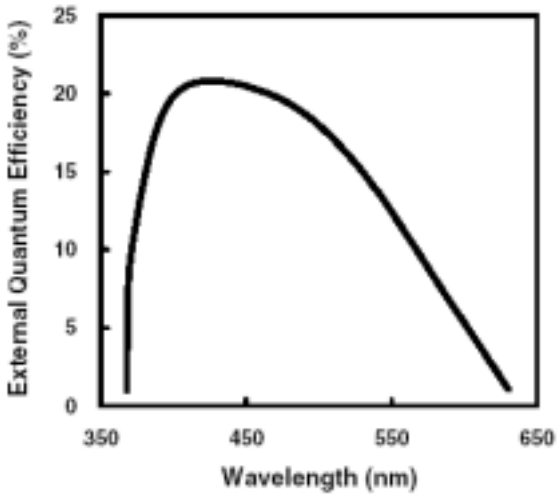


Figure 8 : Rendement quantique externe en fonction de la longueur d'onde dans le cas de DELs Nichia à base de puits quantique (Ga,In)N/GaN [29].

Le faible rendement des DELs Nichia pour des longueurs d'onde inférieures à 430nm provient de l'obligation de diminuer soit la largeur du puits, soit la concentration en In. Dans les deux cas, l'échappement thermique devient important, et qui plus est, dans le second cas, on perd l'effet de localisation dû aux fluctuations d'In dans les alliages $In_xGa_{1-x}N$ à forte composition (15-20%).

Quelle peut être la raison de la chute du rendement quantique externe pour des longueurs d'onde supérieures à 450nm ?

L'énergie de bande interdite de GaN se situe à 3,4eV [30] et celle d'InN a récemment été déterminée à 0,7eV [31]. L'énergie de bande interdite de l'$In_xGa_{1-x}N$ peut se déterminer par la relation suivante :

$$E_{gInGaN} = xE_{gInN} + (1-x)E_{gGaN} - bx(1-x)$$

avec b, le paramètre de bowing (facteur de gauchissement). Nous pouvons prendre b = 1eV pour ces valeurs d'énergies de bande interdite données [32].

Il serait donc possible d'obtenir des puits quantiques balayant la gamme de longueur d'onde de 3,4 eV à 0,7eV en faisant simplement varier la composition en In. Ce n'est malheureusement pas aussi simple que cela. Nous avons en effet vu au paragraphe précédent que le faible degré de miscibilité de l'indium et la faible efficacité de craquage de l'NH_3 à basse température limite l'incorporation de l'In à 20-25%. La longueur d'onde maximale que nous pouvons obtenir est donc située autour de 470nm, longueur d'onde qui correspond à

l'énergie de bande interdite de l'$In_{0.2}Ga_{0.8}N$ (on ne tient pas compte ici des énergies de confinement qui augmenteraient un peu plus cette énergie). La figure 8 montre pourtant qu'il est possible d'obtenir une émission de puits quantique bien au delà de 470nm avec cependant un rendement plus faible. Nous observons des tendances tout à fait similaires dans le cas de nos puits quantiques.

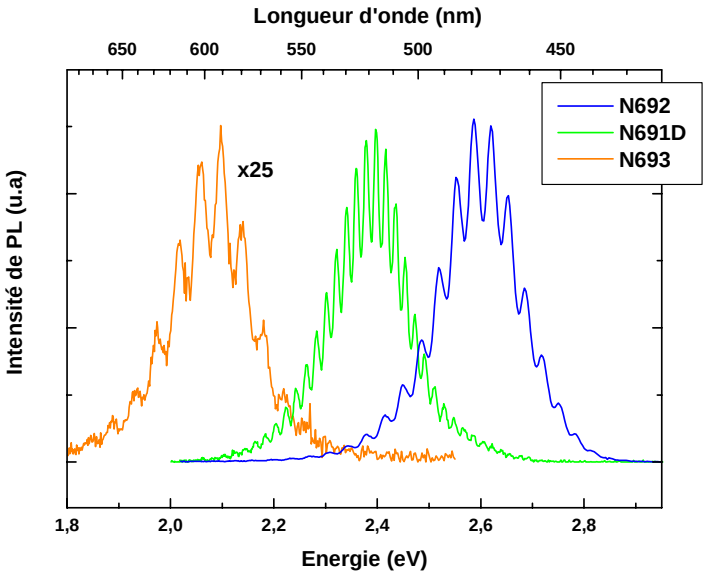


Figure 9 : Spectre de photoluminescence (PL) de puits quantiques $In_{0,22}Ga_{0,78}N/GaN$ émettant du bleu à l'orange à 300K.

La figure 9 montre les spectres de PL de trois puits quantiques $In_{0,22}Ga_{0,78}N/GaN$ émettant de 450 à 600nm selon l'épaisseur du puits quantique (3-5nm). Le rendement diminue aussi au fur et à mesure que l'énergie de PL se décale vers les basses énergies.
L'explication est liée à la présence d'un champ électrique interne dans les puits quantiques nitrures (il en est de même pour le système GaN/(Ga,Al)N) [33].

II.2.a.i Champ électrique.

La symétrie wurtzite n'impose pas que les barycentres des charges positives et négatives, nées des liaisons entre atomes, coïncident, ce qui conduit à la présence d'une polarisation spontanée dans la maille cristalline. La contrainte induite par la différence des paramètres des différents matériaux épitaxiés est, quant à elle, à l'origine d'une polarisation piézoélectrique. Plus de détails concernant le calcul de cette polarisation sont donnés en annexe 1.

Nous allons expliciter la façon dont est relié le champ électrique interne de ces hétérostructures à la polarisation. La densité surfacique de charge à l'interface entre deux matériaux polaires, en notant b, la matériau barrière, et p, le matériau puits, est donnée par la relation :

$$\sigma_{intb/p} = n.(P_b - P_p),$$

avec P_b et P_p, les polarisations totales de chaque côté de l'interface. La polarisation totale est la somme des polarisations spontanée et piézoélectrique. n est le vecteur normal à la surface. Il est perpendiculaire au plan (0001).

Si nous considérons la conservation du vecteur déplacement électrique $D = \varepsilon F + P$ (F : champ électrique) à l'interface barrière/puits du puits quantique, nous obtenons :

$$\varepsilon_p\varepsilon_0 F_p - \varepsilon_b\varepsilon_0 F_b = P_b - P_p$$

avec ε_0, la permittivité du vide, et ε_p et ε_b, les constantes diélectriques relatives du matériau puits et de la barrière respectivement.

Dans le cas de barrières infinies, les champs dans les barrières dus aux charges d'interfaces s'annulent. Le champ dans le puits s'écrit donc :

$$F_p = (P_b - P_p) / \varepsilon_p\varepsilon_0.$$

Si les barrières sont fines, comme par exemple dans le cas de multi-puits quantiques[2], elles ne peuvent plus être considérées infinies. Il faut alors rajouter à cette relation un facteur de forme prenant en compte la largeur du puits et des barrières. Chaque période (puits+barrière) introduit une chute de potentiel de $-e(L_bF_b+L_pF_p)$. L_b et L_p sont la largeur de la barrière et du puits respectivement. Les bandes des barrières devant être alignées, nous avons : $L_bF_b + L_pF_p = 0$. En injectant cela dans la relation du vecteur déplacement électrique, nous trouvons :

$$F_p = L_b(P_b - P_p)/(\varepsilon_p\varepsilon_0 L_b + \varepsilon_b\varepsilon_0 L_p).$$

Si on suppose égale les constantes diélectriques des puits et des barrières alors on a :

$$F_p = [L_b/(L_b + L_p)](P_b - P_p)/ \varepsilon\varepsilon_0.$$

Dans le cas de barrières infinies, le facteur $L_b/(L_b+L_p)$ devient égal à 1 et on retrouve l'équation du champ électrique dans un puits quantique simple.

Dans le cas de puits quantiques (Ga,In)N/GaN, la différence de polarisation spontanée entre GaN et $In_xGa_{1-x}N$ est négligeable devant la polarisation piézoélectrique de ce système. Le champ électrique du puits dépendra donc essentiellement de cette dernière. Typiquement, la valeur expérimentale du champ électrique dans un puits quantique (Ga,In)N/GaN pour une concentration en In de 20% est de l'ordre de 2,5MV/cm [34]. La valeur théorique donnée par

[2] L'épaisseur de barrière typique que nous avons utilisée dans les multi-puits quantiques est de 75Å.

Bernardini *et al.* est de 3,3MV/cm pour la même composition en In [33]. Cette différence peut sans doute s'expliquer par la non idéalité de la structure. Nous verrons plus loin que tenir compte des effets de ségrégation de surface de l'In, nous amène à considérer un champ en accord avec les calculs de Bernardini *et al.*. Néanmoins, les effets de ségrégation ne sont pas présents dans le système (Ga,Al)N/GaN et le champ électrique expérimental reste pourtant inférieur au champ électrique théorique. Mais dans ce cas, la polarisation spontanée n'est pas négligeable devant la polarisation piézoélectrique. L'erreur peut alors provenir de la méconnaissance des constantes de polarisation spontanée.

II.2.a.ii Effet Stark confiné quantique.

La présence de ce champ électrique interne induit un effet Stark confiné quantique, ce qui décale vers les basses énergies les transitions des hétérostructures.
La transition fondamentale $E_{e1\text{-}hh1}$ d'un puits quantique s'écrit :

$$E_{e1\text{-}hh1} = e_1 + hh_1 + E_g^p - Ry - eF_pL_p.$$

avec e_1 et hh_1, les niveaux d'énergie des électrons et des trous dans le puits, E_g^p, l'énergie de bande interdite du matériau constituant le puits, Ry, l'énergie de liaison excitonique, F_p, le champ dans le puits et L_p, la largeur du puits.
Le dernier terme de cette relation provient donc de la présence du champ électrique et induit un décalage vers le rouge de la transition fondamentale. Cela explique comment il est possible d'atteindre les basses énergies (jusqu'à ~2eV) avec une concentration en In de seulement 20% dans le puits. D'après le terme eF_pL_p, le décalage vers le rouge de l'énergie de transition du puits quantique sera d'autant plus grand que le puits sera large et que le champ électrique sera fort. Pour une épaisseur de puits de 5nm et un champ électrique de 3MV/cm par exemple, le décalage est de l'ordre d'1,5eV. Notons que pour des puits fins (< 2nm), le niveau d'énergie n'est pas affecté par la présence du champ électrique.

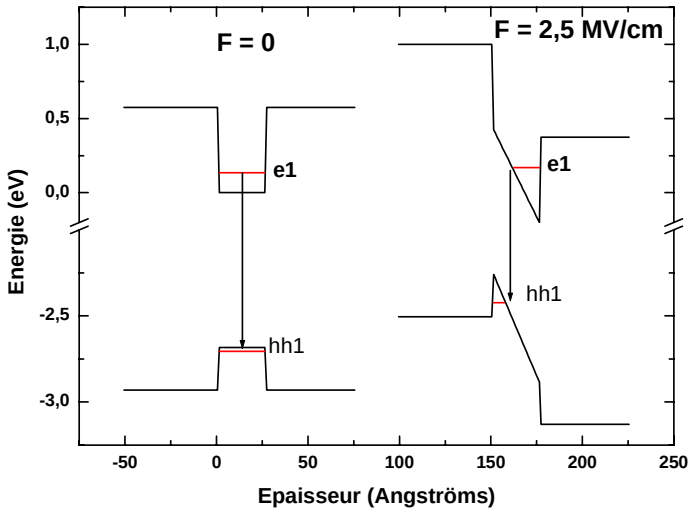


Figure 10 : Schéma de bande d'un puits quantique $In_{0,2}Ga_{0,8}N/GaN$ d'épaisseur 30 Å (~10MC) avec et sans champ électrique.
Le champ électrique modifie le profil du puits quantique.

La figure 10 montre le profil du puits imposé par le champ électrique. Ce dernier va aussi séparer spatialement les fonctions d'onde de l'électron et du trou comme le montre la figure 11.

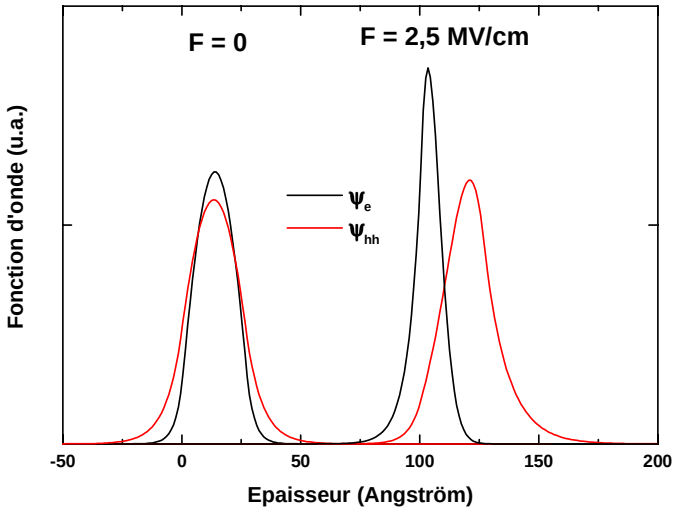


Figure 11 : Fonctions d'onde de l'électron et du trou dans un puits quantique $In_{0,2}Ga_{0,8}N/GaN$ d'épaisseur 30Å (~10MC) avec et sans champ électrique.

La force d'oscillateur étant proportionnelle au carré de l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou, elle est d'autant plus faible que celles-ci sont

séparées spatialement. Ainsi, pour une largeur de puits donnée, plus le champ électrique est fort et plus la force d'oscillateur est faible. De la même manière, plus la largeur du puits sera grande et plus la force d'oscillateur sera faible. Pour atteindre une émission aux basses énergies, 550nm par exemple, il faut utiliser une concentration en In de 20% (F = 2,5MV/cm [34]) et une largeur de puits de 3,2nm comparée à 1,6nm pour une longueur d'onde de 450nm. La force d'oscillateur calculée est alors diminuée d'un facteur 16 lorsque la longueur d'onde d'émission augmente de 450 à 550nm. Cela explique la chute du rendement quantique externe des DELs Nichia au delà de 450nm et la chute d'intensité de PL de nos puits quantiques. Notons que dans le cas d'un puits de largeur 1,6nm, l'effet de confinement l'emporte sur l'effet Stark confiné quantique et que la force d'oscillateur n'est donc pas trop influencée par la présence du champ électrique.

II.2.a.iii Puits quantiques émettant dans le vert-jaune

Nous discutons dans ce paragraphe du meilleur moyen d'obtenir une émission efficace dans le vert-jaune. La figure 12 montre l'énergie de transition calculée d'un puits quantique (Ga,In)N/GaN en fonction de la concentration en In et pour différentes largeurs de puits. Nous avons tenu compte du champ électrique (2,5MV/cm pour x_{In} = 20%) et de la composition en In limite (~20-25%). Grâce au champ électrique, il est possible de balayer tout le spectre visible. Pour obtenir une émission dans le jaune sans avoir une force d'oscillateur trop faible, il faut paradoxalement un champ électrique le plus fort possible afin d'avoir une épaisseur de puits la plus faible possible (en d'autres termes, il vaut mieux augmenter la concentration en In que la largeur du puits). Dans notre cas, l'étalonnage de nos flux de Ga et d'In nous donne une concentration en In de 22%, soit un champ électrique de 2,75MV/cm [34].

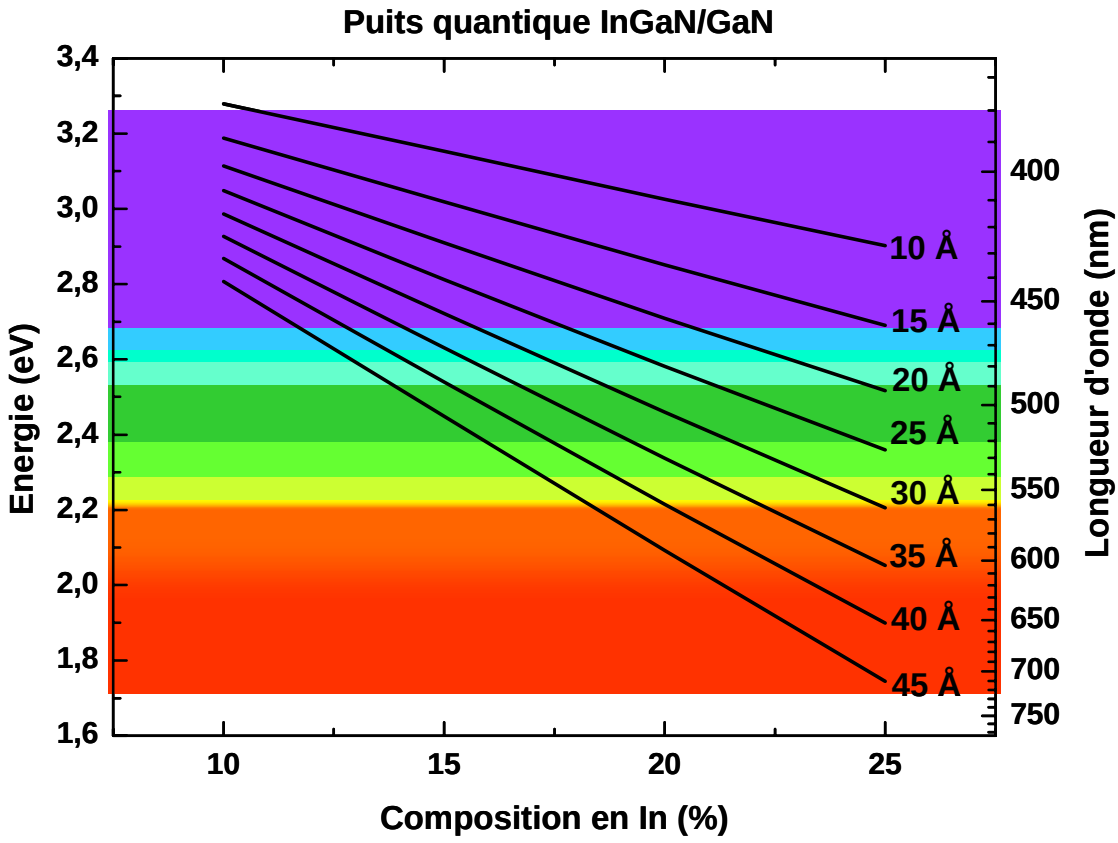


Figure 12 : Energie de transition calculée d'un puits quantique $In_xGa_{1-x}N/GaN$ en fonction de la composition en In pour différentes épaisseurs de puits (T = 10K).

Pour cette concentration, une épaisseur de 3.5nm (~14MC) est nécessaire pour obtenir une émission dans le jaune (~2.2eV soit 570nm) à température ambiante. Pour obtenir le même puits quantique émettant à 450nm (~2.75eV), il faut diminuer l'épaisseur à 1.4nm (~5MC). La force d'oscillateur diminue d'un facteur 50 entre un puits quantique émettant à 450nm et un émettant à 570nm.

Dans ces conditions, il va donc être difficile d'obtenir des puits quantiques émettant dans le vert ou le jaune avec une bonne efficacité radiative. Une première solution est d'augmenter le champ électrique, ce qui permettrait ainsi de réduire l'épaisseur du puits et donc d'augmenter la force d'oscillateur. En effet, un champ électrique plus fort décale l'énergie de transition vers le rouge et, il faut donc diminuer l'épaisseur pour retrouver l'énergie de transition souhaitée. Dans notre cas, le champ électrique est de 2500kV/cm pour une concentration en In de 20% et il faut une épaisseur de 4,1nm (16MC) pour obtenir une émission dans le jaune. Si le champ électrique était de 3000kV/cm et la concentration en In de 20%, il faudrait une

épaisseur de puits de 3,6nm (14MC) pour obtenir la même énergie. La force d'oscillateur augmente d'un facteur 2 entre ces deux puits quantiques. Pour obtenir expérimentalement cet effet, il est possible d'insérer de fines barrières $Al_xGa_{1-x}N$ entre la barrière de GaN habituelle et le puits $In_xGa_{1-x}N$ [6], mais le mieux serait finalement d'obtenir des concentrations en In supérieures à 20-25%. La figure 13 montre le calcul du recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou en fonction de la composition en In dans le cas de puits quantique $In_xGa_{1-x}N$/GaN émettant dans le jaune à température ambiante. Nous y avons aussi reporté l'épaisseur de puits correspondante.

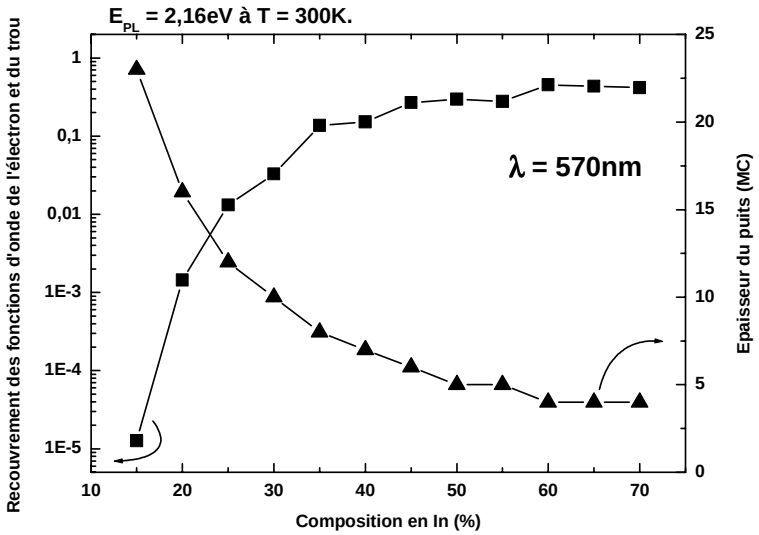


Figure 13 : Calcul du recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou d'un puits quantique $In_xGa_{1-x}N$/GaN émettant à 2.16eV à 300K en fonction de la composition en In (carré), ainsi que l'épaisseur de puits correspondante (triangle).

Une concentration en In plus élevée permettrait donc de diminuer la largeur du puits et d'augmenter ainsi la force d'oscillateur du puits. 50% semble être un bon compromis, au delà la force d'oscillateur ne croit plus vraiment.

Une autre possibilité pour augmenter le rendement quantique des puits quantiques émettant dans le vert-jaune est d'insérer un potentiel perturbatif à l'intérieur du puits (cf chapitre III) afin de diminuer l'énergie de transition et de ramener les fonctions d'onde de l'électron et du trou vers le centre du puits. On peut encore tenter de diminuer les effets de ségrégation de l'In que nous discuterons en détail au paragraphe II.3..

II.2.b Effet de localisation

Malgré la faible force d'oscillateur des puits quantiques liée au champ électrique et la présence d'une densité de défauts importante causée par l'hétéroépitaxie de GaN sur saphir, l'intensité de PL des puits quantiques (Ga,In)N/GaN reste élevée même à 300K. Cela s'explique par un autre effet important présent dans ces hétérostructures : la localisation des excitons. La figure 14 montre la variation de l'énergie de PL en fonction de la température d'un puits quantique (Ga,In)N/GaN ainsi que son ajustement avec la formule empirique de Varshni [35] (variation de l'énergie de bande interdite en fonction de la température). L'ajustement est réalisé à partir des points à haute température (~300K) et des coefficients utilisés habituellement pour la variation de la bande interdite de GaN. Nous considérons que ceux de la bande interdite de l'$In_{0,22}Ga_{0,78}N$ ne sont pas trop différents. Comme on peut le voir sur la figure, les points expérimentaux ne suivent pas une variation de type Varshni, notamment à basse température, ils suivent plutôt une variation en S (décalage vers le rouge, puis vers le bleu et enfin vers le rouge) [36][37]. Les excitons sont en fait piégés dans ce régime de température sur des fluctuations de potentiel. Une des explications possibles quant à l'origine de ces fluctuations de potentiel est la répartition non homogène des atomes d'In [16][32], la profondeur de ces centres localisants variant avec la concentration en In. On peut cependant souligner que même de faibles fluctuations de composition (± 1%) et d'épaisseurs (± 1MC) entraînent des variations de potentiel élevées pouvant être à l'origine de la localisation [6].

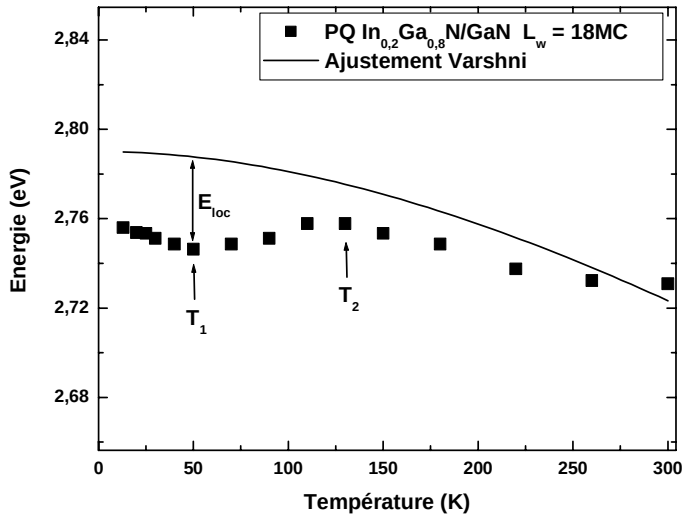


Figure 14 : Energie de PL en fonction de la température d'un puits quantique $In_{0,20}Ga_{0,8}N$/GaN, ainsi que l'ajustement avec la formule de Varshni.

Ces centres de localisation vont se comporter comme des centres de recombinaisons radiatives privilégiés à condition qu'un défaut ne soit pas présent dans la zone de localisation. Intéressons-nous à la localisation en fonction de la température. A 10 K, les excitons sont fixes et localisés dans des puits de potentiel. Lorsque l'on augmente légèrement la température, les excitons commencent à migrer avec l'activation thermique soit vers des niveaux de potentiel de plus basse énergie soit vers des centres de recombinaisons non radiatives (défauts). Le système atteint alors globalement son minimum de potentiel moyen (T_1). Puis de T_1 à T_2, les porteurs s'échappent progressivement de leurs centres localisants sous l'effet de l'activation thermique. Enfin, à partir de T_2, ils deviennent libres et la variation en énergie suit à peu près celle de la bande interdite de l'$In_xGa_{1-x}N$. Les porteurs peuvent alors soit se recombiner radiativement, soit non-radiativement en migrant vers des défauts. L'énergie E_{loc} donnée en figure 14 est l'énergie de localisation (E_{loc}max ~ 40meV dans le cas de la figure 14). Elle représente l'énergie moyenne nécessaire à l'exciton pour sortir du niveau localisant.

Des expériences de photoluminescence résolue en temps (PLRT) montrent un temps de déclin non exponentiel des puits quantiques (Ga,In)N/GaN [32]. D'après A. Morel [32], il s'agit d'une preuve supplémentaire de la présence d'effets de localisation. Le temps de déclin d'un puits quantique serait en fait la somme des temps de déclin de chacune des recombinaisons excitoniques, les excitons étant localisés sur des niveaux de potentiel différents.

Il existe aussi un décalage entre l'énergie du front d'absorption et l'énergie de PL de l'$In_xGa_{1-x}N$, appelé décalage de Stokes. La figure 15 montre l'évolution de l'énergie de PL et de l'énergie du front d'absorption de puits quantiques $In_{0,16}Ga_{0,84}N/GaN$ en fonction de la largeur de puits. Pour une épaisseur de puits de 1,8 nm (E_{PL} = 2,874eV), le décalage de Stokes est de 120meV. Dans le cas d'une épaisseur de puits de 5,5nm (E_{PL} = 1,976eV), le décalage est de 830meV. Ce décalage est attendu pour les puits larges (>3nm) à cause de la présence du champ électrique qui rend permis des états excités, car la force d'oscillateur de ces états peut être supérieure à celle de la transition fondamentale [32]. En fait, le décalage de Stokes qui se manifeste dans les puits (Ga,In)N/GaN est la résultante de deux phénomènes : l'effet Stark confiné quantique et la localisation, estimée à 120meV dans le cas présent [34]. Plus précisément, pour de faibles largeurs de puits, le décalage de Stokes s'explique par les effets de localisation et pour des largeurs de puits plus importantes, il faut prendre en compte à la fois les effets dus à la localisation et ceux dus au champ électrique [32].

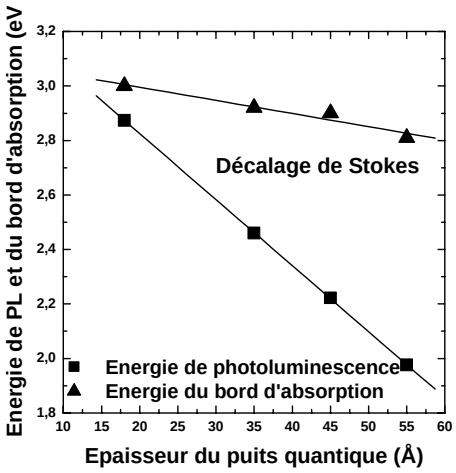


Figure 15 : Evolution de l'énergie de PL et du bord d'absorption de puits quantiques $In_{0,16}Ga_{0,84}N/GaN$ en fonction de leur largeur [14].

Enfin, plus l'effet de localisation est important et plus la température à laquelle les excitons commencent à se libérer est grande. Cela retarde la perte d'intensité de PL en fonction de la température et revient à ne pas diminuer considérablement la durée de vie non-radiative. De plus, le rapport d'intensité de PL entre 10 et 300K est amélioré. La localisation augmente donc fortement l'efficacité radiative à 300K des hétérostructures quantiques, ce qui est très intéressant dans le cas de DELs qui doivent avoir un bon rendement à température ambiante.

Conclusion

La présence d'un champ électrique interne d'origine principalement piézoélectrique dans les hétérostructures (Ga,In)N/GaN entraîne une diminution des énergies de transition des puits quantiques. Cela permet, malgré l'incorporation de l'In limitée à 20-25%, d'obtenir des puits quantiques émettant du vert au rouge. Cependant, le champ électrique induit aussi une séparation spatiale des fonctions d'onde de l'électron et du trou diminuant de fait la force d'oscillateur des transitions optiques pour les puits larges (>2nm). Par contre, les effets de localisation permettent de conserver une bonne efficacité radiative à température ambiante malgré la présence de nombreux défauts issus de l'hétéroépitaxie jouant le rôle de centres de recombinaisons non-radiatifs.

II.3. Effet de la ségrégation de surface de l'In

II.3.a Modèle et détermination du coefficient de ségrégation R.

La ségrégation de surface de l'In est un phénomène qui a été mis en évidence dans le système (Ga,In)As/GaAs [38]. Il a été démontré que des effets de ségrégation de surface de l'In apparaissaient aussi pendant la croissance de l'alliage $In_xGa_{1-x}N$ [39][40]. Des études MET ont montré que l'In ségrège le long de l'axe de croissance dans les multi-puits quantiques (Ga,In)N/GaN qu'ils soient épitaxiés en EPVOM ou en EJM [41][42]. Cet effet a une grande influence sur la largeur du puits comme cela a été montré par des mesures de SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) [43] et par des calculs utilisant un modèle de ségrégation impliquant un taux d'échange de l'indium d'une couche à l'autre [28]. L'effet de la ségrégation de surface de l'In d'un puits quantique (Ga,In)N/GaN de largeur 3nm a été étudié théoriquement par Mayrock *et al.* [44]. Ils montrent que le phénomène de ségrégation induit un décalage vers le bleu des transitions optiques du puits quantique et une diminution de la force d'oscillateur. Il est donc primordial de bien comprendre cet effet afin d'optimiser les structures à puits quantiques (Ga,In)N/GaN. Nous allons maintenant étudier l'effet de la ségrégation de surface de l'In sur les propriété optiques des puits quantiques (Ga,In)N/GaN en fonction de la largeur de puits. De plus, nous tenterons de déterminer le coefficient de ségrégation R grâce à une procédure de croissance originale.

II.3.a.i Modèle

Dans le cas du système (Ga,In)N/GaN, lors de la croissance d'une MC, les atomes d'In s'incorporent au GaN pour donner de l'$In_xGa_{1-x}N$. L'épitaxie d'une seconde mono-couche va donner lieu à un échange des atomes d'In avec ceux de Ga suivant l'axe de croissance. Ce phénomène est dû en partie à leur très grande probabilité de « sauts » à la surface qui est reliée à leur faible énergie de liaison. La ségrégation de surface est donc un phénomène d'échange entre la mono-couche inférieure et la mono-couche supérieure. A la fin de la croissance du puits quantique, des atomes d'In se retrouvent en surface, et s'incorporent ensuite progressivement au GaN de la barrière, augmentant ainsi de façon non intentionnelle la largeur du puits quantique. Cela se traduit finalement par un profil de composition graduel du puits quantique et qui ne possède donc plus d'interfaces abruptes. Les fonctions d'ondes de l'électron et du trou sont alors un peu plus séparées et par conséquent, l'intensité de PL

diminue. Muraki *et al.* [45] ont proposé un modèle phénoménologique qui permet d'obtenir la forme du profil de composition d'un puits quantique ségrégé par le biais d'un coefficient de ségrégation R qui traduit le taux d'échange des atomes d'In entre la $n^{ième}$ et la $n+1^{ième}$ mono-couche. Selon ce modèle, la composition en In de la $n^{ième}$ mono-couche est donnée par la formule [45]:

$$x_n = x_0(1 - R^n) \qquad (1 \leq n \leq N ; \text{puits})$$

$$x_n = x_0(1 - R^N)R^{n-N} \qquad (n > N ; \text{barrière})$$

où R est le coefficient de ségrégation, x_o, la concentration nominale en indium et N, l'épaisseur nominale du puits quantique en MC.

La figure 16 montre le profil de composition en In d'un puits quantique dans un cas idéal (R = 0) et dans un cas ségrégé (R = 0.8). Dans le cas du puits quantique ségrégé, le profil du puits se rapproche de celui d'un puits triangulaire. La concentration en indium réelle maximale est inférieure à la concentration nominale, ce qui induit un décalage vers le bleu (blueshift) des énergies de PL. De plus, l'In continuant à ségréger dans la barrière, l'épaisseur réelle du puits est supérieure à son épaisseur nominale.

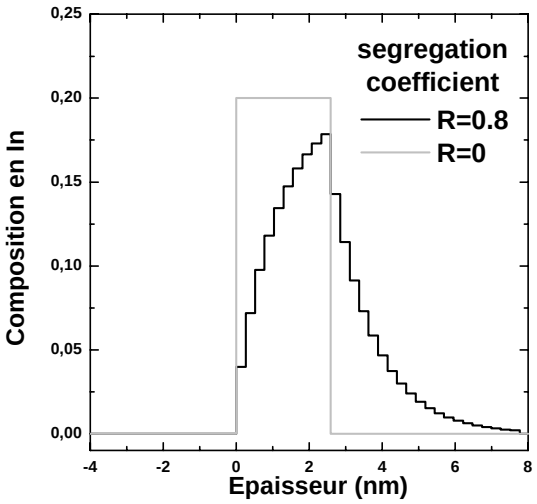


Figure 16 : Profil de composition en In en fonction de l'épaisseur pour un puits quantique ségrégé et non ségrégé.

Dans le cas de puits quantiques (Ga,In)N/GaN, il faut aussi tenir compte du champ électrique. La composition en In étant modifié pour chacune des MC, le champ électrique est lui aussi différent pour chaque MC. On peut alors supposer que la différence de composition de chacune des MC constituant le puits induit la présence de charges aux interfaces entre

chacune des MC. Le champ électrique de la $n^{ième}$ MC est donc la somme algébrique de ces charges interfaciales :

$$F_n = 1/2\varepsilon \left(\sum_{i=1}^{n} \sigma_i - \sum_{i=n+1}^{\infty} \sigma_i\right),$$

Les densités de charges σ_i sont dues aux différences de polarisations totales entre les différentes mono-couches :

$$\sigma_i = P_{i-1} - P_i ,$$

Par suite, on obtient :

$$F_n = (P_0 - P_n - P_n + P_\infty)/2\varepsilon \ ,$$

P_0 et P_∞ correspondant aux polarisations dans GaN, on peut écrire : $P_0 = P_\infty$ et donc :

$$F_n = (P_0 - P_n) / \varepsilon .$$

Il est donc possible à partir de cette expression de déterminer le champ électrique dans chacune des MC constituant le puits.

La différence de composition en In et de champ électrique de chacune des MC modifie donc les profils des bandes de conduction et de valence comme le montre la figure 17. Les énergies de transition sont calculées à partir du modèle de la fonction enveloppe. Nous observons alors une augmentation de l'énergie de recombinaison de l'exciton par rapport au cas d'un puits quantique non ségrégé, comme cela a préalablement été mentionné. De plus, les fonctions d'onde de l'électron et du trou sont un peu plus séparées spatialement du fait de l'élargissement du puits, ce qui induit une diminution de la force d'oscillateur de la transition.

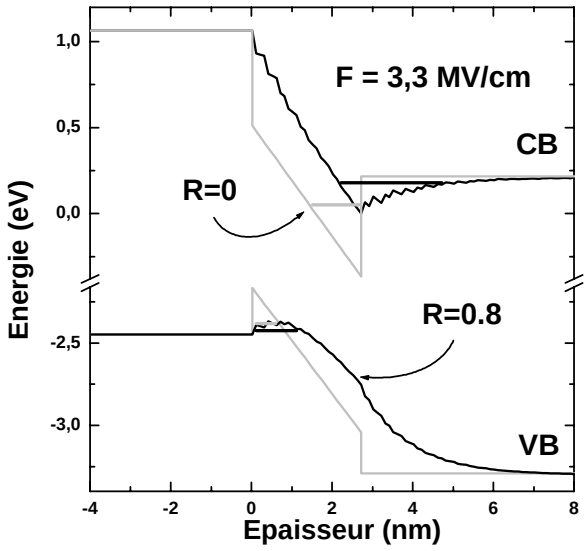


Figure 17 : Structure de bande d'un puits quantique sous l'effet du champ électrique dans le cas d'un puits quantique $In_{0,2}Ga_{0,8}N/GaN$ ségrégé (rouge) et non ségrégé (noir).

La ségrégation de surface de l'indium entraîne donc à la fois une diminution de l'intensité de PL et un décalage vers le bleu des énergies de PL, ce qui n'est évidemment pas favorable pour notre objectif qui est l'obtention d'une émission intense dans le jaune.

La figure 18 montre l'énergie de transition de l'état fondamental de puits quantique $In_{0,2}Ga_{0,8}N/GaN$ en fonction de la largeur du puits et du coefficient de ségrégation. Comme le montre la figure 18, la pente ne change pas en fonction du coefficient de ségrégation pour des épaisseurs nominales supérieures à 1nm. Cette pente étant proportionnelle à –eF, il est alors possible de déterminer de façon expérimentale le champ électrique pour une composition nominale donnée, et ce, quelque soit la ségrégation de surface de l'In.

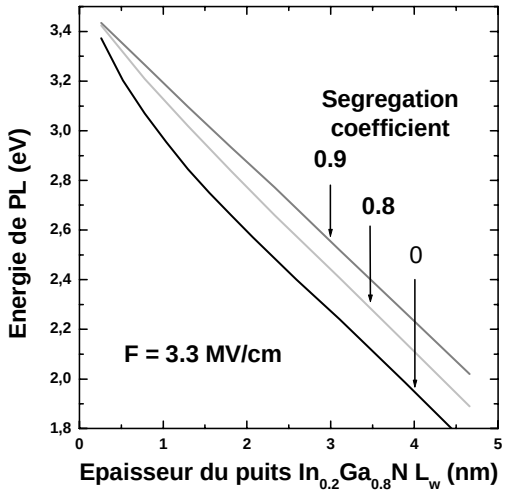


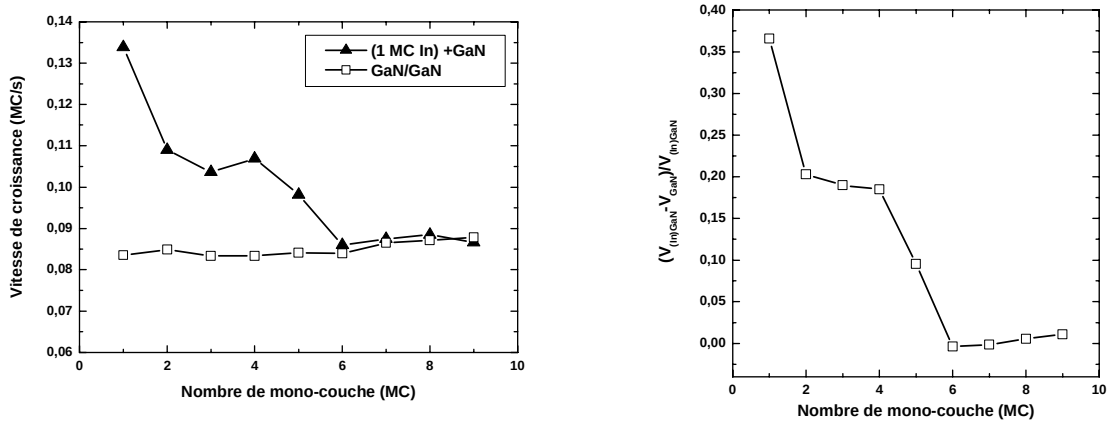
Figure 18 : Energie de PL en fonction de la largeur du puits quantique.
La pente des différentes courbes permet de déterminer le champ électrique quelque soit le coefficient de ségrégation.

Cette figure permet aussi de mettre en relief l'importance du décalage vers le bleu des énergies de transition en fonction du coefficient de ségrégation. L'énergie de transition de l'état fondamental augmente avec le coefficient de ségrégation alors que la force d'oscillateur diminue. Ainsi, pour une énergie de transition du puits quantique fixée, l'intensité de PL sera d'autant plus faible que les effets de ségrégation de surface de l'indium seront importants.

En conclusion, le décalage vers le bleu et la séparation spatiale des fonctions d'onde induits par la ségrégation de surface de l'In vont donc être particulièrement défavorables à un fort rendement radiatif dans le jaune.

II.3.a.ii Détermination expérimentale du coefficient de ségrégation

Dans un premier temps, nous avons utilisé des expériences de RHEED pour estimer le coefficient de ségrégation. Pour cela, 1 MC d'In est déposée sur une couche épaisse de GaN à la température de 530°C (nous avons préalablement vérifié que l'évaporation de l'In à cette température était négligeable). Du GaN est ensuite déposé sur cette surface. La croissance est suivie in situ par RHEED et l'observation des oscillations d'intensité de la tache spéculaire nous permet de mesurer la vitesse de croissance. Sur la figure 19a, la vitesse de croissance de GaN est reportée pour chaque MC (carrés) quand il n'y a pas d'atomes d'In présents à la surface.



a) b)

Figure 19 : a) Vitesse de croissance déterminée par mesure de RHEED de GaN (carré vide) et de GaN après déposition d'une MC d'In à la surface (triangle noir). b) Profil de composition en In déduit des mesures de vitesse de croissance.

La vitesse de croissance de GaN est à peu près constante, sa valeur est de l'ordre de 0,08-0,09 MC/s. En revanche, lorsque 1 MC d'In est déposée avant la croissance de GaN (triangle noir), la vitesse de croissance n'est pas constante. Elle est d'abord bien supérieure (V_{InGaN} = 1,35MC/s) à celle de GaN puis diminue progressivement jusqu'à la 6ème MC, et se stabilise finalement jusqu'à la valeur correspondante au GaN pur. Cela peut s'interpréter par une incorporation progressive de l'In dans la couche de GaN en croissance, formant ainsi l'alliage $In_xGa_{1-x}N$.

Rappelons que la concentration en In peut être déterminée avec la formule :

$$x_{In} = (V_{InGaN} - V_{GaN}) / V_{InGaN}$$

où V_{GaN}, est la vitesse de croissance nominale de GaN et V_{InGaN}, celle de l'alliage $In_xGa_{1-x}N$. Les résultats sont reportés sur la figure 19b. La composition en In est maximum (37%) pour la croissance de la première MC puis décroît rapidement. Notons que ce profil de composition en In correspondrait au cas où il n'y a pas d'échange entre la $n^{ième}$ MC et la $n\text{-}1^{ième}$ MC en croissance. Saito *et al.* [9] montrent que la présence d'atomes d'In dans la maille de GaN induit une distorsion importante du réseau. Si nous faisons l'hypothèse que la présence de deux atomes d'In dans le plan se trouvant côte à côte n'est pas favorable, du fait de la structure wurtzite, un seul atome sur trois peut alors être un atome d'In dans le plan. Selon ce critère, il semble donc que 33% soit la composition en In maximale la plus favorable que peut atteindre 1MC d'alliage $In_xGa_{1-x}N$ sur GaN. Ceci pourrait donc expliquer la concentration de la première MC (~37%). Pour les MCs suivantes, il faut en plus de cela tenir compte des seconds plus proches voisins présents dans le volume. Si on considère qu'un atome sur 3 en second plus proche voisin de surface d'un atome d'In du volume peut être un atome d'In, alors, en tenant toujours compte de la première condition (In : un atome sur 3 dans le plan), la concentration en In est de l'ordre de 22% (à noter que les meilleures résultats en terme d'efficacité se situe pour des concentrations en In inférieures à 25% quelque soit la technique de croissance). Après la croissance de la première MC, il reste un réservoir d'In en surface puisque il n'a pas été entièrement consommé lors de la première MC. La deuxième MC et les deux MCs suivantes ont une concentration en In inférieure à celle de la première MC (x_{In} ~ 20%). Cette composition correspond à peu près au 22% estimés en résonnant sur l'environnement total des atomes d'In. Puis la concentration chute brusquement puisque le réservoir d'In se vide. Nous pouvons tout de même nous demander si la concentration en In déterminé par RHEED pour un dépôt d'In supérieure à 1MC serait identique à celle observée dans ce cas.

Ces résultats ne donnent malheureusement pas d'informations sur le procédé de ségrégation. Ils montrent simplement la présence d'In en surface après la croissance de chacune des MCs et confirment la limitation de l'incorporation de l'In en fonction de la nature de la surface de départ.

Il faut aussi remarquer que la concentration en In peut varier en fonction de l'efficacité de craquage de l'NH_3 à la surface. Cette dernière change en fonction de la nature de la surface de départ. Elle est donc plus importante sur GaN que sur $In_xGa_{1-x}N$. Cependant, nous pensons

que dans notre cas l'incorporation de l'In n'est pas tellement limitée par la décomposition de l'NH_3 à partir d'un certain flux (~300 jusqu'à 500sccm) car nous n'avons pas observé de différence significative dans cette gamme.

Gardons à l'esprit que la ségrégation de surface est un mécanisme d'échange entre la $n^{ième}$ mono-couche en croissance et la $n\text{-}1^{ième}$ mono-couche incluant les atomes d'In et de Ga. Ainsi, la composition de la $n\text{-}1^{ième}$ mono-couche est modifiée pendant la croissance de la nième mono-couche. Dans le cas de la ségrégation, comme nous l'avons dit, la composition réelle n'est pas celle déduite des mesures de RHEED [46]. Néanmoins, il est possible de corriger le profil de composition déterminé par les mesures de RHEED en utilisant le modèle proposé par Muraki *et al.*. Il suffit simplement de le recalculer avec la formule :

$$X_i^{seg} = (1 - R)x_i + RX_{i-1}^{seg},$$

où x_i est la composition en In déterminée par RHEED, X_i^{seg} la composition en In en prenant en compte le procédé de ségrégation de surface, et R le coefficient de ségrégation. Le profil de composition en In avec (R=0.8) et sans ségrégation (R=0) est reporté sur la figure 20. Dans les deux cas, le profil de composition conduit à la formation d'un puits quantique. Cependant, la forme des potentiels est très différente, de même que le seront leurs énergies de transition.

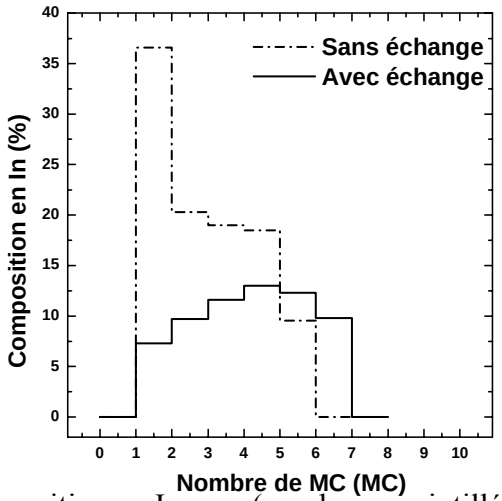


Figure 20 : Profils de composition en In sans (courbe en pointillés) et avec la prise en compte des échanges entre la $n\text{-}1^{ième}$ et la $n^{ième}$ mono-couche (R = 0.8).

Dans le but d'évaluer le profil réel de notre puits quantique, nous avons fait des expériences de PL et avons comparé les résultats aux valeurs des énergies de transition calculées. Le puits quantique est formé par le dépôt de 6 MC de GaN à 530°C sur une surface de GaN couverte par une MC d'In. Puis, la température du substrat est augmentée jusqu'à 800°C (en arrêt de

croissance) pour faire croître 300 Å de GaN (barrière). Notons que pendant cette phase, les atomes d'In qui n'auraient pas été incorporés pendant la croissance des 6 MC de GaN, sont désorbés. Le spectre de PL à 12K de la figure 21 montre un pic au maximum d'intensité à 3,21 eV. Les différents épaulements correspondent aux interférences formées par les réflexions aux différentes interfaces de l'échantillon.

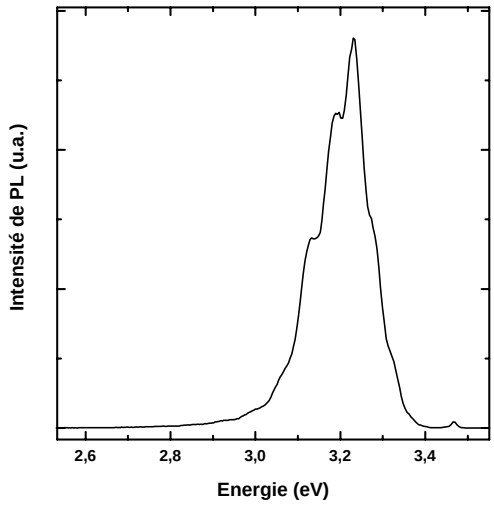


Figure 21 : Spectre de PL d'un puits quantique (Ga,In)N/GaN épitaxié
en déposant 1MC d'In sur la surface de GaN avant de déposer le GaN (L_w = 6MC).

L'énergie de transition calculée est 2,85eV sans tenir compte de la ségrégation de surface de l'In, c'est à dire en considérant seulement le profil de composition en In déduit des mesures de vitesse de croissance et en utilisant un champ électrique expérimental d'une valeur de 2,5 MV/cm déterminée à partir de simples puits quantiques $In_{0,2}Ga_{0,8}N/GaN$ [34] (à noter que la valeur du champ électrique n'influence pas vraiment l'énergie de transition de puits quantiques fins). L'énergie de PL de 3,21 eV peut être retrouvée par le calcul en ajustant le coefficient de ségrégation R à 0,84, qui est une valeur en bon accord avec celles trouvées dans le système (Ga,In)As/GaAs pour des températures de croissance similaires [46]. Cela confirme bien que nous sommes en présence d'effets de ségrégation de surface de l'In et que leur importance est comparable à celle du système (Ga,In)As/GaAs. Ils ne peuvent donc être ignorés si l'on veut correctement rendre compte des énergies de PL observées. L'origine de la ségrégation de surface de l'In dans le système (Ga,In)N/GaN est probablement due à la différence de paramètre de maille entre GaN et InN qui est très importante (~11%) et à la différence d'énergie de liaison entre Ga-N et In-N, qui ne l'est pas moins.

II.3.b Disparition/Réapparition de la reconstruction 2x2.

Nous avons pu, d'une autre manière, montrer la présence du phénomène de ségrégation de surface de l'In dans nos puits quantiques (Ga,In)N/GaN en nous intéressant au comportement de la reconstruction 2x2 apparaissant sur une surface de GaN à la température de croissance de l'$In_xGa_{1-x}N$ (T_{cr} = 540°C) et sous flux d'NH_3. Lorsqu'on épitaxie du GaN à cette température de croissance, la reconstruction 2x2 reste présente tout au long de la croissance. Si par contre, on épitaxie de l'$In_xGa_{1-x}N$, cette reconstruction 2x2 disparaît au bout d'un certain temps. Nous avons donc suivi en RHEED le comportement de la reconstruction 2x2 lors de l'épitaxie d'un puits quantique en réalisant la barrière à la même température de croissance que la couche d'$In_xGa_{1-x}N$.

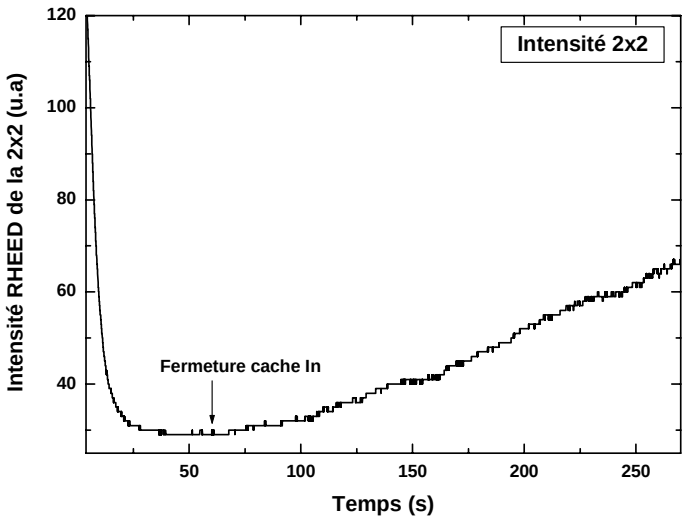


Figure 22 : Intensité de la reconstruction 2x2 en fonction du temps
lors de la croissance de l'alliage $In_xGa_{1-x}N$ suivie d'une barrière GaN,
tous deux épitaxiés à la température de croissance de 540°C.

La figure 22 montre l'enregistrement de l'intensité de RHEED de cette reconstruction 2x2 au cours de la croissance. Dès le début de la croissance de l'$In_xGa_{1-x}N$, elle commence à disparaître et n'est plus visible au bout de t = 28s dans le cas de cet enregistrement. Le temps de croissance de l'$In_xGa_{1-x}N$ était de 60s. Après fermeture du cache, la barrière GaN est épitaxiée à la même température. La reconstruction 2x2 ne réapparaît pas immédiatement. Nous pouvons donc penser que même après la fermeture du cache de l'In, nous sommes encore en présence d'$In_xGa_{1-x}N$. C'est à dire que l'In ségrège dans la barrière de GaN. A t = 100s, elle commence à réapparaître montrant que le réservoir d'In restant en surface après

fermeture du cache d'In se vide et que nous sommes alors en présence d'$In_xGa_{1-x}N$ dont la concentration en In est de plus en plus faible. D'après le modèle de Muraki *et al.* [45], pour une épaisseur nominale de 3MC, une concentration en In de 20% et un coefficient de ségrégation de 0,8, le puits ségrégé a une épaisseur de plus de 20MC, ce qui équivaut à 400s. Ce n'est pas encore visible sur la figure 22 et nous ne sommes donc certainement pas déjà en présence de GaN sur cet enregistrement. Ce type de comportement a aussi été observé dans le cas de l'épitaxie par EJM source plasma par P.Waltereit *et al.* [47].

Conclusion

Nous avons montré la présence d'effets de ségrégation de surface de l'In dans nos puits quantiques (Ga,In)N/GaN. L'influence de ces effets est suffisamment importante pour modifier profondément le profil de potentiel des puits quantiques (Ga,In)N/GaN. Les conséquences sont le décalage vers le bleu des énergies de transition d'une part, et la réduction de la force d'oscillateur d'autre part. Nous avons aussi montré, par l'analyse de la vitesse de croissance de (Ga,In)N sur GaN après le dépôt d'une MC d'In, que l'incorporation de l'In est limitée à ~33% pour 1MC d'$In_xGa_{1-x}N$ et à ~22% pour des couches d'$In_xGa_{1-x}N$ supérieures à 1MC. Nous devons donc trouver des stratégies de croissance pour éviter ou contourner ces phénomènes de limitation de l'incorporation de l'In et de ségrégation de surface de l'In, car ces deux facteurs limitent l'efficacité des puits quantiques aux grandes longueurs d'onde. Nous verrons au chapitre suivant que la réduction de la ségrégation est un des paramètres clés pour l'augmentation de l'efficacité radiative des puits quantiques (Ga,In)N/GaN.

II.4. Conclusion générale

La croissance de l'alliage $In_xGa_{1-x}N$ est rendue difficile à cause du faible degré de miscibilité de l'In dans la matrice de GaN. Cela provient entre autres de la faible énergie de liaison In-N et de la différence de paramètre de maille entre l'InN et le GaN. La température limite de solubilité se situant à 1200°C, la croissance se fait hors équilibre thermodynamique. Cela n'empêche malheureusement pas des inhomogénéités de composition en In voire une séparation de phase. La composition limite de l'alliage $In_xGa_{1-x}N$ pour une bonne qualité optoélectronique est de l'ordre de 20-25% quelle que soit la technique de croissance utilisant l'NH_3 comme source d'azote.

Les puits quantiques (Ga,In)N/GaN subissent l'influence d'un champ électrique. Il est à l'origine de l'effet Stark confiné quantique qui permet d'obtenir des énergies de transition balayant tout le spectre visible malgré la concentration en In limite. Cela s'accompagne cependant d'une diminution de la force d'oscillateur car le champ électrique sépare spatialement les fonctions d'onde de l'électron et du trou. Les effets de localisation dus aux fluctuations de composition et d'épaisseur permettent de conserver de bons rendements quantiques à température ambiante malgré la présence de défauts engendrés par l'hétéroépitaxie de GaN sur saphir. Enfin, des effets de ségrégation de surface sont aussi présents comme dans le système (Ga,In)As/GaAs. Ils décalent vers le bleu les énergies de transition et séparent un peu plus les fonctions d'onde de l'électron et du trou. Il va donc être difficile d'obtenir des puits quantiques émettant dans le vert-jaune sans diminuer de façon significative le rendement quantique du puits. Il faut alors trouver différentes solutions pour contrebalancer ces effets comme diminuer les effets de ségrégation de surface de l'In en réalisant une rampe en température après la croissance de l'$In_xGa_{1-x}N$ afin d'évaporer l'In présent en surface et ainsi de limiter un élargissement involontaire du puits. Il est aussi envisageable d'insérer un « potentiel perturbatif » à l'intérieur du puits quantique afin d'en diminuer son épaisseur tout en conservant la même énergie de transition et ainsi rapprocher les fonctions d'onde de l'électron et du trou. Ces aspects seront discutés dans le chapitre suivant.

Références du chapitre :

[1] T. Sugahara, H. Sato, M. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L.T. Ramano, et S. Sakai, Jpn. J. Appl. Phys., 37,L398, (1998).
[2] H. Angerer, D. Brunner, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Höpler, T. Metzger, E. Born, G. Dollinger, A. Nergmaier, S. Karsch, et H.J. Körner, Appl. Phys. Lett., 71, 1504, (1997).
[3] M. Lesczczynski, Gallium nitride and related semiconductors, emis datareviews series 23, (1999).
[4] I.Akasaki et H.Amano, Jpn. J. Appl. Phys., 36, 5393, (1997).
[5] M. Mesrine, N. Grandjean, et J. Massies, Appl. Phys. Lett., 72, 1078, (1998).
[6] B. Damilano, thèse de doctorat de l'université de Nice-Sophia-Antipolis, (2001).
[7] I-hsui Ho, et G.B. Stringfellow, Appl. Phys. Lett., 69, 2701, (1996).
[8] K. Osamura, S. Naka, et Y. Murakami, J. Appl. Phys., 46, 3432, (1975).
[9] T. Saito, et Y. Arakawa, Phys. Rev. B, 60, 1701, (1999).
[10] J. Adhikari, et D.A. Kofke, J. Appl. Phys., 95, 6129, (2004).
[11] D. Doppalapudi, S.N. Basu, K.F. Ludwig, Jr et T.D. Moustakas, J. Appl. Phys., 84, 1389, (1998).
[12] Y. Nanishi, T. Saito, Y. Yamaguchi, M. Hori, F. Matsuda, T. Araki, A. Suzuki, et T. Miyajima, phys. stat. sol. (a), 200,202, (2003).
[13] N.A. El-Masry, E.L. Piner, S.X. Liu, et S.M. Bedair, Appl. Phys. Lett., 72, 40, (1998).
[14] N. Grandjean, B. Damilano, et J. Massies, J. Phys. : Condens. Matter, 13, 6945, (2001).
[15] V. Potin, E. Hahn, A. Rosenauer, D. Gerthsen, B. Kuhn, F. Scholz, A. Dussaigne, B. Damilano, et N. Grandjean, J. Cryst. Growth, 262, p.145, (2003).
[16] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, et S. Nakamura, Appl. Phys. Lett., 70, 2822, (1997).
[17] D. Behr, J. Wagner, A. Ramakrishnan, H. Obloh, et K.-H. Bachem, Appl. Phys. Lett., 73, 241, (1998).
[18] L. Görgens, O. Ambacher, M. Stutzmann, C. Miskys, F. Scholz, et J.Off, Appl. Phys. Lett., 76, 577, (2000).
[19] A. Sohmer, J. Off, H. Bolay, V. Härle, V. Syganow, Jin Seo Im, V. Wagner, F. Adler, A. Hangleiter, A.Dörnen, F. Scholz, D. Brunner, O. Ambacher, H. Lakner, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor, 2, 14, (1997).
[20] F.A. Ponce, S. Srinivasan, A. Bell, L. Geng, R. Liu, M. Stevens, J. Cai, H. Omiya, H. Marui, et S. Tanaka, phys. stat. sol., 240, 273, (2003).
[21] N. Wieser, O. Ambacher, H.-P. Felsl, L. Görgens, et M. Stutzmann, Appl. Phys. Lett., 74, 3981, (1999).
[22] M. Takeguchi, M.R. McCartney, et D.J. Smith, Appl. Phys. Lett., 84, 2103, (2004).
[23] R.W. Martin, P.R. Edwards, K.P. O'Donnel, M.D. Dawson, C.W. Jeon, C. Liu, G.R. Rice, et I.M. Watson, phys. stat. sol., 201, 665, (2004).
[24] L. Bellaiche, T. Mattila, L.-W. Wang, S.-H. Wei, et A. Zunger, Appl. Phys. Lett., 74, 1842, (1999).
[25] K.P. O'Donnel, R.W. Martin, et P.G. Middleton, Phys. Rev. Lett., 82, 237, (1999).
[26] T.M. Smeeton, M.J. Kappers, J.S. Bernard, M.E. Vickers, et C.J. Humphreys, Appl. Phys. Lett., 83, 5419,(2003).
[27] M.C. Johnson, E.D. Bourret-Courchesne, J. Wu, Z. LilientalWeber, et D.N. Zakharov, J. Appl. Phys., 96, p. 1381, (2004).
[28] S.Yu. Karpov and Yu.N. Makarov, phys. stat. sol. (a) 188, 611, (2001).
[29] T. Mukai, S. Nagahama, T. Yanamato, et M. Sano, phys. stat. sol. (a), 192, 261, (2002).
[30] H.P. Maruska, et J.J. Tietjen, Appl. Phys. Lett., 15, 327, (1969).

[31] K.A. Rickert, A.B. Ellis, F.J. Himpsel, H. Liu, W. Schaff, J.M. Redwing, F. Dwikusama, et T.F. Kuech, Appl. Phys. Lett., 82, 3254, (2003).
[32] A. Morel, Thèse de doctorat de l'université de Montpellier II, (2002).
[33] F. Bernardini, V. Fiorentini, et D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, 56, R10024, (1997).
[34] P. Lefebvre, A. Morel, M. Gallart, T. Taliercio, J. Allègre, B. Gil, H. Mathieu, B. Damilano, N. Grandjean, et J. Massies, Appl. Phys. Lett., 78, 1252, (2001).
[35] Y.P. Varshni, Physica (Utrecht), 34, 149, (1967).
[36] H.P.D. Schenk, P. de Mierry, F. Omnès, et P. Gibart, phys. stat. sol. (a), 176, 307, (1998).
[37] Y.H. Cho, G.H. Gainer, A.J. Fisher, J.J. Song, S. Keller, U.K. Mishra, et S.P. Denbaars, Appl. Phys. Lett., 73, 1370, (1998).
[38] J. Massies, F. Turco, A. Saletes, et J.P. Contour, J. Cryst. Growth, 80, 307, (1987).
[39] C. Kisielowski, Z. Liliental-Weber, and S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., 36, 6932, (1997).
[40] H. Chen, A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve, and J.E. Northrup, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. S1, G9.5, (1999).
[41] N. Grandjean, J. Massies, S. Dalmasso, P. Vennéguès, L. Siozade, and L. Hirsch, Appl. Phys. Lett. 74, 3616, (1999).
[42] N. Duxbury, U. Bangert, P. Dawson, E.J. Thrush, W. Van der Stricht, K. Jacobs, and I. Moerman, Appl. Phys. Lett. 76, 1600, (2000).
[43] P. Waltereit, O. Brandt, K.H. Ploog, M.A. Tagliente, and L. Tapfer, phys. stat. sol. (b) 228, 49, (2001).
[44] O. Mayrock, H.-J. Wünsche, and F. Henneberger, Phys. Rev. B 62, 16870, (2000).
[45] K. Muraki, S. Fukatsu, Y. Shiraki, and R. Ito, Appl. Phys. Lett. 61, 557, (1992).
[46] S.Martini, A.A. Quivy, E.C.F. da Silva, et J.R. Leite, Appl. Phys. Lett., 81, 2863, (2002).
[47] P. Waltereit, O. Brandt, K. H. Ploog, M.A. Tagliente, et L. Tapfer, Phys. Rev. B, 66, 165322, (2002).

Chapitre III

Ingénierie de bande dans les puits quantiques (In,Al)GaN/(Al)GaN : augmentation de l'efficacité radiative.

Introduction

Nous avons vu au chapitre II qu'il était difficile d'obtenir des puits quantiques émettant dans le jaune avec une bonne efficacité radiative notamment à cause de la limite d'incorporation de l'In mais aussi à cause du champ électrique et des effets de ségrégation de surface de l'In. Nous allons montrer qu'il est possible d'améliorer cette efficacité radiative en « jouant » sur les profils de bande de puits quantiques.

III.1. Augmentation de l'efficacité radiative des puits quantiques (Ga,In)N/GaN par réduction des effets de ségrégation de surface de l'In.

Nous avons évoqué dans le chapitre II les problèmes liés aux effets de ségrégation de surface de l'In. Nous allons voir qu'il est possible de limiter ces effets en évaporant l'In de surface avant d'épitaxier la barrière GaN. Par ailleurs, nous verrons qu'un dépôt préalable de l'In avant la réalisation du puits peut aussi améliorer son efficacité radiative.

III.1.a Diminution des effets de ségrégation de surface de l'In et calcul des énergies de transition.

III.1.a.i Rampe en température à l'interface puits/barrière.

Pour limiter les effets de ségrégation de surface de l'In, il est possible d'obtenir un profil abrupt pour la deuxième interface puits/barrière en stoppant la croissance à l'interface afin de réaliser une remontée rapide en température [1]. En effet, à la fin de la croissance de la couche d'$In_xGa_{1-x}N$, l'In ségrégé se retrouve en surface. Si la couche de GaN de la barrière est épitaxiée à la même température de croissance, l'In va continuer à se ségréger dans la barrière, augmentant de fait la largeur du puits d'$In_xGa_{1-x}N$. La remontée en température permet d'évaporer l'In en surface et de conserver, après la croissance de la barrière, la largeur

du puits initiale moins 1MC. En effet, nous pouvons considérer que la dernière mono-couche (MC) d'$In_xGa_{1-x}N$ est peu stable et que l'In en est évaporé (du moins une grande partie), conduisant ainsi à une épaisseur de puits inférieure à la valeur nominale.

Nous obtenons un profil dont la forme est reportée sur la figure 1, le schéma de bande correspondant se trouvant en figure 2. Le calcul du profil de composition est réalisé à partir du modèle de Muraki *et al.* [2]. Cette procédure de croissance a pour conséquence d'augmenter l'énergie de transition, mais surtout, de renforcer le recouvrement entre les fonctions d'onde de l'électron et du trou.

Nous avons employé cette méthode lors de la croissance des différents puits quantiques (Ga,In)N/GaN. Nous devons donc en tenir compte dans nos calculs d'énergie de transition.

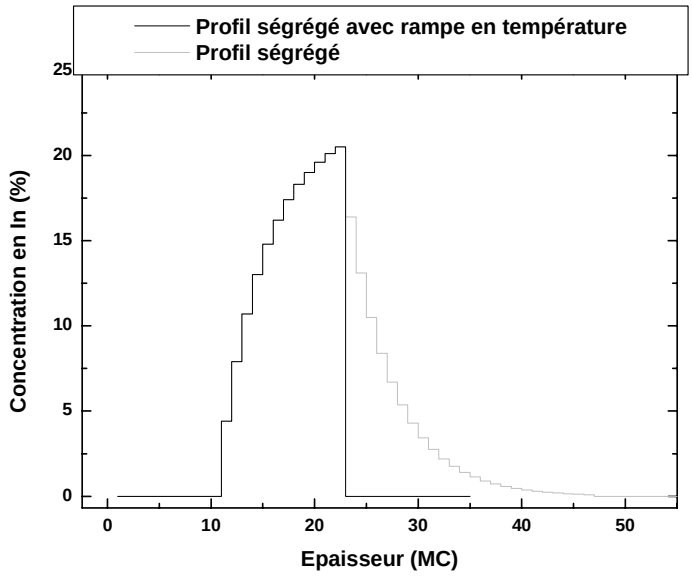


Figure 1 : Profil de composition en In d'un puits quantique $In_{0,22}Ga_{0,78}N$/GaN d'épaisseur nominale 12 MC avec une rampe en température à l'interface puits/barrière (noire) et sans rampe en température (gris).

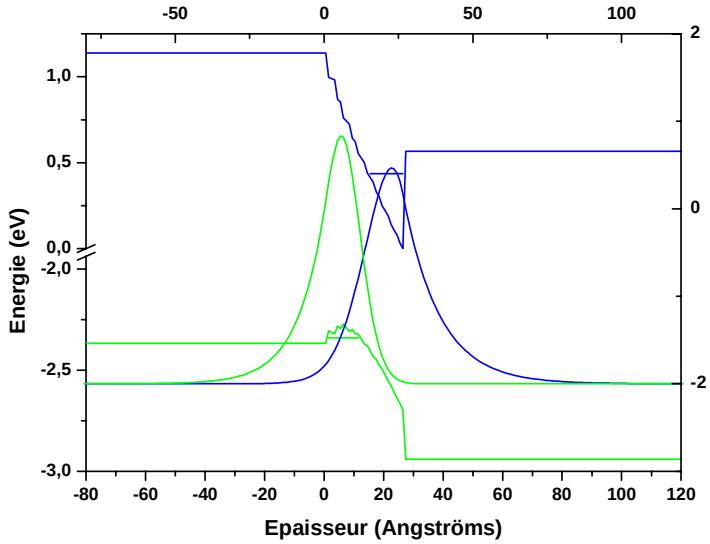


Figure 2 : Profil de bande d'un puits quantique (Ga,In)N/GaN d'épaisseur nominale 12 MC (~31Å) dans le cas d'un profil de composition identique à celui de la figure 1.

III.1.a.ii Calcul des énergies de transition

Afin de prédire et donc de contrôler au mieux la croissance de nos puits quantiques, il est important d'être capable de calculer l'énergie de transition d'un puits quantique en fonction de son épaisseur et de sa concentration en In. Ces deux derniers paramètres sont déterminés par mesure de RHEED.

Nous avons tout d'abord tenté de calculer les énergies de transition en fonction du profil de composition en In. Les calculs d'énergie de transition ont été réalisés dans le formalisme de la fonction enveloppe et le profil de composition a été calculé à partir du modèle de Muraki *et al.* [2]. La figure 3 montre l'énergie de transition du puits quantique en fonction de sa largeur nominale pour une concentration nominale en In fixée (22%) et pour différents cas : sans champ électrique, avec champ électrique (F = 3,63MV/cm), avec champ électrique + profil de composition ségrégé, avec champ électrique + profil de composition ségrégé mais avec la 2ème interface abrupte. La valeur du champ électrique utilisée est une valeur théorique [3]. Si nous utilisions la valeur expérimentale[1] [4] dans le cas d'un profil de composition idéal, la courbe se trouverait entre la courbe bleue et la courbe verte.

[1] La valeur expérimentale du champ électrique de la référence [4] est déterminée à partir des temps de déclin de puits quantiques (Ga,In)N/GaN sans tenir compte des effets de ségrégation de surface de l'In.

Nous pouvons bien nous rendre compte sur cette figure, des effets de ségrégation de surface, c'est à dire du décalage vers le bleu de l'énergie de transition pour une épaisseur de puits donnée entre un profil de concentration non ségrégé (courbe bleue) et totalement ségrégé R = 0,8 (courbe verte). Dans le cas où la deuxième interface du profil de composition est abrupte (courbe noire), le décalage vers le bleu est encore plus important. Notons de plus, que les courbes bleue, verte et noire sont parallèles, montrant l'indépendance du champ électrique avec le coefficient de ségrégation mais aussi avec le profil de composition du puits (à condition que la composition en In maximale du profil ségrégé atteigne la valeur nominale). Les carrés et triangles représentent nos points expérimentaux correspondant à des puits quantiques réalisés avec évaporation de l'In de surface. Ils se trouvent très proches de la courbe noire, ce qui confirme la présence d'effets de ségrégation dans nos puits quantiques.

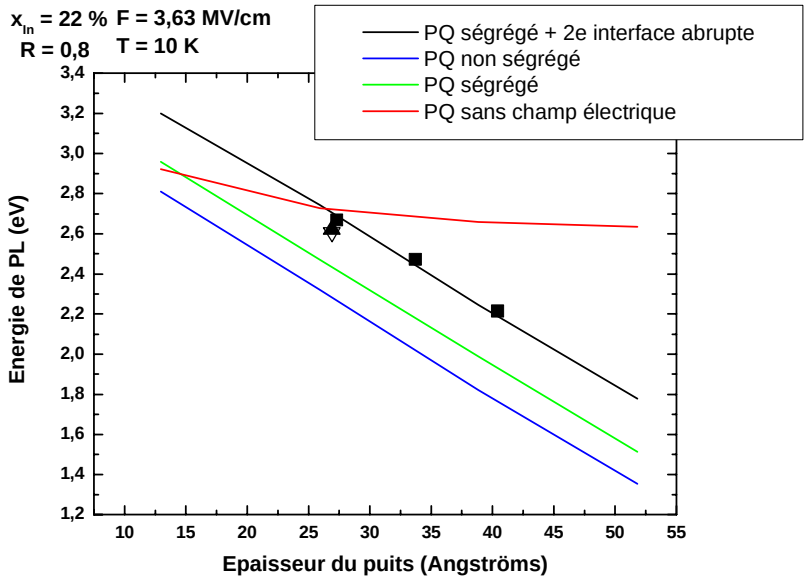


Figure 3 : Energie de PL d'un puits quantique (PQ) $In_{0,22}Ga_{0,78}N/GaN$ en fonction de l'épaisseur du puits dans les cas d'un puits quantique avec champ électrique où le profil de composition est : non ségrégé (courbe bleue), ségrégé avec R = 0,8 (courbe verte), ségrégé avec la deuxième interface abrupte (courbe noire).
La courbe rouge représente le cas d'un puits quantique sans champ électrique.
Note : Les carrés et triangles représentent nos résultats expérimentaux.

Il faut souligner que la série de puits quantiques (Ga,In)N/GaN (carrés noirs sur la figure 3) a été réalisée sur un seul substrat de saphir. Les conditions de croissance sont ainsi identiques et nous avons seulement fait varier l'épaisseur du puits afin de couvrir le spectre visible de 470 à 600nm. Les puits quantiques ont ensuite été « révélés » par gravure sèche. D'autres puits

quantiques (N691C et N692) ont été épitaxiés cette fois-ci sur différents substrats. Leurs conditions de croissance sont identiques et leur énergie de PL n'est décalée que de 14meV. Cela montre la bonne reproductibilité de la croissance de nos puits quantiques.

Nom échantillon	Epaisseur puits	Vitesse de croissance x_{In} = 22%	Energie de PL à 10K	Energie calculée à 10K (sans ségrégation)	ΔE (E_{PL}-$E_{calculée}$)
N691A (carré noir)	2,73 nm (~11 MC)	0,055 MC/s	2,669 eV	2,262 eV	407 meV
N691C (triangle noir)	2,69 nm (~10 MC)	0,095 MC/s	2,622 eV	2,283 eV	339 meV
N691D (carré noir)	3,37 nm (~13 MC)	0,055 MC/s	2,489 eV	2.022 eV	467 meV
N692 (triangle vide)	2,69 nm (~10 MC)	0,095 MC/s	2,608 eV	2,283 eV	325 meV
N693 (carré noir)	4,04nm (~16MC)	0,055 MC/s	2,214 eV	1,778 eV	436 meV

Tableau 1 : Caractéristiques des différents puits quantiques. La concentration en In est de 22%. Les données entre parenthèses dans la première colonne correspondent à la légende de la figure 3.

Le tableau 1 donne les caractéristiques des puits quantiques $In_{0,22}Ga_{0,78}N/GaN$ ainsi que la comparaison entre le calcul de l'énergie de transition et celle déterminée par l'expérience. L'énergie du niveau fondamental du puits a été calculée en tenant simplement compte du champ électrique (valeurs correspondants à la courbe bleue). Les énergies de transition expérimentales sont systématiquement beaucoup plus élevées que celles prévues théoriquement. En revanche, d'après la figure 3, si l'on tient compte des effets de ségrégation et du profil de composition du puits (deuxième interface abrupte), les points expérimentaux se positionnent sur la courbe noire. Néanmoins, il faut aussi avoir à l'esprit que d'autres facteurs peuvent influencer ces énergies comme par exemple des effets de localisation et d'écrantage du champ électrique (cf annexe2).

Notons de plus que le fait que la droite passant par les points expérimentaux soit parallèle aux autres droites montre que le champ électrique est identique à celui utilisé dans nos calculs. La figure 4 montre l'énergie de PL en fonction de l'épaisseur des puits quantiques N691A, N691D, et N693. Nous avons vu au paragraphe II.3.a.i que la pente de ce type de droites est égale à –eF. La valeur du champ électrique déterminée à partir de nos points expérimentaux est de 3,5MV/cm, ce qui correspondrait à une concentration de 21% au lieu de 22%, ce qui est en très bon accord avec nos valeurs déterminées par mesures de RHEED. De plus, cela justifie notre choix du champ électrique théorique dans nos calculs. Cela montre aussi que les écarts entre la valeur théorique, calculée par Bernardini *et al.* [3], et les valeurs expérimentales, données dans la littérature [4], du champ électrique peuvent provenir d'une mauvaise évaluation de la concentration en In, évaluation qui n'est pas aisée puisque l'In n'est pas distribué de façon homogène, et des effets de ségrégation de surface de l'In qui ne sont pas pris en compte. P. Waltereit *et al.* [5] concluent aussi que le champ électrique calculé par Bernardini *et al.* est en accord avec leurs valeurs expérimentales à condition de tenir compte des effets de ségrégation de surface de l'In.

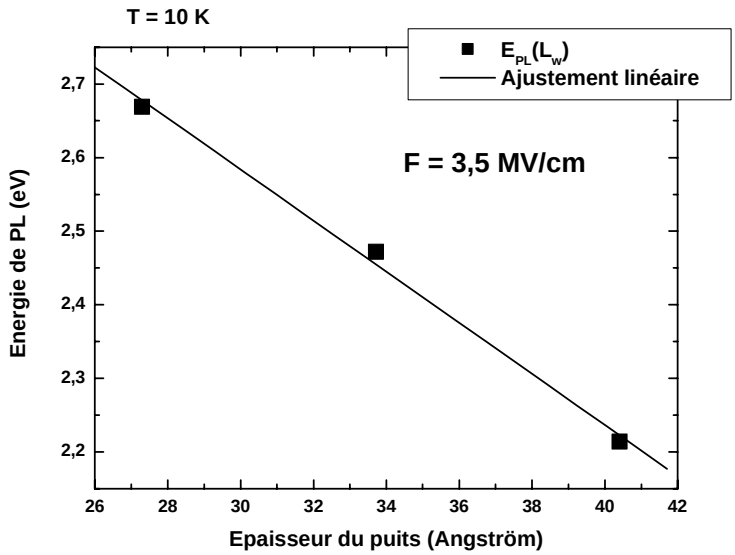


Figure 4 : Energie de PL en fonction de l'épaisseur du puits
pour les puits quantiques N691A, N691D et N693.

Sur la figure 5 ont été reportés les calculs théoriques de l'énergie de transition du puits quantique en fonction de sa largeur pour une concentration en In de 22% en tenant compte de la ségrégation et de la deuxième interface abrupte du profil de composition du puits pour différents coefficients de ségrégation R. De plus, nous y avons ajouté nos résultats expérimentaux. Les échantillons N692 et N691C (cf tableau 1) ont été épitaxiés à une vitesse

supérieure à celle des autres puits quantiques, ce qui explique qu'ils ne se retrouvent pas alignés avec les autres points.

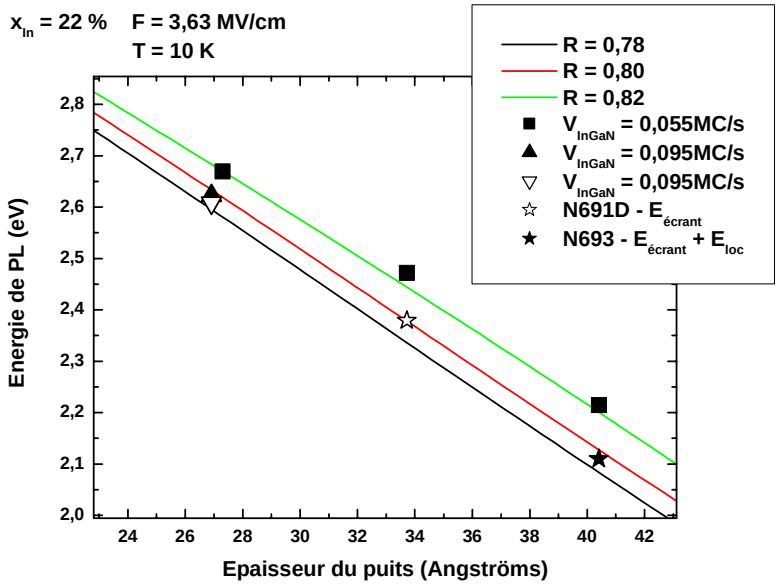


Figure 5 : Energie de transition d'un puits quantique $In_{0,22}Ga_{0,78}N/GaN$ en fonction de l'épaisseur du puits pour différents coefficients de ségrégation dans le cas d'une rampe en température à l'interface puits/barrière. Les carrés et triangles représentent les résultats expérimentaux. La correspondance entre symboles et échantillons est donnée dans le tableau 1. Nous avons tenu compte des effets d'écrantage du champ électrique et des effets de localisation pour les échantillons N691D et N693 (étoile vide et étoile noire respectivement).

Nous avons déterminé expérimentalement l'écrantage du champ électrique pour les échantillons N691D et N693 ainsi que l'énergie de localisation du N693. Nous pouvons alors réellement comparer les résultats théoriques et nos valeurs expérimentales corrigées. Ces dernières sont alors très proches de la courbe théorique avec R = 0,80. Notons que ces points corrigés restent alignés et parallèles aux courbes théoriques. Nous pouvons considérer que tous nos résultats expérimentaux se corrigeraient de la même façon en tenant compte des effets d'écrantage du champ électrique et de localisation des porteurs. Ainsi, les points correspondant aux échantillons N691C et N692 (cf tableau 1) se rapprocheraient de la courbe théorique R = 0,78. Ce coefficient de ségrégation, inférieur au précédent, peut s'expliquer par la plus grande vitesse de croissance. Cela a d'ailleurs déjà été observé dans le cas du système (Ga,In)As/GaAs [6]. Lorsque la vitesse de croissance augmente, les effets de ségrégation diminuent pour une simple raison de cinétique.

III.1.a.iii Augmentation de la force d'oscillateur

La réduction de la ségrégation est un paramètre clé pour l'augmentation de l'efficacité radiative des puits quantiques (Ga,In)N/GaN. Ainsi, de la même façon que nous avons calculé les énergies de transition associées à des profils de concentration ségrégés, nous pouvons aussi calculer la force d'oscillateur, c'est à dire le recouvrement des fonctions enveloppes de l'électron et du trou à un facteur multiplicatif près. La figure 6 montre le calcul de la force d'oscillateur en fonction de l'énergie de PL pour différents cas. Ces calculs sont associés à ceux de la figure 3. La courbe rouge représente le cas sans champ électrique pour lequel l'énergie minimum, obtenue pour une largeur de puits infinie, correspond à la bande interdite du puits $In_xGa_{1-x}N$.

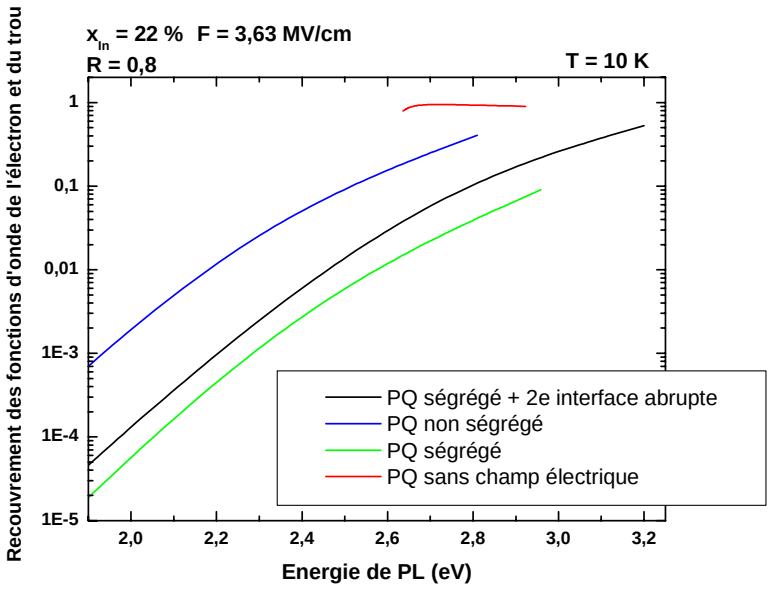


Figure 6 : Calcul du recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou en fonction de l'énergie de transition pour des largeurs de puits de 5 à 20MCs.

Comme annoncé plus haut, une diminution de la force d'oscillateur apparaît, à énergie de transition donnée, pour un profil de concentration totalement ségrégé (courbe verte) par rapport au cas non ségrégé (courbe bleue). Par contre lorsque la deuxième interface du potentiel ségrégé est abrupte (courbe noire), nous nous trouvons dans un régime intermédiaire entre le cas ségrégé et non ségrégé où la diminution de la force d'oscillateur n'est pas aussi importante que celle du profil de concentration totalement ségrégé. Le fait de conserver la deuxième interface du profil de composition de l'In abrupte permet donc, à énergie constante,

d'augmenter le recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou par rapport à un profil de composition complètement ségrégé (rapport 2,2 pour une émission dans le jaune).

Conclusion

Réaliser une rampe en température à l'interface supérieure puits/barrière permet d'obtenir une interface abrupte et d'augmenter ainsi la force d'oscillateur des puits quantiques (Ga,In)N/GaN ségrégés. Un calcul de type fonction enveloppe conjugué au modèle proposé par Muraki *et al.* [2] permet de prévoir l'énergie de transition d'un puits quantique en fonction de sa largeur et de sa concentration, ainsi que des paramètres de croissance, à la condition de tenir compte du champ électrique calculé par Bernardini *et al.* [3].

III.1.b. Effet de l'exposition de la surface à l'In avant épitaxie du puits.

Une autre possibilité pour augmenter l'efficacité radiative des puits quantiques (Ga,In)N/GaN est de rendre au profil de composition sa forme idéale, c'est à dire avec des interfaces du puits abruptes et une composition en In homogène. D'après les travaux de Kaspi *et al.* [7] dans le système (Ga,In)As/GaAs, pour une certaine couverture en In (1,4 MC pour une composition nominale en In de 22% dans leur cas), la composition dans le puits est nominale et la première interface est abrupte. C'est aussi le cas dans le système (Ga,In)P/GaAs [8]. En exposant la surface de l'échantillon à l'In (2MC) et à l'NH_3, on peut supposer que la composition de surface d'équilibre est déjà atteinte, et que si l'on dépose de l'$In_xGa_{1-x}N$, les mesures de RHEED devraient nous donner la composition de la première MC à ~35% et la concentration des MCs suivantes devrait diminuer à environ 22% comme expliqué au paragraphe II.3.a.ii du chapitre II. Il ne devrait pas y avoir de chute de la concentration en dessous de 22% puisque le réservoir d'In est tout le temps réapprovisionné (par comparaison avec les expériences du paragraphe II.3.a.ii du chapitre II). Ces concentrations doivent cette fois-ci donner directement le profil de composition réel. Puis, si on dépose du GaN après la remontée en température à 800°C, l'In restant en surface sera évaporé et la deuxième interface sera elle aussi abrupte. La composition dans le puits sera donc constante et aura la valeur nominale visée. Rappelons que dans le cas d'une rampe en température, l'épaisseur nominale est diminuée d'une MC.

La figure 7 montre les spectres de PL de deux puits quantiques, l'un épitaxié dans des conditions standard (PQstd : évaporation de l'In de surface), l'autre a préalablement été exposé à l'In et à l'NH_3 pendant 3 minutes, ce qui revient à 2MC déposées (PQ2MCIn). Les

conditions de croissance de l'$In_xGa_{1-x}N$ proprement dit et de la barrière GaN sont identiques pour les deux puits quantiques.

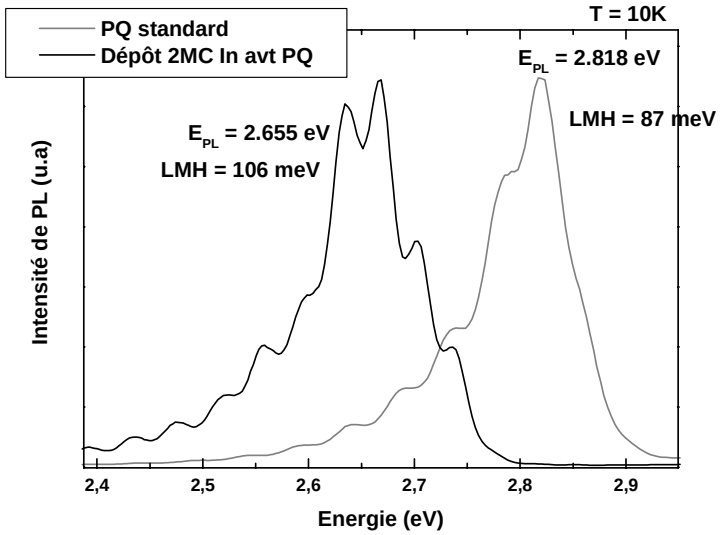


Figure 7 : Spectre de PL d'une PQ standard (bleu) et du même PQ mais avec exposition préalable à l'In.

L'énergie de PL de l'échantillon PQ2MCIn est décalée de 163meV vers les basses énergies par rapport à celle de l'échantillon PQstd. La concentration nominale de chacun des puits quantiques est de 22%, leur épaisseur nominale est de 11MC. Après un calcul de type fonction enveloppe en utilisant la valeur théorique du champ électrique (soit 3,63 MV/cm pour x_{In} = 22%) et en tenant compte des effets de ségrégation de surface de l'In comme expliqué au paragraphe précédent, nous retrouvons une énergie de transition de 2,8eV pour le PQstd. La figure 8 montre différents profils de composition du puits quantique PQ2MCIn. Si nous considérons tout d'abord le profil idéal avec une concentration en In maximum (Composition In max) comme expliqué précédemment, c'est à dire la première MC à ~35% et les autres à ~22%, nous obtenons une énergie de transition de 2,44eV. Puis, si l'on tient compte des effets de ségrégation comme expliqué au paragraphe II.3.a.ii du chapitre II, l'énergie de transition serait de 2,50eV (R = 0,8). Nous sommes encore loin de l'énergie de la transition observée.

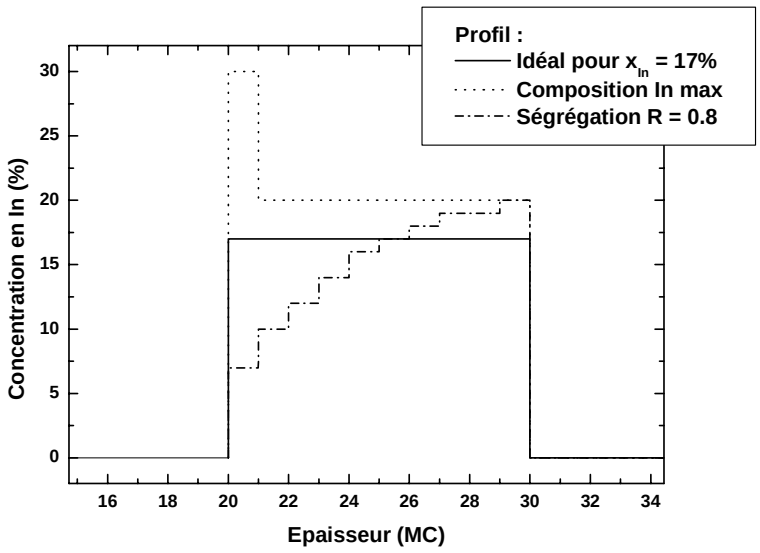


Figure 8 : Profils de composition en In possibles du PQ2MC dans le cas idéal mais pour une concentration nominale en In de 17%, dans le cas d'un profil de composition idéal mais pour une composition nominale maximum (1ère MC : ~33% puis ~20% pour les autres) et dans le cas d'un profil de composition ségrégé à partir du profil précédent.

Il est possible que la pré-déposition de l'In avant l'épitaxie du puits $In_xGa_{1-x}N$ modifie l'incorporation de l'In. Cela peut être dû à une sursaturation du front de croissance, à une diminution de l'efficacité de craquage de l'NH_3 et/ou une modification de la contrainte [9] (« pulling effect »). Ainsi, en considérant un profil de composition idéal (Idéal pour x_{In} = 17% en figure 8), il nous faut diminuer la concentration nominale du puits à 17% pour obtenir une énergie de transition proche de celle observée expérimentalement. Cette valeur n'est finalement pas très éloignée de la composition visée (22%) si l'on en juge par la sensibilité de ce paramètre aux conditions de croissance. Le point important qu'il faut souligner est le décalage de ~160meV que permet le dépôt préalable de l'In.

Nous ne pouvons malheureusement pas comparer les intensités de PL car les deux puits quantiques ont été réalisés sur le même échantillon et l'un des deux a donc dû être gravé pour obtenir le spectre de PL de l'autre. Néanmoins, J.P. Liu *et al.* [10] ont montré très récemment en EPVOM qu'une pré-déposition d'In avant la croissance d'un puits quantique (Ga,In)N/GaN dans une structure DEL décale l'énergie d'EL vers le rouge par rapport à une DEL à puits quantiques standards et augmente l'intensité d'EL à 300K d'un facteur 3,5. Ils attribuent cette augmentation aux interfaces rendues plus abruptes.

Nous pouvons effectuer le calcul de la force d'oscillateur dans le cas d'un puits quantique émettant dans le jaune, puisque c'est cette longueur d'onde qui nous intéresse pour

l'élaboration de DELs blanches monolithiques. Dans le cas standard (avec évaporation de l'In de surface), un puits quantique émettant dans le jaune a une composition en In de 22% et la largeur du puits est de 16MC. Un profil idéal et une composition nominale de 17% pour une largeur de 16MC donne un puits quantique émettant à 2,22eV, soit 30meV (7nm) en dessous du précédent, et d'une force d'oscillateur 1,5 fois supérieure à celle du cas standard. L'écart en énergie semble donc se réduire pour les puits larges, du fait de la concentration en In maximale qui augmente avec la largeur du puits dans un cas ségrégé.
En considérant qu'il est finalement possible, en diminuant par exemple la couverture en In de la surface de départ, d'obtenir un puits quantique dont le profil de composition présente des interfaces abruptes et une concentration en In homogène et de 22%, la force d'oscillateur calculée est alors augmentée d'un facteur 25 par rapport au cas standard. Il aurait fallu quelques échantillons supplémentaires pour pouvoir conclure avec certitude sur l'influence de la pré-déposition de l'In avant le puits quantique sur l'intensité de PL.

Conclusion

Exposer la surface de GaN à l'In (2MC) et à l'NH_3 avant d'épitaxier le puits quantique (Ga,In)N/GaN, et réaliser la barrière de GaN après l'évaporation de l'In de surface, permet certainement d'obtenir des interfaces plus abruptes que la procédure de croissance standard. Cela entraîne un décalage vers le rouge des énergies de PL (~160meV) par rapport à un puits quantique standard pour une épaisseur nominale de puits de 11MC. Nous n'avons pas pu comparer l'intensité de PL des puits quantiques mais J.P. Liu *et al.* [10] montrent qu'une pré-déposition d'In avant la croissance d'un puits quantique (Ga,In)N/GaN conduit à l'augmentation de l'intensité d'EL d'un facteur 3,5. Nous n'avons malheureusement pas pu réaliser suffisamment de structures afin de mener cette étude à terme. Des études plus approfondies sur le profil de composition et sur la concentration nominale sont donc à considérer pour le futur.

III.2. Insertion d'un potentiel « perturbatif » à l'intérieur d'un puits quantique $Al_{0.1}Ga_{0.9}N/Al_{0.2}Ga_{0.8}N$.

III.2.a Modèle.

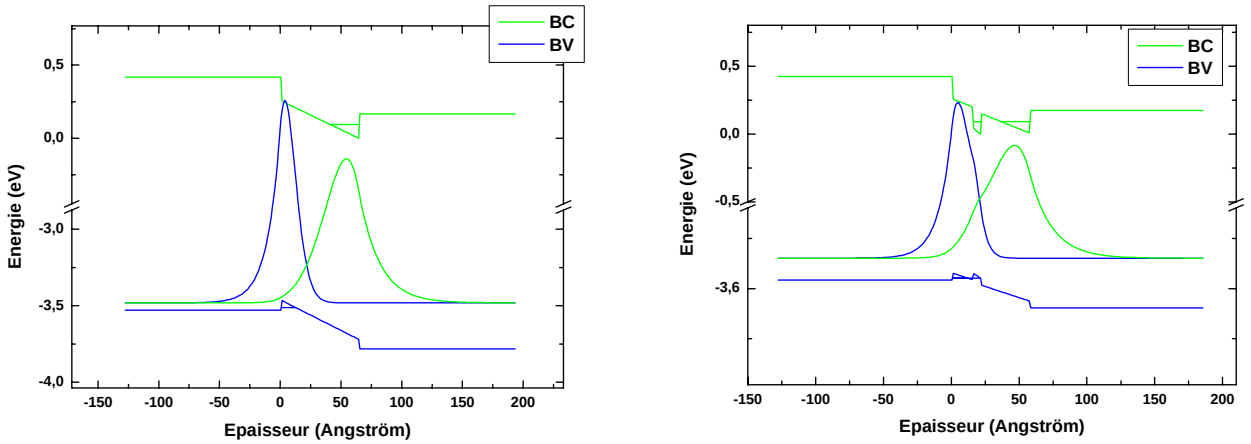
La présence du champ électrique dans les hétérostructures (Ga,In)N/GaN entraîne une séparation spatiale de l'électron et du trou; le recouvrement de leurs fonctions d'onde est d'autant plus faible que le champ électrique interne et l'épaisseur du puits quantique sont grands. Cet effet limite l'efficacité radiative des DELs nitrures. Il serait donc intéressant de trouver un moyen de réduire l'impact de ce champ électrique pour augmenter la puissance lumineuse de nos dispositifs optoélectroniques. Nous avons alors cherché différentes géométries susceptibles d'améliorer cette efficacité radiative. L'approche que nous avons suivie pour accroître la force d'oscillateur consiste à jouer sur les fonctions d'onde des porteurs en insérant un potentiel attractif très localisé. Notons que cet effet quantique peut se traiter comme une perturbation du 1er ordre [11].

Dans le cas de puits quantiques (Ga,In)N/GaN, le mieux serait d'augmenter la concentration en In pour obtenir une bonne efficacité dans le jaune (cf paragraphe II.2.a.iii du chapitre II). Or, il est très difficile d'aller au delà d'une concentration de 20% pour des couches épaisses comme nous l'avons vu au chapitre précédent. Néanmoins, nous pensons, et cela devra être vérifié expérimentalement, qu'il est possible d'insérer des couches très fines (épaisseur de l'ordre de 1 à 2MC) de concentration supérieure à 20% sur la base du nombre de liaisons In-In aux seconds plus proches voisins. En effet, de part et d'autre des 2 MC, la concentration en In étant inférieure, le rapport du nombre de liaisons In-N et Ga-N est plus faible à chaque interface. C'est pourquoi l'épaisseur maximale considérée est 2MC. Nous avons déjà observé un résultat qui appuie cette hypothèse, puisque la composition de la première mono-couche d'$In_xGa_{1-x}N$ sur GaN dépasse 35% au lieu de 20 dans le volume. D'autre part, ce type d'approche permettrait dans le cas de la croissance EJM source plasma d'insérer 1 à 2MC d'InN pur et de rester sous l'épaisseur critique. L'idée générale est alors d'obtenir un profil de potentiel conduisant à une force d'oscillateur maximum tout en minimisant l'énergie élastique globale de la structure et en contournant les écueils liés à l'incorporation limite de l'In dans l'alliage $In_xGa_{1-x}N$.

Nous avons, dans un premier temps, choisi le système $Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N$ pour nous affranchir des problèmes de ségrégation de surface de l'In et pour le contrôle plus aisé des compositions et épaisseurs. Dans ce système, les 2MC riches en In, c'est à dire le potentiel

attractif, correspondent à du GaN et la composition x en Al est considérée comme étant la composition limite en In à 20%.

La figure 9a montre le schéma de bande d'un puits quantique classique $Al_{0.1}Ga_{0.9}N/Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ de 25MC ainsi que les fonctions d'onde de l'électron (vert) et du trou (bleu). Il est bien évident sur cette figure que le champ électrique sépare spatialement les fonctions d'ondes de l'électron et du trou, diminuant de fait la force d'oscillateur (F = 400kV/cm).



a) b)

Figure 9 : a) Schéma de bande d'un puits quantique $Al_{0.1}Ga_{0.9}N/Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ de 25MC. b) Schéma de bande d'un puits quantique $Al_{0.1}Ga_{0.9}N/Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ avec l'insertion de 2 MC de GaN à l'intérieur du puits $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$.

Nous avons alors inséré une ou deux MC de GaN à l'intérieur de notre puits quantique $Al_{0.1}Ga_{0.9}N/Al_{0.2}Ga_{0.8}N$. La figure 9b donne le profil de bande d'un simple puits quantique $Al_{0.1}Ga_{0.9}N/Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ à l'intérieur duquel ont été insérées deux MCs de GaN.

Comme le montre la figure 9, cela a pour effet de ramener vers le centre du puits quantique la probabilité de présence des électrons et des trous, augmentant ainsi le recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou et donc l'efficacité radiative.

Nous avons ensuite comparé trois cas pour lesquels l'énergie de transition est identique. Le puits quantique standard (PQstd) a une épaisseur de 25MC et émet à 3,6eV. A l'intérieur des deux autres puits ont été insérées 1 ou 2MC de GaN (PQ1MC et PQ2MC respectivement). Leur épaisseur a été ajustée afin qu'ils émettent eux aussi à 3,6eV. Ces trois structures vont être comparés en terme de force d'oscillateur.

La force d'oscillateur Fo est proportionnelle au carré du recouvrement de la fonction d'onde de l'électron et du trou et est donnée par la formule suivante :

$$Fo = 2/(m_0 \hbar w_{cv}) \left| d_{cv} \right|^2$$

$$\text{où } \left| d_{cv} \right|^2 = \left| < c \left| \varepsilon.p \right| v > \right|^2 \approx \left| < u_c \left| \boldsymbol{\varepsilon}.p \right| u_v > \right|^2 I_{eh}^2$$

$$\text{avec } I_{eh}^2 = \left| \int f_e(z)\, f_h(z) dz \right|^2$$

où c et v représentent les états final et initial, $\hbar w_{cv}$, l'énergie de la transition optique entre la bande de valence et la bande de conduction, $\boldsymbol{\varepsilon}$, le vecteur unitaire dans la direction de polarisation, p, l'opérateur impulsion. u_c et u_v sont les parties périodiques des ondes de Bloch c et v associées à la bande de conduction et à la bande de valence. I_{eh}^2 est l'intégrale de recouvrement électron-trou.

Afin de calculer l'énergie de transition d'un puits quantique à potentiel « perturbatif », il faut évaluer le champ électrique dans les différentes zones du puits. A partir des équations du champ électrique du paragraphe II.2.a.i, on obtient :

$$F_{pAlGaN} = (P_{pAlGaN} - P_{bAlGaN}) / \varepsilon \text{ dans le puits } Al_{0.1}Ga_{0.9}N,$$

$$F_{pGaN} = (P_{pGaN} - P_{bAlGaN}) / \varepsilon \text{ dans le potentiel "perturbatif" GaN.}$$

où F_{pi}, est le champ dans le puits i, P_{pi}, la polarisation dans le puits i, P_{pAlGaN}, la polarisation dans le puits $Al_{0,1}Ga_{0,9}N$, P_{bAlGaN}, la polarisation dans la barrière $Al_{0,2}Ga_{0,8}N$, P_{pGaN}, la polarisation dans le puits GaN, et ε, la constante diélectrique.

D'après N. Grandjean *et al.* [12], le champ électrique dans un puits quantique $GaN/Al_{0,2}Ga_{0,8}N$ est de l'ordre de 800kV/cm. Le champ électrique d'un puits quantique $Al_{0,1}Ga_{0,9}N/Al_{0,2}Ga_{0,8}N$ est donc de l'ordre de 400kV/cm. Nous pouvons maintenant calculer les recouvrements des fonctions d'onde de l'électron et du trou de chacun des puits quantiques.

Si nous comparons le recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou dans les cas des figures 9a et 9b, le recouvrement est plus important dans le deuxième cas. D'après les calculs, la force d'oscillateur peut être augmentée suivant la position de la MC de GaN à l'intérieur du puits comme le montre la figure 10. Dans ce cas, la force d'oscillateur passe par un maximum lorsque le potentiel attractif est placé à la 6^{ième} MC après la 1ère interface. Cela peut se comprendre en considérant que, les masses effectives des trous étant plus lourdes que celles des électrons, il est plus difficile de les déplacer vers le centre du puits. Si ce potentiel attractif est composé de 2 MC de GaN, il est possible de gagner un facteur 10 sur la force

d'oscillateur pour une même énergie de transition comme le montre le tableau 2. Cette figure met en relief l'importance d'un profil de potentiel non uniforme sur l'efficacité radiative.

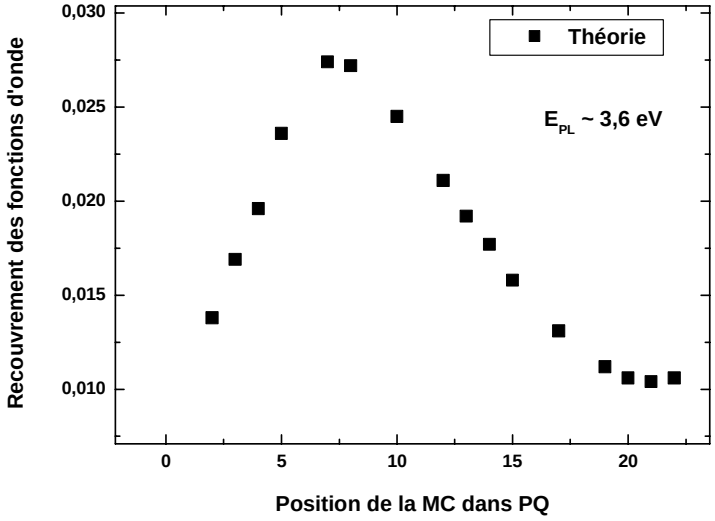


Figure 10 : Force d'oscillateur d'un puits quantique $Al_{0,1}Ga_{0,9}N/Al_{0,2}Ga_{0,8}N$ de 24MC en fonction de la position de la MC de GaN à l'intérieur du puits.

Largeur totale du PQ +Nbre de MC de GaN	Energie calculée	Fo normalisée/t au PQstd	Position MC à partir 1ère interface
25 MC + 0 MC	3.598 eV	1	--------
23 MC + 1 MC	3.600 eV	3	Après 6ème MC
20MC + 2 MC	3.603 eV	10	Après 6ème MC

Tableau 2 : Calcul de l'énergie de transition et du recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou des puits quantiques $Al_{0,1}Ga_{0,9}N/Al_{0,2}Ga_{0,8}N$ avec une insertion de 0, 1 ou 2 MC de GaN à l'intérieur du puits.

Il faut noter que les calculs ont été réalisés sans tenir compte d'éventuels effets de localisation. Dans le cas de puits quantiques $GaN/Al_{0,2}Ga_{0,8}N$, l'énergie de localisation est de l'ordre de 20-30meV et dépend des fluctuations de composition en Al de l'alliage $Al_{0,2}Ga_{0,8}N$. Dans le cas de puits quantiques $Al_{0,1}Ga_{0,9}N/Al_{0,2}Ga_{0,8}N$, l'alliage se trouvant à la fois dans le puits et dans la barrière, nous pouvons nous attendre à une plus forte localisation. Il y a donc de fortes chances pour que l'énergie de PL soit décalée par rapport à la valeur prévue de 3,6eV.

III.2.b Augmentation du rendement de PL à 10K : évaluation du rapport des forces d'oscillateur.

Trois échantillons ont donc été épitaxiés. Sur chacun a été élaboré un puits quantique $Al_{0,1}Ga_{0,9}N/Al_{0,2}Ga_{0,8}N$ avec l'insertion de 0, 1 ou 2 MC de GaN respectivement à l'intérieur du puits $Al_{0,1}Ga_{0,9}N$ (après la 6^{ième} MC du puits). L'épaisseur du puits varie entre 25 et 22MC afin de garder l'énergie de transition constante. La figure 11 montre leurs spectres de PL. Les trois pics correspondant aux puits quantiques de chacun des échantillons sont bien à l'énergie souhaitée, ce qui est plutôt surprenant si l'on tient compte des effets de localisation certainement présents dans ces puits. Nous avons sans doute surestimé le champ électrique dans le puits $Al_{0,1}Ga_{0,9}N$ et nous verrons plus loin qu'une énergie de localisation de 40meV peut être déterminé pour le PQstd. En ajustant cela à l'énergie de transition fondamentale du puits, il nous faut considérer un champ électrique de 300kV/cm (au lieu de 400kV/cm). En injectant cette nouvelle valeur du champ électrique dans nos structures, nous trouvons que la variation des épaisseurs des puits pour conserver une énergie constante est inchangée, de même que le rapport des forces d'oscillateur. Gardons à l'esprit que l'intérêt de notre étude est d'augmenter l'efficacité radiative de nos puits quantiques.

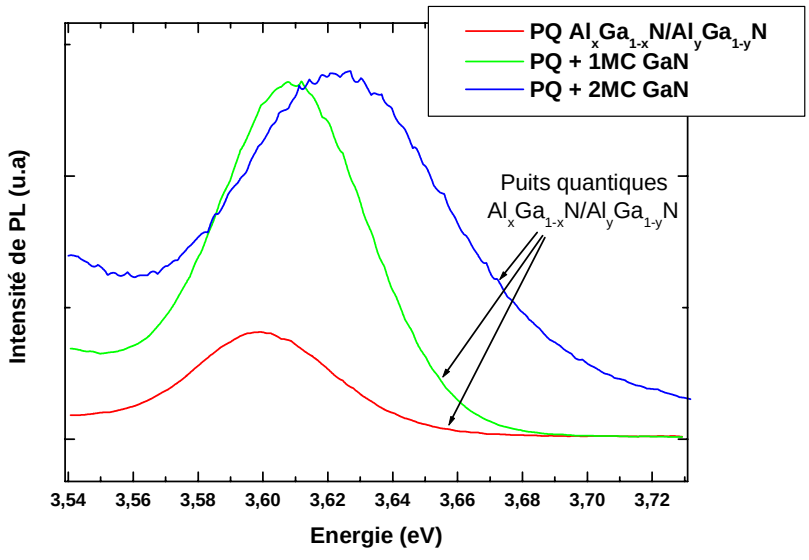


Figure 11 : Spectres de PL de GaN et des trois puits quantiques $Al_{0,1}Ga_{0,9}N/Al_{0,2}Ga_{0,8}N$ avec 0, 1 ou 2 MC de GaN insérées à la 6^{ième} MC du puits.

Pour vérifier l'augmentation de la force d'oscillateur, il nous faut tout d'abord considérer que l'intensité de PL n'est pas exactement proportionnelle à la force d'oscillateur. En effet :

$$I_{PL} = g.\eta \text{ avec } \eta = \tau_{NR} /(\tau_R + \tau_{NR}), \text{ [13]}$$

où g, est le nombre d'électrons injectés par unité de temps, τ_R, le temps de vie radiatif et τ_{NR}, le temps de vie non-radiatif.

Le temps de vie radiatif τ_R est proportionnel à l'inverse de la force d'oscillateur Fo comme suit :

$$\tau_R = [3m_0c^3/(2ne^2w^2)]/Fo = [4.5\lambda^2/n]/Fo \text{ [14]}$$

où n, est l'indice de réfraction, m_0, c, e et w ont leur signification usuelle. λ est la longueur d'onde en cm.

Le rapport des intensités de PL d'un puits quantique à potentiel perturbatif et d'un puits quantique standard est donné par :

$$I_{PLi} / I_0 = A(1/(\tau_R'/\tau_{NR}'+1))$$

où A, est une constante représentant l'inverse de l'intensité de PL du PQstd, $\tau_R' = \tau_R/\tau_{R0}$, le rapport des temps de vie radiatif d'un puits quantique à potentiel « perturbatif » et du PQstd, et $\tau_{NR}' = \tau_{NR}/\tau_{R0}$, le rapport entre le temps de vie non-radiatif d'un puits quantique à potentiel « perturbatif » et le temps de vie radiatif du PQstd.

La figure 12 donne l'intensité intégrée de PL à 10K normalisée par rapport au PQstd en fonction de la force d'oscillateur calculée normalisée par rapport au PQstd. L'ajustement des points expérimentaux tient compte de la formule précédente. Les échantillons étant épitaxiés à partir du même pseudo-substrat (2 µm de GaN épitaxié par EJM source NH_3 sur saphir), leur temps de vie non-radiatif peut être pris égal sous réserve de reprise de croissance dans des conditions strictement identiques. Le point expérimental du PQ1MC est légèrement au-dessus de sa valeur théorique, ce qui indique un temps de vie non-radiatif plus grand. La valeur expérimentale du PQ2MC atteint presque la valeur théorique. Son intensité intégrée est comme prévu bien au dessus de celles des deux autres puits quantiques puisqu'il existe un facteur 6,5 entre l'intensité intégrée du troisième échantillon et celle du premier. Le calcul donne un facteur 7 entre l'intensité de PL du PQ2MC et celle du PQstd.

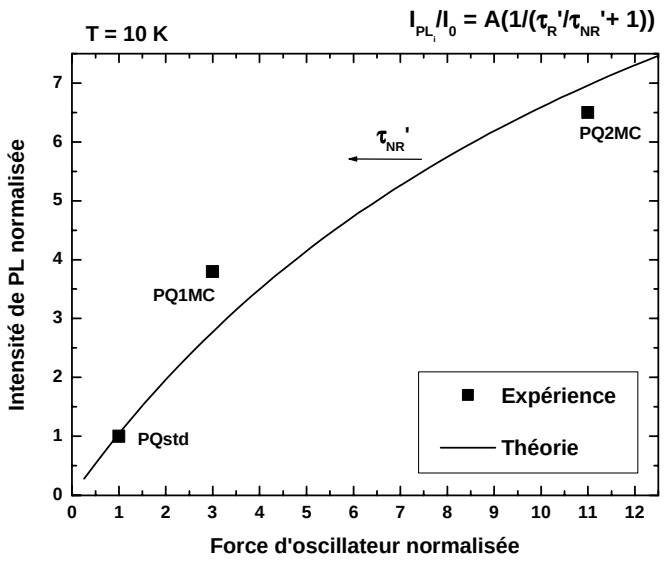


Figure 12 : Intensité intégrée de PL expérimentale normalisée, par rapport au puits quantique standard, des trois puits quantiques $Al_{0,1}Ga_{0,9}N/Al_{0,2}Ga_{0,8}N$ en fonction de la force d'oscillateur théorique normalisée (carrés noirs) ainsi que l'ajustement théorique (courbe noire).

Des expériences de photoluminescence résolue en temps (PLRT) ont ensuite été réalisées sur ces échantillons au GES (Groupe d'Etude des Semi-conducteurs) à Montpellier. Les temps de déclin obtenus sont reportés en figure 13. Rappelons que le temps de déclin est donné par :

$$1/\tau_{PL} = 1/\tau_R + 1/\tau_{NR} \quad [13]$$

avec τ_{PL}, le temps de déclin de l'intensité de photoluminescence, τ_R, le temps de vie radiatif et τ_{NR} le temps de vie non-radiatif. τ_R varie comme l'inverse de la force d'oscillateur et τ_{NR} dépend du nombre de canaux non radiatifs et de leurs efficacités. Les déclins n'étant pas exponentiels, nous déterminons le temps de déclin à partir de la durée τ_{10}, durée pour laquelle l'intensité maximale a diminué d'un facteur 10 [15].

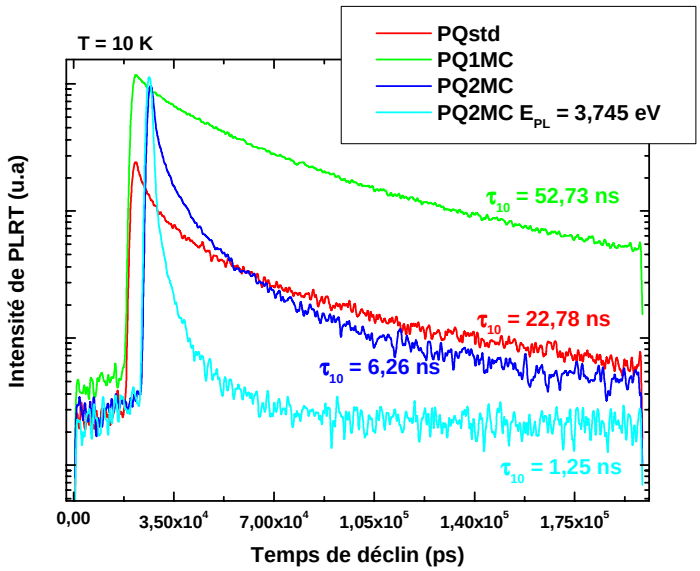


Figure 13 : Intensité de photoluminescence résolue en temps en fonction du temps de déclin.

Si le temps de vie non-radiatif est constant, le temps de déclin ne dépend que du temps de vie radiatif. Le temps de déclin doit donc diminuer du PQstd au PQ2MC. D'après la figure 13, le temps de déclin du PQ2MC (6,26 ns) est bien inférieur à celui du PQstd (22,8ns). Ce n'est pas le cas du PQ1MC (52,7 ns), son temps de déclin est supérieur. Nous verrons par la suite comment expliquer ce dernier point.

A partir de l'expression de l'intensité de PL et du temps de déclin en fonction du temps de vie radiatif et du temps de vie non radiatif, nous pouvons remonter au rapport des forces d'oscillateur entre les trois échantillons. Le rapport des intensités de PL entre celle d'un puits quantique à potentiel « perturbatif » I_i et celle du puits quantique standard I_0 donne :

$$I_i/I_0 = \tau_{NRi} /(\tau_{Ri} + \tau_{NRi}) \, . \, (\tau_{R0} + \tau_{NR0}) /\tau_{NR0},$$

En explicitant τ_{NRi} et τ_{NR0} en fonction du temps de déclin associé et τ_{Ri} en fonction de τ_{R0} tel que $\tau_{Ri} = \alpha_i\tau_{R0}$, on obtient :

$$I_i/I_0 = \tau_{PLi} /(\alpha_i\tau_{PL0}),$$

où τ_{PLi}, est le temps de déclin de la transition du puits quantique à potentiel « perturbatif » i, et τ_{PL0}, le temps de déclin de la transition du puits quantique standard.

Il est alors possible de calculer le rapport entre les forces d'oscillateur des différents puits quantiques $1/\alpha_i$. Le résultat du calcul est résumé dans le tableau 3.

Nom Puits quantique	Rapport Fo calculée	τ_{10} (ns)	Rapport Intensités	Rapport Fo expérimental ($1/\alpha_i$)
PQstd	1	22,8	1	1
PQ1MC	3	52,7	3,8	2
PQ2MC	11	6,26	6,5	22

Tableau 3 : Comparaison entre le rapport des forces d'oscillateur calculé et le rapport des forces d'oscillateur déduit de l'expérience. Le temps de déclin des trois puits quantiques et le rapport des intensités de PL sont aussi donnés.

Les valeurs de $1/\alpha_i$ (rapport des forces d'oscillateur expérimental) montrent donc bien que la force d'oscillateur augmente du puits quantique standard au puits quantique avec insertion de 2MC de GaN à l'intérieur du puits. Le facteur $1/\alpha_i$ est légèrement inférieur à celui prévu pour le PQ1MC, il est par contre bien supérieur à celui escompté pour le PQ2MC (22 au lieu de 11). Dans le cas où $1/\alpha i$ est de 22, le rapport des intensités intégrées de PL du PQ2MC et du PQstd devrait être de 10.

Nous revenons alors sur les valeurs du temps de déclin de ces trois puits quantiques. Dans le cas du PQ2MC, son temps de déclin diminue comme son temps de vie radiatif. Le fait que le rapport d'intensité ne soit pas celui attendu montre que son temps non-radiatif doit être inférieur à celui du puits quantique standard, comme le suggère d'ailleurs la figure 12. Cela peut s'expliquer par une mauvaise reprise de croissance : en effet, le diagramme de RHEED n'est pas resté 2D et nous pouvons nous attendre à un nombre de défauts plus important.

Dans le cas du PQ1MC, la force d'oscillateur est bien de l'ordre de celle calculée comme nous venons de l'expliquer (facteur 3 d'après la théorie, facteur 2 déduit de l'expérience). Par conséquent, le fait que le temps de déclin soit supérieur à celui du PQstd ne peut signifier qu'une chose : le temps de vie non-radiatif de ce puits quantique est plus grand que celui du PQstd. N'ayant introduit aucune procédure de croissance particulière en vue de diminuer le nombre de canaux non-radiatifs, il nous faut invoquer la présence de centres de localisation. En effet, si les excitons sont liés sur ces centres localisants, ils restent plus longtemps dans le puits sans « voir » les canaux non radiatifs. Leur temps de vie non-radiatif est alors allongé.

Notons que le PQ2MC présente deux transitions comme le montre la figure 13. Des expériences de PL en fonction de la position du faisceau laser à la surface de l'échantillon montre qu'en effet, la transition du PQ2MC peut se décaler légèrement vers les hautes énergies, et ce décalage est accompagnée d'une deuxième transition dont l'énergie de PL est

de 3,745eV. L'intensité de cette deuxième transition augmente aussi en fonction de la position du faisceau laser sur l'échantillon et le rapport d'intensité entre les deux transitions peut aller jusqu'à 1. Dans ce cas, la transition associée au PQ2MC est de 3,655 eV. Une tentative d'explication de la présence de cette deuxième transition est donnée en annexe 3.

Conclusion

L'intensité de PL augmente bien avec l'introduction d'un potentiel perturbatif à l'intérieur du puits quantique. Le rapport entre l'intensité de PL du PQ2MC et celle du PQstd est proche de celui calculé, mais nous avons montré que la force d'oscillateur de ce puits quantique est en réalité bien plus grande que celle prédite par la théorie (augmentation d'un facteur 22 au lieu de 10). Une redistribution plus complexe du champ électrique pourrait être invoquée pour expliquer cela. Toutefois, le rapport d'intensité de PL n'est pas aussi élevé que ce qu'il devrait être en considérant cette force d'oscillateur (facteur 6,5 au lieu d'un facteur 10). Il est possible que cela provienne de processus non-radiatifs supplémentaires introduit lors d'une mauvaise reprise de croissance.

III.2.c Augmentation de l'intensité de PL à 300K.

III.2.c.i Rapport des intensités de PL à 300K

Nous considérons maintenant l'intensité de PL à haute température (300K), car, pour de plus faibles températures, des processus compliqués dû à un régime transitoire apparaissent.
En comparant l'intensité de PL de ces trois échantillons à 300 K, nous nous apercevons que le facteur entre l'intensité de PL du PQ2MC et celui du PQstd n'est plus de 6 mais de 16. La figure 14 donne l'intensité intégrée de PL normalisée par rapport à celle du PQstd à 10K des trois puits quantiques $Al_{0,1}Ga_{0,9}N/Al_{0,2}Ga_{0,8}N$, en fonction de la force d'oscillateur calculée normalisée par rapport à celle du PQstd (carrés noirs) ainsi que l'ajustement théorique (courbe noire) à 300K. L'ajustement est réalisé pour un temps de vie non-radiatif moyen. A 300K, on peut supposer que les excitons sont délocalisés et que le temps de vie non-radiatif ne dépend alors plus de la localisation des porteurs. Il doit donc diminuer par rapport à sa valeur à 10K mais être constant d'un échantillon à l'autre si nous sommes toujours dans l'hypothèse d'un même nombre de défauts dans les trois puits quantiques. Cependant, d'après la figure 15, le PQ1MC et le PQ2MC semblent avoir des temps de vie non-radiatifs supérieurs à celui du

puits quantique standard, montrant ainsi que les excitons de ces deux puits quantiques à potentiel « perturbatif » ne sont pas encore libres à 300K. Le PQ1MC a le temps de vie non-radiatif le plus grand. Cela concorde bien avec notre hypothèse d'une plus forte localisation dans cet échantillon.

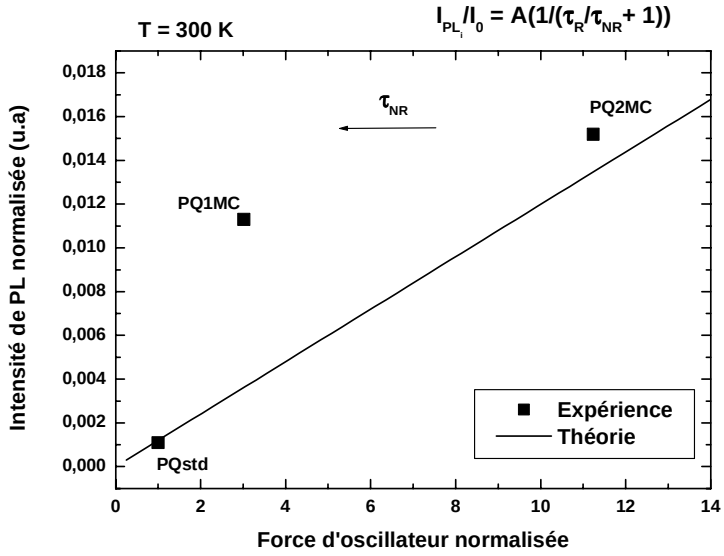


Figure 14 : Intensité intégrée de PL normalisée, par rapport à celle du PQstd à 10K, des trois puits quantiques $Al_{0,1}Ga_{0,9}N/Al_{0,2}Ga_{0,8}N$ (carrés noirs) en fonction de la force d'oscillateur théorique normalisée ainsi que l'ajustement théorique (courbe noire) à 300 K.

III.2.c.ii Effet de localisation

Pour mettre en évidence les effets de localisation, nous avons réalisés des expériences de PL en fonction de la température pour les trois échantillons. Elles sont reportées en figure 15. Les points ne suivent pas exactement une variation en S (les points du PQ2MC légèrement) comme c'est le cas dans les puits quantiques (Ga,In)N/GaN, par exemple, où la localisation est forte.

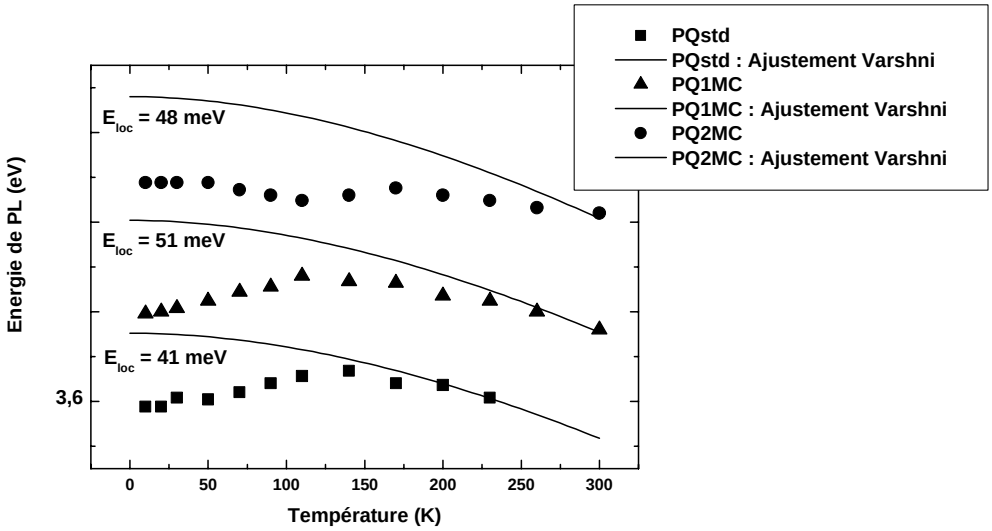


Figure 15 : Energie de PL des trois échantillons en fonction de la température.
Les courbes représentent l'ajustement des points expérimentaux en utilisant la formule de Varshni à partir du point à 300 K et des coefficients de GaN.
Les spectres ont été décalés verticalement pour plus de clarté.

Pour ajuster les points expérimentaux avec la formule de Varshni [16], nous nous sommes basés sur les données à haute température (en supposant que la majeure partie des excitons était libre à 300K) et sur les coefficients utilisés couramment pour l'ajustement de la variation du gap de GaN avec la température, en considérant que ceux de l'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$ ne doivent pas être trop différents. L'ajustement de la formule de Varshni (courbes noire, rouge et verte) à partir du point à 300K permet d'obtenir une valeur d'énergie de localisation. L'énergie de localisation obtenue pour le PQ1MC et le PQ2MC (~50meV) est supérieure à celle du PQstd (~40meV). Néanmoins, comme nous l'avons dit d'après la figure 14 et d'après la forme des courbes des énergies de PL en fonction de la température $E_{PL}(T)$ des PQ1MC et PQ2MC, il semble que leurs excitons soient en partie liés à 300K, ainsi la valeur de l'énergie de localisation de ces deux puits quantiques doit probablement être supérieure à 50meV. Nous allons voir que d'autres critères permettent de conclure dans le même sens.

La figure 16 montre l'intensité intégrée de PL de chacun des puits quantiques en fonction de la température. Notons que le plateau d'intensité entre 110 et 180K du PQstd peut être causé par la brusque chute d'intensité de PL de la barrière $Al_{0,2}Ga_{0,8}N$, les excitons migrant alors vers le puits pour se recombiner. Les courbes du PQ1MC et du PQ2MC se comportent à peu près de la même façon. La pente de ces deux courbes est plus faible que celle du PQstd, signe

d'un meilleur rapport entre les intensités intégrées de PL à 10 K et à 300 K. Ce rapport est de 130 pour le PQ2MC, 100 pour le PQ1MC, et 1050 pour le PQstd.

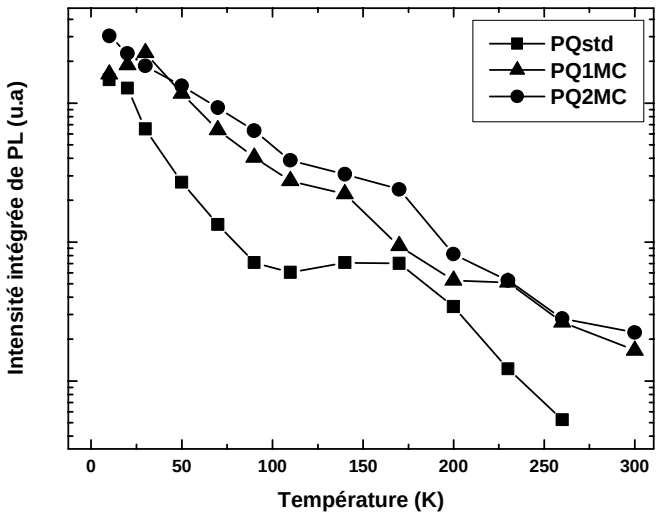


Figure 16 : Intensité intégrée de PL des trois échantillons en fonction de la température.

A 10 K, le rapport entre les intensités intégrées de PL des trois échantillons est à peu près celui attendu comme expliqué plus haut. Par contre à 300 K, l'écart se creuse entre les intensités intégrées de PL du PQstd et des deux autres puits quantiques, alors que l'écart diminue entre les intensités intégrées de PL du PQ1MC et du PQ2MC. Nous pouvons en conclure que la localisation est bien plus forte dans les PQ1MC et PQ2MC. Le rapport des intensités intégrées de PL entre le PQ2MC et le PQstd passe de 6 à 10 K à 16 à 300 K. C'est un résultat intéressant pour notre recherche de l'augmentation de l'efficacité radiative. Ce résultat est en fait la combinaison à la fois d'une force d'oscillateur plus grande et d'effets de localisation plus importants. Notons de plus qu'il est possible que ce rapport eut été supérieur dans le cas où la reprise de croissance du puits quantique avec insertion de 2MC de GaN à l'intérieur du puits se fut passée parfaitement.

Conclusion

Nous pouvons donc conclure que l'introduction de 2 MCs de GaN à l'intérieur d'un puits quantique $Al_{0,1}Ga_{0,9}N/Al_{0,2}Ga_{0,8}N$ permet d'accroître son efficacité radiative tout en gardant la même énergie. Il semblerait que la mauvaise reprise de croissance du PQ2MC ait altéré la qualité du puits quantique. Le nombre de canaux non-radiatifs est donc supérieur aux deux autres puits quantiques, ce qui masque en partie l'augmentation de la force d'oscillateur.

D'autre part, il semble aussi que les puits quantiques à potentiel perturbatif montrent une localisation bien plus forte que le cas standard, améliorant le rapport 10K/300K de l'intensité intégrée de PL. Nous n'avions pas tenu compte d'effets de localisation éventuels mais ils sont les bienvenus car l'intensité intégrée de PL est augmentée par rapport au cas standard et ce dans des proportions supérieures à nos attentes (facteur 16 au lieu d'un facteur 10). Le facteur entre l'intensité de PL du PQ2MC et du PQstd passe de 6 à 10K à 16 à 300K. C'est bien cela qui nous intéresse dans le cas de l'élaboration de DELs blanches.
Ce concept étant démontré, nous pouvons l'appliquer au système (Ga,In)N/GaN. Nous pouvons tenter d'introduire une ou deux MC d'$In_xGa_{1-x}N$ à plus forte concentration d'In à l'intérieur de nos puits quantiques (Ga,In)N/GaN afin de vérifier s'il est possible, par cette méthode, d'obtenir un rendement radiatif supérieur dans nos puits quantiques.

III.3. Application aux puits quantiques (Ga,In)N/GaN.

Nous avons vu plus haut qu'il est possible d'accroître l'efficacité radiative des puits quantiques en insérant un potentiel « perturbatif » à l'intérieur du puits. Nous avons alors réalisé des calculs dans le cas de puits quantiques émettant dans le jaune. Les structures correspondantes n'ont pas encore pu être correctement épitaxiées comme nous le verrons à la fin de ce chapitre, mais les calculs laissent à penser que ce serait un bon moyen d'augmenter l'efficacité radiative.

III.3.a Calcul dans le cas des puits quantiques (Ga,In)N/GaN : vers le jaune.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la concentration limite en In pour le ternaire $In_xGa_{1-x}N$ est de l'ordre de 20-25%, il nous faut donc trouver un compromis entre la concentration en In et l'épaisseur du puits pour émettre dans le jaune. Le paragraphe II.3.c du chapitre II nous indiquait que pour émettre dans le jaune à température ambiante, il fallait un puits quantique de (Ga,In)N/GaN avec une concentration d'indium de 22% et une épaisseur de puits de 16 MC en tenant compte des effets de ségrégation de surface de l'In. Pour simplifier le calcul et pour pouvoir donner une tendance, nous avons ici mis de côté les effets de ségrégation. Dans ce cas, le puits quantique standard a une concentration en In de 20% et une épaisseur de 39 Å (15 MC). La force d'oscillateur d'un tel puits quantique est 100 fois

inférieure à celle d'un puits quantique émettant dans le bleu de même concentration en indium et d'épaisseur 20 Å (8MC). Nous avons donc calculé la force d'oscillateur du puits quantique émettant dans le jaune en insérant 2 MC d'$In_xGa_{1-x}N$ à plus forte composition en indium. Nous avons choisi 30% sur la base de considérations liées au nombre de liaisons In-N dans le volume (cf paragraphe II.3.a.ii du chapitre II).

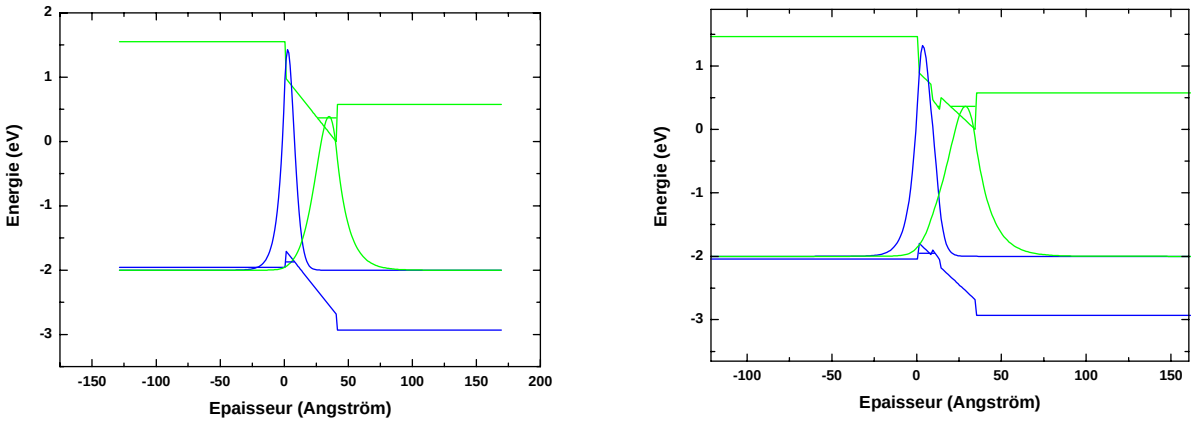


Figure 17 : Schéma de bande d'un puits quantique $In_{0.2}Ga_{0.8}N/GaN$ standard à gauche. A droite, schéma de bande d'un puits quantique $In_{0.2}Ga_{0.8}N/GaN$ avec insertion de 2MC d'$In_{0.3}Ga_{0.7}N$.

La figure 17 montre le schéma de bande d'un puits quantique (Ga,In)N/GaN standard (à gauche) et celui du même puits quantique (Ga,In)N/GaN mais avec l'insertion de 2 MC d'$In_xGa_{1-x}N$ à 30% d'In (à droite). Les épaisseurs ont été ajustées pour obtenir la même énergie de transition, 2,22 eV (558nm à10K soit 570nm à 300K). Nous pouvons voir que le recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou est plus important dans le cas de l'insertion de 2MCs.

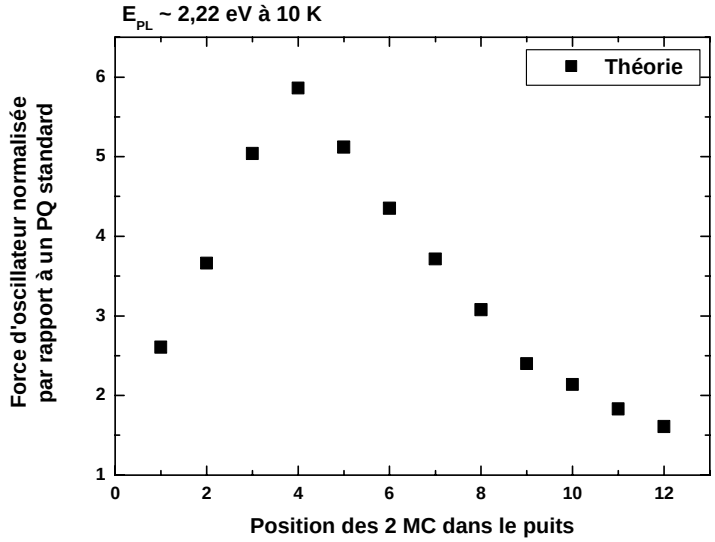


Figure 18 : Force d'oscillateur normalisée par rapport au puits quantique standard d'un puits quantique $In_{0,2}Ga_{0,8}N/GaN$ d'épaisseur 12MC en fonction de la position de 2MCs d' $In_{0,3}Ga_{0,7}N$ dans le puits.

La figure 18 donne la force d'oscillateur normalisée par rapport au puits quantique standard en fonction de la position des 2MC d'$In_{0,3}Ga_{0,7}N$ dans le puits. Comme évoqué précédemment, l'incorporation de l'In est limitée à 25%. Nous considérons néanmoins que pour seulement 2MC nous pouvons atteindre les 30% sans pour autant dégrader le matériau. En effet, de part et d'autre des 2MC, la concentration en In est de 20 %, et le nombre de liaisons In-N dans le plan est plus faible à chaque interface. Ce point nous limite à une épaisseur de 2MC afin de ne jamais avoir une composition de 30% dans le volume (ce serait le cas pour 3MCs par exemple). Finalement, nous pouvons considérer une composition moyenne de 25% sur 4MCs, soit la limite de composition pour une bonne qualité optoélectronique. Notons aussi que l'insertion de seulement 2MCs d'$In_{0,3}Ga_{0,7}N$ limite l'énergie élastique accumulée dans le puits quantique, ce qui ne serait pas le cas avec un puits contenant uniquement de l'$In_xGa_{1-x}N$ à 25% et émettant à la même longueur d'onde. L'épaisseur du puits a été corrigée de façon à obtenir la même énergie que le puits quantique standard, c'est à dire 2,22 eV à 10K, soit ~2,16 eV à température ambiante (jaune). Nous obtenons pratiquement un facteur 6 entre la force d'oscillateur du puits quantique standard et celle du puits quantique avec 2MC d'$In_{0,3}Ga_{0,7}N$ lorsque le potentiel perturbatif est placé à la $4^{ième}$ MC du puits quantique. Nous n'aurions plus alors qu'un facteur 18 entre la force d'oscillateur d'un puits quantique bleu et celle d'un puits quantique jaune. Pour montrer quelle pourrait être l'augmentation de la force d'oscillateur si nous pouvions épitaxier de

l'$In_xGa_{1-x}N$ à bien plus forte concentration, voire carrément de l'InN (possible en EJM source plasma [17]), nous avons réalisé le même type de calcul que précédemment en insérant cette fois-ci 1 MC d'InN dans le puits. Nous nous sommes restreints à 1 MC pour rester dans les conditions où la croissance d'InN reste pseudomorphique (h_c = 2 MCs). N'oublions pas que la différence de paramètres de maille entre GaN et InN est de 10.9%, d'où la difficulté d'épitaxier de l'InN.

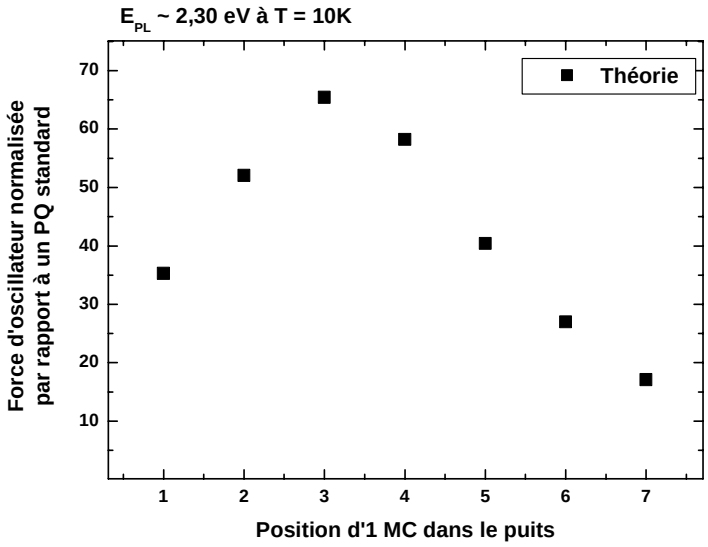


Figure 19 : Force d'oscillateur normalisée par rapport au puits quantique standard d'un puits quantique $In_{0.2}Ga_{0.8}N$/GaN en fonction de la position de 1 MC d' InN dans le puits.

La figure 19 illustre le calcul en montrant la force d'oscillateur normalisée par rapport au puits quantique $In_{0,2}Ga_{0,8}N$/GaN en fonction de la position de la MC d'InN dans le puits. L'épaisseur du puits quantique a aussi été ajustée pour donner la même énergie de transition, i.e. 2,22 eV. Lorsque le potentiel perturbatif est inséré à la 3^{ième} MC dans le puits, le facteur entre la force d'oscillateur du puits quantique avec 1 MC d'InN et celle du puits quantique standard est d'à peu près 66. Il n'y aurait donc plus qu'un facteur 1,5 entre la force d'oscillateur d'un puits quantique bleu et celle d'un puits quantique jaune. Cela permet d'imaginer des DELs blanches presque aussi puissantes que les DELs bleues actuelles !

III.3.b Application

Dans le but de valider nos résultats théoriques, nous avons tenté d'épitaxier deux puits quantiques (Ga,In)N/GaN émettant dans le jaune à 300K dont l'un présente un potentiel

« perturbatif » à la 4ième MC du puits. Le premier puits quantique a été élaboré de façon standard avec une rampe en température à la deuxième interface du puits. Sa concentration en In est de 18% et son épaisseur nominale de 16 MC. Son spectre de PL est donné sur la figure 21 (courbe verte).

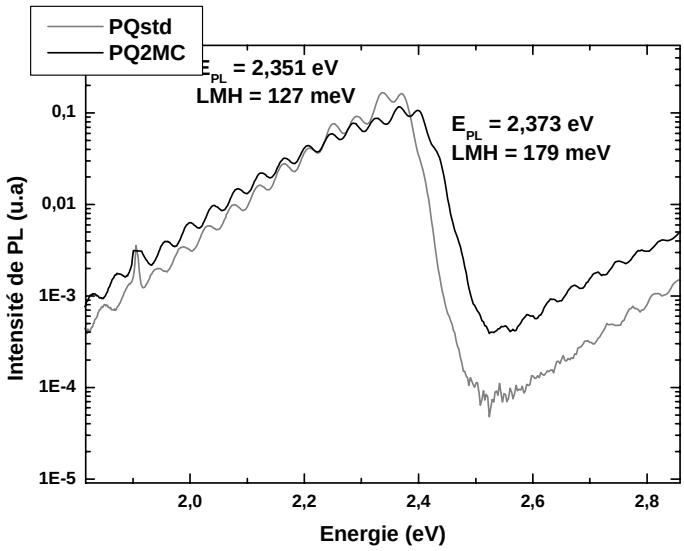


Figure 20 : Spectre de PL à 10K de puits quantiques $In_{0.18}Ga_{0.82}N/GaN$ standard (vert : PQstd) ou avec insertion de 2MC d'$In_xGa_{1-x}N$ à plus forte composition dans le puits (bleu : PQ2MC).

A la 4ième MC du deuxième puits quantique se trouvent normalement 2MC d'$In_xGa_{1-x}N$ à plus forte composition (~ 30-35%). Ces 2MCs représentent le potentiel « perturbatif ». L'épaisseur nominale du puits est alors de 14MC. Cette épaisseur est calculée de façon à obtenir la même énergie de transition que le puits quantique standard. Le spectre de PL de cette structure est aussi reporté sur la figure 20 (bleu). La différence d'énergie de PL n'est que de 22 meV, faible variation comme attendue, mais leurs intensités de PL sont sensiblement identiques alors que nous attendions un facteur 6 sur la force d'oscillateur.

En réalité, pour la croissance du potentiel « perturbatif » du deuxième puits quantique, n'ayant qu'une seule cellule de Ga pour l'$In_xGa_{1-x}N$ et qu'une seule cellule d'In, il nous a fallu effectuer une rampe en température sur la cellule de Ga afin de diminuer son flux et accroître ainsi la composition en In. Cela nous a permis de plus d'éviter les arrêts de croissance. Mais la rampe en température s'effectuant lentement, cette opération est revenue à former 4MCs à plus forte composition et de profil triangulaire comme le montre la figure 21.

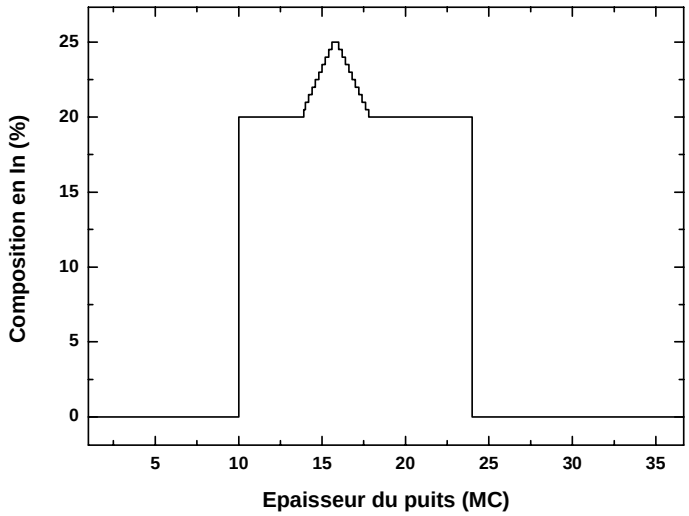


Figure 21 : Profil de composition en In du puits quantique avec potentiel « perturbatif » de largeur 4MCs.

Ce profil triangulaire permet de diminuer l'énergie de transition, comme le ferait un potentiel « perturbatif » de forme carré, mais augmente seulement légèrement la force d'oscillateur. Bien sûr, le contrôle de la rampe en température de la cellule Ga n'étant pas optimal, il est difficile de connaître réellement le schéma de bande de la structure réalisée. Néanmoins, il est possible qu'il s'agisse bien d'une structure à potentiel « perturbatif » car, bien que l'épaisseur nominale soit inférieure, l'énergie de transition est peu différente. Un puits quantique standard de 14 MC aurait une énergie de PL de 2,406 eV, soit 55 meV de plus que le cas standard d'épaisseur 16MC, contre 22 meV dans notre cas. Notons qu'une concentration en In supérieure à 18% permet aussi de retrouver l'énergie de PL de ce puits tout en considérant un profil standard. L'intensité de PL n'est, par contre, pas améliorée, elle reste quasiment identique. Cela peut s'expliquer par le mauvais contrôle de la structure. En effet, nous avons vu plus haut que la position dans le puits de la ou des MC était capitale pour augmenter la force d'oscillateur. Si la position des 4MCs se trouve en bas de la courbe en cloche de la figure 18, il n'y a pas de raison pour que l'intensité de PL augmente. De plus, avec le type de profil de potentiel « perturbatif » illustré en figure 21, la force d'oscillateur ne devrait augmenter que d'un facteur 1,3. Ainsi théoriquement, l'intensité ne devrait pas bouger entre ces deux puits quantiques. C'est bien ce que nous observons.

Il faudra dans le futur à nouveau tenter d'épitaxier ce type de puits quantique pour vérifier l'exactitude de nos calculs, mais cette fois-ci en prenant soin d'élaborer un potentiel « perturbatif » de profil carré et surtout moins étendu.

Conclusion

Dans ce paragraphe, nous avons vu, par le calcul, qu'il était possible d'augmenter l'efficacité radiative des puits quantiques (Ga,In)N/GaN en insérant un potentiel perturbatif à une place bien précise dans le puits, qui dépend de la concentration de l'alliage et de l'épaisseur du puits quantique. L'augmentation de la force d'oscillateur dans les puits quantiques (Ga,In)N/GaN est importante pour l'élaboration de DELs blanches monolithiques. Nous avons pu effectuer les calculs relatifs à la force d'oscillateur et essayer d'épitaxier de telles structures. Il apparaît que la mise en œuvre dans le cas des puits quantiques (Ga,In)N/GaN est difficile en raison de difficultés techniques et de l'exigence de ces structures (position, épaisseur, concentration), mais certainement pas insurmontable.

III.4. Conclusion

L'augmentation de l'efficacité radiative des puits quantiques nitrures peut se faire par l'ingénierie quantique de bande en améliorant le recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou. Une première possibilité consiste à réaliser une rampe en température à la deuxième interface d'un puits quantique (Ga,In)N/GaN. L'In de surface est ré-évaporé et l'épaisseur nominale est diminuée d'une MC. Une possibilité supplémentaire est d'insérer, à l'intérieur du puits quantique 1 ou 2 MC d'un matériau à énergie de bande interdite inférieure à celle du matériau constituant le puits. L'application de cette méthode doit théoriquement permettre d'augmenter la force d'oscillateur d'au moins un facteur 6 dans le cas des puits quantiques (Ga,In)N/GaN émettant dans le jaune. En tenant compte de la puissance d'une DEL émettant dans le jaune obtenue par Nichia [18], le rendement de la DEL blanche monolithique serait de 21lm/W au lieu de 16,5lm/W. En insérant 1MC d'InN au milieu du puits, il augmenterait jusqu'à 40lm/W.

Le passage à l'expérience dans le cas de puits quantiques (Ga,In)N/GaN s'est avéré problématique en raison de l'absence d'un réacteur de croissance adapté à ces besoins très spécifiques.

Références du chapitre III

[1] J.M. Gerard, et G. Le Roux, Appl. Phys. Lett., 62, 3452, (1993).
[2] K. Muraki, S. Fukatsu, Y. Shiraki, and R. Ito, Appl. Phys. Lett. 61, 557, (1992).
[3] F. Bernardini, V. Fiorentini, et D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, 56, R10024, (1997).
[4] P. Lefebvre, A. Morel, M. Gallart, T. Taliercio, J. Allègre, B. Gil, H. Mathieu, B. Damilano, N. Grandjean, et J. Massies, Appl. Phys. Lett., 78, 1252, (2001).
[5] P. Waltereit, O. Brandt, K. H. Ploog, M.A. Tagliente, et L. Tapfer, Phys. Rev. B, 66, 165322, (2002).
[6] N. Grandjean, J. Massies, et M. Leroux, Phys. Rev. B, 53, 998, (1996).
[7] R. Kaspi, et K.R. Evans, Appl. Phys. Lett., 67, 819, (1995).
[8] M. Mesrine, J. Massies, C. Deparis, N. Grandjean, et E. Vanelle, Appl. Phys. Lett., 68, 3579, (1999).
[9] S. Pereira, M.R. Correia, E. Pereira, K.P. O'Donnell, C. Trager-Cowan, et F. Sweeney, Phys. Rev. B, 64, 205311, (2001).
[10] J.P. Liu, R.Q. Jin, J.J. Zhu, J.C. Zhang, J.F. Wang, M. Wu, J. Chen, Y.T. Wang, et H. Yang, J. Cryst. Growth, 264, 53, (2004).
[11] J.Y. Marzin and JM. Gérard, Phys. Rev. Lett., 62, 2172, (1989)
[12] N. Grandjean, B. Damilano, S. Dalmasso, M.Leroux, M. Laügt, et J. Massies, J. Appl. Phys., 86, 3714, (1999).
[13] III-nitride semiconductors optical properties I, M.O. Manaresh and H.X. Jiang, Taylor and Francis books, (2002).
[14] C.H. Henry, et K. Nassau, Phys. Rev. B, 1, 1628, (1970).
[15] A. Morel, Thèse de doctorat de l'université de Montpellier II, (2002).
[16] Y.P. Varshni, Physica (Utrecht), 34, 149, (1967).
[17] Y. Nanishi, T. Saito, Y. Yamaguchi, M. Hori, F. Matsuda, T. Araki, A. Suzuki, et T. Miyajima, phys. stat. sol. (a), 200,202, (2003).
[18] T. Mukai, S. Nagahama, T. Yanamato, et M. Sano, phys. stat. sol. (a), 192, 261, (2002).

Chapitre IV

Etude du GaN de type p à travers les caractéristiques de jonctions p-n.

Introduction

Le dopage de GaN de type p a longtemps été un problème car les premières couches de GaN dopé Mg réalisées en épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM) étaient résistives en raison de la passivation de l'accepteur Mg par l'hydrogène. Il a fallu attendre près de 20ans pour voir la première jonction p-n, suite à la découverte de l'activation du Mg sous faisceau d'électrons en 1989 [1].

Même si aujourd'hui le dopage p de GaN n'est plus un obstacle majeur à la réalisation de dispositifs optoélectroniques, il n'en reste pas moins vrai que les couches de GaN dopées Mg constituent encore un point critique à cause de leur forte résistivité. Les principales causes sont la très grande profondeur de l'accepteur Mg et la dégradation de la qualité structurale des couches épitaxiées de GaN de type p.

Les diodes électroluminescentes (DELs) bleues et blanches présentes sur le marché sont quasiment toutes réalisées à partir de jonctions p-n à base de puits quantiques (Ga,In)N/GaN et épitaxiées par EPVOM. La puissance de ces DELs atteint facilement plusieurs dizaines de mW alors que le même type de DELs réalisées en épitaxie par jets moléculaires (EJM) n'atteignaient pas le mW au début de cette thèse. Pour tenter de comprendre cette différence, nous nous sommes intéressés à la croissance du GaN de type p. Pour cela, et afin de nous rendre compte de l'influence du dopage Mg sur les caractéristiques de nos DELs, nous avons épitaxié une série d'échantillons en EJM source ammoniac sur pseudo-substrat EPVOM. Ces échantillons sont des jonctions p-n sans puits quantique, c'est à dire des homojonctions pour lesquelles nous avons fait varier les conditions de croissance du GaN de type p. Ces jonctions p-n ont ensuite été caractérisées suivant différentes méthodes : photoluminescence (PL), électroluminescence (EL), caractéristiques courant-tension (I(V)), SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), effet Hall.

IV.1. Problématique

Les DELs nitrures à multi-puits quantiques (Ga,In)N/GaN épitaxiées en EPVOM ont en général une puissance supérieure à une dizaine de mW (22mW avec λ = 400nm et ~19mW avec λ = 460nm à 20mA[2]) contre quelques centaines de µW pour celles épitaxiées en EJM source ammoniac ou plasma (0,3mW avec λ = 430nm [3], 0,87mW avec λ = 480nm [4] à 20mA). Des résultats très récents indiquent cependant qu'il est possible d'obtenir des puissances de l'ordre de 3,5mW à 20mA pour des DELs réalisées en EJM source NH_3 émettant à 405nm [5].

Pour tenter de comprendre cette différence, nous avons tout d'abord comparé l'intensité de PL de nos puits quantiques (Ga,In)N/GaN avec des puits quantiques à l'état de l'art élaborés en EPVOM (M. Kappers, Université de Cambridge - Réacteur de production). La différence d'intensité intégrée de PL à 300K n'est que d'un facteur 3,5 entre les puits quantiques EPVOM et les puits quantiques EJM, comme le montre la figure 1. De plus, S. Nakamura a comparé nos échantillons avec ceux épitaxié par Nichia et n'a mesuré qu'un facteur 2 sur l'intensité de PL.

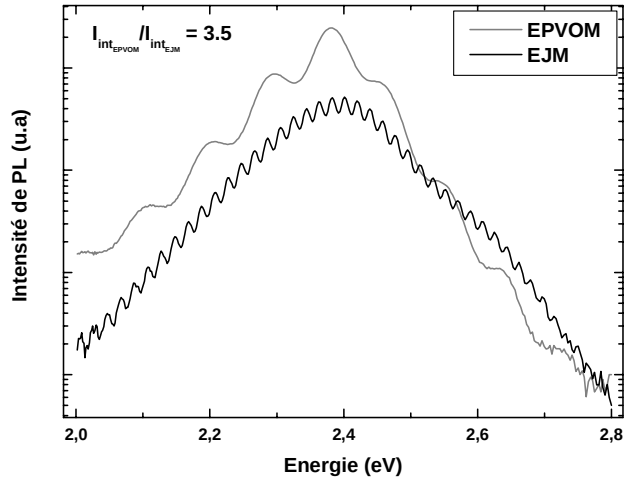


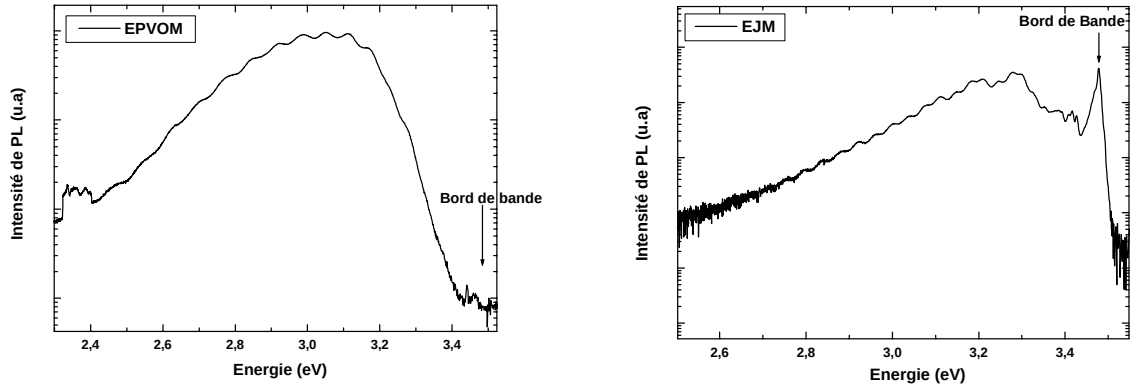
Figure 1: Spectre de PL à 300K de puits quantique (Ga,In)N/GaN épitaxiés en EPVOM et en EJM.

Cela n'explique donc pas le facteur 10 sur la puissance des DELs. Quelle peut donc être la cause d'un si grand écart ?

Plusieurs différences existent entre le GaN dopé p épitaxié par EPVOM et par EJM. Tout d'abord, les conditions de croissance sont très différentes. En EPVOM, la croissance de GaN est réalisée à plus de 1000°C avec un fort flux d'NH_3 (~2000cm^3/min) tandis qu'en EJM, la

température de croissance se situe autour de 800°C avec un flux d'NH_3 environ 20 fois plus faible (50cm^3/min). La concentration en hydrogène provenant de la décomposition de l'NH_3 est alors beaucoup plus grande en EPVOM. C'est pourquoi les couches de GaN:Mg non recuites sont isolantes en raison de la passivation hydrogène des accepteurs Mg, et nécessitent un recuit sous N_2 à 750°C, ou toute autre technique permettant de dissocier le complexe Mg-H [1][6], pour obtenir une couche conductrice [7][8]. Avant recuit le rapport entre les concentrations en Mg et H est de 1 et augmente jusqu'à un facteur 10 après recuit [8]. Van de Walle *et al.* [10] émettent l'hypothèse que l'hydrogène joue un rôle de co-dopant. Il aide alors à l'incorporation du Mg en formant les complexes Mg-H dans la maille. A la différence de l'EPVOM, des expériences de spectroscopie Raman ont montré l'absence de complexe Mg-H dans des couches de type p réalisées en EJM. En revanche, ces expériences indiquent la présence de complexes C-H [11].

Les spectres de PL présentent aussi des différences très nettes selon la technique de croissance employée. Les figures 2a et 2b montrent les spectres de PL de GaN dopé p épitaxiés en EPVOM et en EJM. En EPVOM, les transitions excitoniques du bord de bande du GaN sont peu visibles mais il existe une large bande dans le bleu caractéristique.

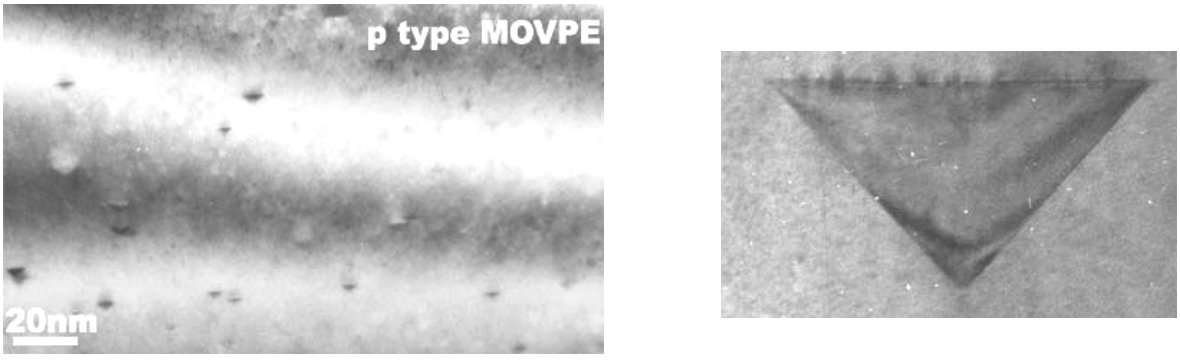


a) b)

Figure 2 : Spectre de PL à 10K de couches de GaN de type p réalisées a) en EPVOM et b) en EJM.

D'après U. Kaufmann *et al.* [12], elle serait due à des recombinaisons de type DAP (paire donneur-accepteur) où l'accepteur serait le niveau d'ionisation du Mg (peu profond) et le donneur, un niveau profond généré par la lacune d'azote. L'intensité de cette bande varie avec la concentration en atomes Mg et son énergie de transition au maximum d'intensité semble être fonction de la température du recuit [13]. En EJM, au contraire, les transitions

excitoniques du bord de bande sont bien présentes. Nous verrons plus loin que son intensité de PL varie en fonction de la concentration en atomes de Mg et que la proportion de DAP (recombinaison entre deux niveaux peu profonds, l'un de type accepteur, l'autre de type donneur) par rapport au bord de bande augmente aussi avec la concentration en atomes de Mg. De plus, la large bande bleue évoquée précédemment n'est jamais observée. Enfin, la figure 3 montre les images réalisées en microscopie électronique à transmission (MET) de GaN dopé Mg. En EPVOM, des zones pyramidales où la polarité du GaN est inversée (PIDs) apparaissent à partir d'une concentration en atomes de Mg de 1 à 5.10^{19}at/cm^3 [14]. C'est le cas aussi sur des couches massives de GaN dopé Mg réalisée par Unipress [14]. Ce n'est pas le cas en EJM, jusqu'à 2.10^{20} at/cm^3 il n'y a pas d'inversion de polarité. Au delà, la polarité s'inverse sur la totalité de la couche en croissance [15].



a) b)

Figure 3: Images MET de couches de GaN dopé Mg réalisées a) en EPVOM sur substrat de saphir (4-5nm), b) en Haute Pression Haute Température (HPHT) sur GaN bulk Unipress (50-150nm).[14]

D'après P. Vénégués *et al.* [16], ces PIDs pourraient être à l'origine de la bande bleue, ce qui expliquerait pourquoi cette dernière est absente des spectres de PL des couches dopées Mg réalisées en EJM.

D'autres types de défauts peuvent apparaître en EPVOM pour des concentrations en atomes de Mg supérieures à 10^{19}at/cm^3. Ils sont le siège d'une concentration en trous locale bien plus élevée et apparaissent autour de sites de nucléation [17].

Toutes ces différences font penser que la faible puissance des DELs EJM pourrait provenir du GaN de type p. Les mesures électriques sont pourtant peu différentes. La concentration en trous, la résistivité et la mobilité sont respectivement de l'ordre de 10^{17}/cm^3, 1 Ω.cm et 10

cm²/Vs quelle que soit la technique de croissance [18][19]. Pour essayer de comprendre ces différences et espérer améliorer la puissance de nos DELs EJM, nous avons fait varier les conditions de croissance du GaN de type p dans le cas de simples jonctions p-n. L'étude de leurs caractéristiques optiques et électriques va nous permettre de dégager les meilleures conditions de croissance du GaN:Mg.

IV.2. La jonction p-n : cas particulier des nitrures.

Dans un premier temps, nous allons faire un bref rappel sur la jonction p-n appliquée au cas particulier des nitrures. Une jonction p-n est composée d'un matériau de type n (excédent de donneurs) et d'un matériau de type p (excédent d'accepteurs). Dans le cas idéal, tous les dopants sont ionisés et le nombre d'atomes donneur N_D ou accepteur N_A est identique au nombre de porteurs (électrons n ou trous p). Le courant est essentiellement de diffusion (courant idéal). Les recombinaisons se font donc à la fois dans le GaN de type n et dans le GaN de type p. Le problème principal des jonctions p-n nitrures est le dopage p. Le niveau d'ionisation de l'atome de Mg étant profond ($E_{Ionisation}$ ~ 200meV [18]), tous les atomes ne sont pas ionisés à 300K (N_A > p). Il faut donc un fort dopage d'atomes de Mg pour obtenir une conductivité de type p. En effet, le niveau de Fermi baissant avec le nombre de dopant de type accepteur, plus le nombre d'atomes de Mg est grand et plus le nombre d'atomes ionisés est grand. Cela a été confirmé par les travaux de M.G. Cheong *et al.*, la concentration en trous augmente avec la température ou la concentration en atomes de Mg [20]. En revanche, trop d'atomes de Mg peut conduire à un phénomène d'auto-compensation, le matériau devenant isolant du fait de l'augmentation de la formation de lacunes d'azote (V_N) et/ou de complexes MgV_N ou Mg_2V_N [21][22] avec la diminution du potentiel chimique (énergie de Fermi) du GaN reliée à l'augmentation de la concentration en atomes de Mg. Cela peut aussi être dû aux PIDs évoquées précédemment [14]. En EPVOM, ce phénomène apparaît typiquement pour des concentrations en atomes de Mg supérieures à 2.10^{19}at/cm^3 [21].
Dans le cas du GaN de type n, l'énergie d'ionisation des atomes de Si étant faible ($E_{Ionisation}$ ~ 30 meV ~kT à 300K [18]), nous avons N_D ~ n.
La jonction est le siège d'un champ électrique résultant de la présence de charge + et -. En effet, dans cette zone, les niveaux donneurs et accepteurs se trouvant sous le niveau de Fermi, tous les atomes seront ionisés. Cette zone, appelée aussi zone de charge d'espace W (W_n pour le type n et W_p pour le type p), présentera donc des charges + côté n et des charges – côté p.

Elle est représentée sur la figure 4. La zone de charge d'espace s'étend ainsi d'avantage dans la région la moins dopée.

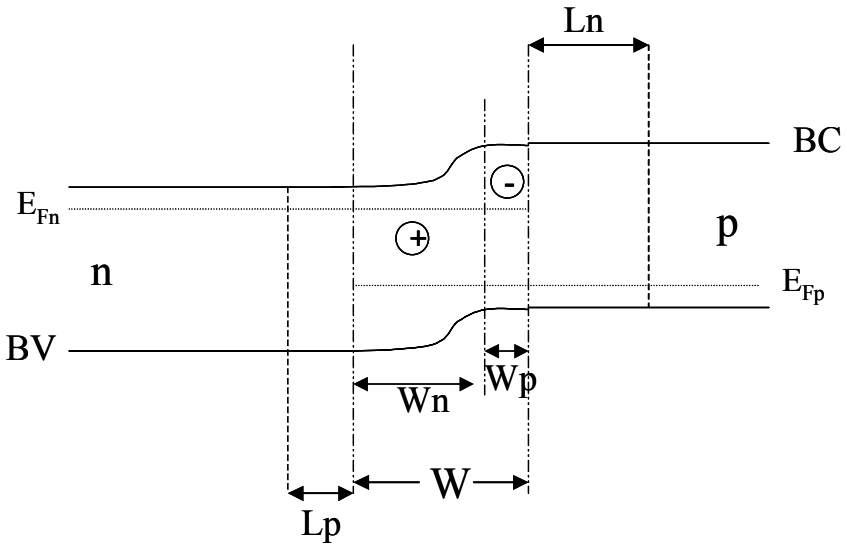


Figure 4 : Schéma de bande d'une jonction p-n à l'équilibre thermodynamique. E_{Fn} (E_{Fp}) est le quasi-niveau de Fermi dans le type n (p). BC est la bande de conduction, BV, la bande de valence. W est la zone de charge d'espace, $W = W_n + W_p$. L_n (L_p) est la longueur de diffusion des électrons (trous).[18]

Dans notre cas, $N_A > N_D$, la zone de charge d'espace s'étendra donc principalement dans la région de type n. La largeur de la zone de charge d'espace dans le GaN de type n et le GaN de type p à tension appliquée nulle est donnée par :

$$W_n^2 = 2\varepsilon V_d/(eN_d(1+N_d/N_a))$$

$$W_p^2 = 2\varepsilon V_d/(eN_a(1+N_a/N_d))$$

avec V_d, la tension de diffusion, e, la charge de l'électron, et ε, la constante diélectrique du semi-conducteur.

La tension de diffusion est la différence de potentiel entre la région neutre du type p et la région neutre du type n et est donnée par : $V_d = (kT/e)\ln(n_0p_0/n_i^2)$, n_0 et p_0 représentant les concentrations à l'équilibre en électrons et en trous dans les régions neutres respectivement, et n_i étant la densité de porteurs intrinsèques.

Typiquement, la concentration en électrons est de l'ordre de $3.10^{18}/cm^3$ pour une concentration en atomes de Si de $3.10^{18}at/cm^3$ alors que la concentration en trous est de l'ordre de $1.10^{17}/cm^3$ pour une concentration en atomes de Mg supérieure à $1.10^{19}at/cm^3$. Cela nous donne des largeurs de zone de charge d'espace à tension appliquée nulle de l'ordre de

29nm pour le type n et de 9nm pour le type p. La jonction est donc d'autant plus dissymétrique que le dopage en atomes de Mg est important.
Lors de l'application du courant, les électrons vont venir compenser les donneurs ionisés D^+, ce qui va abaisser le champ électrique. A l'équilibre, les électrons, sous l'effet de la tension appliquée, vont diffuser dans la zone de type p. A l'inverse, les trous vont diffuser dans la zone de type n. La différence de potentiel entre la région de type n et la région de type p est : $V_n - V_p = V_d - V_a$, où V_a est la tension de polarisation. Pour des tensions inférieures à 3,5V, la zone de charge d'espace existe et $V_a = V$, où V est la tension appliquée aux bornes de la jonction, car, dans ce domaine, on peut négliger les résistances dues aux zones neutres (résistivité GaN de type n, GaN de type p). La hauteur de barrière est alors : $e(V_d - V)$. Au delà de 3,5V, c'est le domaine de la résistance série et le courant est dominé par la résistivité des couches de type n et de type p, ainsi que des résistances de contacts. Dans notre cas, d'après L. Hirsh *et al.* [23], la faible mobilité des trous ($\mu_p \sim 1$ cm²/V/s et $\mu_n \sim 200$cm²/V/s) va limiter la probabilité de franchissement de la barrière de potentiel présente à la jonction. La principale limitation au transport du courant est donc reliée à l'injection des trous pour V<3,5V. Dans le domaine de la caractéristique courant-tension dominée par les effets de la résistance série, la résistivité du GaN de type p étant plus grande que celle du GaN de type p, c'est la zone de type p qui contrôle le courant [23].
L'intensité d'électroluminescence (EL) due aux recombinaisons radiatives dans la zone de type p sera d'autant plus importante que le GaN de type p sera de bonne qualité optoélectronique, c'est à dire si la concentration en trous est suffisamment grande et si le dopage n'induit pas trop de défauts susceptibles de jouer le rôle de centres de recombinaisons non-radiatives.

IV.3. Etude des différentes conditions de croissance du GaN de type p d'une jonction p-n.

Le but de cette étude est de déterminer les conditions de croissance favorables à la réalisation de GaN dopé Mg de bonne qualité optoélectronique. Les caractéristiques courant-tension d'une DEL étant plus facile à mesurer que d'évaluer par effet Hall la concentration en trous du matériau de type p, nous avons choisi de réaliser une série d'échantillons de type jonction p-n plutôt que des couches massives de GaN dopé Mg. Ces échantillons sont des homojonctions car la reproductibilité des puits quantiques (Ga,In)N/GaN n'étant pas toujours

chose aisée, la comparaison aurait été moins fiable si on avait incorporé des puits quantiques (Ga,In)N/GaN dans ces jonctions p-n. Bien sûr, la structure de bande entre une homojonction et une hétérojonction est différente, et cela changera donc les mécanismes de recombinaisons des porteurs, mais le but de cette étude est de déterminer quelles sont les conditions ad hoc pour obtenir un bon dopage de type p dans le GaN sans pour autant dégrader la qualité optique du matériau.

Nous avons pour cela fait varier différents paramètres comme le flux de Mg, le rapport V/III ou encore la température de croissance. De plus, nous avons testé l'effet de l'insertion d'une couche d'$Al_xGa_{1-x}N$:Mg à la jonction entre le GaN de type n et le GaN de type p. Une étude en PL va nous permettre à chaque fois de déterminer la qualité optique du GaN de type p. L'intensité d'EL va nous renseigner sur la qualité de la jonction et la longueur d'onde à laquelle elle émet va nous indiquer le siège principal des recombinaisons. Les caractéristiques courant-tension et les mesures SIMS nous montreront la qualité du dopage et la concentration en atomes de Mg correspondante ainsi que la concentration d'autres espèces comme par exemple l'hydrogène. De plus, les mesures d'effet Hall, lorsqu'elles seront possibles, nous donnerons la concentration en trous, la mobilité, et la résistivité.

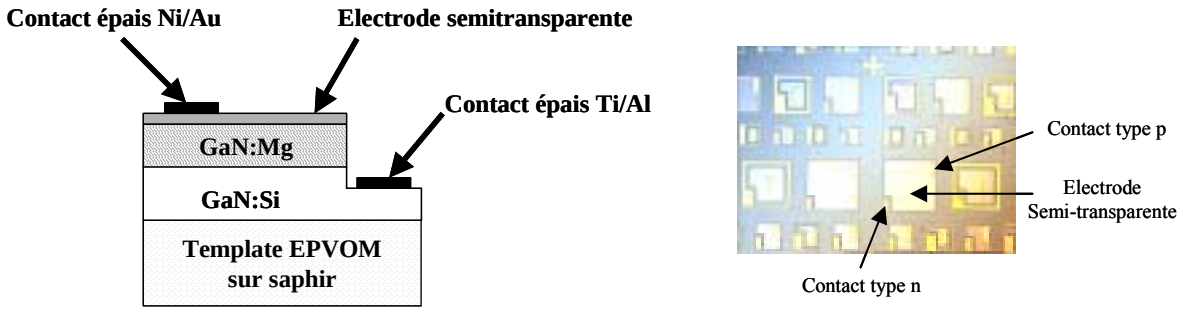


Figure 5: a) Représentation schématique de la structure des jonctions p-n et de leur différents contacts réalisés. b) Image au microscope optique de la surface d'une jonction p-n après procédé technologique.

La figure 5 montre la structure des échantillons épitaxiés ainsi que la DEL réalisée. Nous avons épitaxié sur pseudo-substrat EPVOM (3µm de GaN sur saphir; densité de dislocations : ~5.10^8/cm²), 1,5µm de GaN:Si puis 0,5µm de GaN:Mg. Une électrode semi-transparente Ni/Au (50Å/50Å) a ensuite été déposée sur le GaN de type p avec une prise de contact type p constitué d'un dépôt de Ni/Au épais (200Å/1000Å), puis le GaN de type p a été gravé

localement au delà de la jonction pour pouvoir déposer le contact de type n épais en Ti/Al (200Å/1000Å). La taille des DELs varie de 460 à 140µm de côté.

IV.3.a Variation de la concentration d'atomes de Mg

Nous avons tout d'abord fait varier la concentration d'atomes de Mg lors de la croissance du GaN de type p des jonctions p-n. Pour cela, nous avons augmenté ou diminué la température de la cellule de Mg, c'est à dire joué sur le flux d'atomes de Mg. La température de croissance est fixée à 800°C, la vitesse de croissance à 1MC/s et le rapport V/III à 100[1].

La figure 6 montre les spectres de photoluminescence des différentes homojonctions ainsi que le spectre de réflectivité du GaN non dopé. La réflectivité donne les valeurs des énergies des excitons A et B, ce qui nous a permis d'identifier les autres transitions puisque la littérature nous donne les transitions typiques du GaN à partir de la transition de l'exciton A.

Les deux premiers échantillons, pour lesquels il n'y a pas de dopage p, présentent des spectres typiques de GaN non intentionnellement dopé (nid) pour le premier (courbe noire), qui est entièrement non dopé, et de GaN:Si pour le deuxième (courbe rouge), dont seulement la première couche de GaN est dopé silicium d'épaisseur 1.5µm ([Si] = 4.10^{18} at/cm^3), la couche suivante est une couche de GaN non dopée (0.5µm).

[1] Le rapport des flux est déterminé sans tenir compte de l'efficacité de craquage de l'NH_3.

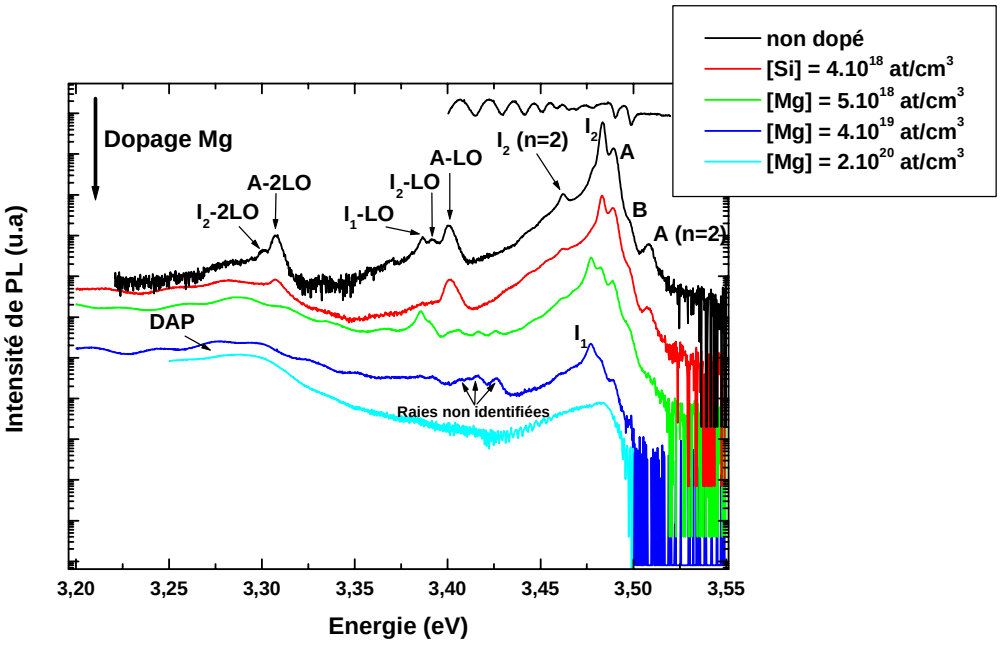


Figure 6 : Spectre de PL des six échantillons et spectre de réflectivité du GaN non dopé à 10K. Nous avons de plus reporté sur la figure les différentes transitions identifiées. Les valeurs dans la légende correspondent aux concentrations en Si et Mg mesurées en SIMS. Les spectres ont été décalés les uns par rapport aux autres pour plus de clarté.

Dans les deux cas, c'est la recombinaison de l'exciton lié au donneur neutre (I_2) qui domine (le GaN non dopé est toujours de type n à cause de la présence d'une concentration de donneurs résiduels de l'ordre de 10^{16}/cm^3). A(n=2) est le premier état excité de l'exciton A. I_2(n=2) est la réplique à deux électrons de I_2. Les trois échantillons suivants (courbes verte, bleue, cyan) sont respectivement peu dopé, moyennement dopé, fortement dopé en Mg (5.10^{18}at/cm^3 < [Mg] < 2.10^{20}at/cm^3). Pour chacun des trois, la transition dominante est due à la recombinaison de l'exciton lié à l'accepteur neutre (I_1). Le rapport d'intensité de cette transition avec I_2 et A augmente avec la concentration en Mg. De même, l'intensité relative des transitions liées aux paires donneurs-accepteurs (DAP) augmente avec la concentration en Mg. En plus des répliques phonons, d'autres transitions non encore identifiées apparaissent pour les courbes verte et bleue, qui seraient liées à la présence du Mg. Notons que ces transitions disparaissent lorsque le dopage est trop important. En réalité, ces raies s'élargissent certainement avec la concentration en Mg et se fondent avec le reste du signal de PL.

Les concentrations des dopants ont été mesurées par SIMS. La concentration en Si est identique pour tous les échantillons dopés et est égale à 4.10^{18} atomes/cm^3. La concentration

en Mg augmente comme attendu [24][25][26]. Elle passe de 5.10^{18} dans le cas de la courbe verte, 4.10^{19} dans le cas de la courbe bleue à 2.10^{20} atomes/cm^3 dans le cas de la courbe cyan. La figure 7 montre le profil SIMS des atomes de Mg et d'H de la jonction p-n dont la concentration en atomes de Mg est de 4.10^{19}at/cm^3. La concentration en Mg est uniforme et semble localisée à la couche dopée p mais, à plus petite échelle, elle s'étend en fait sur environ 50nm dans le GaN de type n. La légère remontée de la concentration en atomes de Mg vers 1,5µm correspond certainement à la montée en température de la cellule de Mg. La concentration en H est à chaque fois près de 10 fois moindre que celle en Mg aux endroits où la couche de GaN est intentionnellement dopée de type p, rapport légèrement inférieur à celui obtenu en EPVOM après recuit [9].

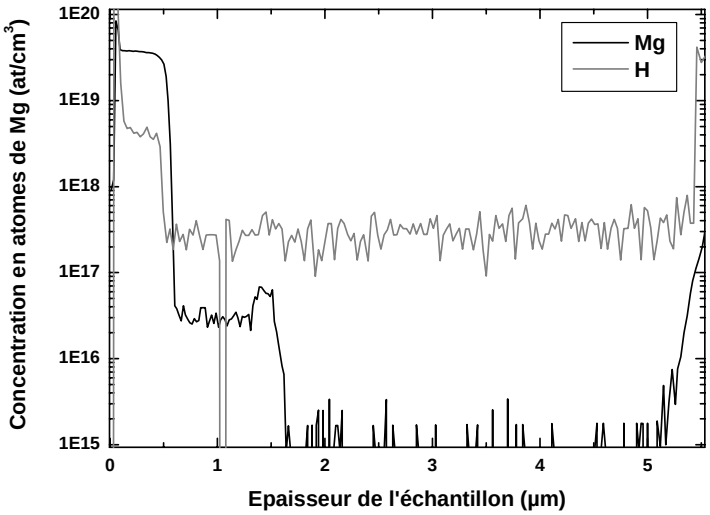
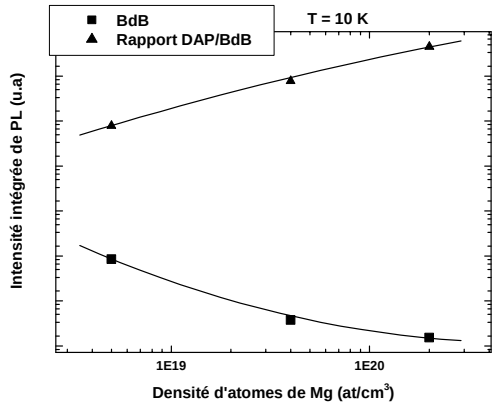
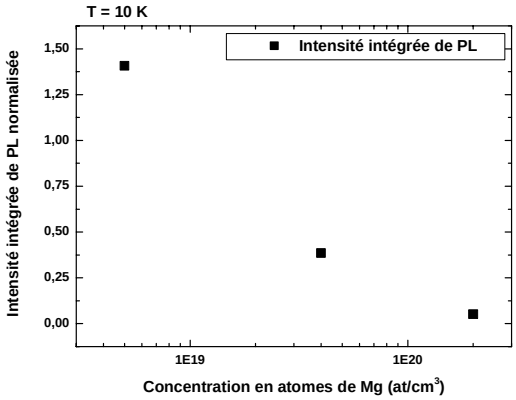


Figure 7 : Mesure SIMS de la jonction p-n épitaxiée à 800°C avec une concentration en atomes de Mg de 4.10^{19}at/cm^3. La courbe noire représente la concentration en Mg en fonction de la profondeur dans l'échantillon. La courbe bleue représente la concentration en H en fonction de la profondeur dans l'échantillon.

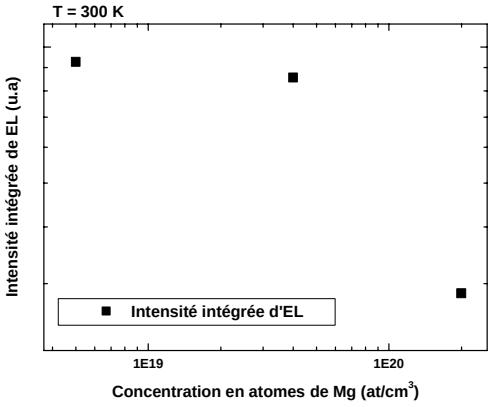
Les expériences de PL sur cette 1ère série de jonctions p-n montrent que plus le dopage en atomes de Mg est élevé et plus l'intensité intégrée du bord de bande diminue. Par contre, le rapport d'intensité entre les transitions des DAP et du bord de bande augmente avec le dopage, en accord avec les observations de F.B. Naranjo *et al.* [26]. C'est ce qui est reporté sur la figure 8a.



a)



b)



c)

Figure 8 : a) Intensité intégrée de PL de la 1ère série de jonctions p-n en fonction de la concentration en atomes de Mg des transitions excitoniques du bord de bande (carrés noirs) et du rapport entre les transitions des DAP et les transitions du bord de bande (triangles noirs). b) Intensité intégrée du spectre total de PL de la 1ère série de jonction de 3,5 à 2 eV normalisée par rapport à celle du cas non dopé en fonction de la concentration en atomes de Mg. c) Intensité intégrée d'EL de 300 à 550nm en fonction de la concentration en atomes de Mg.

La figure 8b montre l'intensité intégrée du spectre total de PL de 3,5 à 2eV de cette 1ère série de jonctions normalisée par rapport à celle du GaN non dopé en fonction de la concentration en atomes de Mg. Nous pouvons voir que pour une concentration en Mg de 5.10^{18}at/cm^3, l'intensité intégrée de PL augmente par rapport à celle du GaN non dopé, certainement à cause de la localisation des excitons induit par la présence des accepteurs. Pour des concentrations en Mg plus élevées, l'intensité intégrée de PL chute jusqu'à diminuer d'un facteur 20 pour une concentration en Mg de 2.10^{20}at/cm^3. L'incorporation d'atomes de Mg, à partir d'une certaine concentration limite (de l'ordre de 5.10^{18}at/cm^3), semble dégrader la qualité du cristal. Un nombre de défauts important doit apparaître à partir de cette concentration limite (lacune de Ga ?).

Les différentes homojonctions ont ensuite été processées selon le procédé standard décrit au chapitre I afin de réaliser des expériences d'électroluminescence. La figure 8c donne

l'intensité d'EL à 20 mA en fonction de la concentration en atomes de Mg pour cette série d'échantillons. Comme c'est le cas pour l'intensité de PL, l'intensité d'EL diminue lorsque la concentration en atomes de Mg augmente. Le nombre de recombinaisons non-radiatives étant donc plus grand dans le GaN de type p à mesure que la concentration en atomes de Mg croit, le mieux serait de limiter le passage des électrons dans la zone de type p afin d'améliorer l'intensité d'EL des jonctions p-n à fort dopage Mg. Nous verrons au paragraphe I.4. qu'il est en effet possible de bloquer les électrons à la jonction, du moins une partie, en insérant une fine couche d'$Al_xGa_{1-x}N$ dopé Mg entre le GaN de type n et le GaN de type p afin d'éviter ces recombinaisons non radiatives dans le GaN de type p.

Sur la figure 9, qui montre les spectres d'électroluminescence à 20 mA, nous pouvons voir que chacune des DELs présente un premier pic émettant à 368 nm et qu'un deuxième pic plus large apparaît à une longueur d'onde plus élevée quand la concentration en atomes de Mg croit. La longueur d'onde de cette bande est centrée vers 400 nm pour l'échantillon dont la concentration en Mg est de 2.10^{20} at/cm^3. Le premier pic est typique de l'émission du bord de bande du GaN à 300K. La bande à plus faible énergie provient sans doute des transitions électron-accepteurs du GaN de type p (deuxième pic). L'intensité relative de cette large bande augmente par rapport au premier pic en fonction de la concentration en atomes de Mg.

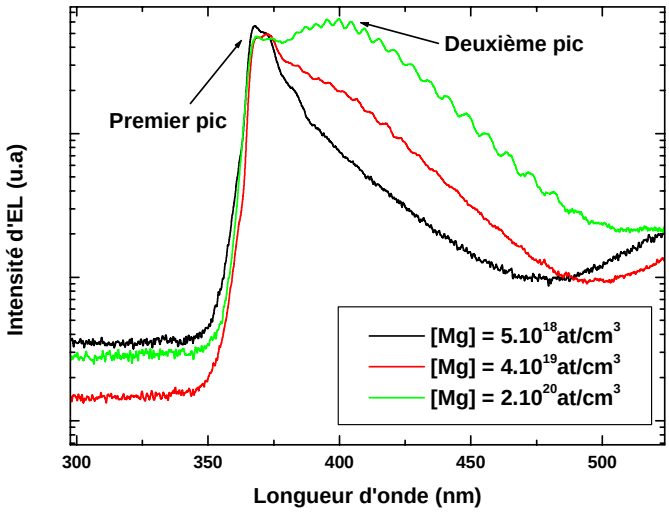


Figure 9 : Spectres d'électroluminescence normalisés par rapport au premier pic (368nm) à 20 mA en fonction de la longueur d'onde des trois homojonctions étudiées.

La plus grande concentration en atomes de Mg doit donc favoriser les recombinaisons radiatives dans la zone de type p (plus grand nombre de trous). En même temps, l'intensité d'EL totale diminue avec la concentration en atomes de Mg, ce qui est attribué à des

recombinaisons non-radiatives dans le GaN de type p du fait de la présence de défauts, dont la concentration augmente avec la concentration en Mg. Notons que ces défauts sont de type « ponctuel » car la microscopie électronique en transmission ne révèle aucun défaut étendu.

L'intensité d'EL, comme l'intensité de PL, peut s'expliciter comme suit :

$$I_{EL} = g.\eta \text{ avec } \eta = \tau_{NR}/(\tau_R + \tau_{NR}),$$

où g, est le nombre de porteurs injectés par unité de temps dans la zone considérée, τ_R, le temps de vie radiatif et τ_{NR}, le temps de vie non-radiatif.

L'intensité totale d'EL dépend à la fois des recombinaisons dans la zone de type n et dans la zone de type p. On peut donc écrire :

$$I_{EL} = I_{ELn} + I_{Elp} \text{ avec } I_{ELi} = g_i.\eta_i \text{ et } \eta_i = \tau_{NRi}/(\tau_{Ri} + \tau_{NRi}),$$

où I_{ELn} (resp. I_{ELp}), est l'intensité d'EL dans la zone de type n (resp. type p).

Par suite, on obtient : $I_{EL} = g_n[\tau_{NRn}/(\tau_{Rn} + \tau_{NRn})] + g_p[\tau_{NRp}/(\tau_{Rp} + \tau_{NRp})]$,

où g_n et g_p représentent le nombre de porteurs minoritaires injectés par unité de temps dans les zones de type p et de type n respectivement.

Si nous examinons à partir de ces formules les données précédemment établies, nous pouvons voir que si l'intensité d'EL diminue dans le type n, les conditions de croissance du GaN de type n restant identiques d'un échantillon à l'autre, cela signifie que le nombre de porteurs minoritaires dans cette zone diminue avec l'augmentation de la concentration en atomes de Mg. De plus, nous avons vu que le rapport entre l'intensité d'EL dans le type n et celle dans le type p augmente avec la concentration en atomes de Mg. D'une part, la concentration en trous doit être plus importante à mesure que la concentration en atomes de Mg augmente, d'où τ_{Rp} diminue [27]. D'autre part, le nombre de canaux non-radiatifs croit avec la concentration en atomes de Mg, d'où τ_{NRp} diminue. La décroissance de τ_{NRp} est plus importante que celle de τ_{Rp} d'après les expériences de PL, ainsi η_p diminue lorsque la concentration en atomes de Mg croit. Cela signifie que la seule possibilité restante pour expliquer la variation du rapport d'intensité entre le premier pic et le deuxième pic est que g_p augmente, c'est à dire que le nombre de porteurs minoritaires dans le GaN de type p croit avec la concentration en atomes de Mg. Ainsi plus la concentration en atomes de Mg est grande et plus les recombinaisons se font dans le GaN de type p.

Nous avons ensuite réalisé une série de mesures courant-tension pour des contacts non-recuits[2] sur ces jonctions p-n. La tension en fonction du courant n'est donc pas optimale, mais cela va déjà nous permettre de comparer les différentes jonctions p-n en fonction du dopage et de pouvoir déterminer celle qui a la meilleure caractéristiques I(V).

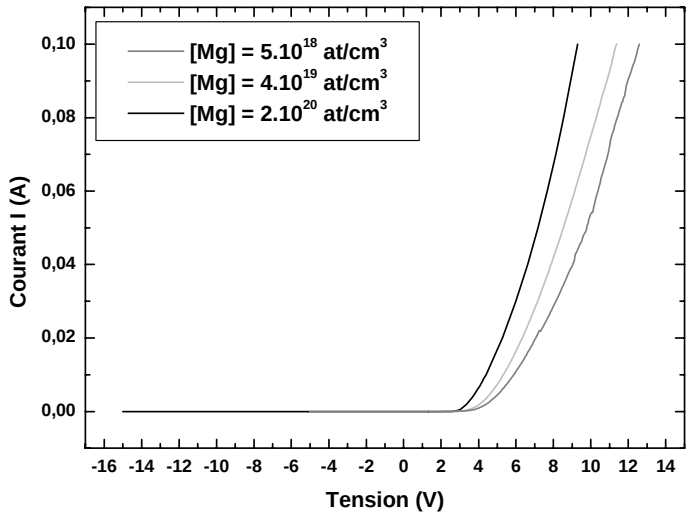


Figure 10 : Caractéristiques courant-tension des jonctions p-n pour différentes concentrations en Mg.

La figure 10 montre le courant en fonction de la tension pour les trois jonctions p-n. Nous pouvons voir que plus la concentration en atomes de Mg est importante et meilleures sont les caractéristiques I(V). Ainsi la jonction ayant la plus grande concentration en Mg (2.10^{20} at/cm^3) présente la meilleure caractéristique électrique. La tension de fonctionnement est de 5,5 V à 20 mA pour des contacts non recuits, 4 V à 20 mA après recuit, ce qui se rapproche des tensions données pour les DELs présentes sur le marché (ex : DEL blanche Nichia, 3,6 V à 20 mA). D'après L.Hirsh *et al.* [23], la principale limitation du courant est donnée par le GaN de type p en raison de sa forte résistivité. La zone de type p contrôle donc le courant observé. Ainsi l'amélioration des caractéristiques courant-tension est reliée à la meilleure conductivité électrique du GaN de type p.

Pour caractériser les mesures courant-tension, nous pouvons aussi donner, en plus de la tension à 20 mA, le facteur d'idéalité n et la résistance série R_s.

[2] Habituellement, le recuit des contacts améliore leur ohmicité.

La partie à faible courant (1,5V < V < 3,5V) de chacune des courbes de la figure 10 peut être ajustée par une exponentielle de la forme :

$$I = I_0(e^{(qV/nkT)}-1)$$

n = 1 : Courant essentiellement de diffusion (courant idéal).

n = 2 : Courant essentiellement de génération recombinaison.

Pour une jonction p-n à faible tension, n ~ 2, le courant est essentiellement de génération recombinaison, c'est à dire qu'il y a présence de recombinaisons dans la zone de déplétion, et cela, dans un régime de plus faible tension par rapport à celles où le courant de diffusion domine [18][28]. D'autre part, les zones de type p et n en dehors de la zone de charge d'espace, ainsi que les contacts, offrent à fortes tensions des contributions linéaires aux courbes courant–tension regroupées sous le nom de résistance série R_s [18].

Concentration en Mg	Tension à 20mA	Facteur d'idéalité n	Résistance série R_s	R_c type p
[Mg] = 5.10^{18} at/cm^3	7,06V	10,6	67 Ω	18kΩ
[Mg] = 4.10^{19} at/cm^3	6,25V	5,6	62 Ω	6kΩ
[Mg] = 2.10^{20} at/cm^3	5,27V	4,6	50 Ω	30kΩ

Tableau 1 : Tension à 20mA, facteur d'idéalité n, résistance série R_s des différentes jonctions p-n dans le cas de contacts non recuits, et résistance de contact (R_c).

Le tableau 1 donne le facteur d'idéalité et la résistance série des différentes jonctions p-n étudiées. Les valeurs du facteur d'idéalité sont supérieures à 2, ce qui tendrait à prouver que les jonctions p-n ne sont ni dans un régime de diffusion ni dans un régime de génération recombinaison. Ces valeurs sont cependant courantes et correspondent à la gamme de valeurs mesurées pour des DELs réalisées en EPVOM [18]. D'après [18], un facteur d'idéalité supérieur à 2 pourrait provenir de recombinaison par effet tunnel, mais c'est à la condition que cela soit couplé à une non-dépendance en température de l'énergie d'activation caractérisée par un parallélisme des courbes log(I) = f(V) mesurées à différentes températures. Dans le cas d'effet tunnel dans une homojonction, les électrons passeraient à travers la

barrière de potentiel créée par le champ électrique présent à la jonction, pour se recombiner avec les trous présents dans le GaN de type p. Dans le cas d'un effet tunnel radiatif, la longueur d'onde de l'émission devrait fortement se décaler vers les hautes énergies avec l'augmentation du courant [18], ce qui n'est pas le cas de nos homojonctions. Ces expériences n'ont pas été reportées ici mais nous observons plutôt un décalage vers les basses énergies, en raison d'échauffements dus à la forte résistance série. De plus, J.M. Shah *et al.* [29] démontrent que n>2 n'est pas forcément synonyme d'effet tunnel. Il existe en fait plusieurs jonctions dans une DEL (SC-SC; SC-Métal…). Le facteur d'idéalité mesuré proviendrait alors de la somme des facteurs d'idéalité des différentes jonctions constituant la DEL. Les mécanismes de diffusion ou de génération-recombinaison ne sont alors pas à exclure. L.Hirsch *et al.* [23] montrent que dans ce domaine de courant, l'effet tunnel intervient mais pour des températures inférieures à 250K alors que pour des températures supérieures à 250K, c'est une émission thermo-ionique de trous du type p qui contrôle l'injection [23]. Malgré tout, nous voyons clairement que plus la concentration en Mg est élevée et plus le facteur d'idéalité et la résistance série diminuent montrant un dopage p plus important. Il n'a malheureusement pas été possible d'obtenir des mesures d'effet Hall suffisamment fiables sur cette série de jonctions p-n pour confirmer ce dernier point. La résistance série est tout de même assez élevée par rapport à des couches réalisées en EPVOM, cela peut s'expliquer par le fait que le dopage de type p est plus faible [23], ou par des résistances de contacts, elles aussi très élevées, les deux étant liés.

La figure 12 reporte l'intensité d'EL divisée par la puissance électrique injectée dans la jonction (P=U*I) en fonction de la concentration en atomes de Mg. Nous pouvons voir que la jonction p-n ayant la meilleure efficacité est celle qui a un dopage moyen en atomes de Mg (4.10^{19}at/cm^3). 4.10^{19}at/cm^3 semble donc être un bon compromis entre la densité de trous et le nombre de canaux non radiatifs.

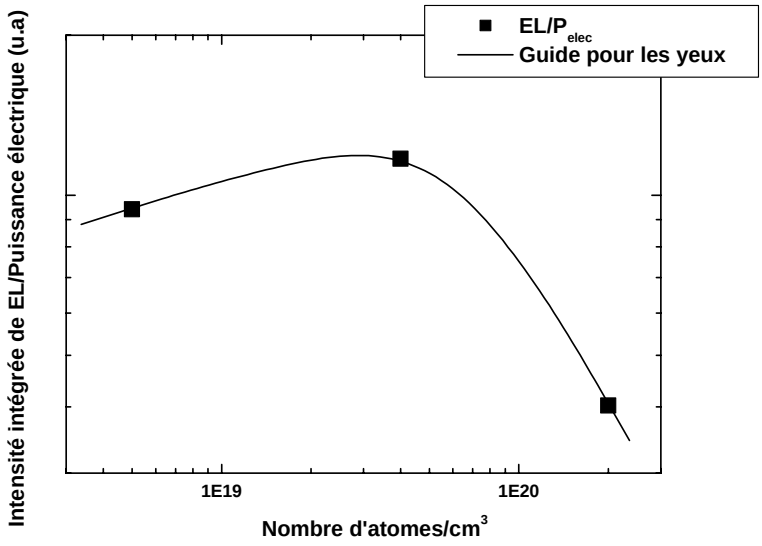


Figure 12 : Intensité d'EL normalisée par rapport à la puissance électrique (P=U*I) en fonction de la concentration en atomes de Mg.

Conclusion

Augmenter le flux de Mg permet bien d'accroître la concentration en atomes de Mg pour une température de croissance fixée, mais entraîne aussi une augmentation du nombre de canaux non radiatifs. Cela provoque une chute de l'intensité d'électroluminescence alors que les caractéristiques courant-tension sont, elles, améliorées. Il faut donc trouver un compromis entre les caractéristiques I(V) et l'intensité d'électroluminescence. Ce compromis se trouverait être autour de 4.10^{19}at/cm^3. Par la suite, nous désignerons par jonction standard, le cas où le GaN de type p est épitaxié à la température de croissance de 800°C et pour un flux de Mg donnant une concentration en atomes de Mg d'environ 4.10^{19}at/cm^3.

IV.3.b Augmentation du rapport V/III

Afin de nous rendre compte de l'influence de l'hydrogène et des lacunes de Ga éventuelles, nous avons fait varier le rapport V/III en croissance, d'abord en augmentant le flux d'ammoniac puis en diminuant la vitesse de croissance du GaN.

Le fait d'augmenter le flux d'ammoniac semble diminuer légèrement la concentration en atomes de Mg d'après les spectres de PL de la figure 13. En effet, le spectre est très largement dominé par l'exciton lié à l'accepteur (I_1), mais le rapport d'intensité entre I_1 et l'exciton lié

au donneur (I_2) est inférieur à celui du spectre de la jonction standard (courbe bleue). L'intensité intégrée de PL est deux fois supérieure à celle du GaN non dopé, attestant d'une bonne qualité optique du matériau. Le profil SIMS de cette jonction, comme le montre la figure 14a, présente une décroissance de la concentration en atomes de Mg entre le début de la couche de type p et la surface. La concentration passe de $2{,}5.10^{19}$ à 5.10^{18} at/cm^3. La concentration en atomes d'hydrogène, quant à elle, suit celle du Mg en passant de 3.10^{18} à 1.10^{18} at/cm^3.

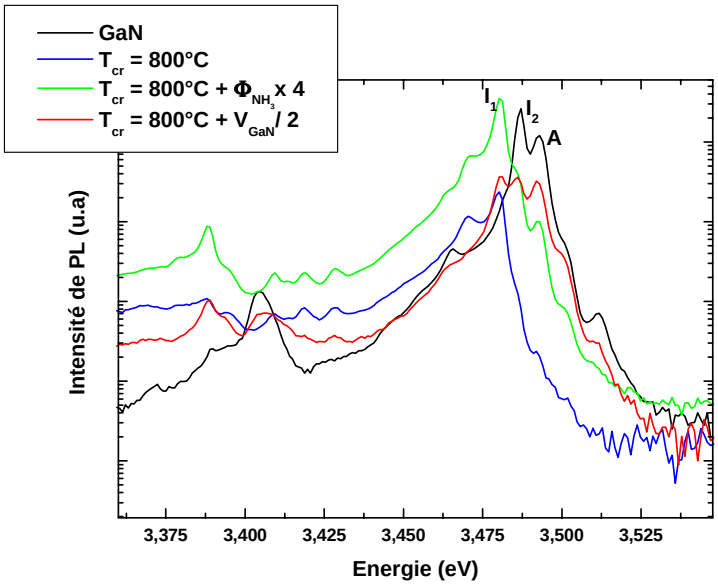
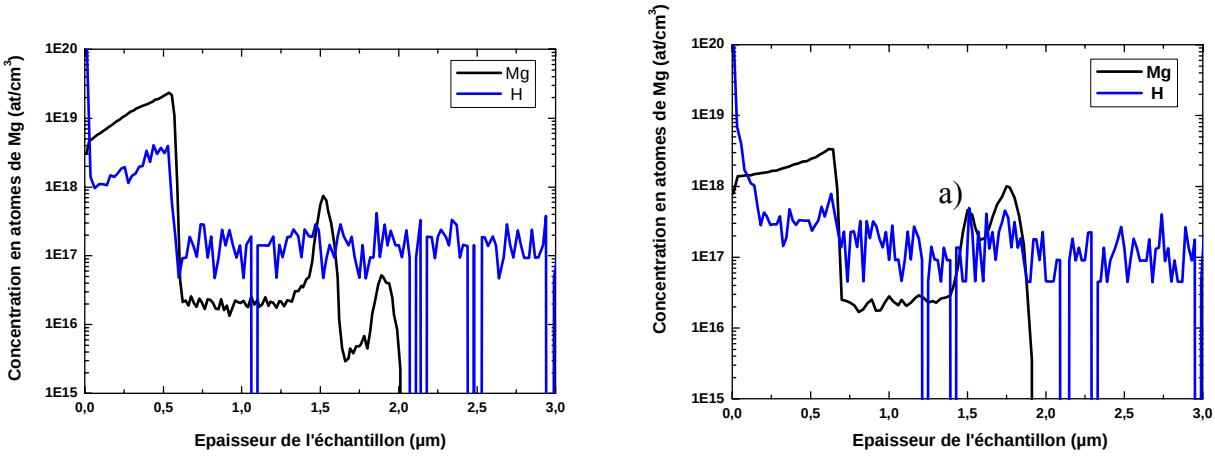


Figure 13 : Spectres de photoluminescence des deux dernières jonctions p-n de la série 3.



a) b)

Figure 14 : Profil SIMS de la concentration en atomes de Mg des jonctions p-n

a) pour laquelle le flux d'NH3 est multiplié par 4,

b) pour laquelle la vitesse de croissance est divisée par deux.

Ce comportement peut être expliqué par un phénomène de blocage de site en surface dû au plus grand flux de Mg. Le Mg arrivant continûment, il y a accumulation du Mg à la surface [30] et donc saturation des sites. W.Kim *et al.* [31] montre pourtant une augmentation de la concentration en Mg et en trous lorsque le flux d'NH_3 augmente. Ils expliquent cela par une augmentation du nombre de lacunes de Ga (site favorable pour le Mg [10]) grâce au plus grand flux d'NH_3. J.W. Orton *et al.* [24] montrent aussi que le nombre de lacunes de Ga s'accroit dans les conditions riche N, c'est à dire un rapport V/III proche de 1 dans le cas d'épitaxie par EJM avec source plasma d'azote. Nous devons sans doute nous trouver dans un autre régime (rapport V/III beaucoup plus grand) où l'NH_3 favorise la saturation de la surface par les atomes de Mg. Cette accumulation proviendrait aussi d'effets de ségrégation de surface du Mg. A.J. Ptak *et al.* [32] observent que des atomes de Mg s'incorporent au GaN même après fermeture du cache de Mg, montrant ainsi qu'un réservoir est présent à la surface du fait de la ségrégation de surface. Cette hypothèse est confirmée par S.Figge *et al*. qui rapportent un taux d'incorporation du Mg de seulement 1% par bicouche en raison de l'accumulation du Mg en surface. Ces auteurs font d'ailleurs appel à un modèle de ségrégation pour expliquer leurs observations : le Mg est adsorbé à la surface, mais seulement une petite partie est incorporée au GaN massif. Le processus de compétition à l'incorporation est la ségrégation de surface. A l'équilibre, ces processus peuvent être expliqués comme une incorporation du Mg proportionnelle à l'occupation de la surface [30]. On comprend dès lors que l'on puisse modifier l'incorporation en saturant la surface par d'autres espèces chimiques.

Quant au cas de la jonction avec une vitesse de croissance de l'ordre de 0,5MC/s, l'intensité intégrée de PL est deux fois moins importante que celle de GaN non dopé et la concentration en atomes de Mg est plus faible comparée à celle de la jonction épitaxiée à 1 MC/s (courbe bleue). La concentration en atomes d'hydrogène mesurée par SIMS reste fixe et est de 3.10^{17} at/cm^3. La figure 14b montre le profil SIMS de la concentration en Mg, cette dernière décroît de 3.10^{18} à $1{,}5.10^{18}$at/cm^3. En effet, sur la figure 13, la recombinaison de l'exciton A ainsi que celle de l'exciton lié au donneur (I_2) sont encore bien présentes et I_1 a à peu près la même intensité que I_2, signe d'un faible dopage. Cela concorde avec le fait que le Mg a un temps de résidence faible à la surface. La diminution de la vitesse de croissance favorise alors sa réévaporation. F.B. Naranjo *et al.* (EJM source plasma) [26] montrent pourtant que diminuer la vitesse de croissance de GaN conduit à augmenter à la fois la concentration en atomes de Mg et celle en trous. Toutefois, la température de croissance utilisée est nettement inférieure à 800°C. Dans ce cas le temps de résidence est toujours plus grand que le temps de croissance

d'1MC et en diminuant la vitesse de croissance, la concentration en atomes de Mg augmente. De plus, le régime utilisé est bien différent du nôtre puisque leur rapport V/III est proche de 1. Ces différents résultats mettent en avant le rôle primordial que jouent la stœchiométrie de surface sur l'incorporation du Mg et la température de croissance. Cela vient de la très forte réactivité du Mg à la surface de GaN, parfaitement illustrée par l'inversion de polarité observée lorsque la surface est entièrement couverte par le Mg [15].

L'augmentation du rapport V/III se traduit par une diminution du taux d'incorporation des atomes de Mg. Pendant la croissance, les atomes de Mg s'accumulent à la surface à cause des effets de ségrégation de surface. L'incorporation des atomes de Mg est alors proportionnelle à l'occupation de la surface. Ainsi, la présence d'un fort flux d'NH_3 à la surface provoque une saturation supplémentaire de la surface et donc un blocage plus important de sites Ga. La diminution de la vitesse de croissance de GaN favorise la réévaporation du Mg, d'où une concentration en atomes de Mg moindre.

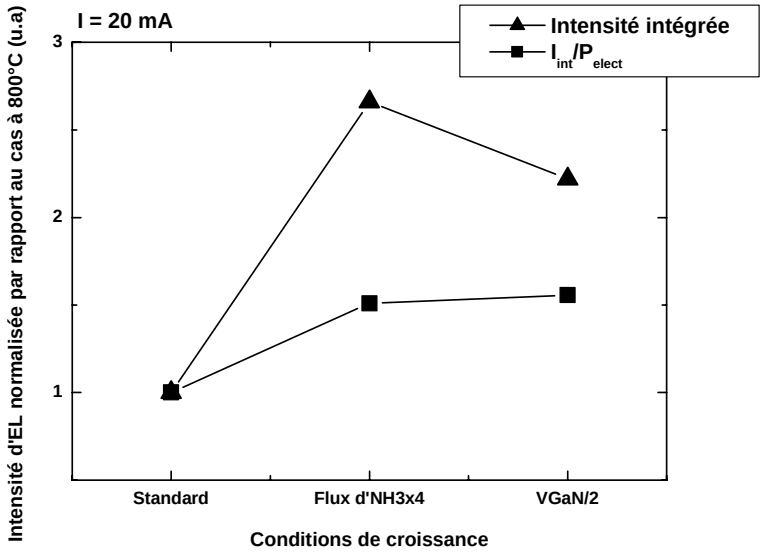


Figure 15 : Intensité d'EL normalisée par rapport à la jonction p-n standard en fonction des conditions de croissance (courbe bleue) et pour l'intensité intégrée d'EL normalisée divisée par la puissance électrique (courbe verte).

La figure 15 représente l'intensité intégrée d'EL normalisée par rapport à la jonction p-n standard en fonction des conditions de croissance (courbe bleue) et pour l'intensité intégrée d'EL divisée par la puissance électrique (courbe verte). L'intensité intégrée d'EL augmente d'un facteur 2,2 à 2,7 par rapport au cas standard. Si l'intensité intégrée d'EL est divisée par la puissance électrique, la différence avec le cas standard diminue. Dans les deux cas, cela

montre des caractéristiques courant-tension moins bonnes que celles du cas standard comme nous pouvons le voir sur la figure 16. Cette décroissance provient d'un dopage p moins efficace.

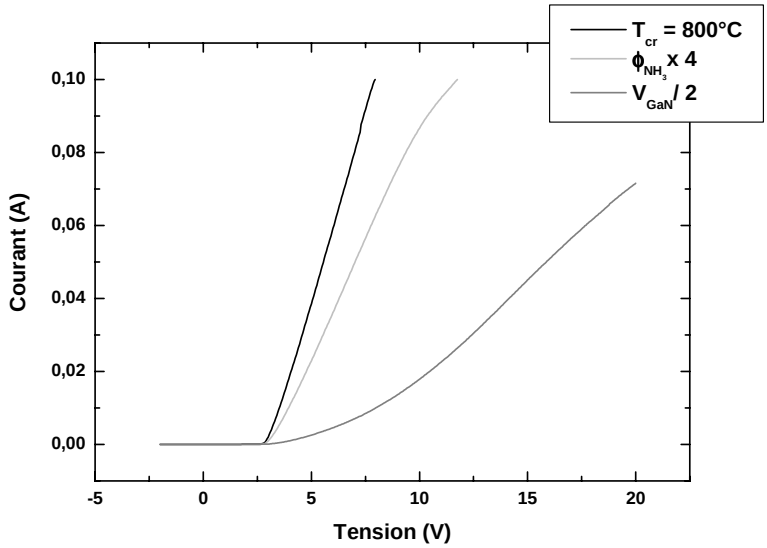


Figure 16 : Caractéristiques courant-tension des jonctions p-n.

La concentration en trous, la mobilité et la résistivité ont été déterminées par effet Hall. Ces valeurs sont de $2.10^{17}/cm^3$, 5 cm²/Vs, et 5,3 Ω.cm respectivement pour la jonction p-n pour laquelle le flux d'NH_3 est multiplié par 4 et de $5.10^{16}/cm^3$, 6 cm²/Vs et 21,5 Ω.cm respectivement pour la jonction p-n pour laquelle la vitesse de croissance de GaN est divisée par 2. Elles sont à comparer avec celles de la jonction p-n standard : $2.10^{17}/cm^3$, 6 cm²/Vs, 4,5 Ω.cm.

Conditions de croissance	[p] /cm^3	Mobilité cm²/Vs	Résistivité Ω.cm	Tension à 20mA	Facteur d'idéalité n	Résistance Série R_s
Standard	2.10^{17}	6	4,5	4,1 V	6.0	48 Ω
Φ_{NH3}x 4	2.10^{17}	6	5,3	4,7 V	6,1	84 Ω
V_{GaN}/ 2	5.10^{16}	5	21,5	16,3 V	6,1	184 Ω

Tableau 2 : Concentration en trous ([p]), mobilité, résistivité, tension à 20mA, facteur d'idéalité n et résistance série R_s des trois jonctions p-n étudiées.

Le tableau 2 donne le facteur d'idéalité n et la résistance série R_s des trois jonctions p-n étudiées dans ce paragraphe. Le fait d'augmenter le flux d'ammoniac ne permet pas de

diminuer la tension à 20 mA, le facteur d'idéalité et la résistance série. Il en est de même lorsque la vitesse de croissance de GaN est divisée par deux, ce qui s'explique par la diminution de la concentration en atomes de Mg et donc du nombre de trous.

Conclusion

Un rapport V/III plus élevé ne permet pas d'augmenter la concentration en atomes de Mg mais permet d'obtenir une plus grande intensité de PL comparée à celle de la jonction p-n standard. La ségrégation de surface du Mg provoque une saturation de la surface par l'accumulation des atomes de Mg à la surface, ce qui diminue le taux d'incorporation du Mg. La présence de l'NH_3 sature aussi la surface et bloque ainsi d'avantage les sites Ga. De façon contra-intuitive, diminuer la vitesse de croissance revient à diminuer la concentration d'atomes de Mg. Ceci s'explique par un effet cinétique qui limite l'incorporation du Mg.
Les caractéristiques courant-tension ne sont pas améliorées malgré une concentration en trous identique. L'intensité d'EL est tout de même supérieure mais seulement d'un facteur 2 à 3. Malgré l'augmentation de l'intensité d'EL, nous ne retiendrons pas ces deux conditions de croissance. Nous allons voir que nous pouvons obtenir de bien meilleurs résultats en jouant sur la température de croissance.

IV.3.c Variation de la température de croissance

Dans le but de définir des conditions de croissance permettant la réalisation de couches de type p de bonne qualité optoélectronique, nous avons élaboré une série de jonctions p-n pour laquelle nous avons fixé le flux d'atomes de Mg (en fixant la température de la cellule de Mg) de façon à obtenir une concentration voisine de 4.10^{19}at/cm^3 pour une température de substrat de 800°C et nous avons diminué la température de croissance de 800°C à 740°C. La figure 17 montre les spectres de PL à 10K des trois premières jonctions de cette nouvelle série. L'intensité intégrée de PL des transitions excitoniques du bord de bande diminue peu en baissant la température. Par contre, l'énergie de PL se décale vers les basses énergies, ce qui indique probablement un dopage p plus important comme l'ont montré M.Leroux *et al.* [33] dans le cas de GaN de type p. A l'inverse des observations de F.B. Naranjo *et al.* [26] l'intensité de PL des DAP est identique pour les trois jonctions p-n. Cependant, l'intensité intégrée de PL du spectre total augmente légèrement par rapport à la jonction p-n standard épitaxiée à 800°C. Cela va donc dans le sens inverse des jonctions étudiées précédemment (cf

figure 8b), et tout en gardant la même concentration en atomes de Mg comme nous allons le voir.

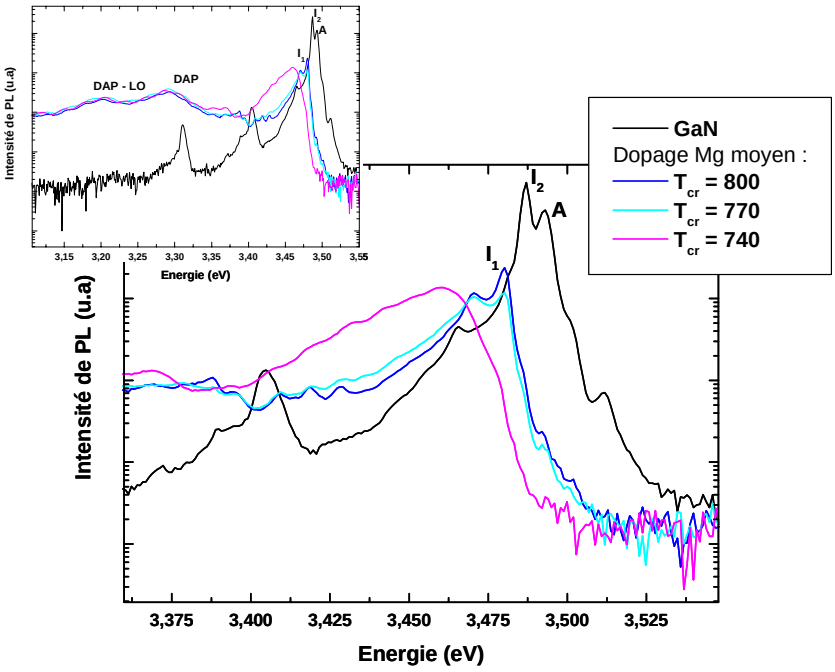
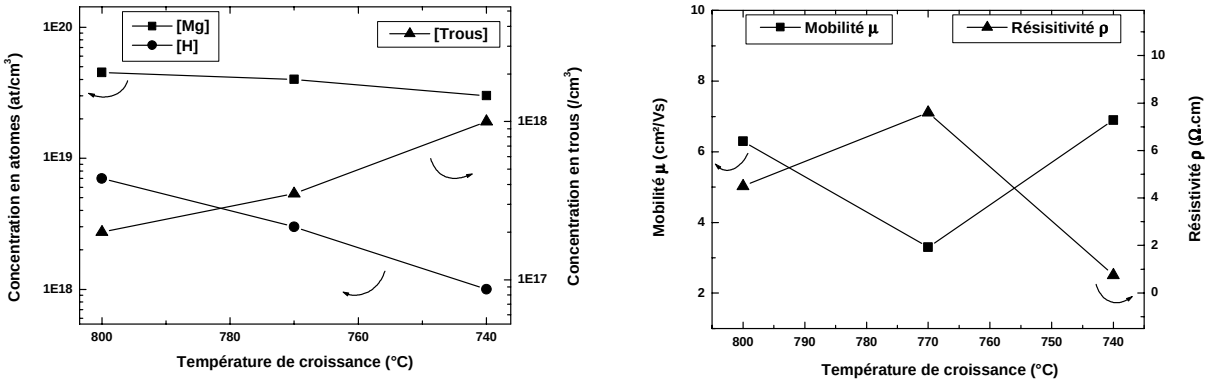


Figure 17 : Spectres de photoluminescence des jonctions p-n épitaxiées avec un flux de Mg identique mais des températures de croissance différentes.
Les DAP sont reportées sur la figure en haut à gauche.

Nous nous attendions à augmenter la densité d'atomes Mg en baissant la température de croissance car cela a déjà été observé par S.Guha *et al.*[34], bien que J.W. Orton *et al.* [24] aient démontré que S. Guha *et al.* se trouvaient dans un régime de saturation en Mg. Comme nous l'avons vu plus haut, dans notre cas, à température de croissance fixée, l'augmentation du flux de Mg provoque l'augmentation de la concentration en Mg. Nous ne sommes donc pas dans un régime de saturation. Il n'était donc pas certain que nous pourrions nous trouver dans le même cas que S. Guha *et al.* en baissant la température de croissance. Ce n'est d'ailleurs pas ce que nous observons comme nous allons l'expliquer dans ce qui suit.
J.W. Orton *et al.* expliquent cette augmentation de l'incorporation du Mg en diminuant la température de croissance par le fait que la surface est plus riche N à basse température.
Nous pensions aussi que la diminution de la température de croissance pourrait permettre d'incorporer plus d'atomes d'hydrogène, tant il est vrai qu'une couche de GaN épitaxiée à plus basse température présente une concentration en impuretés résiduelles plus élevée. Nous avons vu qu'en EPVOM, où le dopage p pose moins de problème, la concentration en H est plus importante avant recuit. D'après [10], l'hydrogène agit comme un co-dopant. Il aide à

l'incorporation de Mg et supprime les effets de compensation de la lacune d'azote. L'hydrogène agissant comme un donneur, il faut par la suite procéder à un recuit pour dissocier le complexe Mg-H. A.J.Ptak *et al.* [32] reportent qu'en EJM la présence d'hydrogène augmente le taux d'incorporation du Mg mais sans pour autant réaliser des complexes Mg-H électriquement neutre car les couches sont conductrices. Cela est confirmé par les travaux de R.Cusco *et al.* [11] qui montrent qu'il n'y a pas de formation de complexe Mg-H dans les couches de GaN de type p épitaxiées par EJM. Nous pensions donc qu'augmenter la concentration en H permettrait aux atomes de Mg de mieux s'incorporer. Ces jonctions auraient peut-être nécessité un recuit comme en EPVOM si il y avait eu formation de complexes Mg-H. Nos études en SIMS montrent en réalité qu'au contraire la concentration en atomes de Mg stagne et que celle de l'H diminue en baissant la température de croissance.
Un recuit identique à celui utilisé en EPVOM pour dissocier le complexe Mg-H des couches de GaN de type p réalisées en EPVOM ne change rien aux propriétés optoélectroniques de nos jonctions p-n.

Les mesures SIMS donne une concentration en atomes de Mg quasiment identique d'une jonction à l'autre et une concentration en atomes de H qui décroît lorsque la température de croissance diminue, ce qui va donc dans le sens opposé de ce que nous pensions au départ. Nous avons alors effectué des mesures d'effet Hall. Les figures 18a et 18b résument les valeurs déduites des mesures SIMS et des expériences d'effet Hall.



a) b)

Figure 18 : a) Concentration en atomes de Mg et H ainsi que concentration en trous en fonction de la température de croissance. b) Mobilité et résistivité en fonction de la température de croissance.

La concentration en atomes de Mg varie donc peu, de $4{,}5.10^{19}$ à 3.10^{19} at/cm^3, lorsque la température de croissance passe de 800 à 740°C. Il est possible qu'il y ait accumulation du Mg en surface du fait de la plus faible température de croissance, saturant les sites Ga vacants [31] [32]. La concentration en H diminue de 7.10^{18} à 1.10^{18} at/cm^3 alors que la concentration en trous augmente de 2.10^{17} à 1.10^{18}/cm^3. C'est en accord avec les spectres de PL. Le pic de PL du bord de bande de GaN se décale vers les basses énergies lorsque la température de croissance diminue et donc finalement parce que la concentration en trous augmente. La diminution de la concentration en hydrogène peut s'expliquer par le fait qu'à des températures inférieures à 800°C, l'efficacité de craquage de l'ammoniac est plus faible [35] et la quantité d'hydrogène à la surface du substrat moins grande. Les atomes de Mg peuvent alors utiliser des sites libérés par l'hydrogène pour mieux s'incorporer, ou bien, l'hydrogène étant moins présent, il ne peut plus jouer le rôle de compensateur des accepteurs Mg. La saturation de la concentration en Mg et la diminution de la concentration en H à plus basse température tout en augmentant la concentration en trous vont à l'encontre de bon nombre de références précitées. Nous pouvons expliquer cela par la différence du rapport V/III entre les différentes techniques de croissance et par l'utilisation de l'ammoniac dans notre cas qui doit se craquer à la surface de l'échantillon. Autrement dit, la quantité d'N actif à la surface dépend de la température.

La mobilité varie en accord avec la résistivité. Elle diminue de 800 à 770°C puis augmente de 770 à 740 °C. Elle ne suit pas la variation habituelle, c'est à dire une diminution de la mobilité avec l'augmentation de la concentration en trous [20][25][30][26]. En effet, la mobilité augmente elle-aussi pour la température de croissance de 740°C, de l'ordre de 8-9cm²/Vs, la résistivité diminue en accord avec un plus grand nombre de trous (ρ = 0,75 Ω.cm). L'efficacité d'ionisation des accepteurs est donc de 3% à 300K, en accord avec des valeurs déjà reportées (1% [10][25], 7% [26]).

Ainsi, pour un flux de Mg identique, diminuer la température de croissance augmente la concentration en trous sans pour autant affecter l'intensité de PL comme c'était le cas au paragraphe IV.3.a. La faible température de croissance permet probablement de diminuer l'importance des canaux non radiatifs tout en augmentant le dopage, et améliore ainsi la qualité des couches de type p. Nous allons voir que c'est aussi en accord avec les expériences d'électroluminescence.

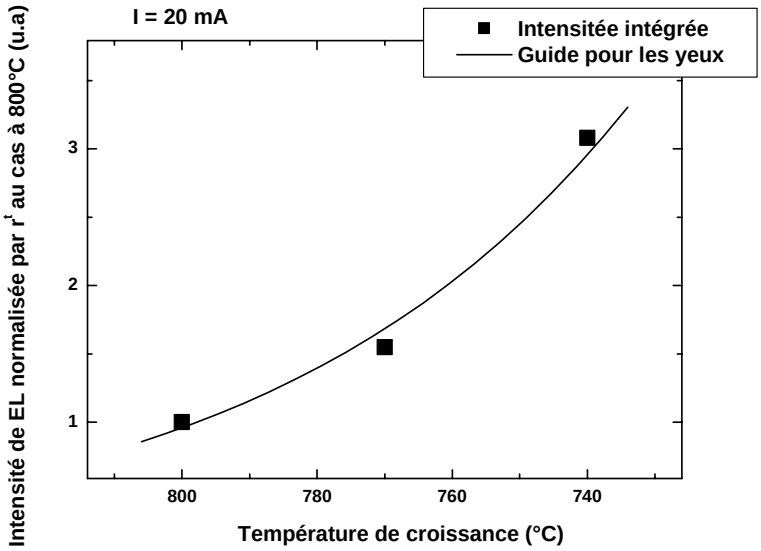


Figure 19 : Intensité d'EL normalisée par rapport à la jonction p-n standard en fonction de la température de croissance.

La figure 19 donne l'intensité d'EL normalisée par rapport à la jonction p-n standard en fonction de la température de croissance du GaN de type p. Plus la température de croissance diminue, plus l'intensité d'EL croit. Pour une température de croissance de 740°C, nous observons une augmentation d'un facteur 3 sur l'intensité d'EL par rapport au cas standard. Cela irait donc dans le sens des spectres de PL, c'est à dire une augmentation de la concentration en trous sans pour autant dégrader le matériau comme c'était le cas à la température de croissance de 800°C.

Les caractéristiques courant-tension de ces jonctions p-n sont données sur la figure 20. Les deux jonctions dont la température de croissance est inférieure à 800°C ont de meilleures caractéristiques I(V) que le cas standard. C'est bien ce que nous attendions d'après l'augmentation de la concentration en trous, pourtant le facteur d'idéalité et la résistance série de la jonction p-n épitaxiée à 770°C sont plus faibles que ceux de la jonction épitaxiée à 740°C comme le montre le tableau 3. Cela peut peut-être s'expliquer par un meilleur procédé technologique, car la résistance série est aussi fonction de la qualité des contacts, ou bien confirmerait l'analyse de J.M. Shah *et al.* [29] sur la pertinence du facteur d'idéalité.

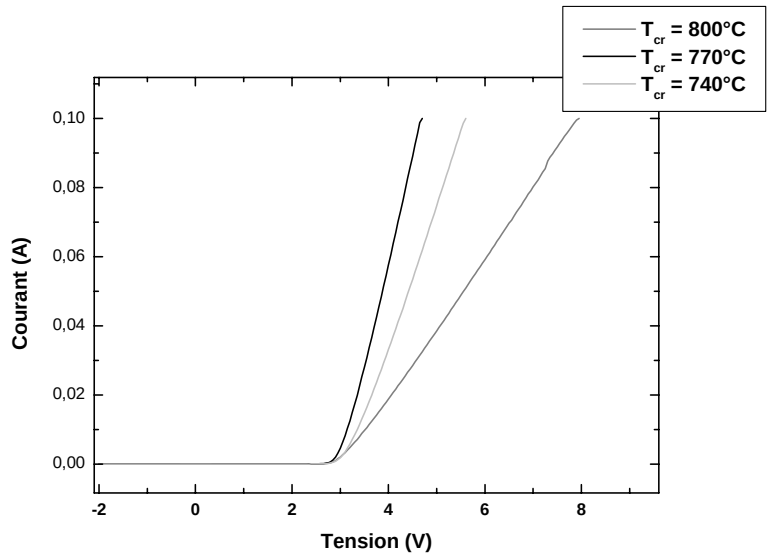


Figure 20 : Caractéristiques courant-tension des jonctions p-n en fonction de la température de croissance.

Conditions de croissance	Tension à 20 mA	Facteur d'idéalité n	Résistance série R_s
T_{cr} = 800°C	4.1V	6.0	48Ω
T_{cr} = 770°C	3.4V	3.3	16Ω
T_{cr} = 740°C	3.6V	3.6	24Ω

Tableau 3 : Facteur d'idéalité n et résistance série R_s des trois jonctions p-n étudiées.

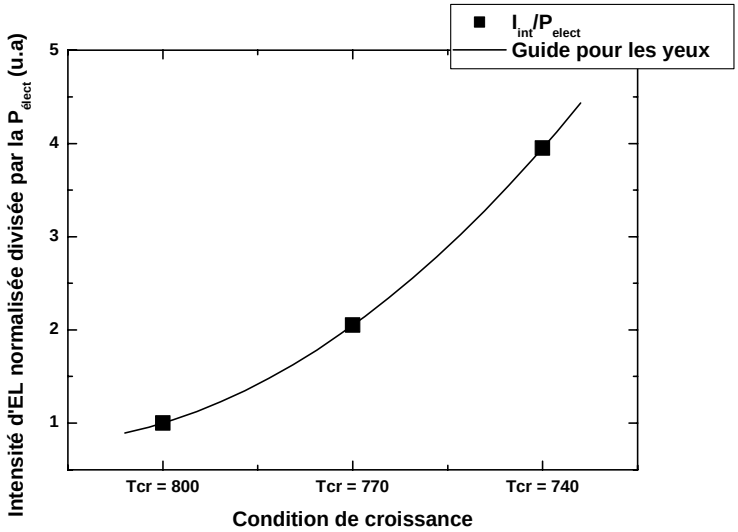
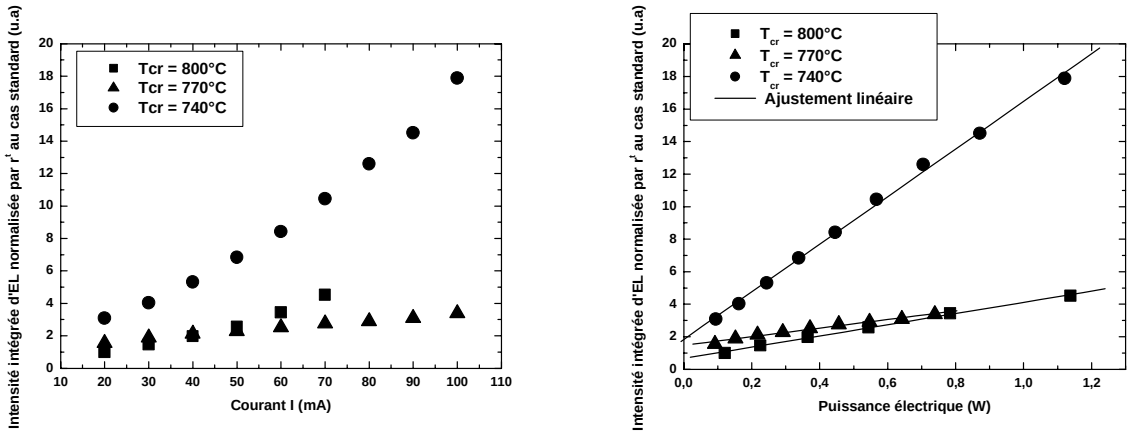


Figure 21 : Intensité d'EL normalisée par rapport à la jonction p-n standard divisée par la puissance électrique.

La figure 21 reporte l'intensité d'EL divisée par la puissance électrique et normalisée par rapport à la jonction p-n standard. Dans le cas où la température de croissance est de 740°C, la différence d'intensité d'EL est telle que malgré les caractéristiques I(V) légèrement moins bonnes que celles de la jonction p-n épitaxiées à 770°C, nous gagnons un facteur 4 par rapport à la jonction p-n standard. Ainsi à la différence des jonctions p-n épitaxiées à 800°C, il n'est plus question de compromis, le fait d'effectuer la croissance du GaN de type p à 740°C permet à la fois d'améliorer l'intensité d'EL et la caractéristique I(V) qui cette fois-ci est très proche de l'état de l'art.

Si nous nous intéressons maintenant à la variation de l'intensité d'EL en fonction du courant, nous pouvons voir sur la figure 22, qui donne l'intensité d'EL normalisée par rapport à celle de la jonction p-n standard à 20mA a) en fonction du courant et b) en fonction de la puissance électrique, que la jonction épitaxiée à 740°C a un bien meilleur rendement à fort courant que les deux autres jonctions. A 100mA, le facteur entre l'intensité intégrée d'EL de la jonction épitaxiée à 740°C et celle épitaxiée à 800°C est de 4,5. Autrement dit, à fort courant l'écart se creuse entre les intensités intégrées d'EL de ces deux jonctions. Cela peut s'expliquer par un plus faible nombre de canaux non-radiatifs dans le GaN de type p et par le fait que la résistance série est plus faible. A fort courant, la tension de polarisation V_a devient supérieure ou égale à la tension de diffusion V_d. Dans ce cas là, le champ électrique présent à la jonction qui s'opposait à la diffusion des porteurs, et qui servait donc de barrières aux électrons, s'annule. La diffusion des porteurs est alors favorisée à travers la jonction et les électrons peuvent aller se recombiner dans le GaN de type p. De même, les trous peuvent diffuser vers le GaN de type n. Si le GaN de type p présente un grand nombre de centres de recombinaison non-radiative, les électrons pourront se recombiner sur ces centres et nous aurons donc une plus faible intensité d'EL.



a) b)

Figure 22 : Intensité intégrée d'EL normalisée par rapport à celle de la jonction p-n standard à 20mA a) en fonction du courant et b) en fonction de la puissance pour les jonctions p-n épitaxiées à différentes températures de croissance.

A l'inverse, la jonction épitaxiée à 770°C ne montre pas un très bon rendement. Son intensité d'EL augmente très peu avec l'augmentation du courant. A partir de 50mA, son intensité d'EL passe en dessous de celle réalisée à 800°C. Pourtant pour une puissance électrique donnée, le rendement est un peu supérieur, cela provient du fait que les caractéristiques I(V) sont meilleures comme nous l'avons vu plus haut. Ainsi à la température de croissance de 770°C, les caractéristiques I(V) sont améliorées sans pour autant obtenir de plus grande intensité d'EL à fort courant, voir même plus petite que le cas de la jonction p-n épitaxiée à 800°C. Cela nous montre clairement qu'il ne suffit pas d'obtenir des caractéristiques I(V) proches de l'état de l'art pour obtenir des jonctions p-n à bon rendement d'électroluminescence.

La température de croissance de 740°C permet donc de réunir toutes les caractéristiques requises pour réaliser un GaN de type p de bonne qualité optoélectronique et donc une bonne jonction p-n.

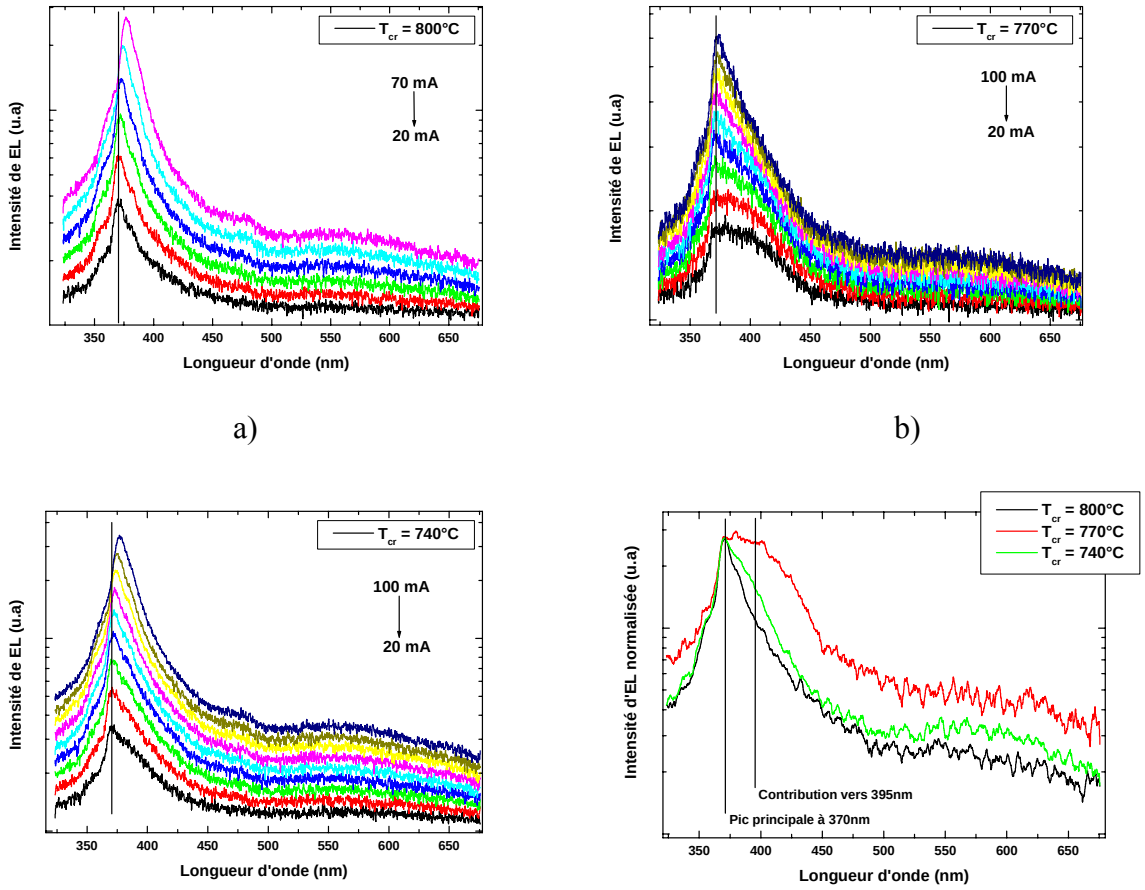


Figure 23: a)b)c) Spectre d'EL en fonction du courant des jonctions p-n étudiées dans ce paragraphe. d) Comparaison des spectres d'EL normalisés à 20 mA des trois homojonctions.

Les figures 23 a, b et c montrent les spectres d'EL des jonctions p-n épitaxiées à 800°C, 770°C et 740°C en fonction du courant. Dans les cas a et c, le pic principal, attribué au bord de bande du GaN (λ_{EL} de l'ordre de 371nm), se décale vers les basses énergies avec l'augmentation du courant, à partir de 50mA pour le cas standard et de 80mA pour le cas à 740°C. C'est le signe d'un échauffement provoqué par le fort courant et une forte résistance totale (R_s). Ce n'est pas le cas de la figure 23b dont le pic d'EL reste à énergie constante avec l'augmentation du courant, ce qui voudrait dire que cette homojonction n'est pas le siège d'échauffement à fort courant, du moins jusqu'à 100mA. Ceci est cohérent avec sa faible résistance série comparée aux autres homojonctions (cf tableau 3).

La figure 23d donne la comparaison des spectres d'EL normalisés de ces trois jonctions p-n. Il apparaît que chacune des homojonctions présente une composante autour de 395nm correspondant aux transitions électrons-accepteurs du GaN de type p comme nous l'avons vu précédemment au paragraphe IV.3.a. L'intensité est quasiment identique à celle du pic

principal dans le cas de la jonction épitaxiée à 770°C (courbe rouge). En comparant avec les figures 23 a, b, et c, nous voyons que le rapport entre l'intensité du pic principal et l'intensité de cette transition ainsi que celle attribuée aux transitions électrons-accepteurs du GaN de type p diminue avec l'augmentation du courant, signe d'une saturation des niveaux profonds donnant naissance à ces transitions. Cela est valable même pour le cas de la jonction épitaxiée à 770°C. Il est aussi possible que l'accroissement de l'intensité des transitions du bord de bande provienne d'un plus grand nombre de recombinaisons dans le GaN de type n, mais rien ne nous permet de conclure sur ce dernier point.

Nous rapportons maintenant l'effet de non uniformité des conditions de croissances sur un substrat 2 pouces. Cet effet est dû à la configuration spécifique du four-échantillon et des caractéristiques des cellules d'effusion dans la chambre de croissance.

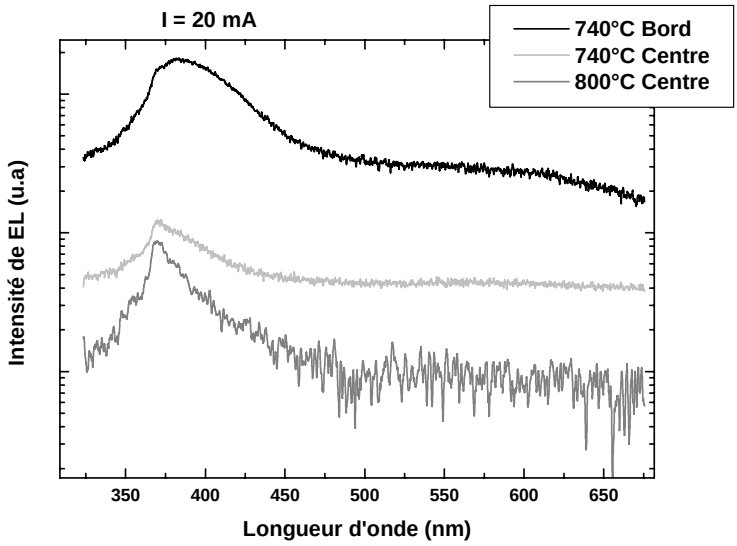
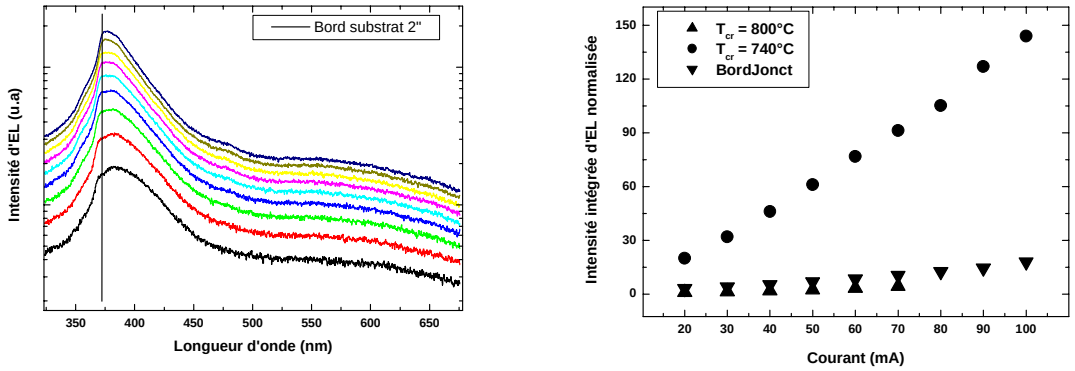


Figure 24 : Spectre d'EL de la jonction épitaxiée à 800°C et
ceux d'une jonction prise au bord et au centre de l'échantillon épitaxié à 740°C.

Si nous nous plaçons plus vers le bord du substrat 2 pouces de l'échantillon épitaxié à 740°C, nous observons une intensité intégrée d'EL augmentée d'un facteur 20 par rapport au cas standard comme le montre la figure 24. A cet endroit de l'échantillon, nous savons que la température de croissance est inférieure à celle du centre de l'échantillon mais aussi que la vitesse de croissance de GaN est plus faible. Il semble donc qu'il soit encore possible d'améliorer les conditions de croissance du GaN de type p en diminuant d'une part de 10 à 20°C la température de croissance et en diminuant d'autre part légèrement la concentration en

atomes de Mg. Pour ce dernier point, nous pouvons soit diminuer la vitesse de croissance du GaN, comme nous l'avons vu plus haut au paragraphe IV.3.b, soit tout simplement diminuer le flux de Mg.



a) b)

Figure 25 : a) Spectre d'EL de la jonction p-n au bord de l'échantillon 2 pouces épitaxié à 740°C (BordJonct) en fonction de la longueur d'onde.
b) Intensité intégrée d'EL normalisée par rapport à celle de la jonction p-n standard à 20mA en fonction du courant pour les jonctions p-n épitaxiées à 800°C et 740°C ainsi que la JonctBord.

La figure 25a donne les spectres d'EL en fonction de la longueur d'onde pour la jonction p-n se trouvant au bord du substrat 2 pouces (BordJonct). Le pic associé au bord de bande (371nm), correspondant au pic principal observé précédemment, est toujours présent, son intensité d'EL augmente avec le courant. Le pic attribué aux transitions électrons-accepteurs (395nm) est aussi présent mais cette fois-ci son intensité d'EL augmente en même temps que celle du pic principal, cette transition ne semble donc pas se saturer. Une troisième composante apparaît vers 400-420nm, mais elle sature assez rapidement avec l'augmentation du courant. La figure 25b montre l'augmentation de l'intensité intégrée d'EL en fonction du courant de la jonction p-n du bord du substrat 2 pouces comparé à l'homojonction réalisée à 800°C et à celle se trouvant au centre de l'échantillon épitaxiée à 740°C. La pente de la courbe de l'homojonction au bord du substrat 2 pouces est bien plus forte que celles des deux autres, signifiant une augmentation plus grande de l'intensité intégrée d'EL avec le courant. De plus, d'après la figure 25a, les deux transitions principales ne se décalent pas lorsque le courant croit, montrant l'absence d'échauffement. Les caractéristiques optiques sont donc

encore améliorées dans le cas de cette jonction p-n au bord du substrat 2 pouces de l'échantillon épitaxié à 740°C.

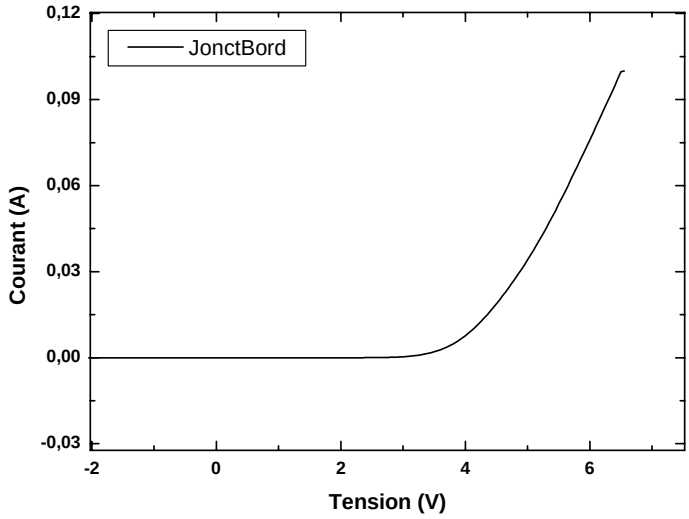


Figure 26 : Caractéristiques I(V) de la jonction p-n au bord du substrat 2pouces de l'échantillon réalisé à 740°C.

Les caractéristiques courant-tension sont données par la figure 26. La tension à 20mA, le facteur d'idéalité n, et la résistance série R_s sont respectivement 4,55V, 7,2, 24Ω. Ces valeurs sont moins bonnes que celles reportées dans le tableau 3. Les mesures d'effet Hall donne pourtant une concentration en trous, une mobilité μ et une résistivité ρ respectivement de $1{,}2.10^{18}/cm^3$, 9 cm²/Vs, 0,75 Ω.cm. La concentration en trous est légèrement supérieure aux valeurs mesurées pour l'homojonction réalisée à 740°C ($p = 1.10^{18}/cm^3$). Malgré cela, la tension à 20mA est plus forte. Cela peut peut-être s'expliquer par une possible plus grande rugosité à cet endroit du substrat 2 pouces, donnant des contacts métalliques médiocres et donc de mauvaises caractéristiques I(V). La puissance[3] de cette homojonction est de 5μW à 20mA et de 30μW à 100mA.

Nous n'avons malheureusement pas eu le temps de balayer toutes les différentes conditions de croissances (diminution de la température de croissance, diminution de la vitesse de croissance de GaN…) afin de reproduire les conditions présentes au bord du substrat 2 pouces. Ce résultat montre qu'il est cependant encore possible d'améliorer les conditions de croissance du GaN de type p par rapport à ce que nous avons reporté. Ce type d'étude systématique est clairement en dehors de ce travail de thèse.

[3] La puissance est mesurée en face avant à partir du courant donné par une photodiode silicium calibrée.

Conclusion

Le fait d'abaisser la température de croissance entraîne une augmentation de la concentration en trous pour une même concentration en Mg. Cela est certainement dû à la plus faible concentration en atomes d'H. Deux hypothèses sont possibles : soit le Mg s'incorpore dans les sites Ga laissés vacants par les atomes d'H, soit l'incorporation de Mg est identique mais la compensation induite habituellement par les atomes d'H est moins grande. La concentration en trous atteint $1.10^{18}/cm^3$ à la température de croissance de 740°C. Ceci correspond à une efficacité d'ionisation des atomes de Mg de 3%, ce qui est cohérent avec la grande énergie d'ionisation de l'atome de Mg ($E_{ionisation}$ ~ 200meV). L'augmentation de l'intensité d'électroluminescence, qui va de pair avec celle de l'intensité de PL, peut s'expliquer par une diminution du nombre de canaux non radiatifs dans le GaN de type p. Ainsi pour une concentration en atomes de Mg de $3.10^{19}at/cm^3$ et pour une température de croissance de 740°C, la qualité optoélectronique du GaN de type p est améliorée.

Nous avons aussi vu qu'il était encore possible d'améliorer de façon significative les conditions de croissance du GaN de type p. Malheureusement, le temps nous a manqué pour balayer en détail les multiples conditions de croissance et optimiser au mieux le dopage p. Nous avons cependant pu dégager les grandes tendances. Nous avons notamment montré le rôle crucial de la température de croissance.

I.4. Effet de l'insertion d'une fine couche d'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$: Mg à l'interface p-n

Nous avons vu au paragraphe IV.3.a que plus la concentration en atomes de Mg est grande et plus la concentration en trous est importante mais aussi plus la couche de type p est de mauvaise qualité optique. Une couche d'$Al_xGa_{1-x}N$ dopée Mg localisée à la jonction permettrait de bloquer les électrons afin qu'ils ne se recombinent pas dans le GaN de type p. Les recombinaisons auront donc lieu soit à la jonction, soit dans le GaN de type n où la probabilité de recombinaison radiative est plus grande. De plus, ce type de géométrie nous aidera dans le cas d'hétérojonctions à puits quantiques, où le régime doit être de génération-recombinaison et non plus de diffusion, afin que les recombinaisons puissent se faire essentiellement dans les puits quantiques.

Une autre série de jonctions p-n a donc été réalisée dans le but de tester l'effet d'une couche d'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$ dopée Mg entre la région de type n et la région de type p. Cette technique est très souvent utilisée dans le cas de croissance de DELs en EPVOM, et en particulier par les

fabricants de DELs comme par exemple Nichia [2], ou bien dans le cas des III/V arséniures [36]. La figure 27 donne le schéma de bande d'une telle jonction en fonctionnement. La barrière pour les électrons étant haute (bande de conduction), ils ne pourront pas la franchir et resteront localisés à la jonction. Par contre, la barrière pour les trous (bande de valence) est bien plus petite. Ainsi, seule une petite partie des trous seront bloqués. Pour injecter autant de porteurs que dans une homojonction classique, la structure aura besoin d'être courbée d'avantage et la tension appliquée sera donc plus importante (0,6V de plus à 20mA [28]). Si le matériau de type p est de mauvaise qualité du fait d'un fort dopage, les électrons en se recombinant ne « verront » pas les canaux non radiatifs du type p puisqu'ils resteront localisés à la jonction. Cette technique doit donc permettre d'augmenter grandement l'intensité d'électroluminescence.

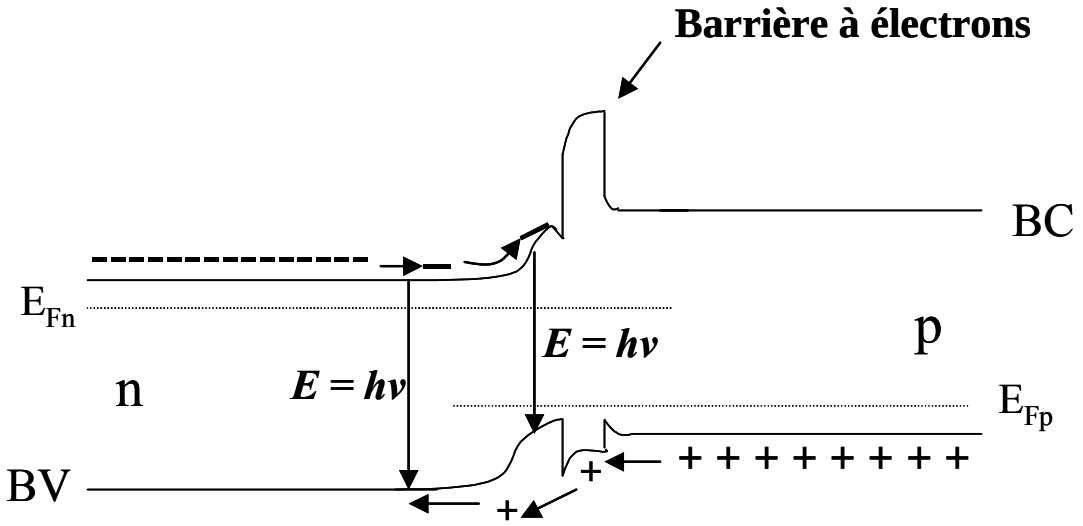


Figure 27 : Schéma de bande d'une jonction p-n en fonctionnement comportant une barrière pour les électrons à la jonction.[28]

Deux échantillons ont donc été épitaxiés. Ce sont deux jonctions p-n pour lesquelles le GaN de type p a été réalisé dans les mêmes conditions de croissance que les jonctions du paragraphe IV.3.a (température de croissance = 800°C). La concentration en atomes de Mg dans le GaN de type p est de 2.10^{20} at/cm^3 (meilleure caractéristique I(V) du paragraphe IV.3.a). A la jonction de l'une des deux a été insérée une couche d'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$ dopé Mg. La figure 28 montre les spectres de photoluminescence de cette série de jonction à 10K. Nous pouvons voir que l'intensité de PL de ces deux échantillons est bien inférieure à celle du GaN non dopé, signe d'une augmentation du nombre de canaux non radiatifs dans les couches de

type p. Cette diminution de l'intensité de PL peut peut-être s'expliquer par la croissance de GaN:Mg sur $Al_xGa_{1-x}N$:Mg.

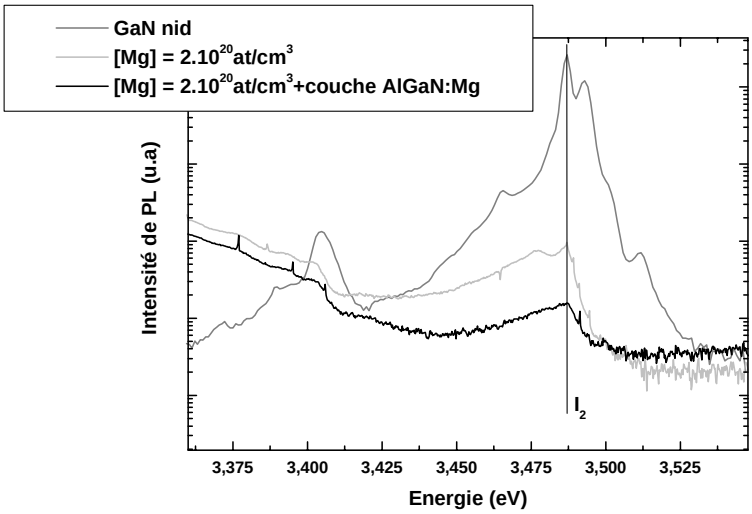


Figure 28 : Spectres de PL de la deuxième série (courbes rouge et verte) et du GaN non dopé (courbe noire).

L'homojonction présentant la couche $Al_xGa_{1-x}N$:Mg à la jonction, ayant la plus faible intensité de PL, doit donc être le siège d'un plus grand nombre de canaux non radiatifs. Si la couche $Al_xGa_{1-x}N$:Mg ne joue pas son rôle, l'intensité d'électroluminescence de cette jonction devrait être alors aussi plus faible. La figure 29 montre les spectres d'électroluminescence de cette série de jonction à 20mA et à 300K.

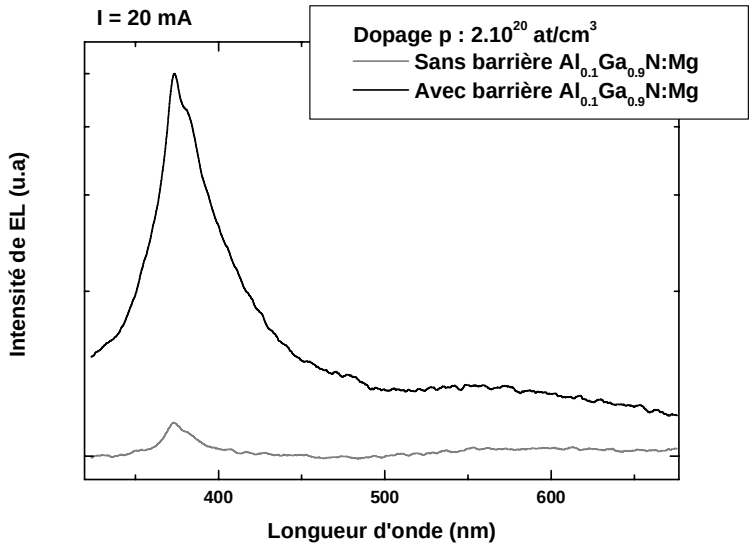


Figure 29 : Spectre d'électroluminescence des jonctions p-n avec et sans barrière $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ à 20mA et à 300K.

Nous pouvons voir sur cette figure que le rapport entre l'intensité d'EL des jonctions avec et sans la couche $Al_xGa_{1-x}N$:Mg est de 5. La barrière $Al_xGa_{1-x}N$:Mg semble donc bien jouer son rôle.

Sur la figure 30 a été reportée l'intensité d'électroluminescence divisée par la puissance électrique en fonction du dopage p pour ces deux jonctions en plus des valeurs du paragraphe IV.3.a. La jonction avec la couche $Al_xGa_{1-x}N$:Mg apparaît comme la solution permettant le meilleur rapport I_{EL}/P, alliant un bon I(V) grâce à un assez grand nombre de trous ([Mg] = 2.10^{20}at/cm^3) et une bonne intensité d'EL grâce à la barrière $Al_xGa_{1-x}N$:Mg qui bloquent les électrons, les empêchant ainsi d'aller se recombiner non radiativement dans le type p.

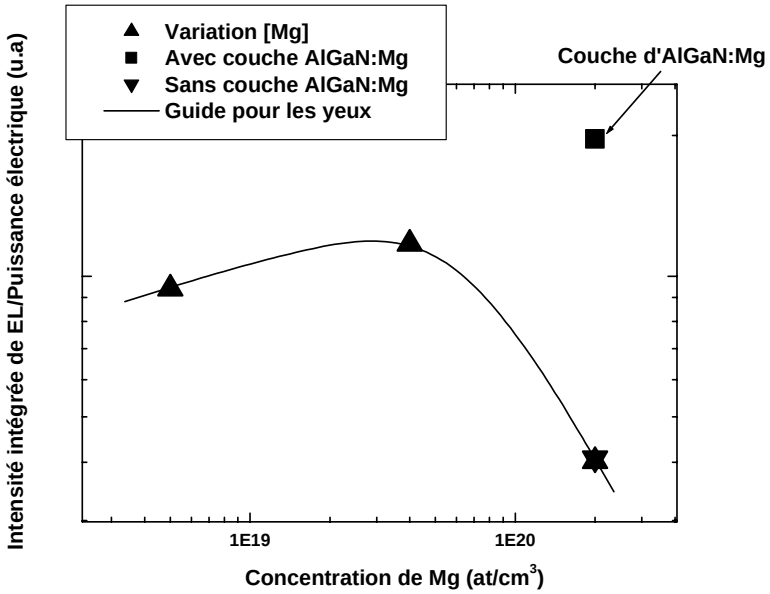


Figure 30 : Intensité intégrée d'EL divisée par la puissance électrique à 20 mA en fonction du nombre d'atomes de Mg (cf figure 12)(triangles verts). Nous y avons ajouté les valeurs des deux jonctions avec et sans barrière $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ (triangles bleus).

Conclusion

Nous avons testé l'effet de l'insertion d'une couche d'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$ dopé Mg à l'interface entre le GaN de type n et le GaN de type p. Malgré la faible intensité de PL du GaN de type p de cette homojonction, son intensité d'électroluminescence est multipliée par un facteur 5 par rapport à la jonction témoin. Ainsi la couche d'$Al_xGa_{1-x}N$:Mg joue bien son rôle de barrière à électrons. L'intensité d'électroluminescence peut sans doute être encore améliorée en

optimisant la croissance de la barrière $Al_xGa_{1-x}N$:Mg. Il est possible que le spectre d'électroluminescence change en fonction de l'épaisseur et de la concentration en atomes de Mg [37] mais aussi en fonction de la concentration en Al.

IV.5. Combinaison des conditions de croissance

Après avoir dégagé les conditions de croissance semblant optimales des précédentes séries d'échantillons, nous avons réalisé une jonction p-n alliant à la fois les conditions de croissance optimisées pour le GaN de type p (température de croissance, flux de Mg, vitesse de croissance du GaN, flux d'NH_3) et l'effet d'une couche d'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$:Mg. La jonction p-n présentée ci-dessous a donc été épitaxiée dans les mêmes conditions que la jonction réalisée à la température de croissance de 740°C mais en introduisant une couche d'$Al_xGa_{1-x}N$:Mg à la jonction entre le GaN de type n et le GaN de type p (CombJonct).

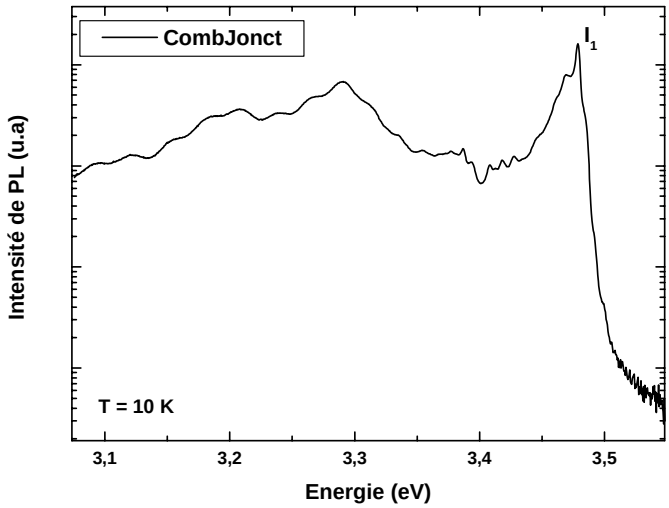


Figure 31 : Spectre de photoluminescence de la jonction p-n combinant une couche de GaN:Mg optimisée et une couche d'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$:Mg.

Le spectre de PL de la figure 31 montre un spectre excitonique du bord de bande relativement fin et intense dominé par l'exciton lié à l'accepteur I_1, signe de la présence de Mg. L'intensité du spectre indique que la concentration en Mg est légèrement inférieure à celle escomptée. Les transitions du bord de bande ne se décalent d'ailleurs pas vers les basses énergies comme c'est le cas pour la jonction épitaxiée à 740°C du paragraphe IV.3.c. En réalité, nous nous sommes aperçues par la suite que la jauge de flux était défaillante et nous donnait donc des

flux erronés. Le flux de Mg utilisé pour cette jonction p-n est à peu près deux fois moins grand que celui utilisé pour la jonction p-n épitaxiée à 740°C. Nous allons voir que néanmoins nous obtenons une puissance record pour une homojonction p-n épitaxiée en EJM.

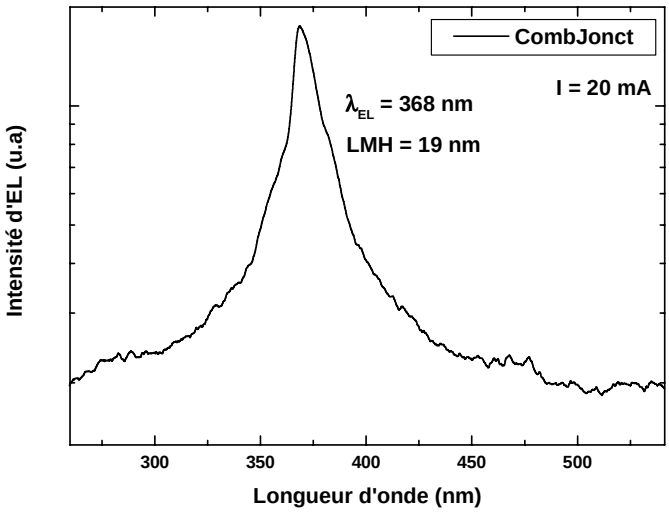


Figure 32 : Spectre d'électroluminescence de la jonction p-n combinant une couche de GaN:Mg optimisée et une couche d'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$:Mg.

La figure 32 donne le spectre d'électroluminescence de cette jonction p-n. Son intensité d'EL à 20 mA est plus de 100 fois supérieure à celle de l'homojonction standard, et près de 65 fois supérieure à celle de la jonction épitaxiée avec une couche d'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$:Mg du paragraphe IV.4., montrant ainsi que la couche d'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$ dopée Mg est très importante pour augmenter la probabilité de recombinaison mais que la qualité optoélectronique du GaN de type p importe aussi beaucoup. Le pic principal est à 368 nm à 20 mA. Ce pic est décalé par rapport aux spectres d'électroluminescence vus précédemment. Nous pouvons expliquer cela par le rôle de la couche d'$Al_xGa_{1-x}N$:Mg. Si celle-ci empêche les électrons de passer dans le type p, seuls les électrons dans la zone de type n vont se recombiner. Il s'agirait donc des transitions du bord de bande du GaN de type n. L'émission des transitions électrons-accepteurs est toujours présente mais dans des proportions bien plus faibles, montrant qu'une faible quantité d'électrons arrivent tout de même à se recombiner dans le GaN de type p. Cette jonction délivre une puissance bien supérieure aux autres : ~50µW à 20mA (~250µW à 100mA) contre 5µW à 20mA (30µW à 100mA) pour la jonction p-n au bord du substrat 2 pouces de l'échantillon réalisé à la température de croissance de 740°C. Cette puissance à 20mA est supérieure aux valeurs connues de la littérature en EJM. En EPVOM, une homojonction p-n Nichia atteint 42µW à 20 mA (λ_{EL}~390nm)[38], une homojonction p-n

CREE atteint 300µW à 20mA mais il faut souligner que dans ce cas, la jonction émet plutôt vers 430nm et c'est en fait la bande bleue caractéristique du GaN:Mg épitaxié en EPVOM qui donne la luminescence, alors que dans le cas de la jonction Nichia, c'est l'émission du bord de bande qui est prédominante avec deux autres émissions plus faibles à 390 et 420 nm [38][1].
P. Kiesel *et al.* [39] ont montré que l'absorption dans le GaN de type p était bien plus forte que celle dans le GaN de type n ou celle dans le GaN non dopé pour des longueurs d'onde inférieures à 400nm. A la longueur d'onde de 368nm, le coefficient d'absorption α est d'environ 30000cm^{-1} pour le GaN dopé Mg alors qu'il n'est que d'à peu près 2000cm^{-1} pour le GaN dopé Si. Compte tenu de l'épaisseur du GaN de type p (h = 500nm) et de l'équation :

$$P_t = P_0.e^{-\alpha h}$$

où α est le coefficient d'absorption, h, l'épaisseur de la couche absorbante, P_0, la puissance sans absorption de la jonction p-n et P_t, la puissance transmise mesurée, nous pouvons dire que la puissance sans absorption de la jonction p-n étudiée dans ce paragraphe est supérieure à 200µW à 20mA et dépasse 1mW à 100mA. Il doit donc être possible d'augmenter la puissance de notre jonction en diminuant l'épaisseur du type p. Bon nombre de groupes travaillant sur les DELs épitaxiées en EPVOM utilisent une épaisseur de GaN de type p de seulement 200nm [2]. De plus, l'absorption dans le GaN de type p se réduit fortement pour des longueurs d'onde supérieures à 400nm. Ainsi à 450nm, notre DEL aurait une puissance d'au moins 200µW à 20mA, ce qui est déjà supérieur aux puissances obtenues en EJM au laboratoire. Ce résultat est encourageant si l'on tient compte du fait que l'introduction de puits quantiques (Ga,In)N/GaN devrait améliorer considérablement la puissance de nos DELs, nous permettant sans doute d'approcher le mW.

L'intensité intégrée d'EL en fonction du courant montre que la combinaison des conditions de croissance optimisées du GaN de type p et de la couche d'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$:Mg permet d'améliorer encore les performances de la DEL à fort courant. C'est ce qu'indique la figure 33. La pente de la jonction p-n combinant une couche de GaN:Mg optimisée et une couche d'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$:Mg est bien plus forte que celles des autres jonctions p-n. De plus, la longueur d'onde de cette homojonction ne commence à se décaler vers les basses énergies qu'à la tension de 70mA, ce qui indique un échauffement plus faible à fort courant.

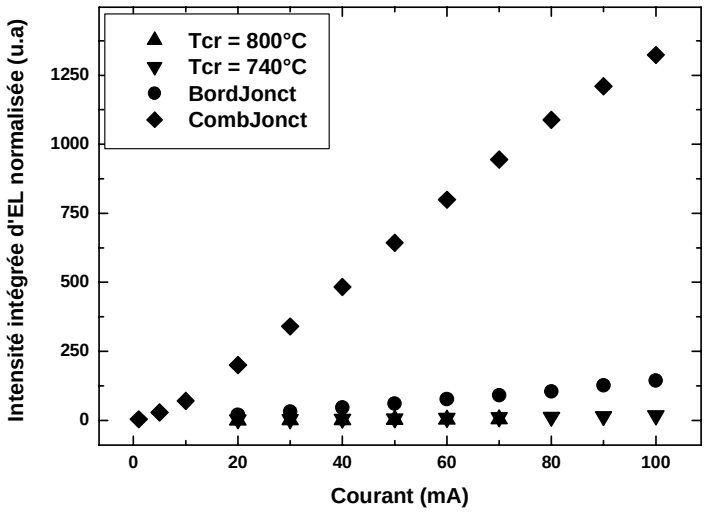


Figure 33 : Intensité intégrée normalisée d'électroluminescence en fonction du courant des jonctions épitaxiées à 800°C et 740°C, de la jonction p-n au bord du substrat 2 pouces de l'échantillon épitaxié à 740°C (BordJonct) et de l'homojonction réalisée en combinant une couche de GaN:Mg optimisée et une couche d'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$:Mg (CombJonct).

Les caractéristiques courant-tension, données par la figure 34, sont aussi très bonnes : 3,8V à 20mA après recuit des contacts et la tension est de 5,4V à 100mA. Le facteur d'idéalité n est de 3,8 et la résistance série R_s est 24Ω, valeurs comparables à celles de la jonction p-n réalisée à 740°C décrite au paragraphe précédent.

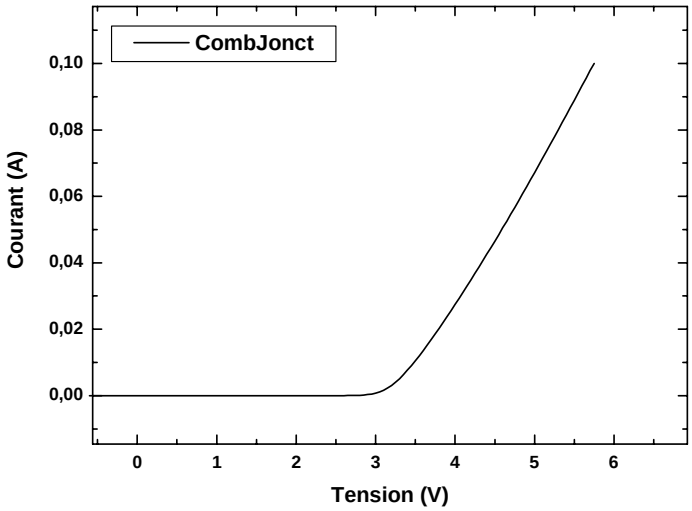


Figure 34 : Caractéristiques courant-tension de l'homojonction réalisée en combinant une couche de GaN:Mg optimisée et une couche d'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$:Mg (CombJonct).

Les mesures d'effet Hall confirme le fait que la concentration en trous est plus faible que celle escomptée. La concentration ne trous, la mobilité, la résistivité sont $3.10^{17}cm^{-3}$, $3cm^2/V/s$, 6,9 Ω.cm. Ces valeurs sont très proches de celles obtenues pour la jonction p-n épitaxiée à 770°C du paragraphe IV.3.c ($3.10^{17}cm^{-3}$, $3cm^2/V/s$, 7,7 Ω.cm). La différence de tension à 20mA entre ces deux jonctions p-n est de 0,4V (3,4V à 20mA pour la jonction épitaxiée à 770°C et 3,8V à 20mA pour CombJonct). Cette différence de tension peut correspondre à la courbure supplémentaire de la structure présentant la barrière à électrons à la jonctions (à comparer au 0,6V de la référence 28).

Conclusion

En combinant les conditions de croissance optimisées du GaN de type p et l'insertion d'une couche d'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$:Mg, nous obtenons une homojonction dont la puissance à 20mA est de ~50µW, valeur record pour une jonction p-n épitaxiée par EJM. Si nous tenons compte de l'absorption du GaN dopé Mg, nous obtenons une puissance supérieure à 200µW à 20mA, et au delà du mW à 100mA. De plus, les caractéristiques courant-tension sont proches de l'état de l'art.

IV.6. Conclusion

La qualité des couches de type p se dégrade avec l'augmentation de la concentration en atomes de Mg bien que la concentration en trous croisse pourtant. Une valeur de 4.10^{19} at/cm^3 pour la concentration en atomes de Mg semble être un bon compromis entre les caractéristiques électriques et les caractéristiques optiques. Le fait de multiplier par quatre le flux d'NH_3 ou de diviser la vitesse de croissance de GaN par deux améliore significativement l'intensité intégrée d'électroluminescence, mais les caractéristiques électriques sont bien moins bonnes du fait d'une concentration en atomes de Mg plus faible. Par contre, diminuer la température de croissance jusqu'à 740°C augmente l'intensité d'électroluminescence tout en améliorant les caractéristiques électriques ($[p] \sim 1.10^{18}/cm^3$). Une température légèrement inférieure (10 à 20°C) conjuguée à une concentration en atomes de Mg légèrement plus faible permettrait sans doute d'augmenter encore l'intensité d'électroluminescence. Il est de plus possible d'introduire une barrière pour les électrons en insérant une couche d'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$:Mg

entre le GaN de type n et celui de type p. Cela permet de doper fortement le type p (plus grand nombre de trous) tout en améliorant l'intensité d'électroluminescence. Enfin, la combinaison des conditions de croissance optimisées du GaN de type p et de l'insertion d'une couche $Al_{0,1}Ga_{0,9}N$:Mg multiplie par plus de 100 fois l'intensité d'électroluminescence, donnant une puissance de ~50µW à 20mA, puissance record pour une homojonction épitaxiée en EJM source NH_3, et de ~250µW à 100mA. Notons que la puissance des premières homojonctions réalisées en EPVOM et émettant vers 390nm était de 42µW à 20mA [38].

Références du chapitre IV

[1] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, et I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys., 28, L2112, (1989).
[2] M. Yamada, T. Mitani, Y. Narukawa, S. Shioji, I. Niki, S. Sonobe, K. Deguchi, M. Sano, et T. Mukai., Jpn. J. Appl. Phys., 41, L1431, (2002).
[3] N. Grandjean, B. Damilano, et J. Massies., J. Phys : Condens. Matter, 13, 6945, (2001).
[4] P. Waltereit, H. Sato, C. Poblenz, D. S. Green, J.S. Brown, M. Mc Laurin, T. Katona, S.P. Denbaars, et J.S. Speck, Appl. Phys. Lett., 84, 2748, (2004).
[5] K. Johnson, V. Bousquet, S.E. Hooper, M. Kauer, C. Zellweger, et J. Heffernan, Electronics Letters, 40, 1299, (2004).
[6] Y-J. Lin, et W-F. Liu, Appl. Phys. Lett., 84, 2515, (2004).
[7] S. Nakamura, M. Senoh, et T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys., 30, L1708, (1991).
[8] J. Neugebauer et C.G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett., 75, 4452, (1995).
[9] Y. Nakagawa, M. Haraguchi, M. Kukui, S. Tanaka, A. Sakaki, K. Kusube, N. Hosokawa, T. Takehara, Y. Morioka, H. Iijima, M. Kubota, M. Abe, T. Mukaï, H. Takagi et G. Shinomiya, Jpn. J. Appl. Phys., 43, 23, (2004).
[10] C. G. Van de Walle et al., J. Appl. Phys., 95, 3851, (2004).
[11] R. Cusco, L. Artus, et D. Pastor, Appl. Phys. Lett., 84, 897, (2004).
[12] U. Kaufmann, M. Kunzer, H. Obloh, M. Maier, Ch. Manz, A. Ramakirishnan, et B. Santie, Phys. Rev. B, 59, 5561, (1999).
[13] S.J. Chung, E.K. Suh, H.J. Lee, H.B. Mao, et S.J. Park, J. Cryst. Growth, 235, 49, (2002).
[14] P. Vennéguès, M. Leroux, S. Dalmasso, M. Benaissa, P. De Mierry, P. Lorenzini, B. Damilano, B. Beaumont, J. Massies, et P. Gibart, Phys. Rev. B, 68, 235214-1, (2003).
[15] S. Pézagna, P. Vennéguès, N.Grandjean, J. Massies, J. Cryst. Growth, 269, 249, (2004).
[16] P. Vénéguès, Mat. Scien. Engineering B, 93, 224, (2002)
[17] A.Y. Polyakov, A.V. Govorkov, N.B. Smirnov, N.M. Shmidt, S.J. Pearton, et A.V. Osinsky, Solid State Electronics, 47, 51, (2003).
[18] S. Dalmasso, thèse de doctorat de l'université de Nice-Sophia-Antipolis, (2001).
[19] E. Haus, I.P. Smorchkova, B. Heying, P. Fini, C. Poblenz, T. Mates, U.K. Mishra, et J.S. Speck, J. Cryst. Growth, 246, 55, (2002).
[20] M.G. Cheong, K.S. Kim, C.S. Kim, R.J. Choi, H.S. Yoon, N.W. Namgung, E.K. Suh, et H.J. Lee, Appl. Phys. Lett., 80, 1001,(2002).
[21] U. Kaufmann, P. Schlotter, H. Obloh, K. Köhler, and M. Maier, Phys. Rev. B, 62, 10867, (2000).
[22] L. T. Romano, M. Kneissi, J.E Northrup, C.G. Van de Walle, et D.W. Treat, Appl. Phys. Lett., 79, 2734, (2001).
[23] L. Hirsch, et A.S. Barrière, J. Appl. Phys, 94, 5014, (2003).
[24] J.W. Orton, C.T. Foxon, T.S. Cheng, S.E. Hooper, S.V. Novikov, B.Ya. Ber, et Yu.A. Kudriavtsev, J. Cryst. Growth, 197, 7, (1999).
[25] I.P. Schmorkova, E. Haus, B. Heying, P. Kozodoy, P. Fini, J.P. Ibbetson, S. Keller, S.P. Denbaars, J.S. Speck, et U.K. Mishra, Appl. Phys. Lett., 76, 718, (2000).
[26] F.B. Naranjo, E. Calleja, Z. Bougrioua, A. Trampert, X. Kong, K.H. Ploog, J. Cryst. Growth, 270, 542, (2004).
[27] O. Brandt, J. Ringling, K.H. Ploog, H-J. Wünsche, et F. Henneberger, Phys. Rev. B, 58, R15977, (1998).
[28] C.M. Zellweger, thèse de doctorat de l'école polytechnique fédérale de Lausanne, (2003).
[29] J.M. Shah, Y. L. Li, Th. Gessmann, et E.F. Schubert, J. Appl. Phys., 94, 2627, (2003).
[30] S. Figge, R. Kröger, T. Böttcher, P. Ryder, et D. Hommel, phys. stat. sol. (a), 192, 456, (2002).

[31] W. Kim, A.E. Botchkarev, A. Salvador, G. Popovici, H. Tang, et H. Morkoc, J. Appl. Phys., 82, 219, (1997).
[32] A.J. Ptak, et T.H. Myers, Appl. Phys. Lett., 78, 285, (2001).
[33] M. Leroux, B. Beaumont, N. Grandjean, P. Lorenzini, S. Haffouz, P. Vennégues, J. Massies, et P. Gibart., Materials Science and Engineering, B50, 97, (1997).
[34] S. Guha, N.A. Bojarczuk, et F. Cardone, Appl. Phys. Lett., 71, 1685, (1997).
[35] M. Mesrine, N. Granjean, et J. Massies, Appl. Phys. Lett., 72, 350, (1997).
[36] N. Wiedmann, J. Schmitz, K. Boucke, N. Herres, J. Wagner, M. Mikulla, R. Poprawe, G. Weimann, IEEE, 38, 67, (2002).
[37] T. Stephan, K. Köhler, M. Kunzer, P. Schlotter, et J. Wagner, phys. stat. sol. (c), 0, 2148, (2003).
[38] S. Nakamura et G. Fasol, *« The Blue Laser Diode »*, édition Springer, (1997).
[39] P. Kiesel, F.Renner, M. Kneissel, N.M. Johnson, et G.H. Döhler, phys. stat. sol. (a), 188, 131, (2001).

Chapitre V

Diode électroluminescente bleue, Diode électroluminescente blanche monolithique.

Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent comment mettre au point une jonction p -n de bonne qualité optoélectronique. Nous allons nous servir de cela pour réaliser une diode électroluminescente (DEL) à puits quantiques. Dans un premier temps, nous vérifierons si il est possible grâce aux nouvelles conditions de croissance du GaN de type p et à l'insertion d'une barrière à électrons (barrière $Al_{0,1}Ga_{0,9}N$: Mg) d'augmenter la puissance des DELs élaborées par épitaxie par jets moléculaire (EJM). Dans un deuxième temps, nous présenterons les résultats d'une DEL blanche monolithique à large spectre.

V.1. Diodes électroluminescentes à puits quantiques

Nous allons tout d'abord rappeler brièvement les points clés du fonctionnement d'une DEL à puits quantique nitrure.

Les puits quantiques sont insérés à la jonction entre le GaN de type n et le GaN de type p comme le montre la figure 1. Dans notre cas, nous épitaxions cinq puits quantiques. Les puits quantiques doivent se trouver dans la zone de charge d'espace de la DEL, c'est pourquoi l'épaisseur de la barrière GaN entre les différents puits est toujours comprise entre 5 et 10nm dans les structures DELs ou diodes laser (DLs). Dans notre cas, elle est de l'ordre de 7,5 nm. Les puits sont alors considérés comme des multi-puits quantiques. Il faut donc tenir compte de la redistribution du champ électrique dans les puits et les barrières pour calculer l'énergie de transition fondamentale de chacun des puits. Cela va induire une diminution du champ électrique dans le puits, provoquant à la fois un décalage vers le bleu de l'énergie de transition et une augmentation de la force d'oscillateur. L'épaisseur de GaN entre les puits $In_xGa_{1-x}N$ doit aussi être suffisamment grande pour conserver un GaN de bonne qualité cristalline.

Dans un cas idéal, les électrons venant du type n diffusent vers la bande de conduction des puits quantiques. De même, les trous venant du type p diffusent vers la bande de valence des puits quantiques. Les porteurs peuplent alors tous les puits quantiques et se recombinent en émettant des photons. Le temps de piégeage dans les puits quantiques est plus petit que le

temps de vie dans le GaN massif, qu'il soit radiatif ou non. Les porteurs se localisent alors dans les puits. Comme les densités de porteurs n et p sont grandes dans les puits, la recombinaison radiative devient plus rapide que la recombinaison non-radiative, de sorte que l'efficacité du dispositif est augmentée. De plus, la force d'oscillateur est grande dans un puits quantique, ce qui conduit aussi à l'augmentation du rendement de la DEL en comparaison à celui d'une homojonction.

L'énergie d'EL de l'émission est celle de la transition fondamentale du puits quantique en tenant compte de la redistribution du champ électrique dans les multi-puits quantiques et du champ électrique présent dans la zone de charge d'espace comme expliqué dans le cas de jonctions p-n. Dans le cas idéal, le type de courant est un courant de génération-recombinaisons. Les autres types de courant, comme le courant de diffusion (traits pointillés sur la figure 1), sont considérés comme des pertes puisqu'ils ne participent pas à la luminescence des puits quantiques. Ils doivent donc être minimisés.

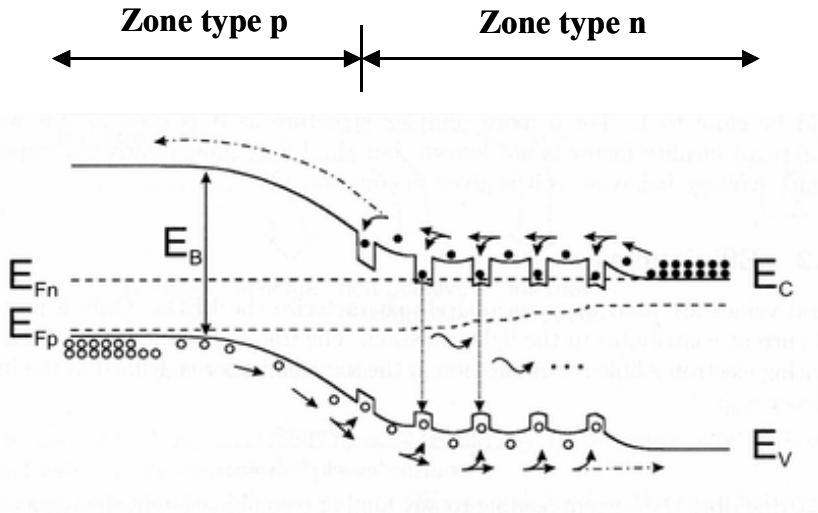


Figure 1 : Schéma d'une DEL nitrure à puits quantiques en fonctionnement [1]. Les puits quantiques sont considérés dans la zone de type n en raison du dopage résiduel de type n.

Dans le cas des DELs nitrures à puits quantiques, deux problèmes majeurs se posent. Le premier est la faible concentration en trous du type p comparée à la concentration en électrons du type n. Les électrons ont alors tendance à sortir des puits quantiques et à aller se recombiner dans le GaN de type p. Pour limiter ce problème, une barrière à électrons, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, est insérée entre les puits quantiques et le GaN de type p. Le second problème majeur est la faible mobilité des trous. Ces derniers diffusent donc peu vers les puits quantiques. Tout va dépendre de la barrière de potentiel créée par le champ électrique de la jonction et donc de la tension appliquée. La figure 2 montre le schéma

de bande d'une DEL à puits quantiques pour les tensions de 0, 1, 1,5, 2, et 2,5 V. Φ_0 est l'énergie d'activation (barrière que les trous ont à franchir) à courant nul. qV_{bi} est la tension de diffusion (elle dépend du dopage des régions de type n et de type p) et E_g est l'énergie de bande interdite de GaN. D'après L. Hirsh *et al.* [2], en dessous d'une tension d'1,5V, les électrons peuvent facilement gagner le puits quantique le plus proche du GaN de type p, alors que la barrière (Φ) reste trop importante pour que les trous puissent la franchir. Cela est aussi dû à leur faible mobilité ($\mu_p \sim 1cm^2/V/s$ et $\mu_n \sim 200cm^2/V/s$) . Puis, avec l'augmentation de la tension, la barrière s'abaissant, les trous ont plus de facilité à gagner le premier puits quantique.

Les trous diffusent donc peu vers les puits quantiques et les principales recombinaisons se font alors dans le puits quantique le plus proche du GaN de type p. Les trous peuplent avec encore moins de facilité les autres puits quantiques du moins pour des tensions de cette ordre, car en combinant une tension plus importante et une barrière à électrons, il est possible de peupler aussi les autres puits quantiques comme nous le verrons dans la troisième partie de ce chapitre.

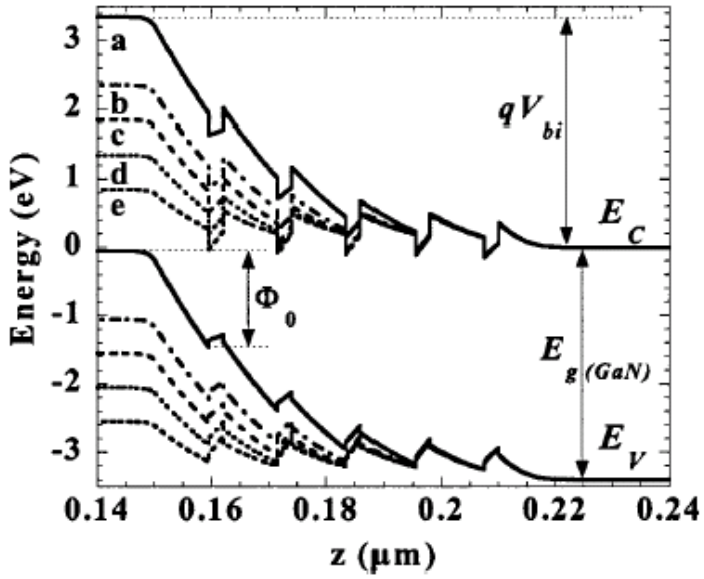


Figure 2 : Schéma de bande d'une DEL à puits quantiques pour des tensions de 0, 1, 1,5, 2, 2,5V (a, b, c, d, e respectivement) [2].

Comme dans le cas des jonctions p-n du chapitre IV, le courant aux bornes de la jonction sera limité principalement par le courant de trous. Pour limiter ce problème, il faut augmenter la concentration en trous et la mobilité, et diminuer la résistivité. C'est ce que nous avons essayé de faire dans le chapitre précédent en améliorant les conditions de croissance du GaN de type

p. Néanmoins, la grande énergie d'ionisation des atomes de Mg nous limite. Comme nous l'avons vu, la concentration en trous et la mobilité dépassent difficilement $1.10^{18}/cm^3$ et 10 $cm^2/V/s$ respectivement et ce, quelque soit la technique de croissance utilisée [3][4].

Il y a donc de forte chance pour que la puissance de la DEL soit déterminée par la qualité optique du puits quantique le plus proche du GaN de type p. Néanmoins, nous verrons plus loin qu'avec l'augmentation du courant, même le puits le plus proche du GaN de type n finit par participer à la luminescence. Dans la littérature, les DELs de bonne puissance comportent souvent au moins 5 puits quantiques dans la zone active [1][5][6] dans le but de fonctionner à forte injection.

Le tableau 1 reporte les valeurs de l'état de l'art des DELs pour les différentes techniques d'épitaxie. Il apparaît, comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre précédent, que la puissance des DELs EJM source NH_3 ou plasma est assez éloignée des valeurs de l'EPVOM. Dans le cas de longueurs d'onde de l'ordre de 400nm, l'entreprise Sharp (EJM source NH_3) a réussi à obtenir une puissance de DEL de 3,7mW à 20mA [7]. Cette valeur est bien inférieure à la puissance de DELs réalisées en EPVOM de même longueur d'onde, mais supérieure aux puissances déjà reportés en EJM, néanmoins il s'agissait de plus grandes longueurs d'onde. Les puits (Ga,In)N/GaN nécessitent alors des concentrations en In de l'ordre de 20% contre seulement 10% dans le cas de Sharp. Le champ électrique augmentant avec la concentration en In, la force d'oscillateur diminue, d'où la plus grande difficulté de fabriquer des DELs dont la puissance est supérieure à 1mW pour les longueurs d'onde de l'ordre de 450nm et plus.

Technique de croissance	λ = 400 nm à 20mA	η_{ext} correspondant	λ = 450 nm à 20mA	η_{ext} correspondant
EPVOM [5]	>20 mW	>35%	>5mW	>10%
EJM NH_3 (CRHEA) [8]	----------	----------	~0,3mW	0,5%
EJM NH_3 (Sharp) [7]	3,7mW	6%	----------	----------
EJM plasma [6] (Univ.Santa Barbara)	----------	----------	0,87mW	1,7%

Tableau 1 : Etat de l'art des DELs EPVOM et EJM. Puissance à 400nm et 450nm à 20mA, rendement quantique externe (η_{ext}) correspondant.

Dans notre cas, nous nous sommes attachés à comparer la puissance des DELs à grande longueurs d'onde, c'est à dire avec une forte composition en In (~20%). Dans le paragraphe

qui va suivre, nous allons étudier les caractéristiques d'une DEL épitaxiée en EJM source NH_3 et émettant à 440nm (x_{In} = 20%).

V.2. Diodes électroluminescentes bleues

Afin de connaître le véritable impact de la barrière à électrons et des nouvelles conditions de croissance du GaN de type p, nous avons tout d'abord épitaxié une DEL à puits quantiques (Ga,In)N/GaN dont la concentration en In est d'à peu près 20%, la largeur de puits est de 2,5 nm, et la largeur de barrière est de 7,5 nm. Cinq puits ont été réalisés dans la zone active. Cette DEL est épitaxiée sur un pseudo-substrat EPVOM dont la densité de dislocations est de l'ordre de $5.10^8/cm^2$.

La figure 3 montre le spectre de photoluminescence (PL) à 10K de cette DEL. Les transitions excitoniques du bord de bande sont identiques à celles de la jonction p-n combinant les nouvelles conditions de croissance du GaN de type p et la barrière à électrons (elles ont été réalisées dans les même conditions). La concentration en atomes de Mg n'est en fait pas celle escomptée en raison de problèmes de jauge de flux déjà évoqués dans le chapitre précédent. Néanmoins nous verrons plus loin que la caractéristique courant-tension de cette DEL est satisfaisante. Des mesures de Hall nous donnent la concentration en trous, la mobilité, et la résistivité : $5.10^{17}/cm^3$, $3.6cm^2/V/s$ et $3.4\Omega.cm$ respectivement.

Sur la figure 3, nous remarquons de plus l'émission due aux puits quantiques centrée à 2,88eV (430nm soit ~ 440nm à 300K). Dans le cas d'une DEL à puits quantiques dont le GaN de type p est épitaxié dans les conditions standards et sans barrière à électrons, les puits quantiques ne sont pas visibles sur le spectre de PL. Seules les recombinaisons du GaN de type p apparaissent, sans doute en raison de trop nombreux défauts dans le GaN de type p qui limitent la diffusion des porteurs vers les puits quantiques.

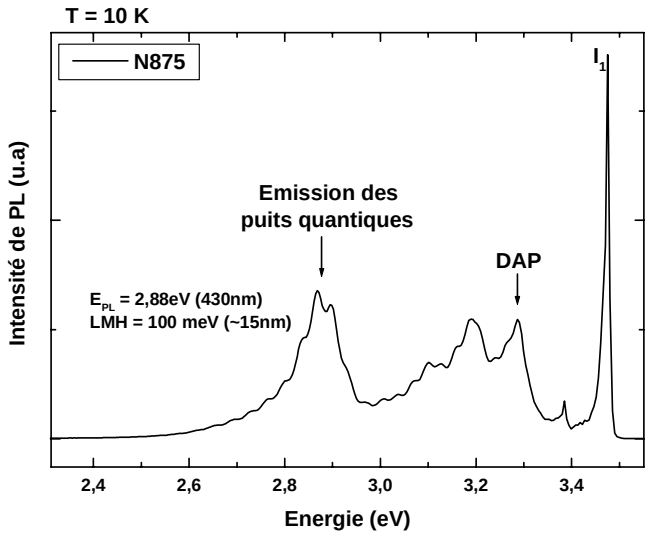
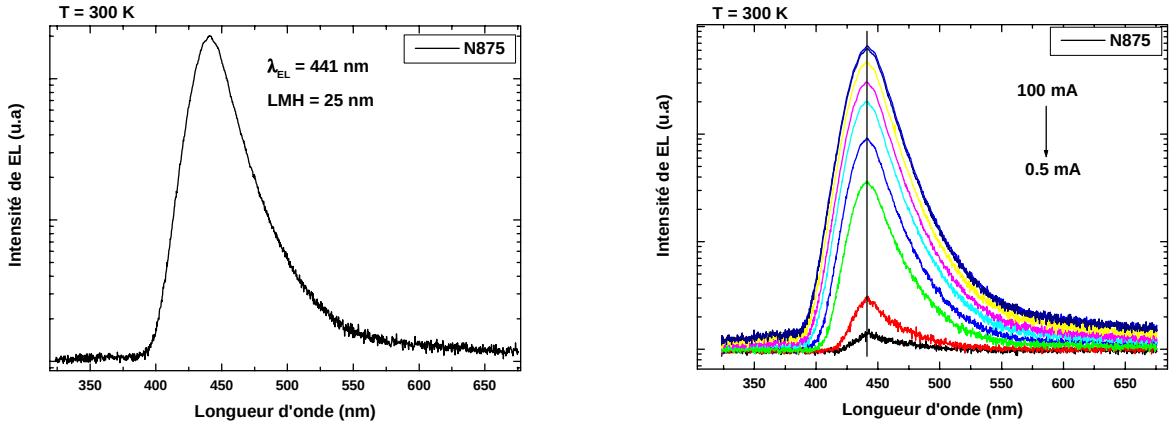


Figure 3 : Spectre de PL à 10K de la DEL émettant à 440nm.

La figure 4a montre le spectre d'électroluminescence à 20 mA de cette DEL et la figure 4b donne le spectre d'électroluminescence pour différents courants appliqués.



a) b)

Figure 4 : Spectre d'électroluminescence de la DEL émettant à 440nm a) à 20 mA, b) de 0.5 à 100 mA.

A 20mA, la longueur d'onde au maximum d'intensité est de 441nm et sa largeur à mi-hauteur est de 25nm. Sur la figure 4b, nous pouvons voir que la longueur d'onde des spectres d'EL ne se décale pas en fonction du courant. Nous aurions pu observer un décalage vers le rouge, en raison de l'échauffement de la DEL à fort courant. En effet, si la température de la DEL

augmente le gap du matériau diminue en accord avec la loi empirique de Varshni [9]. Un faible échauffement peut provenir d'une bonne caractéristique électrique du GaN de type p (diminution de la résistance série), ce qui est le cas comme le montre la figure 5. Il n'y a pas non plus de décalage vers le bleu. Un décalage vers le bleu peut être attendu en raison d'effet de remplissage de bande [10], et d'écrantage du champ électrique [11]. Dans le cas d'un puits quantique de 2,5nm et d'une concentration en In de 20%, une diminution du champ électrique d'1MV/cm conduit à un décalage vers le bleu de 14nm. Il y a aussi le champ électrique présent à la jonction qui diminue progressivement avec l'augmentation du courant, conduisant à un redressement des bandes. Ces effets doivent donc se compenser pour obtenir finalement une longueur d'onde constante.

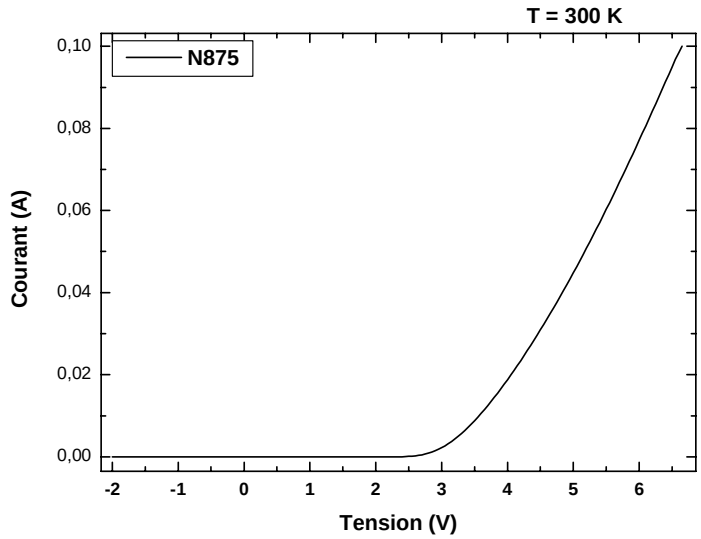
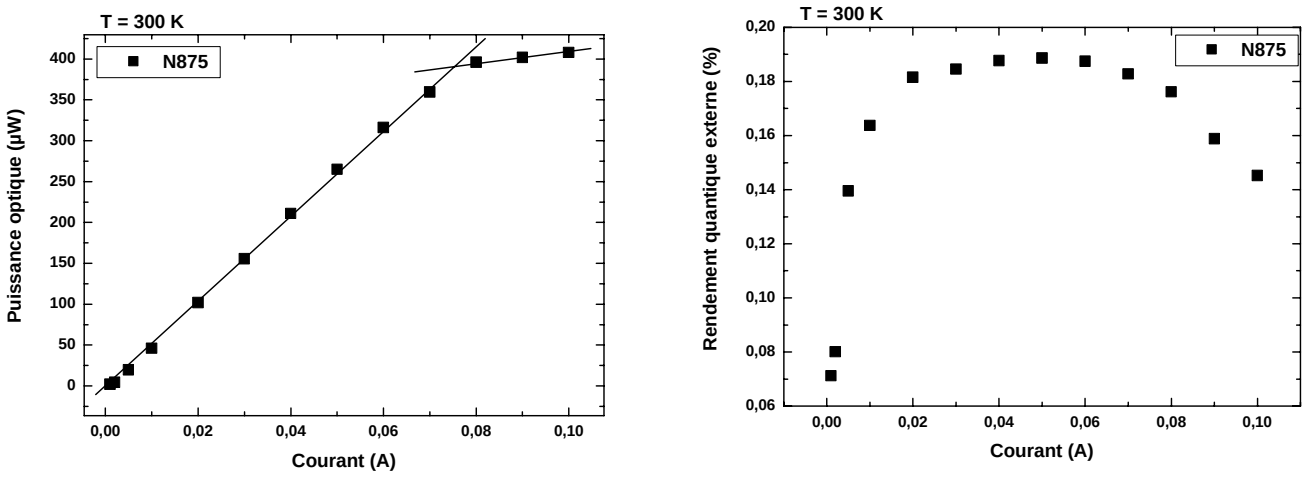


Figure 5 : Caractéristiques courant-tension de la DEL émettant à 441nm.

A 20mA, la tension est de 4,05V et est de 6,65V à 100mA. Le facteur d'idéalité et la résistance série sont de 1,7 et 29Ω respectivement. La résistance de contact (mesurée par la méthode de la ligne de transmission (TLM)) est de 8kΩ pour les contacts de GaN de type p, proche des meilleurs valeurs obtenues au laboratoire sur DEL EPVOM. Le facteur d'idéalité est proche de 2, ce qui, d'après la théorie, voudrait dire que le courant est de type génération-recombinaison, c'est à dire que les recombinaisons se font principalement dans la zone active. C'est bien ce que nous attendons dans le cas de DELs à puits quantiques. A noter que la plupart des DELs nitrures ont un facteur d'idéalité supérieur à 2 [12].



a) b)

Figure 6 : a) Puissance optique (sur une face) en fonction du courant.
b) Rendement quantique externe en fonction du courant.

La figure 6a montre la puissance optique (en face avant) de la DEL en fonction du courant. La puissance optique croît linéairement jusqu'à 70 mA puis stagne. La puissance maximale à 20mA est de 150µW, celle à 100mA est de 450µW (en face avant). La figure 7b montre le rendement quantique externe en fonction du courant. Il augmente jusqu'à 30 mA puis stagne. Enfin, vers 70 mA, il décroît. Cette décroissance est certainement due aux échauffements et aux pertes d'électrons dans le GaN de type p avec l'augmentation de la tension (limite de l'efficacité de la barrière à électrons). Ce comportement est couramment observé dans le cas de DELs nitrures [13].

La puissance de cette DEL est encore loin d'approcher les performances des DELs EPVOM et est inférieure à la puissance reportée par l'université de Santa Barbara en EJM source plasma (0,87mW à 20mA [6]: cas d'un dispositif encapsulé). L'amélioration à 20mA est très légère par rapport aux DELs déjà épitaxiées au laboratoire [8], mais il y a tout de même un net mieux pour une injection de 100mA. La puissance des DELs précédentes ne dépassait pas 300µW à 100mA. Cela est dû à la présence de la barrière à électrons qui empêchent les électrons de diffuser vers le type p à forte tension, et aux meilleures caractéristiques optoélectroniques du GaN de type p qui diminuent les échauffements. Il faut aussi noter que les conditions de croissance des puits quantiques de cette DEL n'étaient pas optimales. En effet, les conditions de croissance de ces puits quantiques sont celles utilisées sur pseudo-substrat EJM, or nous avons vu dans le paragraphe II.1.iv du chapitre II qu'une forte

contrainte compressive (cas du pseudo-substrat EPVOM utilisé) change les caractéristiques optiques du puits quantique en décalant vers le bleu l'énergie de transition et en diminuant d'au moins un facteur 2 son intensité de PL. Il est donc certainement possible d'augmenter la puissance à 20mA de cette DEL en améliorant le rendement quantique des puits (Ga,In)N/GaN.

Dans le paragraphe V.1, nous avons évoqué le fait qu'il est possible que la puissance des DELs nitrures soit déterminée par le rendement quantique du puits quantique le plus proche du GaN de type p notamment à basse tension.

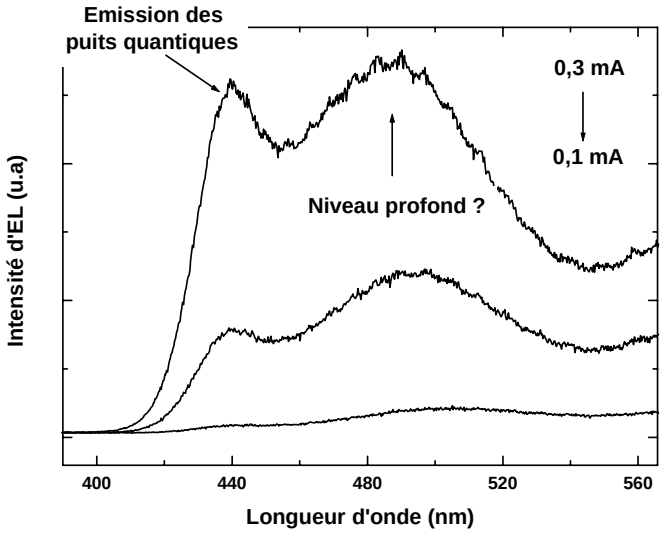
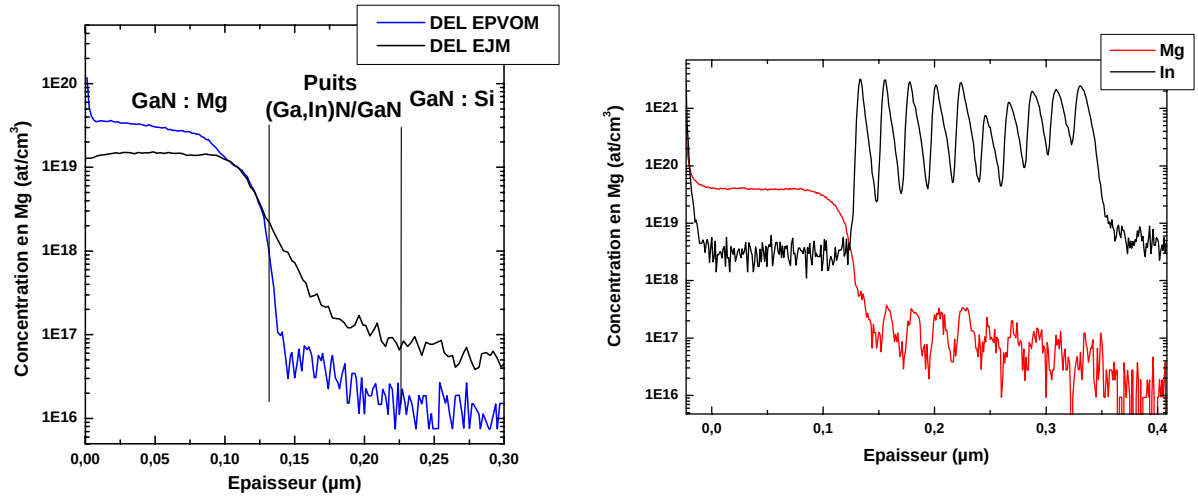


Figure 7 : Spectre d'EL de la DEL de 0,1 à 0,3mA.

La figure 7 montre le spectre d'EL de la DEL N908 pour un courant de 0,1 à 0,3 mA. Le pic à 440nm correspond à la transition fondamentale du puits quantique. Le deuxième pic émet plus haut en longueur d'onde (488nm à 0,3mA). Il peut être attribué à des niveaux profonds dans l'$In_xGa_{1-x}N$. Nous pensons qu'il est possible qu'il s'agisse de niveaux profonds créés par la présence de Mg. A plus fort courant, ces niveaux profonds saturent et la transition fondamentale à 440nm domine (cf figures 4a et 4b).



a) b)

Figure 8 : a) Mesures SIMS de la concentration en atomes de Mg dans une DEL épitaxiée en EJM source NH_3 et d'une DEL épitaxié en EPVOM.
b) Mesures SIMS de la concentration en Mg dans une DEL épitaxiée en EJM source NH_3 montrant l'effet mémoire du Mg.

Des mesures SIMS n'ont pas été réalisées sur ces DELs précisément, mais sur des DELs épitaxiées avant le début de cette thèse. Notons que ces mesures SIMS ont été faites dans les mêmes conditions dans le but de les comparer. La figure 8a montre clairement que le Mg peut diffuser jusqu'aux puits quantiques. La concentration en atomes de Mg dans les puits quantiques est 10 fois plus grande dans le cas de l'EJM source NH_3 ($P_{optique}$ ~ 0,3mW à 20mA) que dans celui de l'EPVOM (DEL réalisée au laboratoire, $P_{optique}$ > 1mW à 20mA) et la concentration est non négligeable dans le cas de l'EJM dans le premier puits (1.10^{18}at/cm^3 contre 1.10^{17}at/cm^3 en EPVOM). Sur la figure 8b, nous pouvons noter que sa présence augmente en même temps que celle de l'In. Cela peut provenir de la présence d'un résiduel de Mg dans la chambre de croissance (effet mémoire du Mg). Le Mg est en effet très volatile (faible température d'évaporation) et il va alors s'incorporer préférentiellement dans le matériau épitaxié à basse température (cas de l'$In_xGa_{1-x}N$). Notons que la cellule contenant le Mg est mise en route après l'épitaxie du dernier puits, elle n'est donc pas à mettre en cause.
Que ce soit un effet provenant de la diffusion du Mg ou de son effet mémoire, ou bien des deux à la fois, il est clair que du Mg est présent dans les puits quantiques et en quantité plus importante dans le puits proche du GaN de type p.

Plusieurs groupes [14][15][16] reportent une chute de l'intensité des transitions excitoniques du bord de bande de couches d'$In_xGa_{1-x}N$ dopées Mg avec l'augmentation de la concentration en atomes de Mg, ce qui peut être attribué à une augmentation du nombre de recombinaisons non-radiatives [14][15]. S.N. Lee *et al.* [14] montrent que les transitions liées au dopage Mg sont d'abord des niveaux peu profonds de type accepteur et changent avec l'augmentation de la concentration en atomes de Mg pour devenir des niveaux profonds de type accepteur.
L'entreprise Sharp a récemment réalisé des DELs épitaxiées en EJM source NH_3 donnant des puissances de plusieurs mW à 20mA [7]. Le Mg est bien utilisé comme dopant de type p mais sous la forme d'organo-métallique comme c'est le cas en EPVOM (Cp_2Mg). Nous pouvons nous demander si cela limite l'effet mémoire du Mg ou sa diffusion? Une des solutions pour limiter la diffusion du Mg dans les puits serait d'insérer une couche de GaN non dopé entre le GaN de type p et les puits quantiques.
Tous ces éléments nous amènent à penser que la faible puissance de nos DELs pourrait être liée à la présence du Mg dans les puits quantiques, l'influence de ce dernier étant la forte dégradation du rendement quantique des puits.

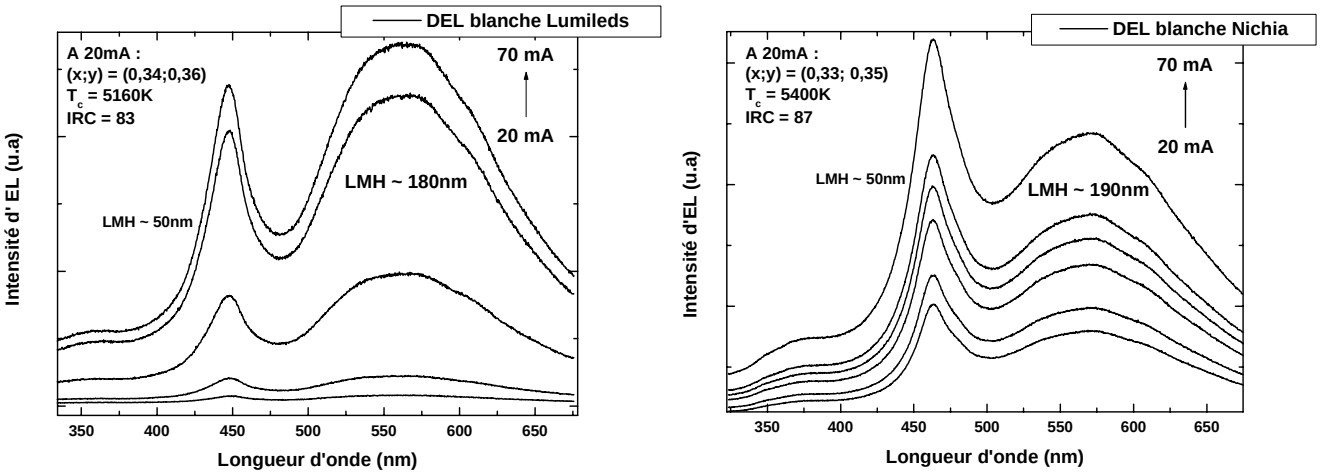
V.3. Diode électroluminescente blanche monolithique

Dans le paragraphe I.3.c du chapitre I, nous avons vu les différentes possibilités permettant d'obtenir une DEL blanche monolithique. Une de ces techniques consiste à utiliser des puits quantiques émettant à différentes longueurs d'onde dans la zone active de la DEL [17][18]. En suivant cette approche, nous avons tenté de fabriquer une DEL à large spectre. Pour cela, il nous a fallu épitaxier cinq puits quantiques dans la zone active de la DEL, chacun émettant à une longueur d'onde différente.

V.3.a Simulation

En considérant que les meilleures sources de lumière blanche présentent évidemment un spectre le plus large possible (ce qui est important pour un bon indice de rendu des couleurs), nous avons tenté de faire de même avec une DEL blanche monolithique. En ajustant l'épaisseur des puits quantiques de la zone active (5 pour une DEL standard), il est possible d'obtenir une émission différente pour chaque puits et de reproduire ainsi un large spectre. Il faut de plus tenir compte de la contribution de chacune des longueurs d'onde afin d'obtenir un

indice de rendu des couleurs (IRC) acceptable. Le point faible des DELs blanches monolithiques nitrures, au niveau de l'IRC, est la faible composante dans le rouge, due à la très faible force d'oscillateur des puits quantiques (Ga,In)N/GaN dans cette gamme de longueur d'onde. Les figures 9a et 9b montrent le spectre d'EL de deux DELs blanches à phosphore. Nous pouvons remarquer la forte composante dans le rouge de ces spectres. L'IRC, pour les DELs Lumileds et Nichia, est de 83 et 87 respectivement.



a) b)

Figure 9 : Spectre d'EL des deux DELs blanches à phosphore a) Lumileds, b) Nichia.

M. Yamada *et al.* [18] montrent de plus qu'une DEL blanche monolithique composée de puits quantiques émettant dans le bleu et le jaune a un IRC de seulement 43. En combinant des puits émettant dans le bleu, le vert et le rouge, l'IRC augmente jusqu'à 80. Par contre, le rendement quantique des puits rouges diminue l'efficacité lumineuse d'un facteur 2 entre ces deux types de DELs.

Afin de trouver un compromis entre le faible rendement quantique des puits émettant dans le rouge et le faible IRC des DELs blanches monolithiques à puits quantiques émettant dans le bleu et le jaune, nous avons donc épitaxié une DEL blanche à large spectre.

Pour cela, nous avons dans un premier temps simulé le spectre d'électroluminescence de la DEL afin que ses coordonnées chromatiques soient les plus proches possible de ceux du blanc idéal (x = 0,33; y = 0,33).

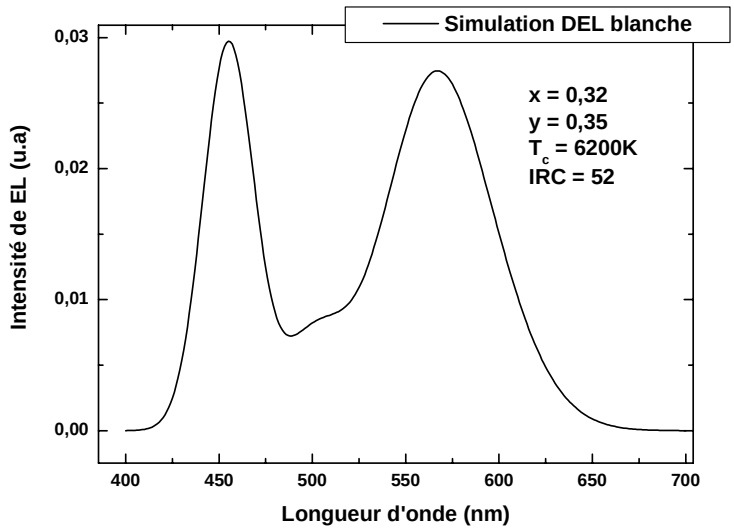


Figure 10 : Spectre d'EL simulé de la DEL blanche à large spectre.

La figure 10 montre le spectre d'EL simulé d'une DEL blanche à large spectre. Elle est composée de cinq puits quantiques (Ga,In)N/GaN. Chacun émet à une longueur d'onde respective de: 450nm, 460nm, 500nm, 560nm, 580nm. Elles ont été choisies en fonction des paramètres de chromaticité (le plus proche du blanc pur) tout en tenant compte du rendement des puits quantiques, qui est très faible dans le rouge. La longueur d'onde maximale a ainsi été limitée à 580nm. Les largeurs à mi-hauteur sont celles de puits quantiques (Ga,In)N/GaN typiques. L'intensité de chacun des pics est ajustée, toujours dans le souci d'obtenir des coordonnées chromatiques proche du blanc pur. Les paramètres d'ajustement sont reportés dans le tableau 2. Dans le cas de la simulation, nous obtenons des coordonnées chromatiques proche du blanc idéal (x = 0,32 ; y = 0,35), une température de couleur de 6200K et un IRC de 52. L'IRC est supérieur comparé à celui d'une DEL blanche monolithique classique (puits bleus + jaunes), mais reste faible en raison de la limitation de la longueur d'onde à 580nm. Dans le cas des DELs blanches à phosphores de la figure 9, la largeur à mi-hauteur du pic basse énergie est de l'ordre de 180nm et s'étend de 490 à 640nm. Dans notre cas, la largeur à mi-hauteur de ce pic est de 70nm et s'étend de 532 à 602nm.

Longueur d'onde	450nm	460nm	500nm	560nm	580nm
Largeur à mi-hauteur	25nm	25nm	35nm	50nm	50nm
Rapport d'intensité	0,7	0,7	0,3	1	1

Tableau 2 : Paramètres d'ajustement pour obtenir le spectre d'EL de la figure 10.

Pour obtenir un rapport d'intensité identique à ceux de la simulation, nous avons tenu compte de la force d'oscillateur des différents puits quantiques et de leur place dans la zone active, c'est à dire plus ou moins proche du GaN de type p sachant que c'est le puits le plus proche du GaN de type p qui contribue le plus à la luminescence. La contribution du puits quantique vert étant la plus faible, il est placé proche du GaN de type n, puis viennent les puits bleus (au centre de la zone active), et enfin les puits jaunes. Celui émettant à 580nm est le plus proche du GaN de type p en raison de sa faible force d'oscillateur.

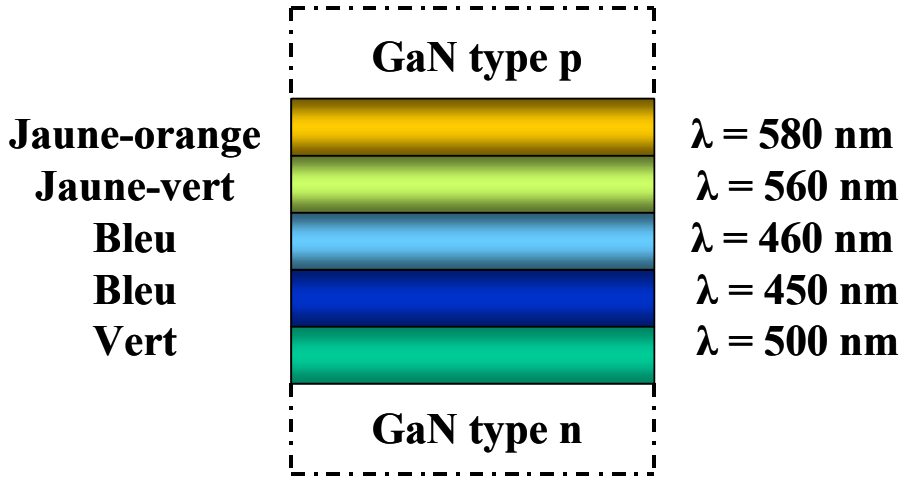


Figure 11 : Schéma de la zone active de la DEL à large spectre.
Le puits émettant à 500nm est le plus proche du GaN de type n.

La figure 11 montre le schéma de la zone active de la DEL à large spectre. Le puits émettant à 500nm est placé juste après le GaN de type n et, le plus proche du GaN de type p est celui émettant à 580nm.

La DEL a été réalisée de la même façon que les DELs évoquées précédemment. Le GaN de type p a été élaboré dans les mêmes conditions de croissance que celles de la jonction p-n du paragraphe IV.5 du chapitre IV (T_{cr} = 740°C ; [Mg] = 3.10^{19}at/cm^3) et une barrière à électrons a aussi été insérée entre la zone active et le GaN de type p. La zone active est donc composée de cinq puits quantiques (Ga,In)N/GaN d'épaisseur variable dont la concentration en In est de 20%.

Les épaisseurs des puits ont été calculées à partir d'un calcul de type fonction enveloppe et en tenant compte des effets de ségrégation comme montré au paragraphe III.1.b.ii du chapitre III. Nous avons aussi tenu compte de la redistribution du champ électrique entre les puits et les barrières. En effet, ces dernières ont une épaisseur de l'ordre de 7,5nm et ne peuvent donc pas être considérées comme des barrières infinies. Rappelons la valeur du champ électrique dans les multi-puits quantiques (cf II.2.a.i) :

$$F_p = [L_b/(L_b + L_p)](P_b - P_p)/ \varepsilon\varepsilon_0.$$

Nous obtenons les épaisseurs de puits suivantes :

L_w = 15 MC (~3,9nm)	λ = 500 nm (~2,48eV)
L_w = 11 MC (~2,9nm)	λ = 450 nm (~2,75eV)
L_w = 11,5 MC (~3,0nm)	λ = 460 nm (~2,69eV)
L_w = 19 MC (~4,9nm)	λ = 560 nm (~2,21eV)
L_w = 21 MC (~5,4nm)	λ = 580 nm (~2,14eV)

Nous allons maintenant tenter d'estimer le rendement lumineux de cette DEL à partir de la courbe du rendement quantique externe en fonction de la longueur d'onde publiée par T.Mukaï *et al.* [19]. A 590nm, le rendement quantique externe est de 5%, soit une puissance optique de 2mW à 20mA. La puissance de notre DEL est limitée par le puits quantique le plus proche du GaN de type p, nous considérons alors que la contribution à la puissance optique de chacun des puits quantiques est au maximum de 2mW. En tenant compte de la sensibilité de l'œil à chacune des longueurs d'onde à partir de la courbe V(λ), nous pouvons estimer le nombre de lumen délivré par chacun des puits. C'est ce qui est résumé dans le tableau 3.

Il faut ensuite tenir compte de l'intensité relative de chacune des longueurs d'onde et du nombre de puits (tableau 2). Finalement, on obtient : 0,48lm par DEL, soit ~6,8lm/W à 20mA.

Longueur d'onde du puits	Rendement lumineux par rapport à V(λ)	Contribution par rapport à puissance optique dans jaune
450	25lm/W	0,05lm
460	40lm/W	0,08lm
500	200lm/W	0,4lm
560	630lm/W	1,26lm
590	475lm/W	0,95lm

Tableau 3 : Sensibilité de l'œil en lumen/W en fonction de la longueur d'onde de chacun des puits quantiques de la DEL et leur contribution en lumen par rapport à la puissance d'une DEL Nichia émettant à 590nm [19].

V.3.b Résultats

La figure 12 montre le spectre de PL de la DEL à large spectre. Les transitions excitoniques du bord de bande de GaN ainsi que les paires donneur-accepteur (DAP) de GaN dopé Mg sont présentes. L'émission des différents puits quantiques est aussi visible, indiquant que le GaN de type p est de bonne qualité optique. Chacun des puits quantiques semblent émettre à la longueur d'onde souhaitée.

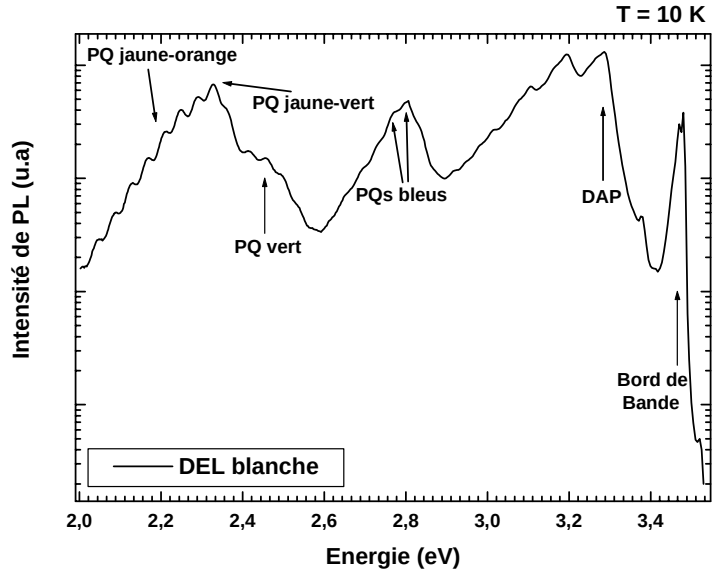
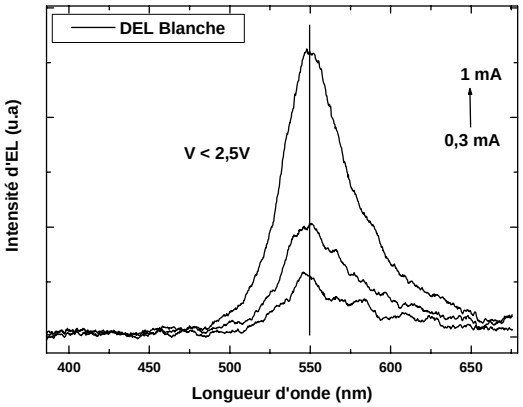
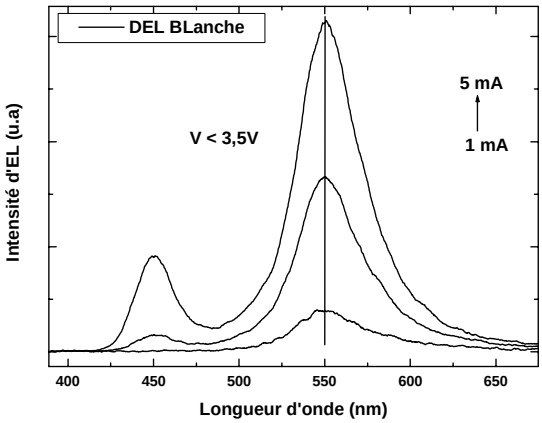


Figure 12 : Spectre de PL de la DEL blanche à large spectre.

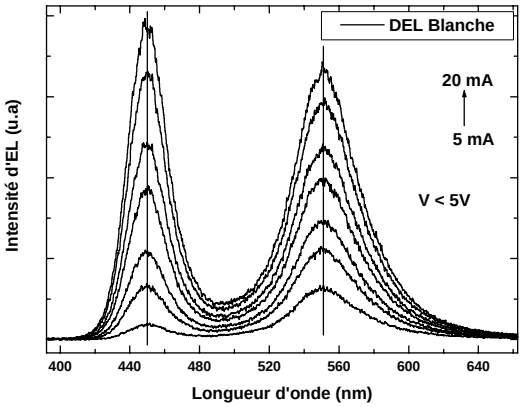
La figure 13 montre le spectre d'EL de la DEL à large spectre pour différents courants. Suivant le courant, la longueur d'onde de l'émission est différente. A faible courant, comme le montre la figure 13a, ce sont les puits les plus proches du GaN de type p qui contribuent à la luminescence. A partir de 3 mA (figure 13b), l'émission des puits bleus commence à apparaître. Le rapport entre l'émission des puits jaune-vert et celle des puits bleu diminue ensuite lorsque le courant augmente. Ce rapport est de 1 pour un courant de 15mA. Au delà et jusqu'à 100mA, l'émission des puits bleus devient plus importante que celle des puits jaune-vert. Cela est accompagné d'un léger décalage vers le bleu de la longueur d'onde des puits jaune-vert (551nm à 40mA à 545nm à 100mA), ce qui peut être attribué à l'écrantage du champ électrique interne causé par l'injection des porteurs [11]. L'émission des puits bleus se décale légèrement vers le rouge montrant un faible échauffement de la DEL (451nm à 60mA à 452nm à 100mA). L'émission du puits vert (500nm) est aussi présente mais de façon plus discrète, du moins jusqu'à 100mA. Elle croit aussi avec le courant (figure 13d). Au delà de 100mA, le spectre d'EL devient très large. A 150mA, il est difficile de distinguer les différents pics. A 200 mA, c'est l'émission du puits vert qui devient dominante.



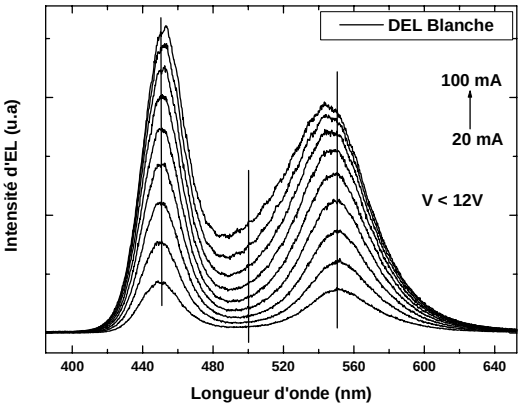
a)



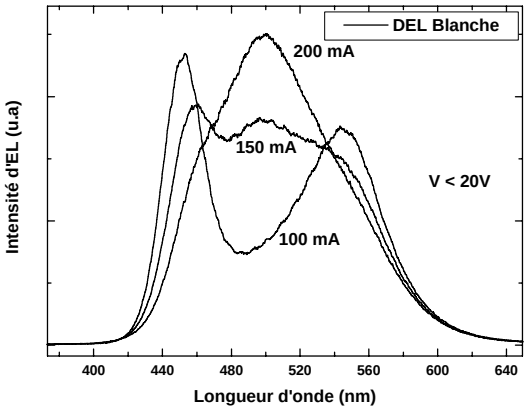
b)



c)



d)



e)

Figure 13 : Spectre d'électroluminescence de la DEL blanche pour différents courants a) 0,3 à 1 mA, b) 1 à 5 mA, c) 5 à 20 mA, d) 20 à 100 mA et e) 100 à 200 mA.

Lorsque la tension augmente, la barrière de potentiel entre le GaN de type n et le GaN de type p s'abaisse telle que $V_n - V_p = V_d - V$, où V est la tension appliquée aux bornes de la DEL (seulement lorsque la zone de charge d'espace existe). Plus la barrière diminue et plus les

trous ont la possibilité de peupler les puits proches du GaN de type n [2]. En revanche, les électrons sont bloqués par la barrière à électrons et restent donc dans les puits quantiques. Pour de faibles tensions (V < 3V), ce sont donc les puits quantiques proches du GaN de type p qui contribuent à la luminescence. C'est bien le cas de la DEL blanche : pas d'émission des puits bleus pour un courant inférieure à 3mA (qui correspond à 3V dans ce cas). Lorsque V > V_d (V > 3,5V), nous nous trouvons dans le domaine de la résistance série. La zone de charge d'espace n'existe plus. La diffusion des trous n'est alors plus limitée par la barrière mais seulement pas leur mobilité. L'émission des puits bleus apparaît alors (I = 3mA) et leur contribution devient aussi importante que celle des puits jaune-verts (I = 15mA), voire supérieure (I>15mA). Avec l'augmentation de la tension, les trous peuvent gagner le puits le plus proche du GaN de type n et l'émission peut même devenir dominante par rapport aux autres (I = 200mA).

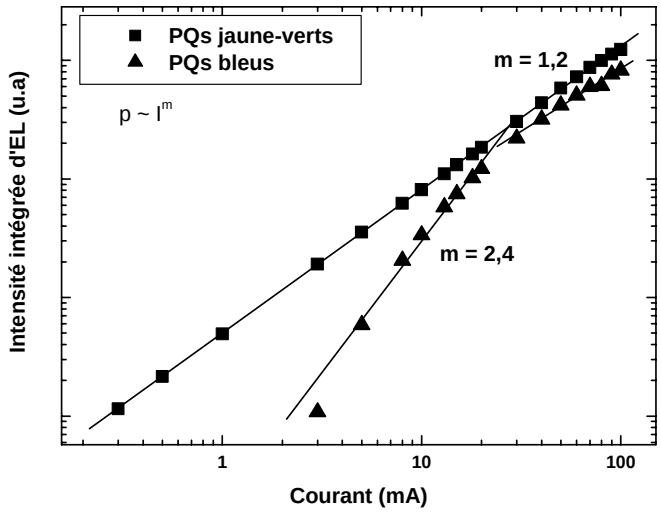
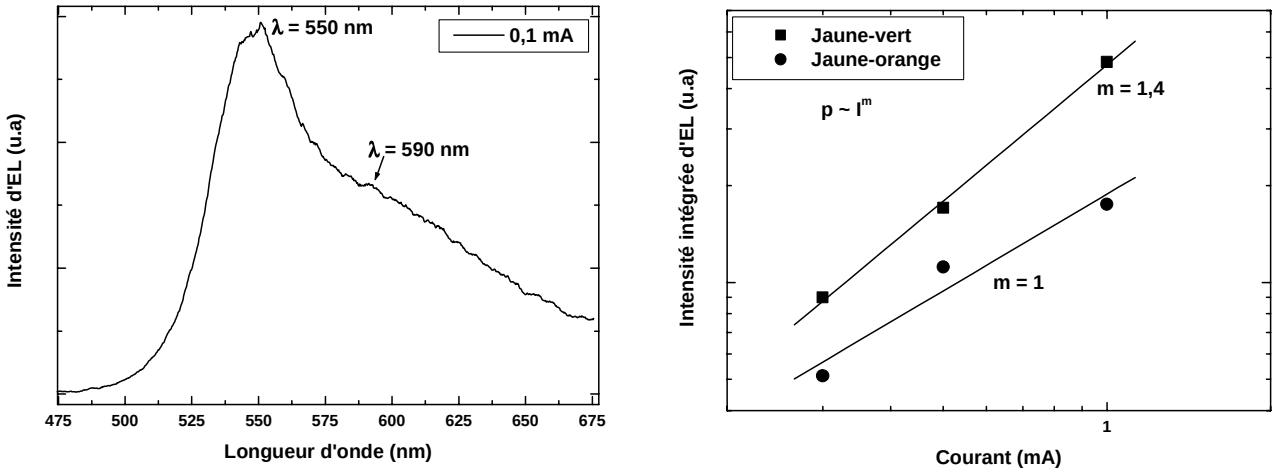


Figure 14 : Intensité intégrée d'EL en fonction du courant appliqué pour les puits quantiques (PQs) jaune-verts (carrés) et les puits quantiques bleus (triangles).

La figure 14 montre l'intensité intégrée d'EL en fonction du courant pour les puits quantiques jaune-verts et les puits quantiques bleus. La pente p de la droite est proportionnelle au courant à la puissance m. L'émission des puits jaune-verts augmente de façon quasi-linéaire (m ~ 1) de 0,3 à 100mA. De 3 à 20mA, l'émission des puits bleus augmente de façon quasi-quadratique (m = 2,4), puis, de 20 à 100mA, de façon linéaire. D'après S. Dalmasso *et al.* [20], une variation quadratique de l'intensité pour les faibles courants est typique de mécanismes de recombinaisons non-radiatives dans les puits quantiques situés dans la zone active. La variation linéaire de l'intensité est attendue pour les plus forts courants en raison de

la réduction de la largeur de la zone déplétée [20]. La variation linéaire de l'intensité des puits jaune-verts montre que les deux puits quantiques les plus proches du GaN de type p se trouvent en fait dans une zone dopée. C'est aussi le cas des puits bleus à partir de 30mA (réduction de la zone de charge d'espace). En dessous de ce courant, l'évolution de l'intensité des puits bleus est quadratique, montrant ainsi qu'ils sont le siège de processus de recombinaisons non-radiatives dominantes à faible injection. Cela est en accord avec notre hypothèse du début, c'est à dire, pour de faibles tensions, une injection plus faible dans les puits éloignés du GaN de type p. En tenant compte de la force d'oscillateur des puits émettant dans le bleu comparée à celle des puits émettant dans le jaune-vert et du fait que l'intensité intégrée d'EL des puits bleus ne dépasse pas celle des puits jaune-verts, nous pouvons dire que l'injection des porteurs dans les puits émettant dans le bleu n'est pas aussi importante que celle des puits émettant dans le jaune-vert, du moins pour un courant inférieur à 100mA, bien qu'elle croit avec la tension.



a) b)

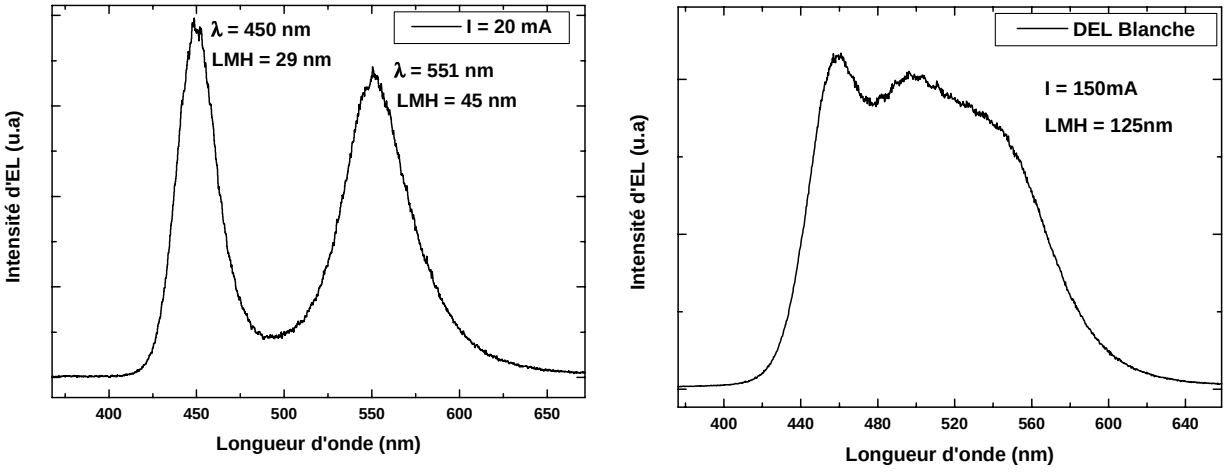
Figure 15 : a) Spectre d'EL à 0,1mA de la DEL blanche.
b) Intensité intégrée d'EL des puits quantiques émettant à la longueur d'onde de 550nm et 590nm en fonction du courant (0,3 à 1mA).

La figure 15a montre le spectre d'EL de la DEL à 0,1mA. Seuls les deux puits proches du GaN de type p participent à l'émission. Le puits le plus proche émet à 590 nm, longueur d'onde légèrement supérieure à celle attendue (580nm), mais son intensité est plus faible que celle du deuxième puits, qui émet à 550nm (longueur d'onde prévue : 560nm), alors que la concentration en trous devrait être plus importante dans le premier puits. Cependant, il faut

noter que le rapport des forces d'oscillateur entre ces deux puits est de 7 en faveur du puits émettant à 550nm. Lorsque la tension augmente, le puits émettant à 550nm reste dominant et le rapport d'intensité entre ces deux puits augmente.

Le puits quantique le plus proche du GaN de type p (590nm) est visible à très faible courant (de 0,1 à 1 mA). Il nous a été possible de déconvoluer les spectres d'EL en deux gaussiennes afin d'en extraire les contributions de chacun des deux puits, ainsi que nous le montre la figure 15b. Les pentes du 1er puits (590nm) et du 2^{ième} puits (550nm) varient de façon quasi-linéaire (m =1 ; m=1,4 respectivement), montrant comme expliqué précédemment que ces deux puits quantiques se trouvent dans une zone dopée. Le nombre de porteurs est sans doute plus faible dans le puits émettant à la longueur d'onde 550nm pour une tension appliquée inférieure à 3V que dans le 1er puits, car, si on tient compte de la force d'oscillateur (facteur 7 entre le puits émettant à 550nm et le puits émettant à 590nm), il y aurait un rapport de 7 entre le nombre de porteurs injectés dans le 1er puits et celui dans le 2^{ième} pour un courant de 0,1mA, les intensités intégrées d'EL étant identiques. Ce facteur diminue à mesure que la tension croit. A partir de 5mA, les spectres d'EL ne montre plus la contribution du puits émettant à la longueur d'onde de 590nm.

Dans le cas du puits quantique émettant à la longueur d'onde de 500nm, nous avons vu que son intensité d'EL était supérieure aux contributions des autres puits à 200mA. Sa force d'oscillateur étant inférieure à celle des puits bleus, nous pouvons nous demander si le nombre de porteurs injectés dans ce puits ne pourrait pas être plus grand que dans les autres puits quantiques pour un courant appliqué de 200mA. Il est aussi possible, et certainement plus probable, que l'énergie de transition des puits bleus subisse un décalage vers le rouge dû au fort courant, et que les puits émettant dans le jaune-vert soient le siège d'un écrantage du champ électrique (décalage vers le bleu de l'énergie de transition) en raison du grand nombre de porteurs qui doit se trouver dans les puits quantiques les plus proches du GaN de type p. Ainsi, l'énergie de transition des puits quantiques émettant dans le bleu et le jaune-vert se décale vers le vert, d'où la plus forte émission à 500nm.



a) b)

Figure 16 : Spectre d'électroluminescence de la DEL blanche
a) à 20 mA et b) à 150 mA.

La figure 16a montre le spectre d'EL de la DEL blanche à 20mA. Deux émissions sont présentes : les puits bleus à 450nm et les puits jaune-vert à 551nm. La largeur à mi-hauteur du premier pic est de 29nm et celle du deuxième pic est de 45nm. A 150mA (figure 16b), cette fois-ci, le large spectre montre la contribution des 4 puits quantiques les plus proches du GaN de type n. La largeur à mi-hauteur est de 125nm, soit 620meV. Nous obtenons donc bien l'effet recherché : le large spectre. En raisonnant de façon similaire à la fin du paragraphe V.3.a et en tenant compte cette fois-ci de la puissance d'une DEL Nichia à 540nm (6,4mW à 20mA [19]), nous obtiendrions 1,35lm, soit un rendement de 19,2lm/W à 20mA. Bien sûr, en décalant le spectre vers le jaune, ce rendement devrait diminuer.

La figure 17 montre le diagramme de chromaticité, précédemment évoqué au chapitre I, sur lequel ont été reportées différentes coordonnées de chromaticité correspondants à différents courants, dans le cas de l'EL en face avant (carré noir) et dans le cas de l'EL en face arrière (carré bleu).

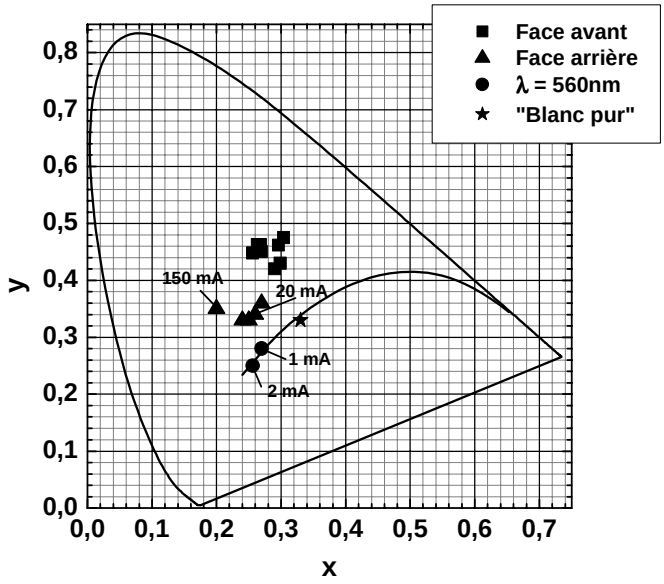


Figure 17 : Diagramme de chromaticité. Les coordonnées chromatiques de la DEL blanche en face avant et en face arrière, et pour différents courants, ont été reportées.

Les coordonnées chromatiques en face avant sont plus décalées vers le jaune qu'en face arrière. Cela s'explique par le fait, qu'en face avant, les photons bleus sont réabsorbés par les puits quantiques jaunes. Il faut donc tenir compte de cela pour le maintien du « blanc ». Un procédé technologique pour lequel l'émission se fait uniquement en face arrière, en déposant un miroir sur le type p par exemple, est donc à retenir. Il faut noter que c'est cette géométrie qui est généralement retenue pour les DELs blanches.

En face arrière et à 20mA (spectre de la figure 16a), les coordonnées chromatiques, la température de couleur et l'IRC sont (0,26 ; 0,34), 9570K, 36 respectivement. A 150mA (spectre de la figure 16b), les coordonnées chromatiques, la température de couleur et l'IRC sont (0,20 ; 0,35), 13570K, 40 respectivement. Les coordonnées chromatiques de ces deux cas se trouvent bien au centre du diagramme de chromaticité comme le montre la figure 15 (carrés bleus), mais sont tout de même assez éloignées du blanc pur (0,33 ;0,33). Cela s'explique par le fait que la contribution du puits le plus proche du GaN de type p (580nm) est très faible, peut-être en raison de la présence du Mg comme évoqué précédemment. La force d'oscillateur seule ne suffit pas à expliquer sa faible intensité. De plus, le deuxième puits émet à 550nm au lieu de 560nm, ce qui décale vers le vert les coordonnées de chromaticité. A l'œil, l'émission semble pourtant blanche comme le prouve la photographie de la figure 18.

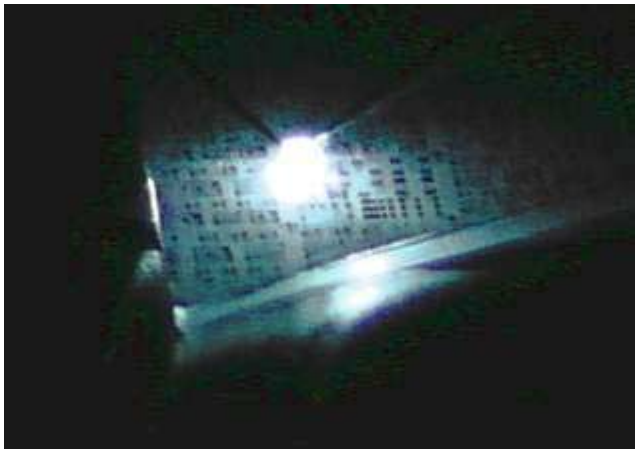


Figure 18 : Photographie de la DEL blanche en fonctionnement (20mA).

L'homogénéité sur le substrat 2 pouces n'étant pas parfaite, il nous a été possible d'obtenir une émission à 560nm pour le deuxième puits à une position particulière sur l'échantillon 2 pouces, tout en gardant une émission centrée à 450nm pour les puits bleus, pour des courants de 1 et 2mA comme le montre la figure 19. Leurs coordonnées de chromaticité sont représentées par des carrés verts sur la figure 17. Elles se trouvent cette fois-ci sur la courbe du corps noir. Une contribution plus importante des puits jaunes permettrait de décaler les coordonnées chromatiques vers le blanc pur au centre du diagramme. Il est donc possible par cette méthode, en ajustant les longueurs d'onde des puits, d'obtenir du « blanc ». Le large spectre permettrait d'augmenter l'IRC par rapport à une DEL monolithique standard (puits bleu+puits jaune). Néanmoins, une composante dans le rouge est nécessaire pour obtenir un IRC maximal, mais cela reste difficile à réaliser dans le cas de puits (Ga,In)N/GaN, bien que M. Yamada *et al.* [18] aient réalisé une DEL blanche monolithique combinant des puits bleus, verts et rouges.

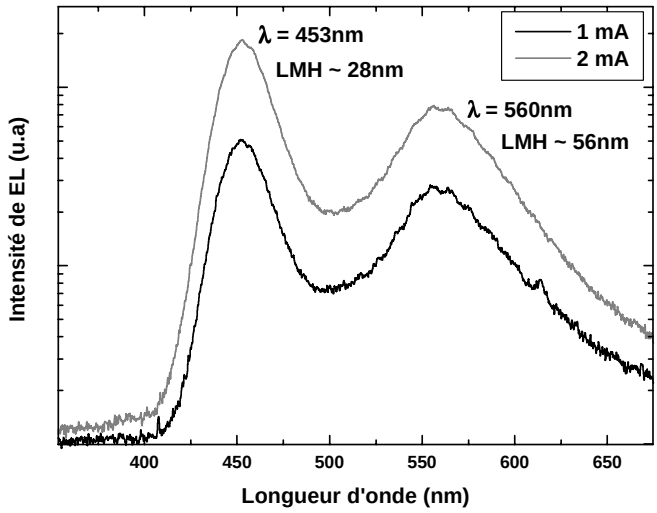


Figure 19 : Spectre d'EL d'une DEL blanche en face arrière pour une émission des puits jaune-verts à 560nm à une position particulière du substrat 2 pouces.

V.4. Conclusion générale

Nous avons tout d'abord épitaxié une DEL émettant à 440nm pour évaluer l'influence des nouvelles conditions de croissance du GaN de type p et de la barrière à électrons sur la puissance optique des DELs EJM source NH_3. Nous obtenons un puissance de 150µW à 20 mA (en face avant), ce qui égale l'état de l'art mais ne le dépasse pas. Les raisons qui expliquent cet insuccès sont peut-être à chercher dans les conditions de croissance des puits quantiques (Ga,In)N/GaN qui n'étaient pas optimales pour cette DEL, et par la possible présence du Mg dans les puits quantiques qui pourrait dégrader la qualité de l'$In_xGa_{1-x}N$. Néanmoins, la faible résistance série de la DEL ainsi que la limitation de la diffusion des électrons vers le GaN de type p à fort courant permettent d'obtenir une puissance de 450µW à 100mA sur une face, ce qui est supérieur aux DELs épitaxiées dans des conditions standards. A ce stade, nous pensons qu'une des limitations de la puissance des DELs EJM source NH_3 pourrait provenir de la présence du Mg dans les puits quantiques, et que c'est surtout le cas pour le puits quantique le plus proche du GaN de type p alors que ce dernier contribue le plus à la puissance des DELs nitrures. Il faut d'ailleurs rappeler que les premières DELs Nichia ne comportaient qu'un seul puits quantique [21].

Nous avons d'autre part épitaxié une DEL blanche monolithique à large spectre en réalisant pour cela, cinq puits quantiques dans la zone active de la DEL, chacun émettant à une

longueur d'onde différente. Suivant la tension appliquée, l'émission blanche tend plus ou moins vers le jaune-vert ou vers le bleu, voire vers le vert à très fort courant. Il faut donc adapter la tension pour obtenir le blanc désiré. La largeur du spectre obtenu est de 620 nm. Cela permet d'espérer un bon IRC avec ce type de DEL, mais il sera limité par la faible composante dans le rouge, l'émission de puits quantiques (Ga,In)N/GaN à ces longueurs d'onde là étant très faible.

Références du chapitre V :

[1] C.M. Zellweger, thèse de doctorat de l'école polytechnique fédérale de Lausanne, (2003).
[2] L. Hirsch, et A.S. Barrière, J. Appl. Phys, 94, 5014, (2003).
[3] S. Dalmasso, thèse de doctorat de l'université de Nice-Sophia-Antipolis, (2001).
[4] E. Haus, I.P. Smorchkova, B. Heying, P. Fini, C. Poblenz, T. Mates, U.K. Mishra, et J.S. Speck, J. Cryst. Growth, 246, 55, (2002).
[5] M. Yamada, T. Mitani, Y. Narukawa, S. Shioji, I. Niki, S. Sonobe, K. Deguchi, M. Sano, et T. Mukai., Jpn. J. Appl. Phys., 41, L1431, (2002).
[6] P. Waltereit, H. Sato, C. Poblenz, D. S. Green, J.S. Brown, M. Mc Laurin, T. Katona, S.P. Denbaars, et J.S. Speck, Appl. Phys. Lett., 84, 2748, (2004).
[7] K. Johnson, V. Bousquet, S.E. Hooper, M. Kauer, C. Zellweger, et J. Heffernan, Electronics Letters, 40, 1299, (2004).
[8] N. Grandjean, B. Damilano, et J. Massies., J. Phys : Condens. Matter, 13, 6945, (2001).
[9] Y.P. Varshni, Physica (Utrecht), 34, 149, (1967).
[10] P.G. Eliseev, P. Perlin, J. Lee, et M. Osinski, Appl. Phys. Lett., 71, 569, (1997).
[11] T. Takeuchi, C. Wetzel, S. Yamaguchi, H. Sakai, I. Akasaki, Y. Kaneko, S. Nakagawa, Y. Yamaoka, et Y. Yamada, Appl. Phys. Lett., 73, 1691, (1998).
[12] S. Dalmasso, thèse de doctorat de l'université de Nice-Sophia-Antipolis, (2001).
[13] S. Nakamura et G. Fasol, *« The Blue Laser Diode »*, édition Springer, (1997).
[14] S.N. Lee, T. Sakong, W. Lee, H. Paek, J. Son, E. Yoon, O. Nam, Y. Park, J. Crystal Growth, 261, 249, (2004).
[15] K. Kumakura, T. Makimoto, et N. Kobayashi, J. Appl. Phys., 93, 3370, (2003).
[16] K. Kusakabe, T. Hara, et K. Ohkawa, J. Appl. Phys., 91, 043503, (2005).
[17] B.Damilano, N.Grandjean, C.Pernot, and J.Massies, Jpn.J. Appl. Phys., 40, (2001).
[18] M. Yamada, Y. Narukawa, T. Mukaï, Jpn. J. Appl. Phys., 41, L246, (2002).
[19] T. Mukai, S. Nagahama, T. Yanamato, et M. Sano, phys. stat. sol. (a), 192, 261, (2002).
[20] S. Dalmasso, B. Damilano, C. Pernot, A. Dussaigne, D. Byrne, N. Grandjean, M. Leroux, et J. Massies, phys. stat. sol. (a), 192, 139, (2002).
[21] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, et S.I. Nagahama, Jpn. J. Appl. Phys., 34, L797, (1995).

Conclusion

Au début de cette thèse, de gros efforts avaient déjà été fournis au laboratoire, en particulier en épitaxie par jets moléculaires (EJM) source NH_3, pour étudier des structures de basse dimensionnalité comme les puits et boîtes quantiques GaN/(Al,Ga)N et (Ga,In)N/GaN, ainsi que des dispositifs optoélectroniques tels que des diodes électroluminescentes à base de puits quantiques (Ga,In)N/GaN émettant du bleu au blanc. Celui-ci avait été obtenu en juxtaposant deux puits quantiques émettant dans le bleu et deux puits quantiques émettant dans le jaune dans la zone active d'une DEL. Le faible rendement quantique des puits émettant à la longueur d'onde de 570nm (jaune) était alors apparu comme l'un des principaux facteurs limitant la puissance lumineuse. Un des objectifs de cette thèse visait donc à apporter une solution à ce problème en étudiant dans un premier temps les facteurs limitants, puis dans un deuxième temps, à proposer des approches originales pouvant limiter les effets néfastes des phénomènes de ségrégation de surface de l'In et de champ de polarisation interne.
Un autre problème auquel nous devions faire face était la faible puissance des DELs EJM comparée à celle de DELs réalisées en épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM) (facteur 10). Nous nous sommes alors tout particulièrement penché sur le dopage de type p, pensant que la mauvaise qualité optoélectronique de ce dernier était responsable de la limitation de la puissance.

Dans un premier temps, nous avons tenté d'affiner les conditions de croissance des puits quantiques (Ga,In)N/GaN afin d'en améliorer la reproductibilité, paramètre indispensable à la conduite d'études minutieuses. Nous avons aussi essayé de comprendre les effets de la ségrégation de surface de l'In, ces derniers allant complètement à l'encontre de notre but premier en décalant vers le bleu les énergies de transition et en diminuant fortement la force d'oscillateur des transitions dans les puits quantiques. Il nous a ensuite été possible de limiter ces effets en évaporant l'In de surface après la croissance de l'alliage ternaire $In_xGa_{1-x}N$. Nous avons finalement montré qu'un dépôt d'In avant la croissance de l'$In_xGa_{1-x}N$ permet par ailleurs d'augmenter globalement la concentration en In de chacune des mono-couches constituant le puits.
Une nouvelle approche a aussi été mise en œuvre pour augmenter le rendement radiatif des puits quantiques de largeur supérieure à 3nm en insérant un « potentiel perturbatif » à l'intérieur du puits quantique, afin de rapprocher les fonctions d'onde de l'électron et du trou. Ce concept permet, grâce à une structure de bande particulière, de repousser certaines

contraintes imposées notamment par la composition volumique limite en In observée dans les puits quantiques InGaN/GaN épitaxiés en EJM-NH_3 et EPVOM. Nous avons dans un premier temps testé ce nouveau concept dans le système $Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N$ et montré expérimentalement que l'on pouvait augmenter de façon significative (plus d'un ordre de grandeur) le rendement quantique de puits quantiques. Le calcul effectué dans le cas d'un puits quantique $In_{0,22}Ga_{0,78}N/GaN$ indique qu'il est possible d'augmenter d'un facteur 6 la force d'oscillateur pour un puits émettant dans le jaune. Le passage à l'expérience dans ce système a été rendu difficile en raison d'un réacteur de croissance non adapté à ces besoins très spécifiques.

Nous nous sommes ensuite tournés vers l'étude du dopage p en faisant varier les conditions de croissance du GaN dopé Mg dans des homojonctions p-n. L'étude des caractéristiques de ces structures nous a permis de dégager les conditions de croissance nécessaires à l'élaboration de couches de GaN :Mg de bonne qualité optique et électrique. Une concentration en trous, une mobilité et une résistivité de : $1.10^{18}/cm^3$, 8-9cm^2/Vs, 0,75$\Omega.cm^{-1}$,respectivement, ont été obtenues. Ces valeurs sont très proches de l'état de l'art, toutes techniques de croissance confondues.

Dans la majorité des cas, les DELs épitaxiées en EPVOM comportent une couche d'$Al_xGa_{1-x}N$ dopée Mg après la zone active, qui a pour but d'empêcher les électrons de diffuser dans le GaN de type p. Cela n'avait pas encore été testé au laboratoire jusqu'alors. Nos travaux font aujourd'hui apparaître qu'il est possible de gagner un facteur 5 sur l'intensité d'EL d'une homojonction grâce à cette couche.

Une jonction p-n GaN combinant toutes ces améliorations a été fabriquée. La puissance mesurée sans encapsulation atteint ~50µW à 20mA (250µW à 100mA). Cette valeur reste faible, mais si l'on tient compte de l'absorption par le GaN de type p, ce serait une puissance de 250µW à 20mA (soit plus d'1mW à 100mA) qui serait alors mesurée. Ceci constitue une valeur tout à fait acceptable pour une homojonction. Puis, nous avons élaboré une DEL émettant dans le bleu (440nm). La puissance est alors de 150µW à 20mA (en face avant), soit identique à l'état de l'art EJM source NH_3. En revanche, nous dépassons largement les valeurs obtenues précédemment au laboratoire pour le régime des fortes injections. La puissance augmente en effet jusqu'à 450µW à 100mA, au lieu de 300µW pour la précédente génération de DELs. Bien sûr ces puissances sont encore très éloignées de celles des DELs EPVOM. Néanmoins, il faut signaler que les puits quantiques de cette DEL n'ont pas été épitaxiés dans des conditions de croissance optimales et il est donc envisageable que la puissance de nos

DELs puisse encore être accrue. Un autre facteur limitant la puissance pourrait être dû à la présence de Mg dans les puits quantiques de la DEL, et en particulier dans celui proche du GaN de type p. Il dégraderait alors la qualité optique du puits quantique, ce qui pourrait considérablement abaisser la puissance de la DEL.

Enfin, nous avons pu réaliser une diode électroluminescente blanche monolithique à large spectre. Pour cela, nous avons épitaxié cinq puits quantiques dans la zone active, chacun émettant à une longueur d'onde particulière. A 150mA, le spectre de la DEL blanche présente une largeur à mi-hauteur de 620meV. Ses coordonnées de chromaticité et son indice de rendu des couleurs (IRC) sont (0,2 ;0,35) et 40 respectivement. L'IRC est faible en raison de la très faible composante dans le rouge de cette DEL. Ce dernier point reste la limitation des DELs blanches monolithiques pour l'éclairage. Les coordonnées de chromaticité et l'IRC peuvent être ajustés en combinant des puits quantiques, placés proches du GaN de type p, émettant à plus grande longueur d'onde. A l'état de l'art, le rendement lumineux maximal obtenu pour une DEL blanche monolithique comprenant des puits quantiques émettant dans le bleu et le jaune est de 11lm/W[1] à 20mA. En augmentant la force d'oscillateur des puits quantiques émettant dans le jaune, il serait possible d'accroître le rendement lumineux jusqu'à 40lm/W à 20mA. Cela restera toujours inférieur à l'efficacité des DELs blanches à phosphore qui atteint aujourd'hui plus de 80lm/W. Néanmoins, les DELs blanches monolithiques seraient une bonne solution pour la signalétique, qui ne demande pas des rendements aussi élevés, grâce à leur bas coût.

Ce travail de thèse aura donc permis d'affiner les conditions de croissance des puits quantiques (Ga,In)N/GaN ainsi que du GaN de type p. Nous avons de plus montré qu'il était possible d'augmenter l'efficacité radiative des puits quantiques nitrures de largeur supérieure à 3nm. Obtenir du blanc de façon monolithique est toujours d'actualité, que ce soit en EJM source NH_3 ou pour tout autre technique d'épitaxie. Des efforts restent à faire cependant, notamment pour tester l'effet du « potentiel perturbatif » d'abord sur les puits quantiques (Ga,In)N/GaN et ensuite à l'intérieur de la zone active de DELs. Notons que ce procédé est aussi adaptable à des puits quantiques émettant dans le rouge, ce qui, en combinant le large spectre, amènerait à un IRC proche de celui de DELs blanches à phosphore.

[1] M. Yamada, Y. Narukawa, T. Mukaï, Jpn. J. Appl. Phys., 41, L246, (2002).

Quant à l'avenir de l'EJM dans le domaine des DELs, la récente publication de l'entreprise Sharp[2] montre qu'il est possible d'obtenir des DELs nitrures d'une puissance supérieure au mW. C'est un résultat très important qui indubitablement relance cette technique malgré le retard qu'elle a accumulé. Les enjeux liés à l'avènement quasi certain dans les 20 prochaines années de la lumière blanche par source solide sont considérables. L'EJM se place alors comme une technique alternative et novatrice permettant, d'une part, de contourner les brevets actuels axés EPVOM et rivaliser ainsi avec les divers concurrents déjà présents sur le marché des DELs, et d'autre part de réduire le coût de production des DELs par une consommation moindre en produits sources.

.

[2] K. Johnson, V. Bousquet, S.E. Hooper, M. Kauer, C. Zellweger, et J. Heffernan, Electronics Letters, 40, 1299, (2004).

Annexe 1

Calcul de la polarisation piézoélectrique.

La polarisation piézoélectrique provient de la déformation du cristal imposée par une contrainte. Elle est liée à la contrainte par un tenseur d'ordre 3 :

$$P_i^{pz} = e_{ij}\sigma_j ,^{1}$$

où P_i^{pz} est la composante i du vecteur polarisation piézoélectrique, e_{ij} le tenseur piézoélectrique et σ_j le tenseur des contraintes. Les conditions sur la symétrie du cristal pour l'existence de la polarisation piézoélectrique sont différentes. Ainsi la polarisation piézoélectrique de GaAs selon la direction (111) est non nulle [1][2], alors que sa polarisation spontanée est nulle.

La polarisation piézoélectrique est déterminée à la fois par l'importance de la déformation et par la valeur des coefficients piézoélectriques. Le tableau 1 donne les coefficients piézoélectriques calculés des nitrures d'éléments III en phase wurtzite et ceux de matériaux III-V en phase blende de zinc [3].

	e_{33} (C/m^2)	e_{31} (C/m^2)		e_{33} (C/m^2)	e_{31} (C/m^2)
AlAs	-0,01	0,01	**AlN**	1,46	-0,60
GaAs	-0,12	0,06	**GaN**	0,73	-0,49
InAs	-0,03	0,01	**InN**	0,97	-0,57

Tableau 1 : Coefficients piézoélectriques calculés pour différents semi-conducteurs III-V [3].

Les coefficients piézoélectriques sont très forts dans les nitrures (propriété fréquente dans les semi-conducteurs cristallisant en phase wurtzite) et peuvent être jusqu'à 2 ordres de grandeur plus grands que ceux de (Ga,Al,In)As. De plus, le désaccord paramétrique entre GaN et AlN (2,5 %) est beaucoup plus élevé que celui correspondant au couple GaAs et AlAs (0,2%). L'addition de ces deux faits conduit à une polarisation piézoélectrique beaucoup plus forte dans les nitrures que dans un système plus classique comme (Ga,Al,In)As. On remarque aussi que les signes des coefficients piézoélectriques sont opposés. Les valeurs théoriques des coefficients de polarisation piézoélectrique sont assez proches des valeurs mesurées expérimentalement (tableau 2).

[1] En utilisant la notation de Voigt.

	e_{33} (C/m^2)	e_{31} (C/m^2)	e_{15} (C/m^2)	e_{14} (C/m^2)
GaN [4]	1	-0,36	-0,3	
GaN [5]	0,44	-0,33	-0,33	0,56
AlN [6]	1,55	-0,58	-0,48	

Tableau 2 : Coefficients piézoélectriques déterminés expérimentalement.

Les échantillons qui vont nous intéresser sont en contrainte biaxiale selon l'axe (0001). Le vecteur polarisation piézoélectrique aura donc une composante unique selon (0001) qui peut être reliée à la contrainte appliquée par les coefficients piézoélectriques et les coefficients de déformation élastique :

$$P_{pz} = (2e_{31} - 2\frac{c_{13}e_{33}}{c_{33}})\sigma_{xx},$$

$$\sigma_{xx} = (a - a_0)/a_0,$$

où a et a_0 sont respectivement les paramètre de maille dans le plan de la couche contrainte et relaxée. Les valeurs des coefficients élastiques c_{13} et c_{33} peuvent être trouvés dans le tableau 3.

	$\mathbf{c_{13}}$ (GPa)	$\mathbf{c_{33}}$ (GPa)	$2\frac{\mathbf{c_{13}}}{\mathbf{c_{33}}}$
GaN [7]	106	398	0,53
AlN [8]	99	389	0,51
InN [9]	92	224	0,82

Tableau 3 : Coefficients élastiques c_{13} et c_{33} pour GaN, AlN et InN.

Références de l'annexe :

[1] Piezoelectric effects in strained-layer superlattices D.L. Smith, C. Mailhiot, J. Appl. Phys., 63, 2717, (1988).

[2] Piezoelectric-field effect on electronic and optical properties of [111] $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ superlattices B.W. Kim, J. Appl. Phys., 89,1197, (2001).

[3] Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, 56, R10024, (1997).

[4] Acoustic surface wave properties of epitaxially grown aluminium nitride and gallium nitride on sapphire G.D. O'Clock and M.T. Duffy, Appl. Phys. Lett., 23, 55, (1973).

[5] Elastic strain relaxation and piezoeffect in GaN-AlN, GaN-AlGaN and GaN-InGaN superlattices A.D. Bykhovski, B.L. Gelmont, and M.S. Shur, J. Appl. Phys., 81, 6332, (1997).

[6] Piezoelectric material for acoustic wave applications J.G. Gualtieri, J.A. Kosinski, and A. Ballato, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, 41, 53, (1994).

[7] Elastic constants of gallium nitride A. Polian, M. Grimsditch, I. Grzegory, J. Appl. Phys., 79, 3343, (1996).

[8] Vibrational spectroscopy of aluminium nitride L.E. McNeil, M. Grimsditch, R.H. French, J. Am. Ceram. Soc., 76, 1132, (1993).

[9] Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN and InN A.F. Wright, J. Appl. Phys., 82, 2833, (1997).

Annexe 2

Ecrantage du champ électrique

Les figures 1a et 1b montrent les spectres de PL de deux puits quantiques dont les épaisseurs sont respectivement de 14MC et 17MC. Pour chacun des PQs, l'excitation de PL a été diminué d'un spectre à l'autre. Il en résulte dans les deux cas un décalage des énergies de PL vers le rouge. Pour le premier PQ (14MC), le décalage est de 82meV, pour le second, le décalage est de 167meV.

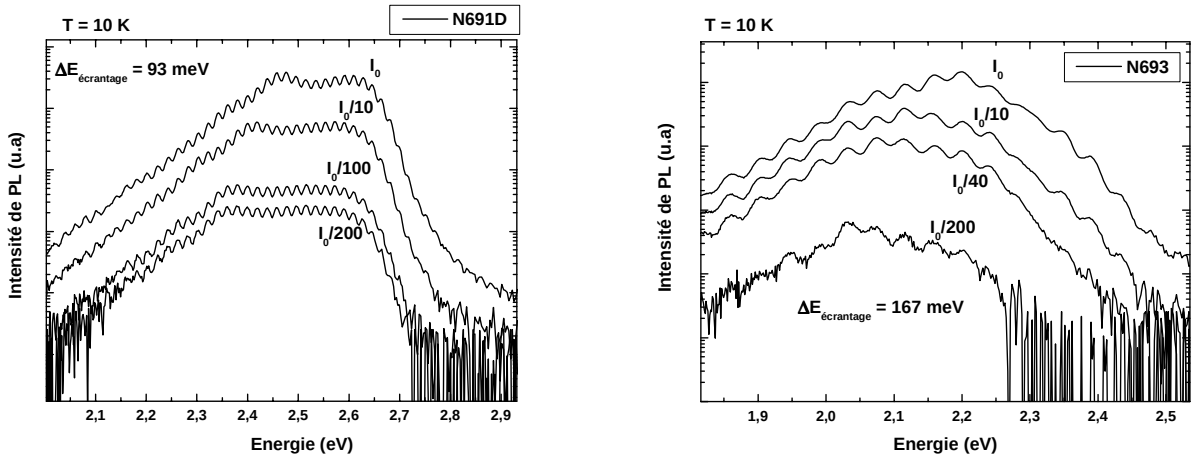


Figure 1 : Spectre de PL d'un puits quantique a) de 14MC b) de 17MC en fonction de la puissance d'excitation.

Cela peut s'expliquer en terme d'écrantage du champ électrique. En effet, les porteurs photocréés par l'excitation laser peuvent écranter partiellement le champ électrique. Dans ce cas, ils sont séparés par le champ électrique présent dans le puits quantique et s'accumulent aux interfaces opposées. Ils forment alors un champ d'écrantage, de sens opposé au champ électrique initial [1]. Ce champ d'écrantage dépend du nombre de porteurs photocréés et donc de l'excitation du laser. D'après les figures a et b, nous pouvons penser que cela dépend aussi de l'épaisseur du puits puisque l'énergie d'écrantage passe pratiquement du simple au double entre le puits quantique de 14MC de large et le puits quantique de 17MC de large. En réalité cela provient du temps de déclin des porteurs. Le temps de vie radiatif étant inversement proportionnel au carré de la force d'oscillateur, le temps de déclin augmente avec l'épaisseur du puits, les puits larges ayant une force d'oscillateur plus faible comme expliqué au

paragraphe II.2.a.ii du chapitre II. Les porteurs restant donc plus longtemps dans le puits avant de se recombiner, l'écrantage du champ électrique sera plus important.

Références de l'annexe 2 :

[1] J. Simon, Thèse de doctorat de l'université de Joseph Fourier, (2001).

Annexe 3

Puits quantiques à « potentiel perturbatif » : la deuxième transition : E_{PL} = 3,745 eV.

Dans cette annexe, nous allons tenter d'expliquer la présence d'une deuxième transition pour le puits $Al_{0,1}Ga_{0,9}N/Al_{0,2}Ga_{0,8}N$ avec insertion de 2MC de GaN à l'intérieur du puits (PQ2MC) du paragraphe III.2.b du chapitre III.

Dans le cas du PQ2MC, nous avons mentionné au paragraphe du chapitre III que son spectre de photoluminescence (PL) pouvait comporter deux transitions suivant l'endroit où l'on positionnait le laser à la surface du substrat 2pouces. La première correspond à la théorie (~3,62eV) et la deuxième se trouve à 3,745 eV, c'est à dire supérieure à ce que nous attendions.

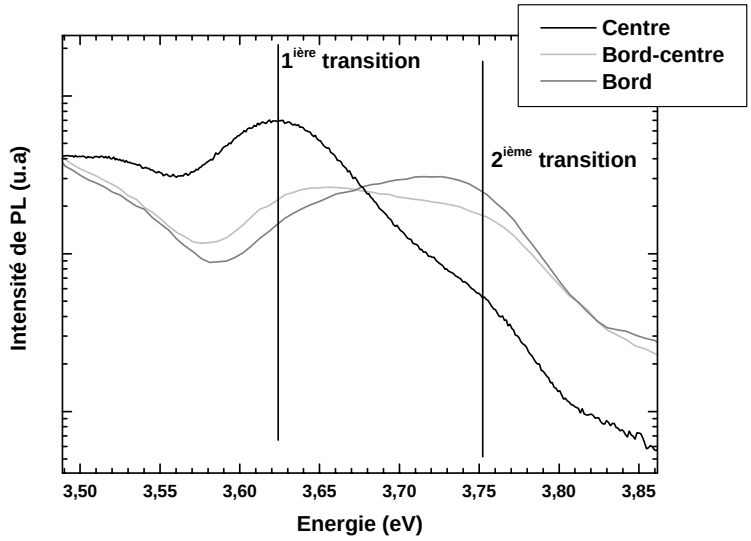


Figure 1 : Spectre de PL de l'échantillon PQ2MC suivant la position du laser à la surface de l'échantillon 2pouces.

La figure 1 montre les spectres de PL du PQ2MC suivant la position du laser à la surface de l'échantillon 2pouces. La première transition du spectre du centre (courbe noire) est à 3,62eV comme attendu par les calculs. Sur ce même spectre apparaît à plus faible intensité une deuxième transition à 3,75eV. Suivant la position du laser à la surface de l'échantillon, l'énergie de la première et de la deuxième transition se décale et le rapport d'intensité entre

ces deux transitions augmente ou diminue. Cela peut sans doute s'expliquer par les fluctuations de MC et de composition suivant la position à la surface du substrat.
L'énergie de cette transition est proche de l'énergie de bande interdite de l'$Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ ($Eg_{10\%}$ = 3,715 eV, $Eg_{12\%}$ = 3,759 eV). La figure 2 montre les recombinaisons possibles des excitons dans une telle structure.

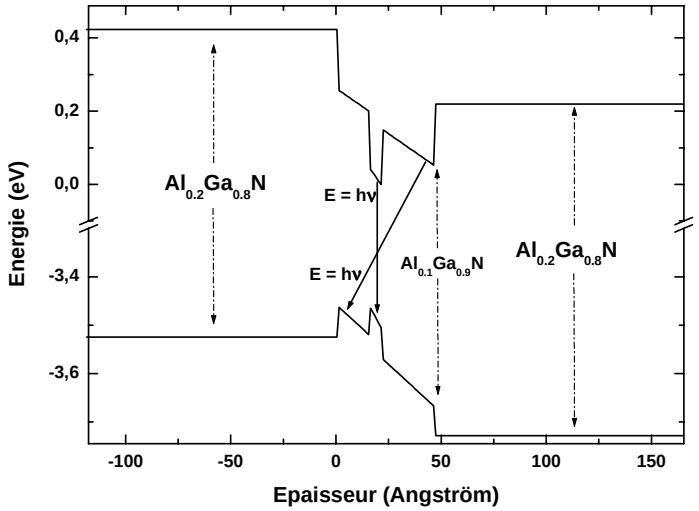


Figure 2 : Représentation schématique de la structure de bande d'un puits quantique $Al_{0.1}Ga_{0.9}N/Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ avec insertion de 2 MC de GaN à l'intérieur du puits. Les flèches en trait continu représentent les recombinaisons possibles des excitons.

Les excitons peuvent donc soit se recombiner à partir du niveau fondamental dans le puits, et c'est l'énergie de transition que nous calculons (E_{PL} ~ 3,6 eV), soit se recombiner à partir de l'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$ du puits. La valeur du champ électrique est plus faible à cet endroit et le puits très large. Il est alors possible que l'énergie de transition puisse se rapprocher de celle du gap de l'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$. Si nous faisons des expériences de PL sur toute la surface des deux autres échantillons (standard : PQstd et avec insertion d'1MC de GaN : PQ1MC), comme le montre la figure 3, nous nous apercevons que la première transition ne bouge pratiquement pas quel que soit l'endroit de l'échantillon et quelque soit l'échantillon.

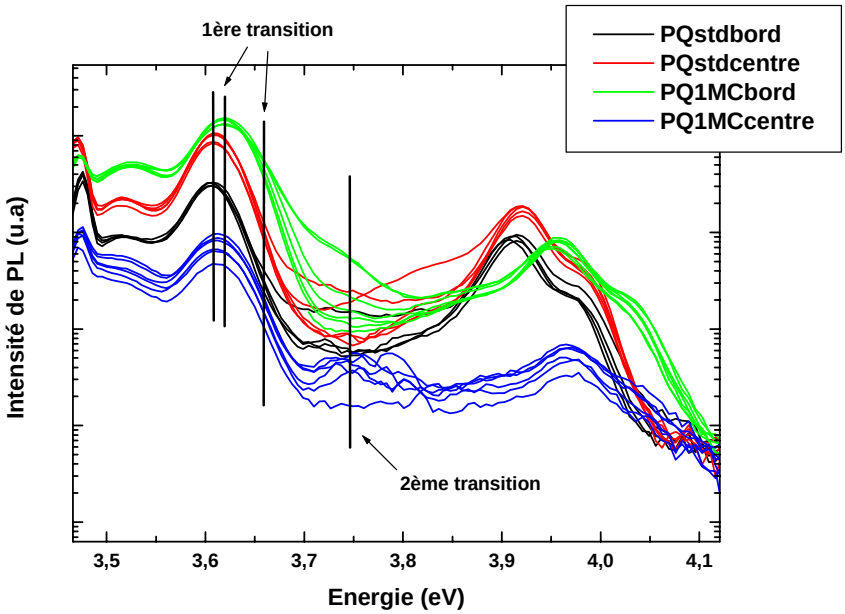


Figure 3 : Spectre de PL des deux autres échantillons (PQstd et PQ1MC) en fonction de la position à la surface de l'échantillon (bord ou centre). Note : sur cette figure les intensités ne sont pas comparables.

La transition haute énergie n'apparaît pas pour le PQstd. Par contre, elle apparaît ou disparaît suivant la position pour le PQ1MC. Nous savons que sur nos échantillons nous avons un gradient d'épaisseur. Aux endroits où la deuxième transition apparaît, pour le PQ1MC, l'épaisseur du « potentiel perturbatif » doit être supérieure à 1 MC.

Il semble de plus que l'intensité de cette transition varie bien moins que la première transition en fonction de la température pour le PQ1MC comme le montre la figure 4. En effet, le facteur 10K/300K est de 70 pour la première transition alors qu'il n'est que de 8 pour la deuxième. Cela prouve que les porteurs de la deuxième transition sont bien plus localisés que ceux de la première. C'est en tous les cas le cas pour le PQ1MC. Dans le cas du PQ2MC, nous trouvons un facteur 106 pour la première transition et 116 pour la deuxième. La différence n'est plus aussi flagrante. Cela est, de toutes façons, plus en accord avec les résultats de photoluminescence résolue en temps (PLRT) qui donne 1,25 ns pour la deuxième transition contre 6,26 ns pour la première. Si effectivement la localisation était plus forte pour la deuxième transition, le temps de déclin serait au contraire plus grand car le fait que les porteurs soient localisés augmente le temps de vie non-radiatif. La localisation des porteurs de la deuxième transition dans le PQ1MC provient sans doute de la sensibilité de ces derniers aux fluctuations de MC.

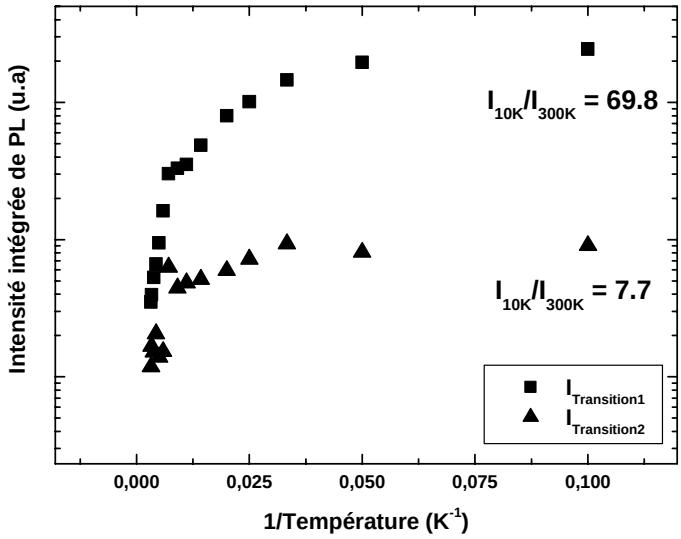


Figure 4 : Intensité intégrée de PL du PQ1MC (au centre) en fonction de l'inverse de la température pour les deux transitions du PQ1MC.

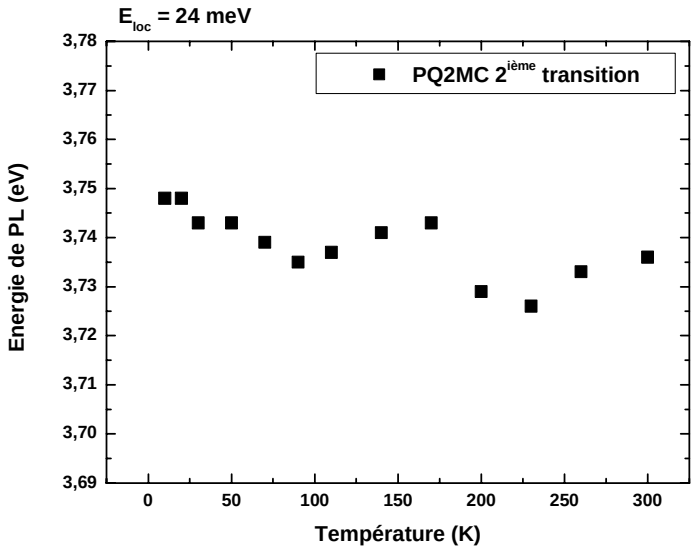


Figure 5 : Energie de PL en fonction de la température de la 2^{ième} transition du PQ2MC.

La figure 5 donne le comportement de l'énergie de PL de la 2^{ième} transition du PQ2MC en fonction de la température. Nous pouvons considérer les points à 260 et 300K comme peu réalistes étant donné que les porteurs doivent être délocalisés à ces températures. Ils devraient plutôt se trouver à plus basse énergie. L'énergie de localisation que nous donne l'ajustement avec la formule de Varshni est de 24 meV, cette valeur n'est pas très fiable en raison de la position des points. Cette valeur est bien inférieure à ce que nous avons trouvé pour la 1ère transition (E_{loc} = 48 meV). C'est, en tous les cas, plus en accord avec les mesures de PLRT

comme expliqué plus haut. En effet, plus l'énergie de localisation diminue (τ_{NR} diminue) dans ces puits et plus le temps de déclin doit être court. Malgré le fait que les porteurs donnant cette énergie de transition soient moins localisés, ils ne semblent pas plus affectés par les centres de recombinaisons non-radiatifs puisque l'intensité de PL ne décroît pas plus vite que celle de la première transition. Une autre explication de la diminution du temps de déclin de la deuxième transition serait la diminution du champ électrique dans le puits de part et d'autre du potentiel « perturbatif ». En effet, si le champ est plus faible à cet endroit, τ_R diminue et τ_{PL} va donc diminuer aussi.

Annexe 4

Calcul des énergies de transition et des forces d'oscillateur.

La modélisation du confinement des porteurs dans un puits quantique (Ga,In)N/GaN ou (Al,Ga)N/(Al,Ga)N se fait dans le cadre du formalisme de la fonction enveloppe fondé sur l'approximation de la masse effective [1]: les états propres du cristal perturbé par le potentiel de confinement V(z) du puits quantique sont développés sur la base des fonctions de Bloch au voisinage du point Γ de la première zone de Brillouin. On suppose que le potentiel perturbateur V(z) ne mélange pas les états de Bloch de vecteurs d'onde différents, ce qui revient à dire que ce potentiel varie lentement à l'échelle de la cellule élémentaire du cristal. Nous calculons le premier niveau d'énergie de la fonction d'onde de l'électron et du trou lourd dans un puits fini en résolvant numériquement l'équation de Schrödinger à une dimension.

Afin de résoudre l'équation de la masse effective, la structure est divisée en N+1 régions auxquelles sont associées une masse effective et une énergie potentielle constante. La méthode des matrices de transfert [2] permet ensuite de résoudre l'équation et donc de déterminer le niveau d'énergie du puits quantique.

A partir du niveau d'énergie calculé, on obtient les fonctions d'onde. Il est alors possible de calculer le carré de l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou auquel est proportionnelle la force d'oscillateur.

Le Rydberg excitonique est calculé en utilisant la méthode variationnelle développée par Leavitt et Little [3].

Les paramètres utilisés dans le calcul sont donnés dans le tableau 1.

	$In_xGa_{1-x}N$	$Al_xGa_{1-x}N$
Energie de bande interdite *Contraint pseudomorphiquement sur GaN*	1,9x+3,505(1-x)-2,5x(1-x) (eV) (T = 10K)	6,28x+3,505(1-x)-0,7x(1-x) (eV) (T = 10K) [8]
m_e^*/m_0	0,11x+0,2(1-x)[4]	0,3x+0,2(1-x) [9]
m_{hh}^*/m_0	1,6x+1,76(1-x)[5]	3,53x+1,76(1-x) [10]
Décalage de la bande de valence avec GaN	480x (meV) [6]	700x (meV) [11]
ε	$(15,3x+9,5(1-x))\varepsilon_0$ [7]	$(9x+9,5(1-x))\varepsilon_0$ [12]

Tableau 1 : Paramètres utilisés pour le calcul des niveaux d'énergie dans les puits quantiques (Ga,In)N/GaN ou (Al,Ga)N/(Al,Ga)N.

Il existe une grande controverse au sujet de l'énergie de bande interdite d'InN. Elle a récemment été déterminée à 0,7eV [13], mais on trouve aussi d'autres valeurs dans la littérature (0,8 eV [14] ; 1,9eV [15]). Nous avons pourtant besoin de connaître avec certitude l'énergie de bande interdite de l'$In_xGa_{1-x}N$ pour nos calculs d'énergie de transition. Dans le même but, A. Morel [16] a, au cours de sa thèse, reporté sur un même graphique les valeurs des énergies de bande interdite de l'$In_xGa_{1-x}N$ trouvées dans la littérature en fonction de la concentration en In. Il apparaît que, pour une concentration en In inférieure à 40%, il est possible d'ajuster les données en considérant une énergie de bande interdite pour InN de 1,9eV et un facteur de gauchissement de 2,5eV. Les couches micrométriques, à partir desquelles ont été déterminées les énergies de bande interdite de l'$In_xGa_{1-x}N$, sont en contraintes pseudomorphiques sur GaN. C'est aussi le cas de nos puits quantiques pour lesquelles la concentration en In est inférieure à 25% et l'épaisseur du puits inférieure à 6nm. Nous avons donc utilisé ces valeurs d'énergie de bande interdite (Eg_{InN}) et de facteur de gauchissement (b) dans nos calculs de niveaux d'énergie (Eg_{InN} = 1,9 eV ; b = 2,5eV).

Références de l'annexe :

[1] G. Bastard, "Wave mechanics applied to semiconductors heterostructures", Les Editions de la physique, (1998).
[2] P.F. Yuh, et K.L. Wang, Phys. Rev. B, 38, 13307, (1998).
[3] R. Leavitt, et J.W. Little, Phys. Rev. B, 42, 11774, (1990).
[4] S. Strite, et H. Morkoc, J. Vac. Sci. Tech. B, 10, 1237, (1992).
[5] Y.C. Yeo, T.C. Chong, et M.F. Li, J. Appl. Phys., 83, 1429, (1998).
[6] S.H. Wei, et A. Zunger, Appl. Phys. Lett., 69, 2719, (1996).
[7] T. Inushima, T. Yaguchi, A. Nagase, et T. Shiraishi, Proceedings of the sixth International Conference. IOP Publishing, 971, (1996).
[8] P.B. Perry, et R.F. Rutz, Appl. Phys. Lett., 33, 319, (1978).
[9] B.K. Meyer, D. Volm, A. Graber, H.C. Alt, T. Detchprohm, H. Amano, et I. Akasaki, Solid State Commun., 95, 597, (1995).
[10] M. Suzuki, et T. Uenoyama, Phys. Rev. B, 52, 8132, (1995).
[11] G. Martin, A. Botchkarev, A. Rockett, et H. Morkoc, Appl. Phys. Lett., 68, 2541, (1996).
[12] A.S. Barker, et M. Ilegems, Phys. Rev. B, 7, 743, (1973).
[13] K.A. Rickert, A.B. Ellis, F.J. Himpsel, H. Liu, W. Schaff, J.M. Redwing, F. Dwikusama, et T.F. Kuech, Appl. Phys. Lett., 82, 3254, (2003). (EgInN = 0,7eV)
[14] V.Y. Davidov, A.A. Klochikhin, R.P. Seisyan, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Futhmüller, H. Harima, A.V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, et J. Graul, Phys. Stat. Sol. (b), 229, R1-R3, (2002).
[15] T.L. Tansley, et C.P. Foley, J. Appl. Phys., 59, 3241, (1986).
[16] A. Morel, Thèse de doctorat de l'université de Montpellier II, (2002).

Annexe 5

Diodes électroluminescentes hybrides.

Afin de nous rendre compte de la qualité optoélectronique du GaN de type p et de la couche d'$Al_{0,1}Ga_{0,9}N$ dopée Mg pour la réalisation de diodes électroluminescentes de bonne puissance optique, une DEL hybride a été épitaxiée. La couche de GaN de type n de 2µm, les cinq puits quantiques (Ga,In)N/GaN et une couche de GaN non dopée de 15nm ont été fabriqués par EPVOM à l'EPFL (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne). L'épaisseur du puits quantique est de 3nm et celle de sa barrière de 12nm. La croissance de cet échantillon a ensuite été reprise en EJM pour l'épitaxie de la barrière à électrons et du GaN de type p. Les conditions de croissance utilisées sont celles décrites au paragraphe IV.5 du chapitre IV. La figure 1 montre la structure de la DEL hybride. Cette DEL a ensuite été processée afin de pouvoir mesurer sa puissance.

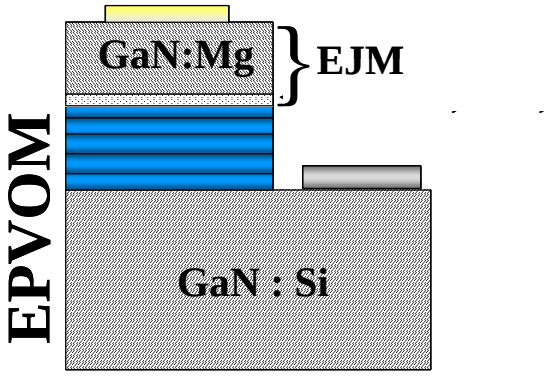


Figure 1 : Structure de la DEL hybride EPVOM/EJM.

L'électroluminescence montre que cette DEL émet à 440nm, comme la DEL bleue décrite au chapitre V. Nous pouvons donc comparer la puissance de ces deux DELs. La figure 2 montre la puissance de ces deux DELs sur une face en fonction du courant.

A 20mA, la puissance optique de la DEL hybride est de 0,84mW dans le cas de la figure 2 et peut atteindre 1,1mW. A 100mA, la puissance est de 3,2mW. Ces valeurs sont à comparer aux 0,16mW à 20mA et 0,53mW à 100mA de la DEL EJM. La puissance de la DEL hybride est donc 6 fois supérieure à celle de la DEL EJM. De plus, sa puissance est identique à celle de DELs EPVOM épitaxiées à l'EPFL.

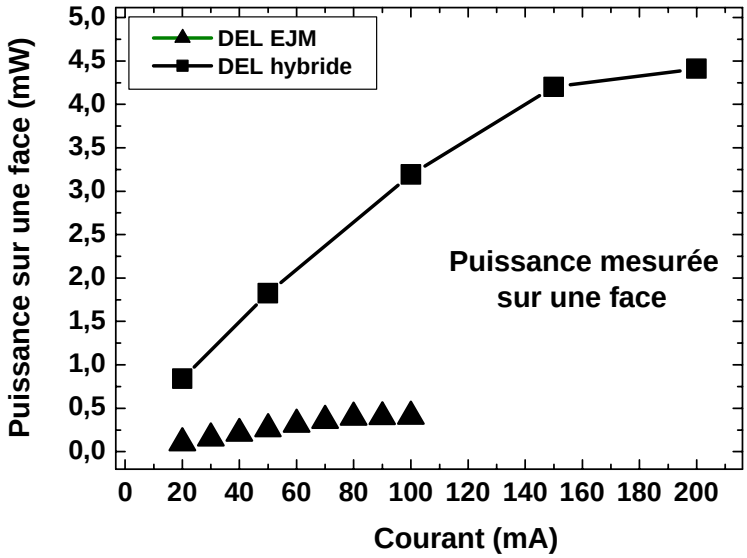


Figure 2 : Puissance optique mesurée sur une face de la DEL hybride (carrés) et de la DEL EJM (triangles) en fonction du courant.

Cette expérience nous montre donc que l'optimisation réalisée sur la croissance du GaN de type p et la croissance de la barrière $Al_{0,1}Ga_{0,9}N$ dopée Mg est bonne et que la qualité de ces couches n'a rien à envier à celle obtenue par EPVOM. Il faut de plus noter que dans le cas de la DEL hybride une couche de GaN de 15nm sépare les puits quantiques de la barrière à électrons. Cela peut permettre de limiter la diffusion du Mg dans les puits quantiques.

Si l'effet mémoire du Mg en EJM est liée à l'utilisation d'une source solide alors, dans le cas de la DEL hybride, ce problème ne se pose pas puisque les puits quantiques ont été épitaxiés par EPVOM. Cette hypothèse est appuyée par le fait qu'à faible courant, il n'y a pas d'apparition d'autres transitions comme celle associée à des niveaux profonds dans l'alliage $In_xGa_{1-x}N$ de la DEL EJM (cf paragraphe V.1 du chapitre V).

Ceci nous conforte dans l'idée qu'au moins un des problèmes des DELs EJM provient de la présence du Mg dans les puits quantiques (Ga,In)N/GaN en raison de la diffusion et de l'effet mémoire du Mg. Ce dernier point pouvant certainement se régler par l'utilisation de Cp_2Mg comme source de Mg comme c'est le cas de l'entreprise Sharp[1].

[1] K. Johnson, V. Bousquet, S.E. Hooper, M. Kauer, C. Zellweger, et J. Heffernan, Electronics Letters, 40, 1299, (2004).